

### 236. A. Sieverts und H. Moritz: Einfluß der $A_3$ - und $A_4$ -Umwandlung auf das Wasserstoff-Absorptionsvermögen binärer Eisenlegierungen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 11. November 1942.)

Schon in den ersten Untersuchungen<sup>1)</sup> über die Gleichgewichte zwischen Eisen und Wasserstoff wurde festgestellt, daß die  $A_3$ -Umwandlung ( $\alpha \rightarrow \gamma$ -Fe) sich durch eine sprunghafte Zunahme des Absorptionsvermögens für Wasserstoff zu erkennen gibt. Man kann also durch Messung der Wasserstoffaufnahme des Eisens bei steigenden oder fallenden Temperaturen die Lage des  $A_3$ - oder des  $A_4$ -Punktes auf „rein chemischem Wege“ annähernd feststellen<sup>2)</sup>.

Dagegen schien zunächst die  $A_4$ -Umwandlung des Eisens auf den Isobaren der  $H_2$ -Löslichkeit nicht erkennbar zu sein. Durch Anwendung hinreichend großer Metallmengen und Verfeinerung des Meßverfahrens gelang es, zuerst an binären Legierungen des Eisens später auch am reinen Eisen die sprunghafte Abgabe und Aufnahme von Wasserstoff bei  $A_4$  zu beobachten<sup>3)</sup>.

Indem man  $A_3$  und  $A_4$  durch Messung der Wasserstoffaufnahme oder -abgabe bestimmt, kann man über das Zustandsdiagramm von Eisenlegierungen Aussagen machen, die dann mit den Ergebnissen physikalischer Messungen (z. B. nach thermischen oder magnetischen Verfahren) verglichen werden können<sup>4)</sup>.

Als Beispiele sollen hier einige Untersuchungen an Fe—W- und Fe—Cr-Legierungen kurz wiedergegeben werden. Beide Legierungspaare zeigen im Zustandsdiagramm für die  $\gamma$ -Mischkristallphase ein geschlossenes Gebiet.

#### Die Gase und Metalle.

Elektrolytischer Wasserstoff wurde in üblicher Weise gereinigt, käufliches hochprozentiges Argon bei 440° über Calciummetall geleitet.

Die Fe—W- und die Fe—Cr-Legierungen verdankten wir der Heräus-Vakuumschmelze in Hanau. Die Legierungen waren im Vakuum erschmolzen worden und wurden in Form kleiner zylindrischer Blöcke geliefert. Die Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Legierungen hatten nach Angaben der Firma folgende Zusammensetzung:

Armco-Eisen	Chrom	Wolfram <sup>5)</sup>
0.03 % C	0.01 % C	gesinterter
0.02 % Mn	0.22 % Fe	Preßkörper
0.02 % S	0.10 % S	
0.003 % Si	0.19 % Si	
0.005 % P		

<sup>1)</sup> A. Sieverts, Ztschr. physik. Chem. [A] **77**, 591 [1911].

<sup>2)</sup> In dem System Mn— $H_2$  kann man auf dem gleichen Wege 3 Umwandlungspunkte deutlich feststellen, vergl. A. Sieverts u. H. Moritz, Ztschr. physik. Chem. [A] **180**, 249 [1937].

<sup>3)</sup> A. Sieverts, G. Zapf u. H. Moritz, Ztschr. physik. Chem. [A] **183**, 19, bes. S. 31 usw. [1938]; G. Zapf, Dissertat. Jena 1935; H. Moritz, Dissertat. Jena 1937.

<sup>4)</sup> Hierzu A. Sieverts u. K. Brüning, Arch. Eisenhüttenwes. **7**, 641, bes. S. 642, Spalte 2 [1934]; vergl. auch W. Baukloh u. K. Gehlen, Arch. Eisenhüttenwes. **12**, 39 [1938]; ferner L. Luckemeyer-Hasse u. H. Schenck, Arch. Eisenhüttenwes. **6**, 209 [1932].

<sup>5)</sup> Ohne Analyse. Das W des Handels ist gewöhnlich sehr rein.

Der W-Gehalt der untersuchten Legierungen wurde von uns je 2-mal durch Ausfällen als  $\text{WO}_3$  bestimmt<sup>6)</sup>. Die eine Legierung enthielt 1.0 % und die andere 2.8 % W.

Der Cr-Gehalt wurde nach dem Persulfat-Verfahren<sup>7)</sup> ermittelt. Die untersuchten Legierungen enthielten (Mittel aus zwei Bestimmungen):

2.1; 3.4; 7.0; 11.1 und 12.8 % Cr.

Von den Zylinderblöckchen wurden mit einem Widia-Stahl Drehspäne abgedreht, wobei die äußerste Schicht der Blöcke verworfen wurde. Dann wurden alle zu untersuchenden Proben 10 Stdn. bei  $1000^\circ$  mit strömendem  $\text{H}_2$  reduziert, ehe sie in den Absorptionskolben gelangten. Hier erfolgte bei  $1000^\circ$  die übliche Wasserstoff-Vorbehandlung.

### Beschreibung der Versuche.

Die Messung der Wasserstofflöslichkeit geschah nach bekannten Verfahren<sup>8)</sup>. Die Meßbürette war in 0.05 ccm geteilt. Das zu untersuchende Metall befand sich in einem Kolben aus Aluminiumoxyd der Degussa. Der Rauminhalt des mit Metall beschickten Kolbens wurde mit Argon geeicht. Versuche ohne Metallfüllung zeigten, daß Ar und  $\text{H}_2$  sich gleich verhielten. Die Diffusion des  $\text{H}_2$  wurde wie früher berücksichtigt<sup>9)</sup>.

Die Absorption wurde vorwiegend in Einzelmessungen bestimmt, d. h. das Metall wurde im entgasten Zustand durch Erwärmen oder Abkühlen auf die richtige Temperatur gebracht und dann mit einer jedesmal neuen Wasserstoffmenge beladen. Die Einstellungen erfolgten rasch<sup>10)</sup>. Um die  $A_4$ -Umwandlung zu erkennen, wurde in den meisten Fällen im „durchgehenden Versuch“ gearbeitet, d. h. während der Messungen beim Abkühlen und Erhitzen dieselbe Wasserstofffüllung beibehalten. Sehr kleine Änderungen des Gasvolumens lassen sich so besser erkennen.

Für jede Legierung wurde bei Atmosphärendruck zwischen  $600^\circ$  und  $1400^\circ$  in wiederholten Messungen die Isobare der  $\text{H}_2$ -Löslichkeit aufgenommen. Auf der Kurve wurden die Temperaturen  $A_3$  und  $A_4$  abgelesen und die bei diesen Temperaturen abgegebenen oder aufgenommenen Gasmengen  $\Delta L$  ermittelt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tafel zusammengestellt. Sie enthält alle Werte von  $Ac_3$ ,  $Ar_3$ ,  $Ac_4$ ,  $Ar_4$ , ferner die Breite der Hysteresen auf der Isobare in  $^\circ\text{C}$  und die Zahlen für  $\Delta L$ , ausgedrückt in ccm  $\text{H}_2$  (NTP) auf 100 g Metall<sup>11)</sup>. Die Löslichkeiten selbst sind fortgelassen, weil sie hier nicht in Betracht kommen.

<sup>6)</sup> Nach Brüggemann, Ztschr. analyt. Chem. **85**, 204 [1931].

<sup>7)</sup> Nach Philips, Stahl u. Eisen **1907**, 1164.

<sup>8)</sup> A. Sieverts u. G. Zapf, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **229**, 161 [1936]; A. Sieverts u. H. Moritz, Ztschr. physik. Chem. [A] **180**, 249 [1937]; A. Sieverts, G. Zapf u. H. Moritz, Ztschr. physik. Chem. [A] **183**, 19 [1938].

<sup>9)</sup> Ztschr. physik. Chem. [A] **183**, 24 [1938].

<sup>10)</sup> Die  $A_3$ -Umwandlung der mit  $\text{H}_2$  bei Atmosphärendruck gesättigten Fe-Cr-Legierungen vollzieht sich auffallend langsam (G. Zapf, Dissertat.), ein Umstand, der auch technische Bedeutung hat.

<sup>11)</sup> Da die Umwandlungen sich nicht streng bei konstanter Temperatur, sondern in kleinen Temperaturintervallen vollziehen, wurden die mittleren Temperaturen dieser Intervalle gewählt. Die Werte für  $\Delta L$  wurden aus der graphischen Darstellung geschätzt. Das Vorzeichen von  $\Delta L$  bezieht sich auf das bei steigenden Temperaturen sprungweise aufgenommene (+) oder abgegebene (–)  $\text{H}_2$ -Volumen.

Tafel.

1.0 % W (90 g) <sup>12)</sup>					2.8 % W (90 g) <sup>12)</sup>				
	c	r	Hyste- rese	ΔL		c	r	Hyste- rese	ΔL
A <sub>3</sub> ....	925°	890°	35°	+1.4 ccm	A <sub>3</sub> ....	970°	915°	55°	+1.5 ccm
A <sub>4</sub> <sup>13)</sup> ..	1350°	1325°	25°	—0.3 ccm	A <sub>4</sub> <sup>13)</sup> ..	1300°	1255°	45°	—0.3 ccm

2.1 % Cr (100 g)					3.4 % Cr (60 g)				
	c	r	Hyste- rese	ΔL		c	r	Hyste- rese	ΔL
A <sub>3</sub> ....	850°	830°	20°	+1.5 ccm	A <sub>3</sub> ....	860°	805°	55°	+1.6 ccm
A <sub>4</sub> <sup>13)</sup> ..	1340°	1300°	(40°)?	—0.2 ccm	A <sub>4</sub> ....	1335°	1315°	20°	—0.5 ccm

7.0 % Cr (50 g)					11.1 % Cr (80 g)				
	c	r	Hyste- rese	ΔL		c	r	Hyste- rese	ΔL
A <sub>3</sub> ....	830°	785°	45°	+2.0 ccm	A <sub>3</sub> ....	950°	840°	110°	+2.0 ccm
A <sub>4</sub> <sup>13)</sup> ..	1260°	1240°	20°	—1.1 ccm	A <sub>4</sub> ....	1120°	?	?	(—1.0 ccm)?

12.8 % Cr (50 g)  
A<sub>3</sub> und A<sub>4</sub> fehlen.

Die Löslichkeitssprünge bei A<sub>3</sub> und bei A<sub>4</sub> werden bei höheren Cr-Gehalten deutlich größer. — Die Breite der Hysterese bei A<sub>3</sub> wächst mit dem Cr(W)-Gehalt. — Bei den A<sub>4</sub>-Werten für Cr(W)-arme Legierungen ist die Genauigkeit der Messungen nur gering, weil die ΔL-Werte sehr klein sind<sup>14)</sup>.

Das Verhalten der Legierung mit 11.1% Cr erfordert noch eine kurze Betrachtung: Ac<sub>3</sub> lag bei 950°. Wurde aus dem γ-Gebiet abgekühlt, so lag Ar<sub>3</sub> bei 840°. Die Breite der Hysterese betrug also mehr als 100°. Der Ac<sub>4</sub>-Punkt wurde bei 1120° ermittelt<sup>15)</sup>. Kühlt man aus dem δ-Gebiet ab, also von Temperaturen oberhalb 1120°, so blieb die Rückumwandlung in die γ-Phase aus. Zwischen 950° und 840° verlief dann die Abkühlungskurve etwas oberhalb der Erhitzungskurve des α-Gebiets, in die sie bei 840° wieder einmündete.

#### Wasserstoffabsorption und Zustandsdiagramm der Legierungen.

Zeichnet man die durch die Löslichkeitssprünge ermittelten Umwandlungstemperaturen der Fe—W- und Fe—Cr-Legierungen in je ein Diagramm mit den Temperaturen als Ordinaten und den Cr-(W)-Gehalten als Abszissen (Gew.-%) und verbindet man in jedem Diagramm die Ac<sub>4</sub>- und Ac<sub>3</sub>-Punkte durch eine Kurve und die Ar<sub>4</sub>- und Ar<sub>3</sub>-Punkte durch eine andere Kurve, so ergeben sich die bekannten Bilder der geschlossenen γ-Mischkristall-Gebiete (Abbild. 1 und 2)<sup>16)</sup>.

<sup>12)</sup> Bedeutet die zur Messung benutzte Metallmenge.

<sup>13)</sup> A<sub>4</sub> in durchgehendem Versuch gemessen (vergl. S. 1727).

<sup>14)</sup> Sie betragen wenige Zehntel ccm. Die H<sub>2</sub>-Abgabe bei der A<sub>4</sub>-Umwandlung (γ → δ-Fe) wurde früher von uns (Ztschr. physik. Chem. [A] **183**, 32 [1938]) auf 0.4 ccm/100 g Fe geschätzt. Sie ist wahrscheinlich noch kleiner.

<sup>15)</sup> Die Größe der Gasabgabe bei Ac<sub>4</sub> war hier mangelhaft reproduzierbar. Die Werte für ΔL schwankten zwischen 0.5 und 1.3 ccm/100 g Metall.

<sup>16)</sup> Die A<sub>3</sub>-Werte für reines Fe wurden genau so festgestellt wie für die Legierungen. Bei A<sub>4</sub> ist in den Abbildungen für Fe eine Hysterese von 10° angenommen worden.

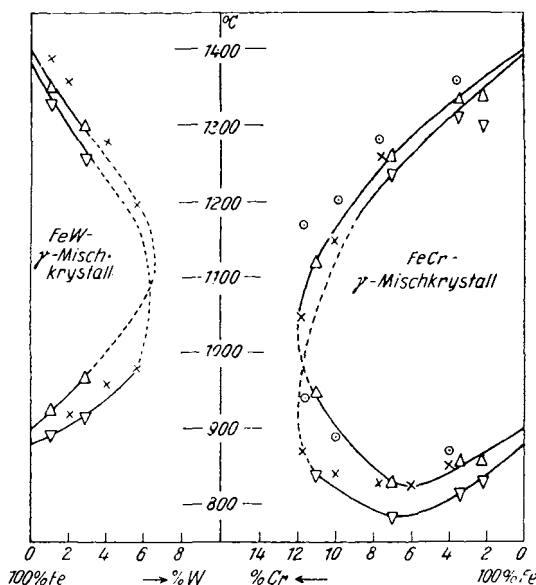
Legierungen, deren Konzentration außerhalb dieser Gebiete liegen, haben weder eine  $A_4$ - noch eine  $A_3$ -Umwandlung. Daher wurde an der Legierung mit 12,8% Cr kein Löslichkeitssprung gefunden.

Neben die Kurven der Fe(W)-Legierungen sind einige von Sykes<sup>17)</sup> durch Abkühlung auf thermischem Wege bestimmte Punkte ( $A_4$  und  $A_3$ ) gezeichnet. Unsere Werte für  $A_4$  liegen etwas niedriger als die von Sykes.

Für die Fe—Cr-Legierungen liegen unter sich sehr gut übereinstimmende thermische und dilatometrische Messungen von Adcock<sup>18)</sup> vor. Sie sind z. Tl. in die Abbild. 2 mit aufgenommen. Die Adcock'schen Kurven verlaufen ähnlich wie die von uns gemessenen; nur erscheinen sie um 20—30° zu höheren Temperaturen verschoben<sup>19)</sup>. Völlige Übereinstimmung der Ergebnisse ist schon deshalb nicht zu erwarten, weil bei unseren Messungen alle metallischen Phasen mit  $H_2$  von Atmosphärendruck gesättigt waren, bei Sykes und Adcock aber wasserstofffrei. Wieweit der

$H_2$ -Gehalt der Legierungen die Umwandlungstemperaturen und die Hysteresen beeinflusst, läßt sich im einzelnen noch nicht sagen. Erinnert sei hier nochmals daran, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit bei  $A_3$  in Fe—Cr-Legierungen durch gelösten Wasserstoff stark vermindert wird (vergl. Anm. 10).

Die Ergebnisse zeigen, daß in geeigneten Fällen Löslichkeitsbestimmungen von Gasen in Metallen zur Konstitutionsbestimmung von Legierungen sehr wohl herangezogen werden können<sup>20)</sup>.



Abbild. 1.

Abbild. 2.

Eigene Versuche:  $\Delta$  = Erhitzung  $\nabla$  = Abkühlung

Sykes:  $\times$  Abkühlung (thermisch) Adcock:  $\circ$  = Erhitzung (thermisch u. dilatometrisch)

$\times$  = Abkühlung (thermisch u. dilatometrisch)

<sup>17)</sup> Siehe M. Hansen, Der Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin 1936, S. 522.

<sup>18)</sup> Siehe M. Hansen, Der Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin 1936, S. 754.

<sup>19)</sup> Unsere  $A_4$ -Werte der Legierung mit 2,1% Cr fallen aus der Kurve etwas heraus. Das liegt wohl daran, daß der Löslichkeitssprung sehr klein und daher die Messung ungenau war.

<sup>20)</sup> In neuerer Zeit haben sich japanische Forscher mit ähnlichen Problemen beschäftigt, vergl. M. Fukusima u. S. Mitui, C. 1937 II, 2492 ( $H_2$  und die binären Legierungen Cu—Ni, Cu—Co, Fe—Co, Ni—Sb); vergl. ferner K. Iwasé u. M. Fukusima, Abhandlung in japanischer Sprache und Schrift 1937:  $H_2$  und die binären Legierungen des Eisens mit Ni, Cr, Mn, Al, Cu, Si (Ti) (V).