Über den Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperaturen des Eisens.

Von

G. TAMMANN.

Mit 1 Figur im Text.

In den letzten Jahren sind durch die Untersuchungen von OSMOND und ROBERTS-AUSTEN, sowie durch Diskussion der Resultate dieser Untersuchungen durch H. LE CHATELIER und BAKHUIS ROOZEBOM die Änderungen der Aggregatzustände des Eisens in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt des Eisens aufgeklärt worden. Durch die Untersuchungen von ROBERTS-AUSTEN, LE CHATELIER und CHARPY sind ferner einige Daten bekannt geworden, an deren Hand es möglich wurde, sich über den Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperaturen des Eisens einige Vorstellungen zu machen.

Erhöht man die Temperatur des reinen Eisens, so absorbiert es bei 770° Wärme ohne sein Volumen merklich zu ändern und verliert die Fähigkeit sich magnetisieren zu lassen, fast vollständig. Das bei gewöhnlicher Temperatur beständige α -Eisen wandelt sich in β -Eisen um. Bei weiterer Temperatursteigerung absorbiert das β -Eisen bei 890° nochmals Wärme unter nicht unerheblicher Volumenkontraktion, indem es sich in das bis zum Schmelzpunkte beständige γ -Eisen umwandelt. Diese Umwandlungen sind reversibel, sie treten bei der Abkühlung im entgegengesetzten Sinne wieder ein. Infolgedessen kann der Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperatur mit Hilfe der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Formel

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v T}{R_p} \quad \text{berechnet werden. In der Formel bedeuten: } \frac{dT}{dp}$$

¹ Contribution à l'étude des Alliages 1896-1900, Paris.

die Änderung der Umwandlungstemperatur für 1 kg Druck pro 1 qcm, T die absolute Umwandlungstemperatur, Δv die Volumenänderung bei der Umwandlung in Kubikzentimeter pro 1 g und R_p die Umwandlungswärme bei konstantem Druck in mechanischem Maße.

1. Die Umwandlung von β -Eisen in γ -Eisen bei reinem Eisen.

H. LE CHATELIER¹ fand, daß bei Temperatursteigerung ein Eisenstab mit 0.05% Kohlenstoff bei 840° sich um 0.0026 seiner Länge kontrahiert. Beträgt bei dieser Temperatur das Volumen des Eisens 0.123 ccm pro 1 g, so ergibt sich die Volumenänderung Δv bei der Umwandlung zu $\Delta v = -0.00096$ ccm pro 1 g Eisen. CHARPY und GRENET² fanden für ein Eisen von 0.03% Kohlenstoff die lineare Kontraktion zu 0.0008 bei 880°. Dieser linearen Kontraktion würde ein Δv von -0.00029 ccm pro 1 g entsprechen. Die Umwandlungswärme von β - in γ -Eisen hat ROBERTS AUSTEN zu 2.9 g Cal pro 1 g angegeben. Mit dem Δv -Wert von LE CHATELIER berechnet sich $\frac{dT}{dp}$, das die Richtung der Umwandlungskurve von β - in γ -Eisen bestimmt, zu $-0.009 \frac{\text{Celsius-Grade}}{\text{kg pro 1 qcm}}$ und aus dem Wert von CHARPY zu -0.0029 .

2. Die Umwandlung von α - in β -Eisen bei reinem Eisen.

Die Umwandlungswärme von α - in β -Eisen beträgt nach ROBERTS AUSTEN 1 g Cal pro 1 g Eisen. Die Längenänderung eines Eisenstabes hat bei der Umwandlung von α - in β -Eisen nach LE CHATELIERE und CHARPY einen nicht merklichen Wert. Wenn die Volumenänderung bei einer Änderung des Aggregatzustandes Null ist, so wird auch $\frac{dT}{dp} = 0$, das heißt, die Temperatur der Umwandlung ist innerhalb eines gewissen Druckintervalles vom Druck unabhängig.

Aus der Richtung der beiden Umwandlungskurven für α - in β - und β - in γ -Eisen beim Druck $p = 1$ kg folgt, daß das Zustandsfeld des β -Eisens auf der Temperaturdruckebene begrenzt ist.

¹ *Compt. rend.* 128 (1899), 331.

² *Bulletin de la Société d'Encouragement* 104 (1903), 464.

Z. anorg. Chem. Bd. 37.

Extrapoliert man mit jenen $\frac{dT}{dp}$ Werten geradlinig den weiteren Verlauf der beiden Umwandlungskurven, so findet man mit den beiden $\frac{dT}{dp}$ Werten -0.009 und 0.000 , daß sich die beiden Umwandlungskurven bei 770° unter dem Drucke von etwa $12000 \text{ kg pro } 1 \text{ qcm}$ schneiden würden. Dieser Schnittpunkt *A* (s. Fig.) ist ein Tripel-

punkt, in dem α -, β - und γ -Eisen miteinander im Gleichgewicht sind. Aus diesem Tripelpunkt nimmt die Umwandlungskurve des α - in γ -Eisen ihren Ursprung. Das Zustandsdiagramm des reinen Eisens hat also große Ähnlichkeit mit dem des Ammoniumnitrats.¹

3. Die Umwandlungen des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Wächst im Eisen der Kohlenstoffgehalt, so werden die Temperaturen der Umwandlungen hierdurch erniedrigt, außerdem werden die vollständigen Gleichgewichte der polymorphen Kristallarten des Eisens, die durch den Druck und die Temperatur vollständig bestimmt waren, zu unvollständigen Gleichgewichten, bei denen die Verteilung des Eisens in den verschiedenen Kristallformen nicht nur von der Temperatur und vom Druck, sondern auch noch von der Kohlenstoffkonzentration abhängig ist. Der Grund für dieses eigentümliche Verhalten der Umwandlungspunkte des Eisens ist,

¹ Kristallisieren und Schmelzen von G. TAMMANN. BARTH, Leipzig 1903.

wie B. ROOZEBOOM gezeigt hat, darin zu suchen, daß sich der Kohlenstoff im kristallisierten γ -Eisen löst, sei es als solcher, sei es in Form einer Verbindung des Eisens mit Kohlenstoff, des Eisenkarbids Fe_3C . Die Lösungen von Kohlenstoff in α -Eisen bezeichnet man als Martensite. Nimmt man als einfachste, zulässige Annahme mit B. ROOZEBOOM an, daß sich aus Martensiten mit 0—0.3% Kohlenstoff bei der Abkühlung zuerst reines β -Eisen ausscheidet, ferner daß sich aus Martensiten mit 0.3—0.85% Kohlenstoff Eisenkarbid (Cementit) ausscheidet, so gibt das Diagramm (s. Fig.) den Einfluß des Kohlenstoffgehaltes im Martensit auf die Temperaturen der Umwandlungen.

Die Linie cb gibt für den Druck $p = 0$ die Temperaturen in Abhängigkeit von der Kohlenstoffkonzentration, bei denen die verschiedenen Martensite mit reinem β -Eisen im Gleichgewicht sind. Erhöht man den Druck, so wird die Temperatur des Gleichgewichts eines Martensites bestimmter Konzentration in Berührung mit reinem β -Eisen erniedrigt, und zwar wird sich dieselbe mit steigendem Druck auf einer der Linien verschieben, welche fast parallel der Umwandlungskurve von reinem γ -Eisen in reines β -Eisen verlaufen. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt rückt also der Tripelpunkt A auf der horizontalen Umwandlungskurve von β - in α -Eisen zu kleineren Drucken, bis er beim Kohlenstoffgehalt 0.3% beim Druck $p = 0$ anlangt. Um beim reinen Eisen eine direkte Umwandlung von γ - in α -Eisen zu erzwingen, müßte man, wie aus dem Diagramm ersichtlich, den Druck auf 12000 kg erhöhen, denselben Effekt kann man durch Zusatz von 0.3% Kohlenstoff zum γ -Eisen erzielen. Durch diesen Zusatz wird wie durch jene Drucksteigerung, bei der Abkühlung aus dem γ -Eisen direkt α -Eisen sich abscheiden, weil in beiden Fällen das Eisen bei der Abkühlung nicht mehr durch die Zustandsfelder des β -Eisens geführt wird. Im Punkt A sind reines γ -, β - und α -Eisen untereinander im Gleichgewichte, im Punkte b γ -Eisen mit 0.3% Kohlenstoff einerseits, mit α - und β -Eisen andererseits. Die Analogie zwischen Konzentrations- und Druckwirkung ist hier auffallend.

Die Linie ba stellt den Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Temperatur des Gleichgewichts von α -Eisen mit Martensiten zwischen 0.3 und 0.85% Kohlenstoff dar. Da die Volumenänderung dieser Umwandlung nach den Erfahrungen von CHARPY und GRÉNET nicht merkliche Werte besitzt, so kann auch der Druck keinen Einfluß auf die Temperatur dieser Gleichgewichte ausüben. Die den Punkten

der Linie ab entsprechenden Gleichgewichtskurven werden also parallel der horizontalen Umwandlungskurve von α - in β -Eisen verlaufen.

Die Linie ba wird bei 0.85% Kohlenstoff von der Löslichkeitskurve des Graphits oder des Eisenkarbids im γ -Eisen geschnitten. Die Folge hiervon ist, daß sich bei 690° reines α -Eisen, Martensit von 0.85% Kohlenstoff und Graphit, respektive Eisenkarbid in einem vollständigen Gleichgewicht untereinander befinden, bei der Abkühlung spaltet sich also bei 690° der 0.85% kohlenstoffhaltige Martensit in reines Eisen und Graphit. Da in allen Martensiten entweder durch Ausscheidung von reinem Eisen oder durch Ausscheidung von Graphit sich ein 0.85% Martensit bildet, so werden, da dessen Menge für einen Martensit mit dem ursprünglichen Gehalt von 0.85% Kohlenstoff ein Maximum hat, bei diesem Kohlenstoffgehalt die Wärmemengen und Volumenänderungen der Martensitspaltung ein Maximum haben.

Eine genauere Berechnung des Druckeinflusses auf die Temperatur der Martensitspaltung ist nicht möglich, weil die Änderung der Kohlenstoffkonzentration im Martensit in Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur nicht bekannt ist. Unter der Voraussetzung, daß die Kohlenstoffkonzentration 0.85% in Martensit auf der Umwandlungskurve nicht geändert wird, kann man den Druckeinfluß auf die Temperatur der Martensitspaltung schätzen. Setzt man die Umwandlungswärme der Spaltung gleich 2 g Cal pro 1 g und nimmt für die Volumenänderung den Wert $\Delta v = 0.00048$, der sich aus den Angaben CHARPYS, daß sich ein Eisenstab von 0.64 bis 0.93% Kohlenstoff beim Erwärmen bei 690° um 0.0013 seiner Länge kontrahiert, ergibt, so folgt $\frac{dT}{dp} = -0.0054$.

ROBERTS AUSTEN¹ hat einen Versuch zur Bestimmung der Koordinaten der Umwandlungskurve des mit Kohlenstoff gesättigten Martensites unternommen. Er bestimmte die Abkühlungskurven (Temperatur-Zeit-Kurven) eines Stahlblocks mit 0.9% Kohlenstoff unter dem Druck einer Atmosphäre und unter dem Druck von 4700 kg pro 1 qcm. Er fand, daß unter dem geringen Druck die Temperatur eine Zeitlang bei 690° konstant wurde, und daß unter dem hohen Druck bei 560° die Temperatur viel kürzere Zeit sich unverändert erhielt. Der Temperaturernied-

¹ Inst. of Mechanical Engineers 1893.

rigung um 130° bei einer Drucksteigerung um 4700 kg entspricht der $\frac{dT}{dp}$ Wert von 0.0276, derselbe ist fünfmal gröfser als der geschätzte Wert. Der von ROBERTS AUSTEN bestimmte Umwandlungspunkt liegt um 100° tiefer, als zu erwarten wäre. Es wäre nicht unmöglich, dafs derselbe einer neuen Umwandlung des α -Eisens in eine dichtere Eisenmodifikation angehört. Allerdings hätte dann ROBERTS AUSTEN bei höherer Temperatur noch einen anderen Umwandlungspunkt finden müssen. Solange nicht weitere Versuche vorliegen, bleibt die Frage, ob der von ROBERTS AUSTEN bestimmte Umwandlungspunkt der Umwandlungskurve *ef* oder einer neuen Umwandlungskurve angehört, offen.

Ferner ist noch der Einfluß von Nickelzusätzen auf die Temperatur, bei welcher der Magnetismus des Eisens stark abnimmt, den Umwandlungspunkt von β - in α -Eisen von GUILLAUME¹, DUMAS² und anderen untersucht worden. CHARPY und GRENET haben die Längenänderungen von Nickeleisenstäben gemessen. Die Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit des Eisens wird durch Nickelzusatz von 800° auf Zimmertemperatur beim Anstieg des Nickelgehaltes auf 30% erniedrigt. Bis zu diesem Gehalt tritt im Nickeleisen beim Erwärmen der Verlust der Magnetisierbarkeit unter deutlicher Verkürzung ein. Bei der Abkühlung tritt aber die Verlängerung zusammen mit der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit nicht bei derselben Temperatur wieder ein, sondern erst bei einer bis um 400° niederen Temperatur. Diese Umwandlung ist also nicht bei derselben Temperatur reversibel. Dagegen ist die analoge Umwandlung im Nickeleisen von 30—100% Nickel reversibel. Der Verlust der Magnetisierbarkeit tritt von 40 bis zu 70% Nickel bei 300 — 600° und von 70—100% Nickel bei 600 — 350° ein. Zwischen 40—100% Nickel ist die Umwandlung von keiner merklichen Volumenänderung begleitet; infolgedessen mufs die Temperatur der Umwandlung unabhängig vom Druck sein.

Die Temperatur der Umwandlung von β - respektive α -Eisen in das nicht magnetisierbare γ -Eisen wird durch Zusatz anderer Elemente zum Eisen und durch steigenden Druck erniedrigt. Infolgedessen wird das Eisen in der Erde schon in nicht erheblicher Tiefe

¹ Contribution à l'étude des Alliages 1896—1900.

² *Compt. rend.* 129 (1899), 42.

sich im γ -Zustande befinden. Das in Tiefen über $\frac{1}{100}$ Erdradius (bei über 16000 kg und über 600°) in der Erde vorkommenden Eisen, welches wohl nickel- und kohlenstoffhaltig ist, könnte sich nur im γ -Zustande, in dem es nur schwach magnetisierbar ist, befinden. Bei sinkender Temperatur der Erde würde dann das Eisen unter Volumenvergrößerung in den stärker magnetisierbaren Zustand übergehen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Oktober 1903.