**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für physikalische
Chemie der Universität Göttingen.**

LXII.

Über Vanadin-Eisenlegierungen.

Von

R. VOGEL und G. TAMMANN.

Mit 2 Figuren im Text.

Zur Aufklärung der Konstitution der Vanadin-Eisenlegierungen wurde ihr Zustandsdiagramm ausgearbeitet und ihre Struktur mikroskopisch untersucht. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Fe-reicheren Legierungen diente ein aluminothermisch dargestelltes Ferrovanadin, das einer Analyse des Herrn Dr. LAUTSCH zufolge 72.9 % Fe und 26.8 % V enthielt. Auf der Abkühlungskurve dieser Legierung fand sich zwischen 1451 und 1441° ein Krystallisationsintervall, die Legierung ist demnach als Glied einer Reihe von Mischkrystallen aufzufassen, was durch die Struktur der Legierung, welche nur eine einzige Krystallart enthielt, bestätigt wird. Mit Hilfe dieser Legierung wurden die Fe-reicheren Legierungen durch Zusammenschmelzen mit Eisen in Porzellanröhren dargestellt und ihre Abkühlungskurven bestimmt. Die Darstellung der Legierungen mit höherem Vanadiningehalt versuchten wir zunächst durch Zusammenschmelzen von Eisen und Vanadin. Als Ausgangsmaterial wurde Eisen verwandt, dessen Zusammensetzung früher¹ angegeben ist. Die Darstellung des Vanadins geschah auf aluminothermischem Wege. Vanadinsaures Ammonium von KAHLBAUM wurde in einer Porzellanschale so lange auf etwa 250° erhitzt, bis aus dem gelbbraunen Produkt alles Ammoniak entwichen war; hierzu war etwa 10stündiges Erhitzen erforderlich. Erhöhte man die Temperatur noch weiter, so schmolz das sich bildende V_2O_5 und war dann schwieriger von der Porzellanschale abzulösen. Beim Arbeiten mit

¹ Z. anorg. Chem. 55 (1907), 387.

V_2O_5 ist Vorsicht zu empfehlen, da es scheint, als ob der eingeatmete V_2O_5 -Staub Entzündung der Schleimhäute hervorruft. Zur aluminothermischen Reduktion wurden auf 50 g Metall berechnete Mengen von V_2O_5 und Aluminiumgries (5 % Al weniger als theoretisch erforderlich, um die Bildung einer Legierung von V und Al zu verhindern) innig gemengt und in hessischen Tiegeln abgebrannt. Die Reaktion verlief glatt innerhalb 2—3 Sekunden. Das Metall floß dabei leicht zu einem einzigen Regulus zusammen, dessen Gewicht 60—75 % der möglichen Ausbeute betrug.

Eisen-Vanadin-Siliciumlegierungen.

Versuche, Legierungen mit mehr als etwa 30 % V durch Zusammenschmelzen von Eisen oder der 26.8 %igen Legierung mit Vanadin darzustellen, führten zu keinem Resultat, denn das Vanadin bedeckte sich leicht, auch im H-Strom, mit einer schwarzen Haut. Das Eisen schmolz leicht zusammen und löste nur wenig Vanadin, auch wenn man die Temperatur bis über den Schmelzpunkt des Vanadins auf 1800—1900° steigerte. Infolgedessen wurden die Legierungen mit mehr als 30 % V durch aluminothermische Reduktion berechneter Gemische von Fe_2O_3 und V_2O_5 dargestellt.

Die Reaktion verlief auch hier stets glatt, ihre Geschwindigkeit verringerte sich mit abnehmendem Vanadiningehalt der Legierungen und die Ausbeute hielt sich regelmäÙig in den Grenzen von 60—76 %. Die in ungeschützten hessischen Tiegeln hergestellten Legierungen sowie auch das Vanadin enthielten zwischen 6.03 und 8.93 % Silicium, welches während der Reduktion aus den Tiegelwandungen aufgenommen wurde. Außerdem stellte sich heraus, daß sich das berechnete Verhältnis von Eisen und Vanadin bei der Reaktion um durchschnittlich 8.5 % zugunsten des Eisens verschob. Die Legierungen bis zu 50 % V wurden in Porzellanröhren, die vanadinreicheren in Magnesiaröhren umgeschmolzen, und da die Schmelzen dünnflüssig waren und das Porzellanschutzrohr des Thermoelementes wenig angriffen, so gelang es ohne besondere Schwierigkeiten ihre Abkühlungskurven zu bestimmen. Über 70 % V hinaus, wo die Temperatur von 1600° überschritten werden mußte und das Thermoelement infolge Weichwerdens des Porzellanschutzrohres nicht mehr zu brauchen war, wurde versucht, die Abkühlungskurven photometrisch mit Hilfe des Wanner-Pyrometers zu bestimmen. Bei einiger Übung gelingt es, ziemlich regelmäÙig verlaufende Abkühlungskurven zu

erhalten, auf denen die durch Krystallisation verursachten Wärmeeffekte deutlich wahrnehmbar waren, doch kommen natürlich auch große Einstellungsfehler bis 40° nicht selten vor. Die Bedingung, unter welcher die Angaben des Pyrometers allein streng richtig sind, daß die zu untersuchende Strahlung die eines absolut schwarzen Körpers sei, ist hier nicht ganz erfüllt. Daher sind die wahren Temperaturen wohl noch etwas höher gewesen als die gemessenen. Dämpfe, welche die von der Oberfläche der Schmelze ausgesandte Strahlung hätten absorbieren können, wurden nicht wahrgenommen.

Die Legierungen mit 0—50% V wurden auf 1600° , die mit 50—100% V auf 1600 — 1900° erhitzt und die Abkühlungskurven von 1600° ab ab gewöhnlich bis etwa 1100° verfolgt. Alle Temperaturen sind auf die Skala des Luftthermometers reduziert. Die Resultate sind in Tabelle 1 wiedergegeben und in Fig. 1 graphisch

Tabelle 1.

V- Gehalt der Legierungen in Gewichtsprozenten	Fe-	Si-	Beginn der Krystallisation in $^{\circ}$	Ende	Umwand- lung
* 24.51	67.99	7.5	1393	1365	1120
29.13	63.37	7.5	1357	1335	1170
* 33.76	58.74	7.5	1339	—	
38.38	54.12	7.5	1350	1335	
43.01	49.49	7.5	1367	1343	1170
47.63	44.87	7.5	1377	1351	1220
* 52.26	40.24	7.5	1379	1371	
				Haltepunkte:	
56.88	35.62	7.5	1451	1365	
61.51	30.99	7.5	1524	1398	
80.01	12.49	7.5	1630	1340	
* 92.50	—	7.5	1680	—	

* Analysiert.

dargestellt. Da die Vanadin-Eisenlegierungen, auf die sich Fig. 1 bezieht, durchweg 6—8% Silicium enthielten, so ist auch für die Konzentration $V = 0$ nicht der Schmelzpunkt des reinen Eisens, sondern der eines Silicium-Eisens mit 7.5% Silicium eingetragen; auf den fast konstanten Si-Gehalt ist auf der Konzentrationsachse keine Rücksicht genommen. Fig. 1 bezieht sich also auf eine Legierungsreihe von nahezu konstantem Si-Gehalt, oder wir haben es hier mit einem Schnitt durch das Dreistoffsystem Eisen-Vanadin-Silicium parallel der Eisen-Vanadinachse zu tun.

Das Verständnis der Vorgänge in diesem Schnitt wird wesentlich erleichtert, wenn wir das Resultat der Untersuchung der Si freien Eisen - Vanadinmischungen vorwegnehmen. Vanadin und Eisen bilden eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen und die Kurve des Beginnes der Krystallisation dieser Reihe von Mischkrystallen hat ein Minimum bei 32% V. Durch Beimengung von Silicium wird dieses Minimum, wie man beim Vergleich von

Fig. 1. Schmelzpunkte der Vanadin-Eisenlegierungen mit 7.5% Silicium.

Fig. 1 und 2 sieht, zu tieferen Temperaturen verschoben. Außerdem tritt bei 1380° eine Mischungslücke auf, welche von etwa 55% bis vielleicht 90% V reicht. Für diese Auffassung sprechen folgende Gründe:

1. Die von 1300° abgeschreckten Legierungen mit 20—50% V (V-ärmere Legierungen mit einem Si-Gehalt von 7.5% wurden nicht untersucht) bestehen aus unter sich homogenen Polyedern.¹ Es

Fig. 2. Zustandsdiagramm der Vanadin-Eisenlegierungen.

¹ Zur mikroskopischen Untersuchung geeignete Schiffe der Fe—V—Si-Legierungen wurden erhalten durch Schleifen der Legierungen auf Glas unter Verwendung von Seifenlösung und feinstem Schmirgel. Als Ätzmittel diente erhitztes Königswasser.

liegt also in diesem Konzentrationsgebiet eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen vor, worauf ja auch die thermischen Erscheinungen bei der Krystallisation der Schmelzen hindeuten.

2. beobachtet man in dem Gebiet von 55—80% V zwei deutliche Wärmeeffekte auf den Abkühlungskurven. Der eine entspricht dem Beginn der Krystallisation auf der Kurve *CD* und der andere tritt ziemlich unregelmäßig etwa bei der Temperatur der Horizontalen *Cd* ein. In diesem Gebiet enthalten die Legierungen auch nach dem Abschrecken zwei verschiedene Strukturelemente, welche wir wohl als die gesättigten Mischkrystalle *c* und *d* ansprechen können.

In den krystallisierten Legierungen mit 20—52% V tritt zwischen 1100 und 1250° eine Umwandlung auf. Kühlt man diese Legierungen langsam ab, so werden sie mit Ausnahme der Legierung mit dem minimalen Schmelzpunkt B, welche 32% V enthält, inhomogen. Auf den Abkühlungskurven konnte aber ein thermischer Effekt, der dieser Änderung der Struktur entspricht, nicht aufgefunden werden. Deshalb wurde die Temperatur der Strukturänderung für mehrere Legierungen durch Abschrecken von verschiedenen Temperaturen untersucht. Die auf thermischem Wege nicht auffindbare Temperatur der Umwandlung wurde in dieser Weise für vier Legierungen festgestellt. Ihre Temperaturen sind in Fig. 1 durch die Kreuze zwischen 1100 und 1250° bezeichnet. Über die Ursachen dieser Umwandlung könnten auf Grund unserer Beobachtungen verschiedene Vermutungen geäußert werden. Eigentümlich ist es, daß die Legierung mit dem minimalen Schmelzpunkt sowohl nach schneller als auch nach langsamer Abkühlung homogen bleibt, während sich in den Legierungen mit mehr oder weniger Vanadin bei langsamer Abkühlung eine Strukturänderung vollzieht. Das eine Ende der Mischungslücke haben wir in Fig. 1 zu etwa 55% V angenommen, weil bei dieser Konzentration die Kurve des Endes der Krystallisation die Horizontale *Cd* schneidet. Für die Lage des anderen Endes der Mischungslücke *d* haben wir keinerlei Anhaltspunkte. Doch daß auch siliciumhaltiges Vanadin im krystallisierten Zustande Eisen aufzunehmen vermag, ist ja sehr wahrscheinlich.

Schließlich sei bemerkt, daß die aluminothermisch dargestellten Si-haltigen Legierungen beim Umschmelzen ihre Struktur nicht veränderten und sich auch betreffs der Umwandlung zwischen 1100 und 1250° genau so verhalten wie die Legierungen nach dem Umschmelzen.

Eisen-Vanadinlegierungen.

Nabezu siliciumfreie Legierungen erhielten wir auf aluminothermischem Wege, wenn der Tiegel, in welchem die Reaktion stattfand, mit einer Fütterung aus „geschmolzener“ Magnesia (von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt) versehen wurde. Die Magnesia wurde mit Wasser zu einem Brei angerührt und die Fütterung langsam an der Luft trocknen gelassen, da sie bei raschem Trocknen leicht rissig wird.

Zufolge Analyse betrug der Siliciumgehalt der Legierungen jetzt nur noch durchschnittlich 1%. Vermutlich rührt der Si-Gehalt von Verunreinigungen der zur Fütterung der Tiegel verwandten Magnesia her, in welcher nicht unerhebliche Mengen von Kieselsäure und Schwefel vorhanden waren. Daher dürfte die Magnesia usta, obwohl die mit ihr hergestellte Fütterung leicht abbröckelt und rissig wird, wegen ihrer größeren Reinheit vorzuziehen sein. Das Umschmelzen und die Aufnahme der Abkühlungskurven war bei diesen Legierungen wesentlich schwieriger als bei den stark Si-haltigen Legierungen, da jene Schmelzen weniger dünnflüssig waren und die einzelnen Metallstücke schwer zu einem einheitlichen Regulus zusammenflossen.

Die Resultate der thermischen Untersuchung sind aus Tabelle 2 und Fig. 2 ersichtlich.

Tabelle 2.

V-Gehalt der Legierungen in Gewichtsprocente	Beginn der Krystallisation in °	Ende
0	Smp. von Eisen 1525	
10	1509	1479
20	1475	1458
26.8	1451	1441
*31.5	1435	—
41.5	1458	1444
*51.5	1508	1460
56.5	1517	1465
*71.5	1608	?
*100	Smp. von Vanadin 1750	

Die Kurve des Beginnes der Krystallisation *ABC* hat ein ausgeprägtes Minimum. Von dem Minimum *B* steigt die Schmelzkurve ziemlich geradlinig zum reinen Vanadin. Der Schmelzpunkt des Vanadins, welcher gewöhnlich zu 1680° angenommen wird, wurde

durch Aufnahme der Abkühlungskurve des geschmolzenen Vanadins auf photometrischem Wege bestimmt. Hierzu wurde die Temperatur auf 1950° gesteigert; wiederholte Versuche ergaben regelmässig einen deutlichen Helligkeitshaltepunkt von 50 Sek. Zeitdauer zwischen 1700 und 1800° . Das Mittel aus den verschiedenen Beobachtungen ergibt $1750 \pm 80^{\circ}$. Da auch dieses Vanadin zufolge der Analyse 1.21% Si enthielt, so ist dieser Wert für den Schmelzpunkt von Vanadin wahrscheinlich etwas zu niedrig. Vanadin schmilzt also höher als bisher angenommen wurde. Vermutlich enthielt das bei den früheren Schmelzpunktsbestimmungen verwandte Vanadin grössere Mengen Silicium oder andere Beimengungen. Ausserdem trat auf den Abkühlungskurven des Vanadins, und zwar nur auf denen des Vanadins bei etwa 1650° ein zweiter Haltepunkt auf, dessen Zeitdauer bei wiederholtem Umschmelzen desselben Regulus sehr deutlich zunahm. Die Ursache dieses Haltepunktes dürfte daher wohl durch Lösung der Substanz des Magnesiaschmelzrohres oder durch die Aufnahme von Oxyden oder Nitriden bedingt sein. Für diese Annahme spricht auch die Veränderung, welche die Struktur des Vanadins bei wiederholtem Erhitzen über die Schmelztemperatur erleidet. Während man vor dem Umschmelzen auf der geätzten Schlifffläche des Vanadins nur grosse Polygone, getrennt durch feine dunkle Linien erblickt, gewahrt man nach dem Schmelzen, besonders nach den Rändern des Schliffes zu ein zweites Strukturelement, das sich beim Ätzen mit HNO_3 schwarz färbt.

Alle Vanadinstähle krystallisieren ihren Abkühlungskurven zufolge mit Ausnahme der niedrigst schmelzenden Legierung mit 32% V, welche bei einer Temperatur vollständig krystallisiert, in Temperaturintervallen und bestehen demnach aus einer ununterbrochenen Reihe von Mischkrystallen. Eisen und Vanadin sind also sowohl in flüssigem als auch in festem Zustande in allen Verhältnissen mischbar.

Durch die mikroskopische Untersuchung der Struktur¹ der Vanadinstähle wird dieser Befund im allgemeinen die aus der 26.8% V enthaltenden Legierung hergestellten V-ärmeren Legierungen bestanden durchweg aus unter sich fast homogenen Polyedern. Auch die aluminthermisch hergestellten Legierungen mit mehr als 30% V hatten diese Struktur, nur ausnahmsweise zeigten sich

¹ Die Herstellung der Schliffe bereitet im Gegensatz zu den zuerst dargestellten stark Si-haltigen Legierungen keinerlei Schwierigkeiten. Die Schliffflächen liessen sich leicht mit HNO_3 ätzen.

zwischen den Trennungslinien der Polygone verschwindende fremde Beimengungen. Nach dem Umschmelzen der aluminothermisch hergestellten Legierungen im Magnesiumrohr trat hauptsächlich an der Rinde der Legierungen zwischen großen homogenen Krystallen ein Strukturelement von eutektischen Gefüge auf, welches sich wahrscheinlich entweder durch Aufnahme von Kohle oder von Oxyden gebildet hatte.

Die Vanadinstähle weisen glänzende grobkristallinische Bruchflächen auf und sind mit Ausnahme der sehr Fe-reichen hart und ziemlich spröde, lassen sich jedoch noch feilen und etwas hämmern ohne zu zerspringen. Ein Siliciumgehalt von 7.5% steigert die Härte und Sprödigkeit soweit, daß sie sich nicht mehr bearbeiten lassen und beim Hämmern wie Glas zerspringen. Gleichzeitig erhöht sich ihre Widerstandsfähigkeit gegen Säuren. Die nahezu Si-freien Legierungen werden von HNO_3 leicht angegriffen, die mit 7.5% Si nur von erhitztem Königswasser. Die Umwandlungen des reinen Eisens sind schon bei einer Legierung mit 10% V, deren Abkühlungskurve bis 500° verfolgt wurde, thermisch nicht mehr nachweisbar.

Daß Eisen und Vanadin eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bilden, wird gewiß jedem auffallen, der an die MENDELEJEFFsche oder LOTHAR MEYERSche Anordnung der Elemente denkt. Diese Anordnungen bringen aber die Elemente verschiedener natürlicher Gruppen im engeren Sinn durcheinander. Orientiert man sich über die Stellung von Eisen und Vanadin in einer Anordnung, welche besondere Rücksicht auf die natürlichen Gruppen im engeren Sinne nimmt, indem sie wie die STAIGMÜLLERSche Anordnung nur die Elemente je einer natürlichen Gruppe zusammenstellt, so kommen die natürlichen Gruppen im engeren Sinn der Elemente mit hohem Schmelzpunkt in die Mitte des periodischen Systemes zu stehen, wie die folgende Anordnung zeigt.

Si							
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag
	Ta	W		Os	Ir	Pt	Au

Wir wissen, daß Eisen mit Kobalt und Nickel, mit Mangan und Chrom¹ lückenlose Reihen von Mischkrystallen bilden; daß das

¹ Die aluminothermisch dargestellten Legierungen, TREITSCHKE und TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 55 (1907), 402.

dem Cr benachbarte Vanadin ebenfalls mit Eisen eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bildet, ist hiernach nicht mehr auffallend, da ja sowohl Titan als auch Silicium, welche dem Eisen noch ferner stehen, mit krystallisiertem Eisen, wenn auch nicht in allen Verhältnissen so doch begrenzte Reihen von Mischkrystallen bilden. Die Tatsache, daß die Elemente vom Titan (exkl.) bis zum Kupfer (exkl.) in obiger Anordnung mit dem Eisen lückenlose Reihen von Mischkrystallen bilden, hat ihren Grund wohl nicht darin, daß diese Elemente einander chemisch besonders nahe stehend, also gleich konstituiert sind, sondern ist wohl auf die hohe Schmelztemperatur dieser Elemente zurückzuführen.¹

¹ Z. anorg. Chem. 53 (1907), 446.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. März 1908.