Zur Kenntnis der Eisen-Kohlenstofflegierungen.

VON RUDOLF RUER.

Mit 4 Figuren im Text.

1. Die Löslichkeit des Zementits im geschmolzenen Eisen.

In Fig. 1, dem Schmelzdiagramm der Eisen-Kohlenstofflegierungen, stellt die Kurve $C'D$ die Löslichkeit des Graphits in geschmolzenem Eisen dar.¹⁾ Sie besteht aus einem einzigen Aste, ihr

Fig. 1.

Verlauf ist ein solcher, wie er für die Löslichkeitskurve einer einzigen Kristallart zu erwarten ist. Ihre Gestalt läßt also einen Stabilitätswechsel der mit der Schmelze koexistierenden Kristallart äußerst unwahrscheinlich erscheinen. Auch ist ein solcher zwischen 1720°

¹⁾ R. RUER und J. BIREN, Z. anorg. u. allg. Chem. 113 (1920), 98.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 117.

und der eutektischen Erstarrungstemperatur thermisch nicht nachweisbar.¹⁾

Von der Löslichkeitskurve des Zementits in geschmolzenem Eisen ist mit Sicherheit nur der eutektische Punkt *C* bekannt, seine Konzentration liegt bei 4,30% C¹⁾, seine Temperatur bei 1145°.²⁾ Die von *C* ausgehende Löslichkeitskurve des Zementits bleibt entweder in ihrem ganzen Verlaufe unterhalb der Graphitkurve *C' D'* oder sie schneidet sie. Bei der Temperatur des Schnittpunktes würde ein Stabilitätswechsel der mit der Schmelze koexistierenden Kristallart eintreten, bei Temperaturen unterhalb des Schnittpunktes würde der Graphit, bei Temperaturen oberhalb des Schnittpunktes der Zementit die höhere Stabilität besitzen. Ein solcher Stabilitätswechsel ist, wie oben erwähnt, nicht nachweisbar und in Anbetracht des Verlaufs der Kurve *C' D'* äußerst unwahrscheinlich. Man hat daher anzunehmen, daß die Löslichkeitskurve des Zementits vollständig unterhalb der Löslichkeitskurve *C' D'* des Graphits verläuft, d. h. ausschließlich dem metastabilen Systeme angehört.

Es fragt sich nun, ob die Löslichkeitskurve des Zementits ein offenes oder verdecktes Maximum besitzt, mit anderen Worten, ob der Zementit im metastabilen Systeme unzersetzt oder unter Ausscheidung einer neuen Kristallart schmilzt. Die im nachfolgenden mitgeteilten Versuche machen es wahrscheinlich, daß das erstere der Fall ist.

Eine frühere Untersuchung¹⁾ hat ergeben, daß die mit steigender Temperatur zunehmende Dickflüssigkeit des in Berührung mit Kohlenstoff geschmolzenen Eisens von dem gelösten Kohlenstoff herrührt und daß die Temperatursteigerung nur insoweit wirkt, als sie die Löslichkeit des Kohlenstoffs im Eisen vergrößert. Weitere Versuche ergaben, daß Temperatursteigerung allein sogar die Leichtflüssigkeit der Schmelze erhöht. Nur mit Kohlenstoff gesättigte oder nahezu gesättigte Schmelzen, also solche, die sich auf oder in der Nähe der Kurve *C' D'* befinden, sind von etwa 1800° ab zähflüssig, und zwar um so stärker, je höher ihre Temperatur ist, die übrigen sind um so dünnflüssiger, je höher sie über *C' D'* liegen. Es zeigte sich, daß auch Schmelzen mit über 7% C bei hinreichend hoher Temperatur noch so dünnflüssig waren, daß sie sich durch Aus-

¹⁾ R. RUER und J. BIREN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 113 (1920), 98.

²⁾ R. RUER und F. GOERENS, *Ferrum* 14 (1917), 161.

gießen in eine enge Kupferkokille¹⁾ abschrecken ließen. Zu den Versuchen diente das schon früher¹⁾ benutzte schwedische Holzkohlenroheisen, welches 3,8% C, 0,66% Si, kein Mangan, 0,02% S und 0,06% P enthielt. Etwa 10 g desselben wurden mit Hilfe eines TAMMANNschen Kohlerohr-Kurzschlußofens, dessen Heizrohr in seinem mittleren Teile auf eine Wandstärke von etwa 2 mm abgedreht war¹⁾, in einer von der Porzellanmanufaktur, Berlin, bezogenen Probierröhre aus Magnesia von 110 mm Höhe und 15 mm lichtem Durchmesser geschmolzen. Das Probierröhr war in der üblichen Weise durch ein zweifach durchbohrtes Messinghütchen verschlossen. Durch die eine Öffnung desselben wurde während der Schmelzung

Fig. 2.

Fig. 3.

zwecks Verhütung des Luftzutritts ein lebhafter Strom von getrocknetem und von Sauerstoff befreitem Rohargon¹⁾ geleitet. Die andere Öffnung diente zur Aufnahme eines Kohlestabes. Das Eisen wurde zunächst langsam unter stetem Umrühren auf schätzungsweise 2000° erhitzt, der Kohlestab aus der Schmelze herausgezogen und die Temperatur schnell um weitere 100—200° gesteigert. Dann wurde die dünnflüssige Schmelze durch Ausgießen in die Kokille abgeschreckt. Später zeigte sich, daß man auch dünnflüssige Schmelzen erzeugen kann, wenn man als Schmelzgefäße Probierröhren aus Kohle benutzt, sofern die Erhitzung schnell und ohne Umrühren erfolgt.

Fig. 2 und 3 geben die Struktur einer auf solche Weise abgeschreckten Schmelze mit 6,5% C, deren Zusammensetzung also

¹⁾ R. RÜER und J. BIREN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 113 (1920), 98.

ziemlich genau der Formel Fe_3C ($= 6,66\%$ C) entspricht, in 170facher Vergrößerung wieder. Die Ätzung ist mit alkoholischer Pikrinsäure erfolgt. Die durch Fig. 2 dargestellte Stelle des Schliffes enthält ausschließlich Zementit. An der durch Fig. 3 dargestellten Stelle ist die Abschreckung offenbar weniger schroff gewesen, hier erkennt man neben den weißen Zementitnadeln Graphit und Zementiteutektikum. Abgeschreckte Schmelzen mit höheren Kohlenstoffgehalten, wie 7 und $7,5\%$, enthielten um so weniger Zementit und um so mehr Zementiteutektikum, je höher ihr Kohlenstoffgehalt war. Das Auftreten eines von dem Zementiteutektikum (Ledeburit) verschiedenen Eutektikums oder eines anderen neuen Strukturelementes konnte nicht beobachtet werden.

Die homogene Struktur der durch Fig. 2 dargestellten, schroff abgeschreckten Legierung lehrt, daß der Zementit sich aus einer einzigen Phase abgeschieden hat. Würde zu seiner Bildung das Zusammentreten zweier Phasen, etwa einer Schmelze und einer Kristallart, erforderlich sein, so könnte bei der Schnelligkeit der Abkühlung der Vorgang an keiner Stelle so vollständig verlaufen, wie man es hier beobachtet. Man müßte stets noch Reste der ursprünglichen Kristallart und der erstarrten Schmelze erkennen. Daß dies nicht der Fall ist, zeigt, daß der Zementit durch vollständige Kristallisation einer homogenen Schmelze entstanden ist. Daraus ergibt sich, daß der umgekehrte Vorgang, falls er sich verwirklichen läßt, zu einer homogenen Schmelze führen muß. Der Zementit schmilzt also im metastabilen System unzersetzt und seine Schmelzkurve besitzt ein offenes Maximum, wie es durch die Kurve CD in Fig. 1 dargestellt ist.

Für die genauere Kenntnis des Verlaufs der Kurve wäre es wichtig, die Lage des Punktes D , d. h. die Temperatur des metastabilen Schmelzpunktes des Zementits zu ermitteln. Dies erscheint allerdings schon von vornherein eine wenig aussichtsvolle Aufgabe, da nach den vorliegenden Literaturangaben reiner Zementit in festem Zustande bei höherer Temperatur unter Ausscheidung von Kohle zerfällt. Über die Temperatur, bei der diese Zersetzung mit merklicher Geschwindigkeit vor sich geht, gehen allerdings die Angaben weit auseinander. So beobachtete WERKMEISTER¹⁾ schon bei 600 bis 630° starken Zerfall des Zementits. SANITER²⁾ gibt an, daß ein

¹⁾ OTTO WERKMEISTER, Dissertation, Karlsruhe 1910.

²⁾ E. H. SANITER, *Journ. Iron and Steel Inst.* 1897, II. 115.

fast reines Carbid bei 800° Graphit ausschied, während nach MYLIUS, FÖRSTER und SCHÖNE¹⁾ die Ausscheidung von Kohle erst bei starkem Glühen stattfindet. SANITER schreibt die größere Beständigkeit des von MYLIUS, FÖRSTER und SCHÖNE untersuchten Carbids dessen Mangangehalte (1,10%) zu.

Der unter Ausscheidung von Graphit zerfallene Zementit muß mindestens bei der Temperatur der Horizontalen $E' C' F'$ ($= 1152^\circ$)²⁾ zu schmelzen beginnen. Damit steht in Übereinstimmung die Angabe von WERKMEISTER, wonach die Schmelzung bei etwa 1135° beginnt, in Widerspruch jedoch die Angabe von ANTON³⁾, daß der Schmelzpunkt des Zementits bei etwa 1300° liege.

Die im nachfolgenden beschriebenen Versuche wurden mit einem Zementit ausgeführt, welcher aus dem oben erwähnten schwedischen Holzkohlenroheisen durch Extraktion mit doppelt normaler Salzsäure in der von MYLIUS, FÖRSTER und SCHÖNE (loc. cit.) angegebenen Weise erhalten war. Um ihn möglichst von kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen zu befreien, wurde er in gepulvertem Zustande längere Zeit mit 10 prozentiger Chromsäurelösung gekocht, bis zur Entfernung der Chromsäure mit Wasser, hierauf mit Alkohol und Äther gewaschen und schließlich im Kohlensäurestrom bei 100° getrocknet. Man erhält den Zementit so in Form eines metallisch-grauen kristallinen Pulvers, welches vom Magneten angezogen wird. Er verliert seine Magnetisierbarkeit beim Erhitzen in dem Temperaturintervalle 180—220°, die Wiederkehr der Magnetisierbarkeit beim Erkalten erfolgt ungefähr in dem gleichen Temperaturintervalle. Zur Bestimmung dieser Temperaturen diente der von K. LEWKONJA⁴⁾ beschriebene Apparat. Außer dieser schon von WOLOGDINE⁵⁾ aufgefundenen Umwandlung konnte mit Hilfe von Erhitzungs- und Abkühlungskurven keine weitere Umwandlung nachgewiesen werden, vielmehr ließen diese einen ganz regelmäßigen Temperaturanstieg und -abfall und keine Knicke und Haltepunkte erkennen.

Zwecks Bestimmung der Temperatur, bei der der Zementit mit merklicher Geschwindigkeit zu zerfallen beginnt, wurden je 0,5 g desselben in kleinen, mit Hilfe einer Wasserluftpumpe ausgepumpten

¹⁾ F. MYLIUS, F. FÖRSTER und G. SCHÖNE, *Z. anorg. Chem.* **13** (1897), 38.

²⁾ R. RÜER und F. GOERENS, *Ferrum* **14** (1917), 161.

³⁾ ANTON, Dissertation, Berlin 1905.

⁴⁾ K. LEWKONJA, *Z. anorg. Chem.* **59** (1908), 293.

⁵⁾ WOLOGDINE, *Comptes rendus* **148** (1909), 776, vgl. auch KÔTARÔ HONDA und HIROMU TAKAGI, *Science reports of the Tôhoku imp. Univ.* **4** (1915), 161—167.

und dann zugeschmolzenen Quarzfläschchen von etwa 1 ccm Inhalt 10 Minuten lang verschiedenen Temperaturen ausgesetzt und dann aus dem Ofen herausgenommen. Nach völligem Erkalten wurde das Fläschchen geöffnet, der Inhalt auf dem Wasserbade mit 15prozentiger Salzsäure in einer Kohlensäureatmosphäre erwärmt, der ausgeschiedene Kohlenstoff auf einem Asbestfilter gesammelt und im Marsofen im Sauerstoffstrom verbrannt. Die folgende Tabelle gibt die Resultate dreier Versuche wieder.

Tabelle.

Temperatur ° C.	Ausgeschiedener Kohlenstoff in Proz.	Zersetzungs- grad in Proz.	Bemerkungen
1112	0,32	6	nicht geschmolzen
1132	3,40	63	nicht geschmolzen
1164			geschmolzen

In der ersten Spalte findet man die Temperatur, auf die die Proben erhitzt sind und bei der sie zehn Minuten gehalten wurden, in der zweiten den ausgeschiedenen Kohlenstoff in Gewichtsprozenten. Die Berechnung des in der dritten Spalte angegebenen Zersetzungsgrades erfolgte auf Grund der Tatsache¹⁾, daß Eisen in festem Zustande bei 1120° 1,25% C zu lösen vermag, vollständiger Zerfall des Zementits also eine Ausscheidung von 5,41% C bewirken würde. Man erkennt, daß 10 Minuten langes Erhitzen auf 1132° etwa 63% Zementit zum Zerfallen brachte, und daß bei einer um 20° tieferen Temperatur der Zerfall nur 6% betrug. Bei der Erhitzung auf 1164° war Schmelzung erfolgt, die Struktur einer Schmelzkugel, welche weiß erstarrt war, ließ reines Zementiteutektikum erkennen, entsprach also einem Gehalte von 4,30% C.

Diese Versuche lassen erkennen, daß die Temperatur, bei der der untersuchte Zementit mit merklicher Geschwindigkeit zu zerfallen beginnt, bei etwa 1100° liegt. Es handelt sich hier vielleicht um ein Präparat von besonders großer Beständigkeit, deren Ursache nicht in einem Mangangehalte gesucht werden kann, da in dem als Ausgangsmaterial benutzten schwedischen Holzkohlenroheisen Mangan in nachweisbarer Menge nicht vorhanden war (siehe oben).

Für den eigentlichen Zweck, die Ermittlung des metastabilen Schmelzpunktes, ist diese verhältnismäßig große Beständigkeit des untersuchten Zementits ohne Bedeutung. Solange man kein Mittel,

¹⁾ R. RUER und N. ILJIN, *Metallurgie* 8 (1911), 97.

hat, den Zerfall des Zementits im festen Zustande vollständig zu verhindern, solange wird es nicht möglich sein, ihn bis zu seinem metastabilen Schmelzpunkte zu erhitzen. Beim Erhitzen eines auch nur zu einem geringen Betrage zerfallenen Zementits ist bei der Schmelztemperatur des Zementiteutektikums $E C F = 1145^{\circ 1)}$ (Fig. 1) die Möglichkeit zur Entstehung der Schmelze $C = 4,30\%$ C gegeben, da diese sich aus unzersetztem Zementit und dem aus dem zersetzten entstandenen Austenit bilden kann. In der flüssigen Phase ist nun aber die Gelegenheit zur Graphitausscheidung besonders günstig.¹⁾ Es wird also bei dieser Temperatur ziemlich vollständiger Übergang in das stabile System Eisengraphit stattfinden, ohne daß eine Schmelzung in größerem Umfange einzutreten braucht, vielmehr löst sich der noch unzersetzte Zementit in der wenn auch eventuell geringen Menge Schmelze auf und wird als Graphitaustenitgemisch wieder ausgeschieden. Ist dieser Vorgang beendet und die Temperatur nicht über 1152° gestiegen, so ist alles wieder fest und besteht aus einem Gemische von Austenit und Graphit. Dauernde Schmelzung tritt erst bei der Schmelztemperatur des Graphiteutektikums $E' C' F' = 1152^{\circ 1)}$ (Fig. 1) durch gegenseitige Lösung des Graphits und Austenits ein, es bildet sich die Schmelze von der Konzentration C' , während sich der überschüssige Graphit erst bei weiterer Temperatursteigerung löst.

Die merkliche Zersetzbarkeit des reinen Zementits von etwa 1100° ab ist einigermaßen überraschend angesichts des Umstandes, daß Zementit als Bestandteil erstarrter Eisen-Kohlenstofflegierungen recht beständig erscheint. So hatten frühere Versuche¹⁾ ergeben, daß man rein weiß erstarrte Eisen-Kohlenstofflegierungen mit Kohlenstoffgehalten von $2\frac{1}{2}$ — 4% bis dicht an den Schmelzpunkt des Zementiteutektikums erhitzen kann, ohne daß merkliche Graphitausscheidung eintritt. Allerdings war bei derselben Gelegenheit auch beobachtet worden, daß an solchen Stellen, an denen der Regulus mit der ihn umgebenden Stickstoffatmosphäre in Berührung trat, oberflächliche Graphitisierung eingetreten war, und zwar war die graphitisierte Schicht um so dicker, je höher die Erhitzungstemperatur war. Es wurde damals auf die Möglichkeit hingewiesen, daß diese Graphitausscheidung auf einer Oxydation durch geringe Mengen Sauerstoff beruhen könne. Es erschien von Interesse, zu untersuchen, ob der Zementit als Gefügebestandteil des schwedischen

¹⁾ R. Ruer und F. Goerens, *Ferrum* 14 (1917), 161.

Holzkohlenroheisens eine geringere Zerfallsgeschwindigkeit zeigen würde, als der daraus hergestellte reine Zementit. Aus dem schwedischen Roheisen wurde ein kleines Prisma von 10 mm Höhe und einer quadratischen Grundfläche von 7 mm Seitenlänge hergestellt und seine Flächen gut poliert. Die Erhitzung erfolgte in einer mit der Wasserluftpumpe ausgepumpten und dann zugeschmolzenen Quarzröhre. Bei 10 minütlichem Erhitzen auf etwa 1140° war die Oberfläche in einer Tiefe von etwa 0,1 mm graphitisiert, wurde sie durch Abschleifen entfernt, so kam darunter die völlig unveränderte Struktur des weißen Roheisens zum Vorschein. Erhitzen auf etwa 1150° lieferte einen durch die ganze Masse graphitisierten Regulus. Er zeigte an einzelnen Stellen tropfenartige Erhöhungen, welche beginnende Schmelzung erkennen ließen, im übrigen hatte er seine prismatische Form völlig behalten und war ganz scharfkantig geblieben. Anscheinend hatte er sich in dem Temperaturintervalle $1145\text{--}1152^{\circ}$ befunden und war nach vorherigem teilweisen Schmelzen wieder erstarrt. Der Vorgang der Graphitisierung scheint unter Umständen in zwei Phasen zu verlaufen. Ein auf 1110° erhitztes Stück nämlich hatte eine matte Oberfläche erhalten, in der mit dem Mikroskope keine Graphitblättchen beobachtet wurden, die sonst jedoch völlig der von grauem Roheisen glich. Wurde diese Schicht durch leichtes Abpolieren entfernt, so kam darunter eine dünne Schicht zum Vorschein, welche durch alkoholische Pikrinsäure kaum angegriffen wurde und keine Struktur erkennen ließ. Erst nach Entfernung dieser Schicht kam die ursprüngliche Struktur des weißen Roheisens zum Vorschein. Das Auftreten einer strukturlosen, schwer angreifbaren Schicht war nicht reproduzierbar, sie wurde noch einmal bei einer auf 1030° erhitzten Probe, dann aber nicht wieder beobachtet. Über ihre Natur kann daher nichts ausgesagt werden, vielleicht ist sie eine Zwischenstufe beim Übergang von weißem in graues Roheisen.

Die Versuche mit dem schwedischen Holzkohlenroheisen lassen erkennen, daß der Zementit im Innern des Regulus weniger rasch zerfällt, als in der Nähe der Oberfläche, da die Graphitisierung beim Erhitzen von außen nach innen fortschreitet. Daß auch hier bei den in einem luftleeren Raume eingeschlossenen Stücken der Sauerstoff eine Rolle spielt, läßt sich schwer annehmen, zumal die Stücke nach der Erhitzung keinerlei Anlauffarben zeigten. Immerhin war auch bei diesen Versuchen natürlich nicht jede Spur Sauerstoff ausgeschlossen. Man muß die Frage nach der Ursache der geringeren

Zerfallsgeschwindigkeit des Zementits im Innern der Eisen-Kohlenstofflegierungen zurzeit unbeantwortet lassen.

Nachdem es nicht möglich war, den metastabilen Schmelzpunkt des Zementits zu bestimmen, muß man sich mit der in Fig. 1 wiedergegebenen allgemeinen Form seiner Löslichkeitskurve begnügen. Es ist dort noch angenommen worden, daß der Anstieg dieser Kurve weniger steil ist, als der der Löslichkeitskurve des Graphits. Man kann diese Annahme durch die Tatsache begründen, daß es mit wachsendem Kohlenstoffgehalte immer schwieriger wird, die Graphitausscheidung zu unterdrücken. Mit wachsendem Kohlenstoffgehalte wird nämlich bei übereutektischen Legierungen der Abstand zwischen der Graphitkurve $O'D'$ und der Zementitkurve CD , d. h. der Temperaturbereich, der bei weiß erstarrten Legierungen ohne Kristallabscheidung übersprungen werden muß, immer größer. Die obige Annahme führt zu einer Folgerung, auf die noch kurz hingewiesen werden möge. Verlängert man die beiden Kurven über O' und C hinaus, so werden sie sich schneiden. In diesem Schnittpunkte muß ein Stabilitätswechsel stattfinden, oberhalb der Temperatur desselben besitzt der Graphit, unterhalb desselben der Zementit in Berührung mit der unterkühlten Schmelze die größere Stabilität. Es ist zweifelhaft, ob es möglich sein wird, die Unterkühlung durch Verzögerung der Ausscheidung der eutektischen Eisenmischkristalle so weit zu treiben, daß sich dieser Zustand verwirklichen läßt.

2. Das dem Perlitgleichgewichte entsprechende vollständige Gleichgewicht zwischen Austenit, Ferrit und Graphit.

Die Kurve $E'O'$, die Löslichkeitskurve des elementaren Kohlenstoffs im Austenit, ist bis hinunter zu 800° bestimmt worden.¹⁾ Wird sie nach tieferer Temperatur hin verlängert, so schneidet sie die Kurve der Löslichkeit des Ferrits in Austenit MO ²⁾ im Punkte O' bei etwa 740° und $0,7\%$ C.³⁾ In diesem Punkte muß also bei der Abkühlung Austenit von der Konzentration O' zu einem eutektischen Gemenge von Ferrit und Graphit (Temperkohle) zerfallen, doch hat sich dieses dem Perlit des metastabilen Systems entsprechende Eutektikum des stabilen Systems bis jetzt weder als Strukturelement noch thermisch nachweisen lassen. Die im nach-

¹⁾ R. RUER und N. ILJIN, *Metallurgie* 8 (1911), 97.

²⁾ P. BARDENHEUER, *Ferrum* 14 (1917), 129.

³⁾ R. RUER und F. GOERENS, *Ferrum* 14 (1917), 161.

folgenden mitgeteilten Versuche erbringen den Nachweis der Existenz eines vollständigen Gleichgewichts zwischen Austenit, Ferrit und Graphit auf thermischem Wege durch Beobachtung des Verhaltens des Perlits bei wiederholter Umwandlung durch Erhitzung und Abkühlung. Der Nachweis ist also ganz analog dem, durch den die Existenz der zwei eutektischen Horizontalen ECF und $E'C'F'$ bewiesen wurde.¹⁾ Das zu den Versuchen benutzte Eisen war ein von den Langbein-Pfanhauser-Werken geliefertes Elektrolyteisen, welches 0,0012% C und 0,025% P enthielt und frei von Mangan, Kupfer und Silicium war. Es wurde durch Zusammenschmelzen mit Zuckerkohle in ein Roheisen mit etwa 5% Kohlenstoff übergeführt. Etwa 20 g desselben wurden in einer Probierröhre aus Porzellan von 15 mm lichtem Durchmesser und 100 mm Länge mit Hilfe eines TAMMANN schen Kurzschlußofens zusammengeschmolzen. Zwecks Verhütung des Luftzutritts wurde während der Schmelzung und Abkühlung ein langsamer Strom Rohargon eingeleitet. Die Schmelze wurde langsam erstarren gelassen, nachdem der Regulus bis etwa 1000° erkaltet war, wurde er wieder bis dicht über die eutektische Temperatur erhitzt, wieder erstarren gelassen, und dieses noch einmal wiederholt, ehe er auf gewöhnliche Temperatur erkaltete. Der Kohlenstoffgehalt eines auf diese Weise hergestellten Regulus betrug, wie eine spätere Analyse ergab, 3,85%, ein Teil des Kohlenstoffs war demnach bei dem wiederholten Schmelzen und Erstarren als Garschaum an die Oberfläche gestiegen. Zur Aufnahme der Erhitzungs- und Abkühlungskurven wurde der Regulus, nachdem er im TAMMANNschen Kurzschlußofen im Rohargonstrome vollständig erkaltet war, in den früher zur Bestimmung der $\gamma\beta$ - und $\beta\alpha$ -Umwandlungstemperaturen des reinen Eisens benutzten, gut regulierbaren Platindrahtofen²⁾ eingesetzt, wobei er in gleicher Weise wie das reine Eisen vor Oxydation geschützt wurde. In Fig. 4 sind einige Erhitzungs- und Abkühlungskurven dieses Regulus zusammengestellt. Kurve 1a, welche den Verlauf der ersten Wiedererhitzung des im TAMMANNschen Ofen vollständig erkalteten Regulus wiedergibt, läßt einen deutlichen Haltepunkt bei 734° erkennen. Nachdem die Temperatur bis 772° gestiegen war, erfolgte die Abkühlung (Kurve 1b), bei der ein Haltepunkt bei 720° auftrat. Der Regulus kühlte bis etwa 600° ab und wurde dann in der gleichen Weise, wie das erste Mal, wiederum auf 772° erhitzt. Kurve 2a, welche

¹⁾ R. RUEB und F. GOERENS, *Ferrum* 14 (1917), 161.

²⁾ R. RUEB und F. GOERENS, *Ferrum* 13 (1915), 1.

diese Erhitzung wiedergibt, läßt den bei der ersten Erhitzung beobachteten Haltepunkt nur schwach bei etwa 736° erkennen, dafür tritt ein sehr ausgeprägter Haltepunkt bei 746° auf, der auf Kurve 1a nur schwach angedeutet war. Die Abkühlungskurve 2b unterscheidet sich nicht wesentlich von der ersten 1b. Die Kurve 3a, welche die dritte Erhitzung des wieder auf etwa 600° erkalteten Regulus wiedergibt, entspricht völlig der Kurve 2a, dagegen zeigt

Fig. 4.

die Abkühlungskurve 3b eine Spaltung des Haltepunkts in einen bei 720° liegenden längeren und einen bei 707° liegenden kürzeren Teil, welche durch eine Periode schnelleren Temperaturabfalles voneinander getrennt sind. Kurve 4a, welche die vierte Erhitzung nach vorhergehender Abkühlung auf etwa 540° wiedergibt, läßt den oberen Haltepunkt weniger scharf erscheinen, unterscheidet sich sonst aber kaum von der Kurve 3a, die Abkühlungskurve 4b zeigt dagegen scharf ausgeprägt die Spaltung des Haltepunktes in zwei bei 718° und 708° liegende Teile von jetzt etwa gleicher Zeitdauer, welche durch einen deutlichen Temperaturfall voneinander getrennt sind. Die 5. und 6. Erhitzungs- und Abkühlungskurven unter-

schieden sich nicht wesentlich von den Kurven 4a und 4b. Der Regulus kühlte nunmehr über Nacht auf Zimmertemperatur ab und wurde am nächsten Morgen in der gleicher Weise weiter untersucht. Auf die Wiedergabe der 7., 8. und 9. Erhitzungs- und Abkühlungskurven soll hier verzichtet werden, es genügt, darauf hinzuweisen, daß der obere Haltepunkt auf der Erhitzungskurve immer schwächer wurde und daß eine Spaltung des Haltepunkts auf der Abkühlungskurve nicht mehr mit Sicherheit festzustellen war. Nachdem nunmehr der Regulus wieder auf gewöhnliche Temperatur erkaltet war, wurde die 10., 11. und 12. Abkühlungs- und Erhitzungskurve aufgenommen. Die Veränderung, welche jedes Kurvenpaar gegenüber dem vorhergehenden aufwies, bewegte sich in der gleichen Richtung wie zuvor, der obere Haltepunkt auf der Erhitzungskurve wurde immer schwächer und verschwand schließlich fast völlig, und die beiden früher getrennten Haltepunkte auf der Abkühlungskurve verschmolzen zu einem einzigen. Es genügt, dies durch Wiedergabe der 12. Erhitzungs- und Abkühlungskurve 12a und 12b zu veranschaulichen.

Bei der Deutung der vorstehenden Erscheinungen ist zu beachten, daß sie nur bei grau erstarrten Schmelzen auftreten, daß sie daher mit der Anwesenheit oder der Ausscheidung von elementarem Kohlenstoff, Graphit oder Temperkohle, in ursächlichem Zusammenhange stehen müssen. Hiernach ergibt sich die Erklärung der bei der Erhitzung beobachteten Vorgänge ohne weiteres. Unmittelbar nach erfolgter Erstarrung bestand der Regulus aus Austenit von der Konzentration E' und Graphit. Bei der weiteren Abkühlung der Legierung, welche im TAMMANNschen Kohlerohr-Kurzschlußofen ziemlich schnell erfolgte, sind die Umwandlungen im wesentlichen nach dem metastabilen Systeme erfolgt, der Austenit hat den gelösten Kohlenstoff zum größten Teil als Zementit ausgeschieden und ist schließlich im Punkte O in Perlit umgewandelt. Demnach entspricht der auf der Kurve 1a bei 734° auftretende Haltepunkt dem Übergange des Perlits in Austenit. Bei der nun folgenden langsamen Abkühlung hat sich ein großer Teil des gelösten Kohlenstoffs nicht als Zementit, sondern als Graphit oder Temperkohle ausgeschieden, dementsprechend ist auf der nun folgenden Erhitzungskurve 2a der der Perlitumwandlung entsprechende Haltepunkt weit schwächer geworden, dafür tritt deutlich ein bei 746° liegender Haltepunkt auf, welcher der Umwandlung des aus Graphit und Ferrit bestehenden, dem Perlit entsprechenden eutektischen Gemisches des stabilen Systems in Austenit entspricht.

Den gleichen Vorgang stellt Kurve 3a dar. Auf Kurve 4a ist der der gegenseitigen Lösung von Ferrit und Graphit zu Austenit entsprechende Haltepunkt nicht mehr so scharf ausgeprägt, der Vorgang findet in einem Temperaturintervall statt. Das ist so zu erklären, daß infolge der wiederholten Auflösung und Wiederausscheidung der ursprünglich feinverteilte Kohlenstoff zu größeren Massen zusammentritt. Dadurch wird seine Auflösungsgeschwindigkeit immer mehr verringert, und schließlich verhält er sich unter den gegebenen Versuchsbedingungen wie ein indifferenten Stoff. Dieser Zustand scheint bei der 12. Erhitzung erreicht zu sein, Kurve 12a läßt nur den unteren, der Perlitumwandlung entsprechenden Haltepunkt erkennen.

Schwieriger ist es, die bei der Abkühlung stattfindenden Vorgänge mit Hilfe der Abkühlungskurven zu erkennen. Die Vorgänge bei der Abkühlung und Erhitzung brauchen sich nicht zu entsprechen. Zunächst sei hervorgehoben, daß, während das Auftreten zweier Haltepunkte auf den Erhitzungskurven eine leicht reproduzierbare Erscheinung ist, die Spaltung des Haltepunktes auf den Abkühlungskurven nur ausnahmsweise deutlich auftrat. Ferner ist nicht ohne weiteres anzunehmen, daß das obere, bei 718° liegende Stück dem stabilen, das untere bei 708° liegende Stück dem metastabilen Eutektikum entspricht, da auch bei rein weiß erstarrten Reguli bei 718° Perlitausscheidung stattfand. Möglicherweise ist hier die umgekehrte Zuordnung die richtige. Im allgemeinen dürfte bei der Abkühlung gleichzeitige Ausscheidung des Perlits und des Graphiteutektikums stattfinden.

Die Gleichgewichtstemperatur der Perlitumwandlung ist zu 721° bestimmt worden.¹⁾ Da auf den Erhitzungskurven der dem stabilen Eutektikum entsprechende Haltepunkt 12° höher liegt, als der dem Perlit entsprechende (746° gegen 734°), und es sich um gleichartige Vorgänge, die gegenseitige Lösung zweier Kristallarten handelt, so wird auch die Gleichgewichtstemperatur des stabilen Eutektikums 12° höher, als die Gleichgewichtstemperatur des Perlits, d. h. bei 733° liegen. Seine Konzentration ergibt sich dadurch zu $0,7\%$ C. Durch den Punkt O' , der diesem Gleichgewicht entspricht, geht die eutektische Horizontale $N' O' P'$, die das ganze Diagramm von $0-100\%$ C durchzieht.

¹⁾ R. RUER und F. GOERENS, *Ferrum* 14 (1917), 161.

Aachen, Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Mai 1921.