4. *Über eine neue Art von Umwandlungen in Eisen.* (*Erste Mitteilung*); von *G. Borelius und F. Gunneson.*

§ 1. **Einleitung.**

Wir wollen im folgenden einige vorläufige Resultate betreffend Umwandlungen in Eisen und Eisenlegierungen vorlegen, die mit einer thermoelektrischen Untersuchungsmethode gewonnen sind. Die Methode besteht darin, daß man die Eisenproben auf verschiedene Temperaturen erhitzt und dann schnell abkühlt, wonach die Thermokraftänderungen bei Zimmertemperatur gemessen werden. Diese Thermokräfte als Funktion der Erhitzungstemperaturen werden dann die Grundlage für Schlüsse betreffend das Vorhandensein von Umwandlungen bilden. Der eine von uns¹⁾ hatte schon früher beobachtet, daß in dieser Weise in der Nähe von den bekannten Umwandlungen in Eisen und Nickel kräftige Unstetigkeiten hervortreten. Jetzt zeigen aber nähere Untersuchungen an Eisen, daß dies sehr häufig auch in anderen Temperaturgebieten vorkommt, und es tritt eine ganze Reihe Umwandlungen unbekannter Art zutage.

Die Untersuchungen sind zunächst an technischen Eisenproben ausgeführt worden, die wir von den Eisenwerken in Hagfors und Surahammar erhalten haben. Besonders sind wir Dr. R. Arpi in Hagfors für einige in einem Versuchsofen speziell hergestellten Proben zu Dank verpflichtet.

§ 2. **Experimentelle Anordnungen.**

Die Wärmebehandlung der Eisenproben geschah in einem in Fig. 1 gezeichneten Ofen, der eine für unsere Zwecke geeignete Konstruktion erhalten hatte. Der Kern ist ein 12 cm langer Hohlzylinder aus Eisen, der mit Chromnickeldraht bewickelt ist. Zunächst folgt eine Asbestpackung und äußerst ein wassergekühltes Metallrohr. Die Endstücken aus Topf-

1) G. Borelius, Ann. d. Phys. **60**. S. 351. 1919.

stein haben Ausbohrungen, die zu der Ausbohrung des Eisenzylinders genau passen. In dem Ofen wird ein Kupferzylinder eingelegt mit einer Ausbohrung für die Eisenproben, die erwärmt werden sollen. Ein Quarzrohr dient als Handhabe und als Schutz für die Drähte eines Thermoelementes, mit dem die Temperatur im Kupferzylinder gemessen wird.

Besonders wenn der Ofen mit Akkumulatorenstrom gespeist wurde, konnte die Temperatur einfach durch Regulieren der Stromstärke auch bei hohen Temperaturen leicht bis auf ein oder zwei Grad konstant gehalten werden. Dank der Wasserkühlung waren auch die Gleichgewichtstemperaturen

Fig. 1.

als Funktion der Stromstärke gut reproduzierbar, was die Handhabung des Ofens sehr erleichtert. Wenn eine Eisenprobe eingeführt werden sollte, wurde der Kupferzylinder einen Augenblick an das Ende des Ofens geschoben. Mit einer raschen Bewegung konnte die Probe später wieder aus dem Ofen in einem Gefäß mit Wasser geschleudert werden.

Fig. 2 zeigt die Anordnung für die Messung der Thermokräfte. Das Temperaturgefälle in den Eisenproben wird so erreicht, daß sie zwischen einem elektrisch geheizten kupfernen Tischchen und mehreren ringsum an einem kupfernen Zylinder ring angebrachten und von ihm durch eine dünne Schicht isolierten Kupferzapfen befestigt werden. Alle diese Teile sind unten an dem Deckel eines Messinggefäßes angebracht, das, um die äußeren thermischen Verhältnisse noch konstanter zu

halten, auch von einem Gefäß mit Wasser umgeben ist. Der Galvanometer wird jeweils an zwei der äußeren konischen Enden der Zapfen angeschlossen, und mißt so die gegenseitige thermoelektromotorische Kraft von zwei eingesetzten Proben. Die Kontaktanordnungen an den Enden der Galvanometerleitung sind mit langen Handhaben versehen, um eine störende Einwirkung der Handwärme zu verhindern.

Bei den Messungen wurden die verschiedenen Proben einer Versuchsreihe nacheinander auf dieselbe Stelle im Apparate eingesetzt. An einer anderen Stelle befand sich ein geeigneter Vergleichsdraht. Dazu war noch ein Thermoelement aus Eisendrahten mit einer bekannten gegenseitigen Thermokraft von 0,39 Mikrovolt pro Grad eingesetzt. Bei jeder Messung an einer Drahtkombination wurde das Galvanometer nach-

Fig. 2.

einander in beiden Richtungen angeschlossen und der doppelte, von allen Thermokräften im Galvanometerkreise befreite Ausschlag beobachtet. Die zu der untersuchten Drahtkombination und zu dem Vergleichselemente gehörigen Ausschläge α bzw. β wurden immer unmittelbar nacheinander gemessen, so daß die gesuchte Thermokraft aus $0,39 \alpha/\beta$ berechnet werden konnte. Die Temperaturerhöhung des Tischchens betrug etwa 15° , und der thermische Endzustand war in weniger als zehn Minuten, nachdem der Heizstrom geschlossen war, erreicht.

§ 3. Reines Lancashireisen.

Das reinste der uns zur Verfügung stehenden Eisen war ein in einem Versuchsofen umgeschmolzenes Lancashireisen von der Zusammensetzung

Mn 0,04, Si 0,00, C 0,00, P 0,020 und S 0,005 Proz.

Das Schmelzstück wurde aufgesägt und kalt zu Viereckdraht von etwa 1,2 mm Kantbreite ausgewalzt.

Nach unseren Messungen an diesem Eisen sind in der Fig. 3 die Thermokräfte der erhitzten Proben gegen eine nicht erhitzte als Funktion der Erhitzungstemperatur eingetragen.

Fig. 3.

Bei den Kurven I und II (mit gefüllten Punkten) ist jede Probe nur zu einer bestimmten Temperatur erhitzt worden. Die Erhitzungen wurden aber mehrmals wiederholt, wobei im allgemeinen eine fortschreitende allmählich abnehmende Veränderung der Thermokraft beobachtet wurde. Wenn die Erhitzungen abgebrochen wurden, nach in alles 85 Minuten bei den tieferen Temperaturen (Kurve I) und 65 Minuten bei den höheren (Kurve II), war diese Veränderung während der letzten Erhitzung nicht mehr bedeutend.

Jede der übrigen Kurven III bis VII wurde mit einem einzigen Drahtstück aufgenommen, das nacheinander bei den verschiedenen Temperaturen, immer in der Richtung steigender Temperatur, erhitzt wurde. Vor der Aufnahme der verwickelten Kurve III müßten zwei orientierende Kurven aufgenommen

werden, um die geeigneten Erhitzungstemperaturen zu ermitteln. Die Erhitzungszeit war hier 30 Minuten bei den übrigen Kurven 15. Die Kurve VI bezieht sich zu der oberen Nulllinie, III, IV, V und VII zu der unteren.

Man sieht, wie in diesen Kurven Gebiete, wo die Kurven ziemlich glatt verlaufen, mit solchen, wo sie deutliche Schwingungen und Unstetigkeiten aufweisen, abwechseln. Wenn auch die Formen und Lagen der Kurven von der Art der Aufnahme und von der Temperatur, bei der die Erhitzungen beginnen, sehr abhängig sind, treten doch die Unstetigkeiten in verschiedenen Kurven in denselben Temperaturgebieten auf. Hier geschieht ohne Zweifel eine Art von Umwandlung, die wir, da ihre Natur noch unbekannt ist, im folgenden als Z-Umwandlungen bezeichnen wollen. Die ungefähren Lagen der Umwandlungsgebiete sind unten in der Figur markiert worden.

§ 4. Siliciumlegiertes Eisen.

An einem siliciumlegierten Transformatorblech von der Zusammensetzung

Si 3,96, Mn 0,13, C 0,06, P 0,032 und S 0,015 Proz., wo der Kohlenstoff wahrscheinlich nur als Einschlüsse (Temperkohle) anwesend war, sind die Resultate der Fig. 4 gewonnen. Von dem Bleche wurden zuerst 3,5 cm breite Streifen ausgeschnitten und dann von diesen etwa 3 mm breite Probestücke mit einem scharfen Eisen abgehauen. Dies Verfahren wurde benutzt, um alle Biegungen der Streifen, die in diesem Eisen thermoelektrischen Bearbeitungseffekte hervorrufen, zu entweichen. Das Blech war nicht überall ganz homogen, die Thermokräfte von Probestücken, die weit voneinander abgehauen waren, waren zurzeit auch vor den Erhitzungen merklich verschieden. Wo dies der Fall war, wurden die Probestücke in der Reihenfolge numeriert, in der sie abgehauen waren, und wir ließen, soweit möglich, die Erhitzungstemperaturen in derselben Weise folgen. In den untersten Teilen der Kurve VIII, zwischen 80 und etwa 200°, ist, um Verbindung mit den oberen Teilen der Kurve zu gewinnen, die an einem anderen sehr homogenen Stück Blech aufgenommen worden ist, eine mit der Ordnungszahl lineare Korrektion eingeführt worden. In Kurve VIII sind die Probestücke parallel, in IX und X senkrecht zur Walzrichtung des Bleches genommen. Kurve VIII

wurde etwa einen Monat nach der Herstellung des Bleches ausgemessen, die Kurven IX und X ein Jahr später. In der Zwischenzeit ist eine sehr deutlich hervortretende Veränderung im Materiale vorgegangen. Die Erhitzungszeiten waren 15 Minuten mit Ausnahme für die niedrigsten Teile der Kurve IX, wo sie 45 Minuten betrugen.

Fig. 4.

Die durch gestrichelte Linien ausgezeichneten Unstetigkeiten treten in der Kurve VIII besonders deutlich hervor. Der Sprung bei etwa 530° beträgt sogar nahe 3 Mikrovolt pro Grad. Die Kurven IX und X sind weniger einfach als VIII, und sind auch voneinander recht verschieden, was auf die thermoelektrische Inhomogenität des Materiales zurückzuführen ist. Die Kurven lassen die folgende Deutung wahrscheinlich erscheinen. Die U- oder W-förmigen Gebilde von der Länge $50-75^{\circ}$ können als Umwandlungsgebiete aufgefaßt werden. Ihre Lagen für die drei Kurven sind unten in der Figur durch Striche anschaulich angegeben. Man sieht, wie trotz Verschiebungen von einigen Zehner Grade im wesentlichen Übereinstimmung zwischen den Umwandlungen in den drei Kurven besteht. Die Zwischengebiete zwischen diesen Umwandlungsgebieten sind um 300° und etwas oberhalb 400° , wo sie ausnahmsweise Platz genug für ihre volle Entwicklung haben,

durch nach unten schwach konkaven Kurvenstücken gekennzeichnet. Um unsere Deutung dem Leser anschaulich zu machen, sind die Übergänge zwischen Umwandlungs- und Zwischengebiete durch gestrichelte Linien angegeben. Die mittleren Punkte der Umwandlungsgebiete, aus den Lagen ihrer Endmaxima berechnet, sind unterst durch Pfeile angegeben. Man sieht, wie die Umwandlungen in Abständen von rund 100° wiederkehren. Oberhalb 800° treten sie nicht mehr deutlich hervor.

Fig. 5.

Die Kurve XI der Fig. 5 ist an einem Dynamoblech von der Zusammensetzung

Si 1,04, Mn 0,32, C 0,09, P 0,077 und S 0,054

aufgenommen. Der Kohlenstoff dürfte auch hier hauptsächlich als Tempermkohle vorkommen. Das Material war ziemlich inhomogen, was wir durch Korrekturen, die mit der Ordnungszahl linear veränderlich waren, zu beseitigen versucht haben. Die Kurve läßt dieselbe Deutung zu, wie die der Fig. 4. Die Lagen der Umwandlungsgebiete sind unten in der Figur angegeben. Die Messungen wurden ebenso wie diejenigen, die zu der Kurve VIII führten, ziemlich bald nach der Herstellung des Materiales ausgeführt, und es ist auffallend, daß hier wie dort in der Nähe von 500° sehr kräftige Unstetigkeiten auftreten.

§ 5. Kohlenstoffhaltiges Eisen.

Wir haben noch einer Mehrzahl Eisensorten mit wechselnden Mengen von Ni, Mn, Si und C untersucht, und wir haben überall die Umwandlungserscheinungen wiedergefunden. Doch waren die Kurven oft so verwickelt, daß es nicht möglich war, die einzelnen Umwandlungsgebiete zu unterscheiden. Wahrscheinlich ist dies darauf zurückzuführen, daß, wie es öfters in technischen Eisen der Fall ist, mehrere der genannten Stoffe gleichzeitig in beträchtlichen Mengen zugegen waren. Da die meisten Kurven nichts wesentlich neues geben, teilen wir nur noch die Resultate mit, die an einem Eisen mit einer beträchtlichen Menge Kohlenstoff in Form von Karbid erhalten worden sind in der Umgebung der Temperatur, wo sich der Eisenkarbid in dem Eisen auflöst, der sogenannte Perlitpunkt oder A_1 bei etwa 700° . Das Eisen hatte die Zusammensetzung

Mn 0,42, Si 0,11, C 0,36, P 0,02 und S 0,01 Proz.

Fig. 6.

Bei der Aufnahme der niederen Kurve XII in Fig. 6 sind verschiedene Drahtstücke bei den verschiedenen Temperaturen benutzt worden, in der oberen Kurve XIII dagegen dasselbe Stück für die Aufnahme der ganzen Kurve. Der Perlitpunkt gibt sich durch eine kräftige Verschiebung der Kurve nach dem Negativen hin zu erkennen, also in einer ganz anderen Weise als die Z-Umwandlungen, von denen hier vier, wieder in einem Abstand von rund 100° , zu sehen sind.

§ 6. Zusammenfassung.

Wir haben bei Zimmertemperatur die Thermokräfte von Eisenproben gemessen, die bei verschiedenen Temperaturen erhitzt und davon schnell abgekühlt worden waren. Die so erhaltenen Thermokraft-Temperaturkurven geben eine sehr empfindliche Analyse von befindlichen Umwandlungen, und zwar zeigen sie, daß in den untersuchten technischen Eisen eine ganze Reihe von Umwandlungen unbekannter Art auftreten, von denen im Temperaturgebiete zwischen 100 und 800° etwa sieben vorhanden sind.

Die Untersuchung ist im Physikalischen Institut der Universität Lund während Februar-September 1920 und Juli-September 1921 ausgeführt worden.

(Eingegangen 16. Februar 1922.)