

R A D E X

R U N D S C H A U



HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 1

RADENTHEIN, IM FEBRUAR 1967

INHALT

	Seite
Einflußgrößen für die Verschleißgeschwindigkeit des feuerfesten Futters der LD-Tiegel <i>Von E. Friedl, Rheinhausen</i>	377
Über das Trocknen der Gießpfannen <i>Von W. Deilmann und E. Klimanek, Neunkirchen/Saar</i>	401
Über die Beeinflussung des Gußgefüges hochlegierter Stähle, insbesondere ledeburitischer, durch komplexe Impfliegierungen <i>Von R. Mitsche, Leoben und Elfriede Kudielka, Duisburg</i>	407
Ein Beitrag zur Verwendung von Cer-Lanthan-Mischmetall in der Edeltahlerzeugung <i>Von A. Schöberl, E. Kahler und O. Paar, Kapfenberg</i>	414
Das BSR-Verfahren — eine Ergänzung zum Stranggießen von Stahl <i>Von B. Tarmann und H. Vonbank, Kapfenberg</i>	429
Der Einsatz der Elektronenstrahl-Mikroanalyse bei Korrosions- untersuchungen <i>Von H. H. Arlt und H. Ch. Horn, Wien</i>	439

Die Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft ist eine Tochtergesellschaft der General Refractories Company, 1520 Locust Street, Philadelphia 2, Pennsylvania, U. S. A.

Die Radex-Rundschau wird in enger Zusammenarbeit mit den Hauptbüros der General Refractories Company und deren Forschungsinstituten herausgegeben.

The Austro-American Magnesite Company is a wholly owned subsidiary of General Refractories Company, Philadelphia, Pa.

This periodical is published in close cooperation with the headoffices of General Refractories Company and their respective research institutions.

La Compagnie Austro-Américaine de Magnésie appartient exclusivement à la General Refractories Company Philadelphia, Pa.

Cette revue est publiée en coopération étroite avec la direction de la General Refractories Company et ses laboratoires de recherches.

DK 666.763.42 : 539.538 : 669.184.244.66
 DEC: K 2432 r

Einflußgrößen für die Verschleißgeschwindigkeit des feuerfesten Futters der LD-Tiegel

Von E. Friedl, Rheinhausen

(Der mittlere Lanzenabstand als Haupteinfluß bezüglich der Haltbarkeit; Auftreffdrücke als Kenngrößen für die Blasbedingungen und damit als Rechengrößen für die Festlegung der Düsen- und Lanzenabstände; Einfluß des Stahleisenanteils, des Erzsatzes, des Schmelzgewichtes und der „Fahrweise“, sowie der Zeiteinfluß auf die Verschleißgeschwindigkeit; die Steinqualität an Hand des Raumgewichts und des Flußmittel- zu MgO-Verhältnisses; Versuche mit teilweiser Teer-Magnesit-Hintermauerung positiv; Schrottaufschlagstelle.)

(The mean distance of lances as the main influence on lining life; impact pressures as significant data for the conditions of oxygen blowing and in connection with this for the use as calculation data for determining the distances of the jets and lances; influence of the percentage of pig iron, the weight of the melt, and the method of operation, as well as the influence of the time on the speed of wear; brick quality and density and the ratio of flux/MgO positive results of partial tar-magnesite backlining; scrap - impact wear.)

(Distance moyenne entre la lance et le bain en tant que facteur principal agissant sur la durée de vie du revêtement; pressions d'impact du jet d'oxygène comme critères pour les conditions d'insufflation et par conséquent comme éléments de calcul pour la détermination de la distance des trous et de la lance par rapport au bain; influence de la proportion de fonte, du minerai de la charge, du poids de la coulée et de la conduite du convertisseur et influence du temps sur la vitesse d'usure; qualité des briques d'après la densité apparente et le rapport fondant/MgO; essais positifs avec un revêtement partiel à l'arrière constitué de magnésie goudronnée; problème du cordon de laitier.)

Die betriebliche Entwicklung eines Verfahrens zur Erzeugung von Stahl aus Thomasroheisen im LD-Tiegel unter Verwendung von Stückkalk beim Hüttenwerk Rheinhausen der Fried. Krupp Hüttenwerke AG. (1)–(5) hat auch zu einer stetigen Erhöhung der

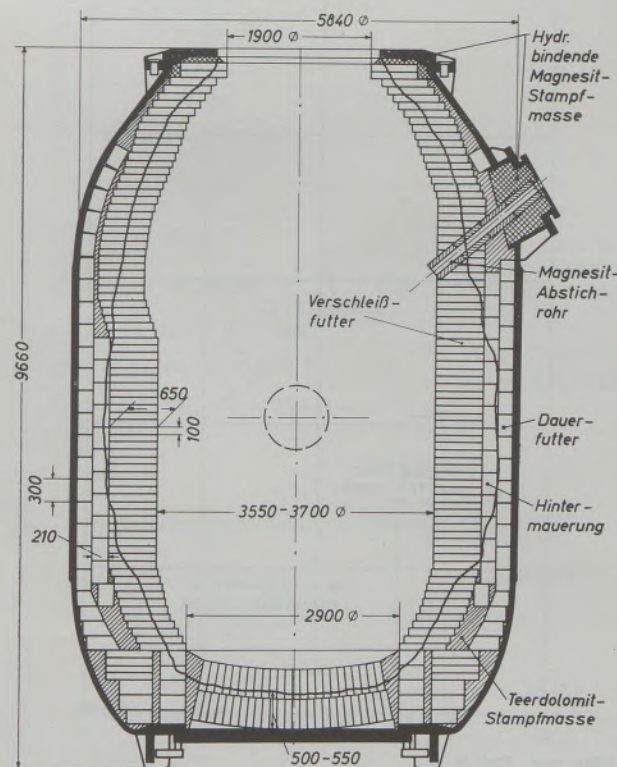


Abb. 1

Ausmauerung und Verschleißlinie der 90-t-Tiegel

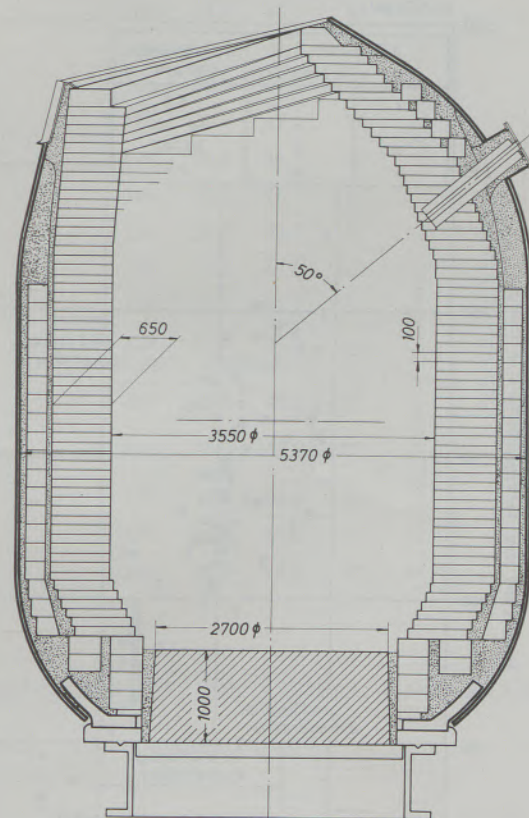


Abb. 2

Derzeitige Zustellungsart des 60-t-Tiegels

Lebensdauer der Tiegelauskleidung geführt. Die derzeitige Zustellart der 90-t- und des 60-t-Tiegel ist in den Abb. 1 und 2 gezeichnet. In den Tabellen 1

und 2 sind zur besseren Übersicht jeweils mehrere Reisen nach Art der Ausmauerung, den mittleren Chargengewichten, den Prozentanteilen der aus Thomaseisen erblasenen Chargen und der verwendeten Blasdüse zusammengefaßt und gemittelt. Man kann bereits aus diesen Tabellen die steigende Tendenz der Haltbarkeit im Zusammenhang mit dem Übergang von der Einloch- auf die Dreilochdüsenlanze, sowie mit zunehmendem mittleren Chargengewicht und geringer werdenden Thomaseisenanteil erkennen.

Der Einfluß „Düse“ läßt sich durch die Größe „Lanzenabstand“ darstellen, wie bei einer früheren Auswertung für den Zeitraum bis Ende 1964 herausgestellt werden konnte (4) (Abb. 3). Für die (bis etwa Februar/März 1964) unter Anwendung der Einlochdüsenlanzen verfahrenen Reisen des 60-t-Tiegels ergab sich eine statistisch gesicherte Abhängigkeit der Haltbarkeit vom mittleren Lanzenabstand mit einem verhältnismäßig hohen Bestimmtheitsmaß von 80 % (Der Zeiteinfluß, dargestellt durch die mittlere tägliche Chargenzahl — im Bereich von 1-18 Chargen/Tag — konnte mit einem Bestimmtheitsmaß von 12 % nachgewiesen werden). Klammert man einige nicht

typische Reisen aus, bei welchen ein starker Herdverschleiß infolge überhöhter FeO-Gehalte der Schlacke (-50 Chg.), oder vorzeitiger Hutverschleiß infolge Blasen mit krummgewordener Lanze oder durch Lockerung des Hutmauerwerks beim Kippen und Mündungsbärabstoßen (-30 Chg.) festgestellt wurde, sowie die beiden für damalige Verhältnisse erfolgreichen Reisen mit Basitsteinlagen im Hut (+40 Chg.) so läßt sich statistisch der Einfluß des Lanzenabstandes LA in m auf die Haltbarkeit H in Chargen angeben mit:

$$H = 315 - 75 \cdot LA. \quad [1]$$

Zugrunde liegt hierbei die Ausmauerungsart entsprechend Abb. 5b, die gegenüber der Zustellweise a) mit dem starken Hinterstampffutter einen Vorteil von rechnerisch 35 Chargen aufweist. Hier scheint auch das höhere Raumgewicht — von dem weiter unten noch ausführlich die Rede sein wird — der Steine gegenüber dem eines Stampffutters verantwortlich zu sein.

Das Abweichen vom früheren Konzept des konstant hohen Lanzenabstandes (1) hat einmal zur Er-

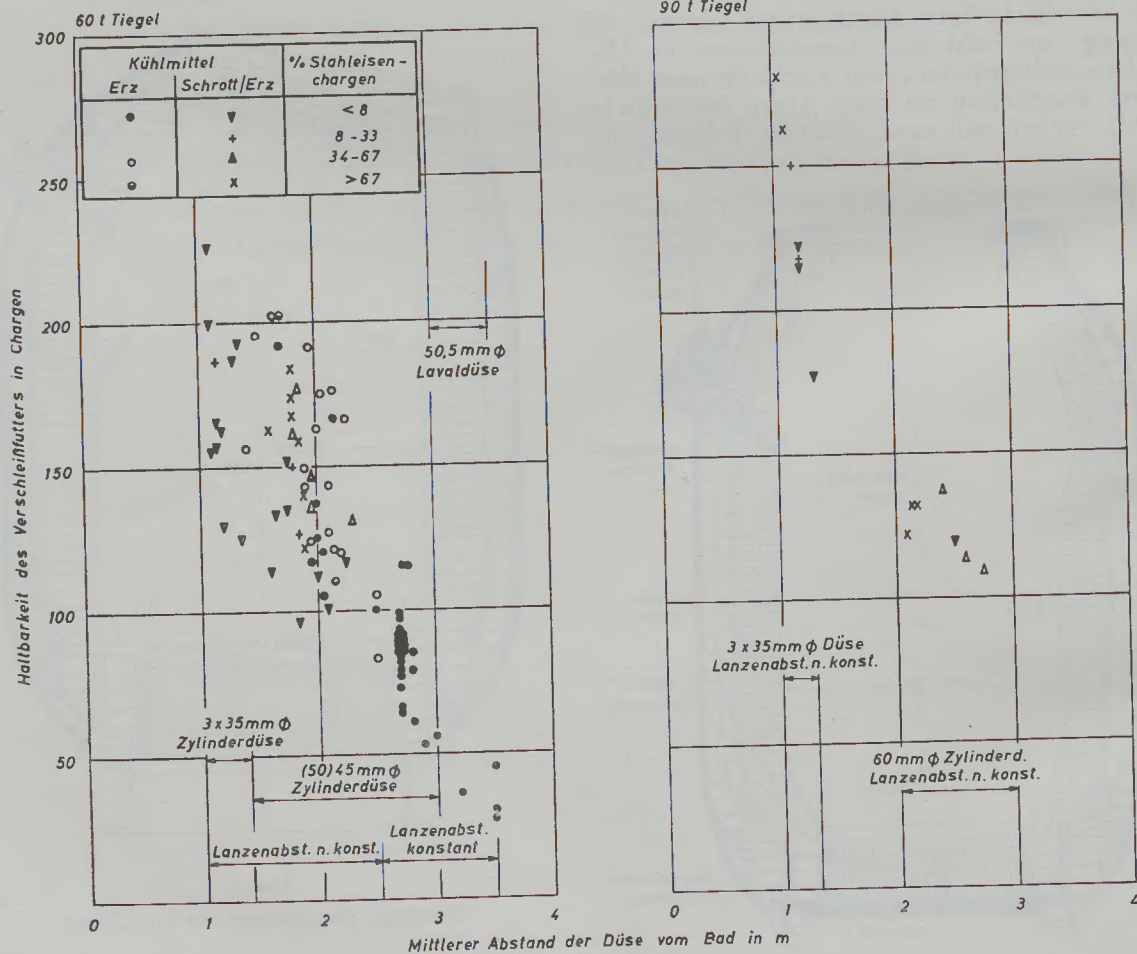


Abb. 3

Haltbarkeit des Verschleißfutters in Abhängigkeit vom mittleren Abstand der Düse vom Bad (für den Zeitraum bis Ende 1964)

Tabelle 1

Übersicht über die Zustellungen des 60-t-Tiegels

Tiegel	Reise Nr.	siehe Abb. Nr.	verwendete Steine	Haltbar- keit ϕ Chargen	ff. Verbr. kg/t St.	mittl. Chg.- gewicht t/Chg.	Anteil an Chargen aus Thomaseisen %	Düsenform	Betriebs- weise	konstant hoher Lanzabstand in 1. Periode					
B	1 — 4	5 a	ungebr. Teerdolomit- steine eigener Her- stellung 350 × 200 mm (*)	37	103	39,2	100	Laval	ein- schichtig		reine Erzkühlung				
B	5 — 11			70	49,1	43,5	100								
B	12 — 15, 17, 20, 21, 24 1, 4, 5			85	39,0	45,0	100								
C															
B/C	16/3	5 b	+ obere Hutlagen, Basit Radex (74 % MgO, 18 % CaO)	106	31,6	44,9	100	Einloch-Zylinderdüse (50-) 45- mm ϕ	reine Erzkühlung						
B	18, 22		+ ob. Hutl. Magns.(Radex)	86	38,4	44,5	100								
B	19		vergüt. Teerdolomitst.	64	52,2	44,6	100								
B/C	23/2		Basitsteine (Radex)	96	34,4	45,1	100								
C	6 — 11, 13	5 b/c	ungebr. Teerdolom.)*	113	28,9	45,6	39	Einloch-Zylinderdüse (50-) 45- mm ϕ	reine Erzkühlung						
C	12		Magnesitsteine (Radex)	127	31,2	46,5	41								
C	14 — 17		2 Reihen ungebrannte Teerdolomitsteine eigener Herstellung 2 × 350 mm*)		138	29,8	44,5				35				
C	18 — 23				168	23,8	45,7				52				
C	24 — 27				200	19,8	46,3				36				
C	28 — 33, 46, 47, 51 — 54				124	30,9	47,5				100				
C	48 — 50				125	30,7	47,4				86				
C	34, 35, 41, 43 — 45				146	25,4	49,1				40				
C	36 — 39, 42				166	23,2	49,0				23				
C	40				184	20,0	49,5				12				
C	55, 56			5 b/c		160	23,8				47,6	100	3-Loch-Zylinder 3 × 35 mm	Schrott/Erzkühlung	
C	58 — 62, 77, 78					187	17,2				55,4	93			
C	63, 64	5 c			123	27,0	51,5 (vorzeit. abgesetzt)	95	3-Loch-Zylinder 3 × 35 mm	Schrott/Erzkühlung					
C	65 — 76				184	20,6	46,8	97							
C	79, 95, 96	(2)	vergüt. Teerdolom. + Teilzust. m. Doloblöcken	164	20,0	46,8	87	3-Loch-Zylinder 3 × 35 mm	Schrott/Erzkühlung						
C	80, 81, 83, 85 — 94	2	verg. Teerdolomit- steine 650 × 100 mm	180	18,5	53,2	98								
C	82, 97, 98, 99, 102			197	13,8	66,3	87								
C	100, 101, 103 — 115			241	10,5	75,9	93								

*) Durchschnittsanalyse 1962/63: CaO = 57,9 ± 0,8; MgO = 37,65 ± 0,7; SiO₂ = 0,7 ± 0,1; R₂O₃ = 2,0 ± 0,3;

Rückstand 3 = 1,0 ± 0,3; Glühverlust = 1,2 ± 0,4.

Mischung für	Körnung mm in %				Teer in %	Temperatur °C	Gewicht		
	0 — 0,5	0,5 — 3	3 — 5	5 — 15			5 a	5 b	5 c
Steine	30	15	10	45	6	50 — 60	88	140	145
Boden	40	10	20	30	10	500	10	10	10
Stampfmasse	20	30	50	0	6 — 7	70	51	32	22

Tabelle 2

Übersicht über die bei den 90-t-Tiegeln angewendeten Zustellungsarten

Tiegel Nr.	Reise Nr.	Zustellung des Verschleißfutters aus Teerdolomit ¹⁾ (bzw. Magnesit) in mm		durchschn. Haltbarkeit in Chargen	ff. Material in kg/t g. Bl.	durchschnittl. Chargengewicht in t g. B./Chg.	Anteil Thomas eisenchargen in %	LD-Düsenform	
		zylindrischer Teil	Hut						
1 2	1, 2, 3 1	650		Vordermauerung 650 (Steine)	121	31,0	73,7	55 (9—100)	
1 2	4 2	2 × 350 (grün)		Hinterstampfg. ca. 400	(10 Reis.)		78	Einloch 60 mm	
1 2	5, 6, 7 3—6	650		Vordm. 650 St. Hm. 400 Formst.	92 (5 R.)	43,9	68,3 (64—100)		
1 2 2	8 7/8 24	200 Schrottschürze	2) 650 (8: obere Hälfte hff.) 650, 5 Lg. 2×350 gr. St. oberhalb Zapfenebene 650, Zapfenebene hff.	650	115	31,3	78,2	100	
1 1	9 10				doppelt	197	19,4	69,8	44,1
1 2	11 10				konische	220	16,3	79,0	100
1 2	12 9	Vordermauerung 450 Hintermauerung 350		Steine (entspr. Abb. 5 d)	177	20,6	77,0	100	
1 2	13	Vm. 450, Hm. 350 grün			211	19,2	76,5	100	
1 2	11 10	Vordermauerung 650		Steine	219	17,9	79,3	81,4	
1 2	12 9	Hintermauerung 200 grün			205	19,9	77,1	100	
1 2	13 11, 15, 16	Vordermauerung 650		Steine	250	15,6	79,6	88,4	
1 2	17, 18, 20	Hintermauerung 200 grün			170	28,5	64,0	69,0	
1 2	12—14, 19 21—23, 25, 26	Hintermauerung 200 grün		Steine	221	24,3	56,5	59,3	
1 2	14—22, 24	Hintermauerung 200 grün			241	19,3	63,6	48,8	
1 2	23 29	600 Teermagn. RADEX ohne Hintermauerung Vm. 600 Teerm. RADEX Hm. 200 Teerdolomit		600 Teermagn. getrept	279	15,3	71,4	28,5	
1 2	26, 27 25	Vordermauerung 650 Hintermauerung 200 grün			344	9,6	71,7	19,4	
1 2	27, 28, 30	Vordermauerung 650 Hintermauerung 200 grün		650	296	13,0	70,6	54,5	
1 2	29/31	Vordermauerung 650 Hintermauerung 210			einfach	259	15,6	69,3	32,2
1 2	32/33, 35 39, 44, 45	Vordermauerung 650 Hintermauerung 210		konische Steine	209	20,8	65,7	56,0	
1 2	30, 33, 34, 35 39, 41—43, 45	Vordermauerung 650 Hintermauerung 210			einfach	241	17,5	68,5	54,6
1 2	40 28, 31	Vordermauerung 650 Hintermauerung 210		konische Steine	322	11,0	78,5	65,5	
1 2	34, 36	Vordermauerung 650 Hintermauerung 210			331	11,0	76,0	24,0	
1 2	40 40	Vm. 650 grün, Hm. 210		Abb. 5 e und	394	8,1	80,1	6,2	
1 2	32 32	Vm. 650 hff., Hm. 210			(getrept), (entspr.)	529	6,1	79,3	3,2
1 2	37 36, 38, 44	Vm. 650, Einsatzseite Fenster 2,5x4m Dol. SiO ₂ -anger.		Abb. 1	(262)	14,3	76,0	58,2	
1 2	37 42	Vm. 650 Hm. 210, einschl. 30 t 210 Teermagnesit RADEX			(vorzeitig abgesetzt)	275	13,1	78,6	66,1
1 2	41 43	+ CORHART 104 Schrottschürze		Abb. 1	302	13,4	70,6	71,9	
1 2	38	Vm. 650-Einsatzseite Fenster 2,5x4 m Magnesit, H.210 ³⁾			(224)	16,5	76,4	74,4	
1 2	37 42	Vm. 650 Hm. 210, einschl. 30 t 210 Teermagnesit RADEX		Abb. 1	(vorzeitig abgesetzt)	449	7,1	80,2	8,3
1 2	43 41	Vm. 650 Hm. 210, einschl. 30 t 210 Teermagnesit RADEX			(461)	5,5	79,1	1,5	
1 2	41 41	+ CORHART 104 Schrottschürze		Abb. 1	550 theor., vorz. abges.	372	8,5	80,4	57,9
1 2	38 38	Vm. 650-Einsatzseite Fenster 2,5x4 m Magnesit, H.210 ³⁾			(508)	6,3	79,9	62,1	
1 2	38 38	Vm. 650-Einsatzseite Fenster 2,5x4 m Magnesit, H.210 ³⁾		Abb. 1	450, Rest Dauerfutter	427	8,2	76,4	53,3
1 2	38 38	Vm. 650-Einsatzseite Fenster 2,5x4 m Magnesit, H.210 ³⁾			(508)	6,3	79,9	62,1	
1 2	38 38	Vm. 650-Einsatzseite Fenster 2,5x4 m Magnesit, H.210 ³⁾		Abb. 1	450, Rest Dauerfutter	342	10,8	76,4	74,4
1 2	38 38	Vm. 650-Einsatzseite Fenster 2,5x4 m Magnesit, H.210 ³⁾			(508)	6,3	79,9	62,1	

Dreiloch 3 × 35 mm φ
Magnesitabstichrohre

Ab Tiegel 1: 31, 34 u. f., Tg. 2: 34, 38 u. f. Boden gemauert 2 × 400 mm.
Ab Tiegel 2: 20, 22, 38 u. f. Kohlenstoffsteine in Mündung an Abschl.-Seite.

¹⁾ Wenn nicht anders angegeben (z. B. „grün“, Hff. Magnesit), dann handelt es sich um vergütete Teerdolomitsteine.
²⁾ 200-Schrottschürze aus halbierten eigenen grünen 350-Teerdolomitsteinen (= ca 150-200 mm) + Stampfung (bis 50 mm).
³⁾ Didier TVT-Magnesitsteine.

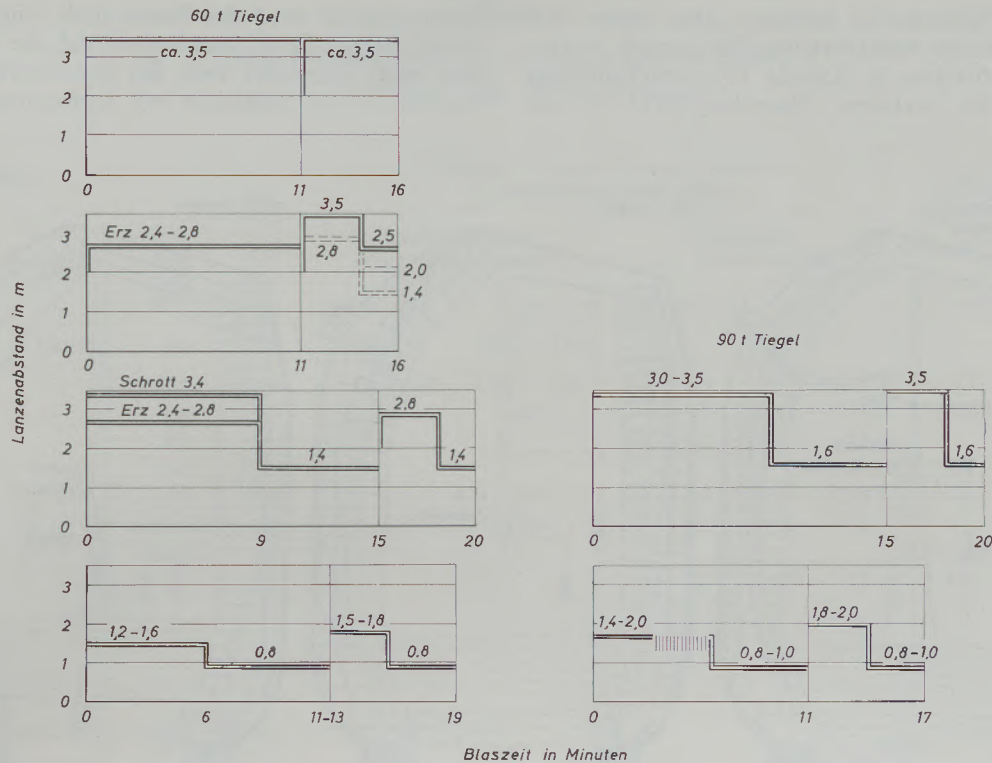


Abb. 4

Entwicklungsphasen des Verfahrens zum Verblasen von Thomaseisen mit Stahlwerksstückkalk (Mittlerer Abstand der Düse vom Bad bei Schmelzen mit Einsatz der Zweitschlacke)

niedrigung der Fe-Gehalte der Schlacken bei sonst gleichbleibenden metallurgischen Ergebnissen (2)–(5) und zum anderen bereits zu einer Verschleißminderung in der Mündungs- und Hutpartie und damit zu einer weitergehenden Ausnützung des übrigen Mauerwerks bei Erhöhung der Gesamthaltbarkeit geführt (Abb. 5). H. Krainer, K. Borowski und J. Maatsch können dieses Verschleißverhalten auf Grund von Versuchsergebnissen am Freistrah auf die thermische Belastung des Gasraumes bei hohen Lanzaabständen zurückführen (6). Die vorläufig letzte Stufe dieser Entwicklung wird gegenwärtig durch die Anwendung der Dreilochdüse erreicht, die das Einhalten eines Lanzaabstandes von $1/\sqrt{3}$ desjenigen einer Einlochdüse gestattet (7) (Abb. 4).

In Tabelle 3 sind die Blasbedingungen angegeben, die für den Blasanfang mit und ohne Restschlackenverwendung und während der Schlackenschaumperiode beim Verarbeiten von Thomaseisen mit Stückkalkzugabe notwendig sind. Die angegebenen sogenannten „Auftreffdrücke“ sind nach dem Ansatz

$$q = A / (LA/d - B)^2 \quad [2]$$

berechnet (deren Konstanten A und B man sich durch Auswertung der Arbeiten von J. Maatsch (7) ableiten kann; siehe dazu Anhang I). Dieser „Auftreffdruck“ gilt strenggenommen nur im ungestörten Freistrah in Luft, dürfte jedoch sicherlich näherungsweise dem tatsächlichen dynamischen Druck des Blas-

strahls in der Mitte des Brennflecks im Tiegel unter vergleichbaren Bedingungen proportional sein. Man darf sogar annehmen, daß die Größenordnung den Verhältnissen im Tiegel entspricht, solange der Strahl frei auf den Brennfleck auftrifft. Wenn der Strahl oder die Lanza Düse in den Schaum eintauchen, wird wegen der „bremsenden“ Wirkung des Schlackenschaums der theoretische Wert verkleinert werden müssen (K. H. Kluth und J. Maatsch hatten beispielsweise beim Einblasen eines CO_2 -Strahls in Wasserschaum etwa den 0,72fachen Wert des dynamischen Drucks in der Mitte eines Freistrahls in Luft gemessen (8)). Demnach wird für Schlackenschaum entsprechend der Viskosität und Dichte der Faktor wesentlich kleiner sein). Trotzdem dürfen diese theoretischen Auftreffdrücke in der Strahlmitte als metallurgische Kennzahlen betrachtet werden, da, wie aus Tabelle 3 hervorgeht, diese Drücke fast unabhängig von der verwendeten Düse und mehr durch das Verfahren und die Betriebsweise vorgegeben sind. Das heißt also mit anderen Worten, daß es möglich ist, die optimalen Abmessungen der Düse auf Grund eines verfahrensabhängigen „Auftreffdrucks“ und eines mit Rücksicht auf die Tiegelhaltbarkeit denkbar niedrigen Lanzaabstandes festzulegen (s. Anhang II mit Beispielen).

In Abb. 3 kann man weiters erkennen, daß Reisen mit hohen Stahleisenanteilen sich im oberen Streufeld der auf den mittleren Lanzaabstand

bezogenen Haltbarkeiten befinden. Dies dürfte insbesondere auf die Ansatzneigung der zumeist heterogenen LD-Schlacken (s. Tabelle 10) zurückzuführen sein. Selbst bei „weichem“ Blasanfang (Abb. 6) und

Schaumslagge wird das Futter nach einigen Stahleisenschmelzen derart verschmiert, daß die Steinfugen nicht mehr erkennbar sind. Bei der konventionellen Blasmethode für Stahleisen mit konstantem Lanzen-

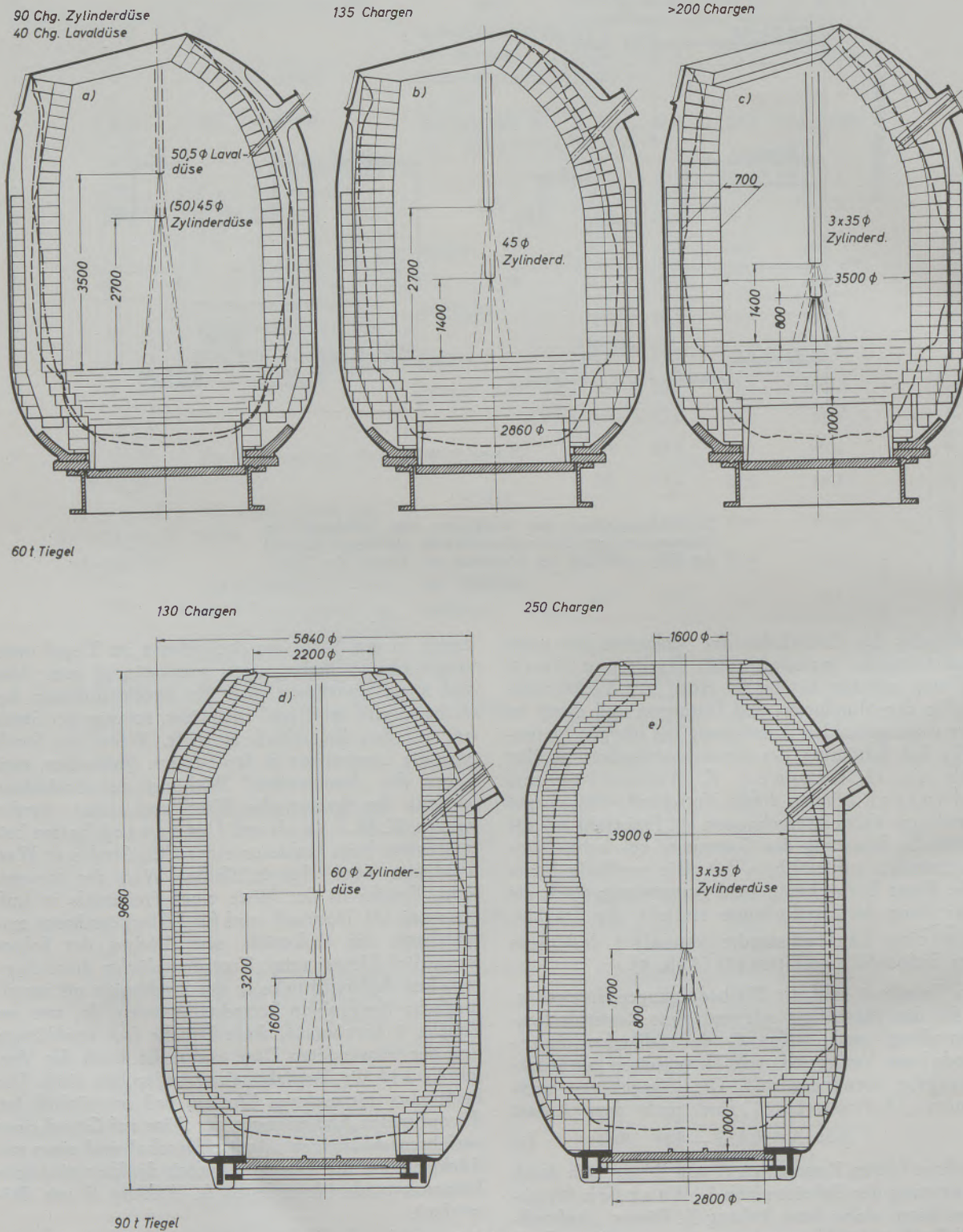


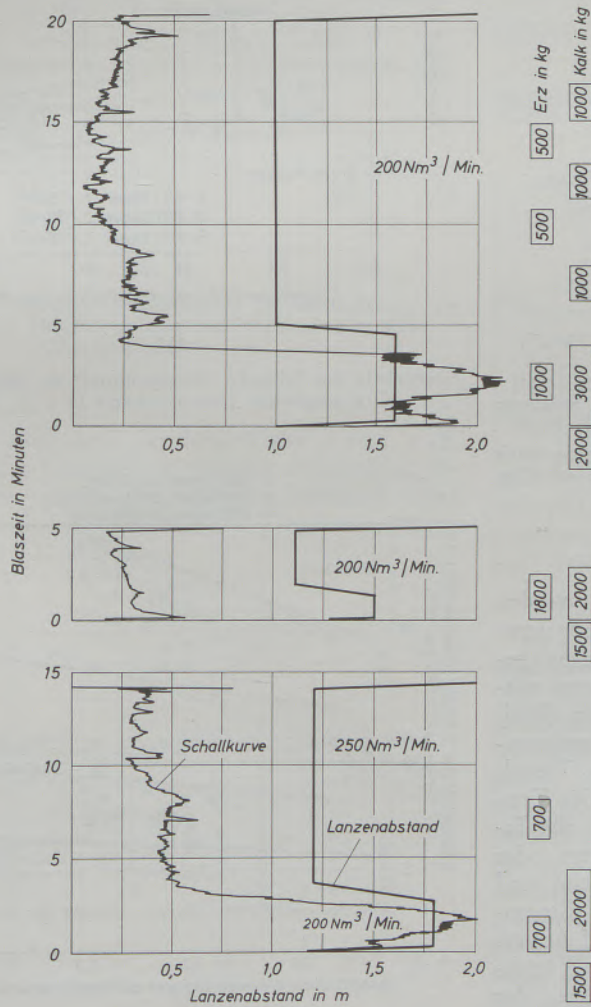
Abb. 5

Verschleißbilder der 60- und 90-t-Tiegel beim Verblasen von Thomasroheisen

Tabelle 3

Blasebedingungen für das Zweischlackenverfahren mit Thomaseisen bei Stückkalkzugabe

Düse		Tiegelgröße t	O ₂ -Fluß Nm ³ min	„Hoher“ Lanzenabstand zwecks Schaumslaggenbildung				„Tiefer“ LA Düse im Schl.-schaum eingetaucht	
d _s mm	Form			Erstschmelzen ohne Restschlacke		Schmelzen mit Restschlacke		LA (m)	q (at)
				LA (m)	q (at)	LA (m)	q (at)		
50,5	Laval	60	130	3 — 4	0,09 — 0,04				
50	Zylinder	60	160	2,9 — 3,5	0,10 — 0,06	2,4 — 2,8	0,15 — 0,11		
45		60	160	3,5	0,06	2,4 — 2,8	0,15 — 0,11	1,4	0,6
60		90	250			3,0 — 3,5	0,15 — 0,11		
60		90	200					1,6	0,9
35		60	160	1,8	0,08	1,3 — 1,6	0,16 — 0,10	0,8	0,6
35	3-Loch	60/90	200	2,0	0,08	1,5 — 1,7	0,16 — 0,12		
35		60/90	250					0,9 — 1,0	0,8
35		90	300			1,9 — 2,2	0,15 — 0,11	1,0	0,8



Chg.-Nr. 565083 90-t-Tiegel	
met. Einsatz 95,6 t Stahleisen (0,7 Si 0,21 P)	
Vorprobe	
C	0,38
Mn	0,25
P	0,030
S	0,020
T	1670 °
O ₂	4400 Nm ³

Chg.-Nr. 763474 60-t-Tiegel		
met. Einsatz 84,6 t Thomaseisen 2 t fest. RE 10 t Blockschrott 2 t Paketschrott		
	1. Per.	2. Per.
C	0,79	0,06
Mn	0,51	0,12
P	0,26	0,020
S	0,04	0,022
T	1590 °	1615 °
O ₂	3370 Nm ³	1060 Nm ³

Abb. 6

Chargenverlauf zweier Schmelzen

abstand wird dieser Effekt durch das Sprühen während des Blasens verstärkt, wobei sich je nach den Abmessungen des Gefäßes und der Düse ein Ansatz aus einem Gemisch von Metall und Schlacke mehr in der unteren Hut- oder oberen Mündungspartie ausbildet. Desgleichen wirkt sich ausschließliche Erzkühlung, wie ebenfalls Abb. 3 zeigt, günstiger als Schrott/Erz-Kühlung aus (Schrottaufschlagstelle!).

Eine weitere sehr wesentliche Feststellung ist die Tatsache, daß die Chargenzahl pro Reise mit zunehmendem mittlerem Schmelzgewicht bis etwa 90 t ansteigt, und zwar in analoger Weise sowohl bei der Verwendung der Drei- als auch der Einlochdüse (Abb. 7). Die Vermutung, daß ein Zusammenhang mit den Blasebedingungen vorliege, wird erhärtet, wenn über die durchschnittlichen Chargengewichte/Monat und Tiegel die entsprechenden mitt-

haltung entsprechender Lanzenabstände jeder beliebige mittlere Schlackeneisenwert einstellen, auch bei im Verhältnis zur Nenngröße des Tiegels zu geringen Chargengewichten; verwendet man aber die für die Nenngröße ausgelegte Düse, gelangt man zu so niedrigen Lanzenabständen, daß die Düsenkopfhaltbarkeit nicht mehr gewährleistet ist, wobei sich zusätzlich die Unsicherheit der Teufenmessung besonders nachteilig auswirkt. (Nach unserer Erfahrung

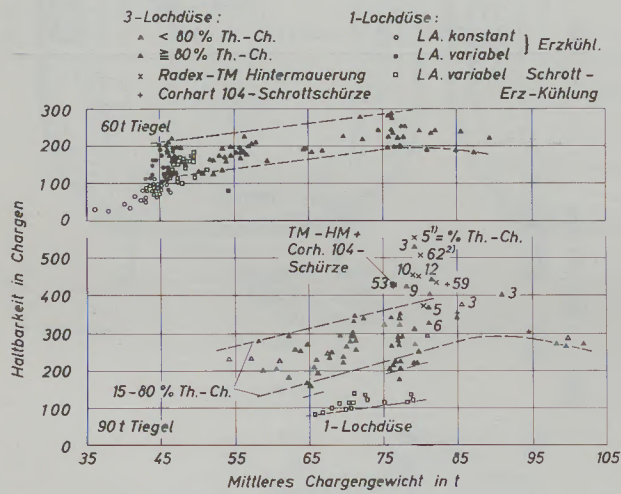


Abb. 7

Haltbarkeit des Verschleißfutters in Chargen vom mittleren Chargengewicht in t gt. Bl./Chg.

- 1) Reise Nr. 37 v. Tg. 1 mit 461 Chg., Hintermauerung blieb im Tiegel für Reise Nr. 38 und hielt zusätzlich 94 Chg. = 555 Chg.
- 2) einschließlich 28 Chg. auf Dauerfutter

leren Eisengehalte der Schlacke aufgetragen werden (Abb. 8). Die Punkte der Eisenwerte des 60- bzw. 90-t-Tiegels können noch besser zur Deckung gebracht werden, wenn die Geometrie der Tiegel mitberücksichtigt wird und als Abszisse z. B. die Herdbelastung in Tonnen pro mittleren freien Tiegelquerschnitt oder das mittlere spezifische freie Tiegelvolumen gewählt werden (Abb. 9 und 10). Die Tendenz in diesen Darstellungen läßt sich durch die Erfahrung erklären, daß bei neuem Tiegelfutter oder bei schweren Chargen die Lanzenfahrt exakter und vorsichtiger durchgeführt werden muß, um die unangenehmen Betriebsstörungen durch Auswurf zu vermeiden. Tiegel mit höherer Chargenzahl und leichteren Schmelzgewichten „vertragen“ infolge des höheren spezifischen Tiegelvolumens eine unbefangene, also „weichere“ Fahrweise, was zu höheren Fe-Werten führt. Grundsätzlich läßt sich durch Ein-

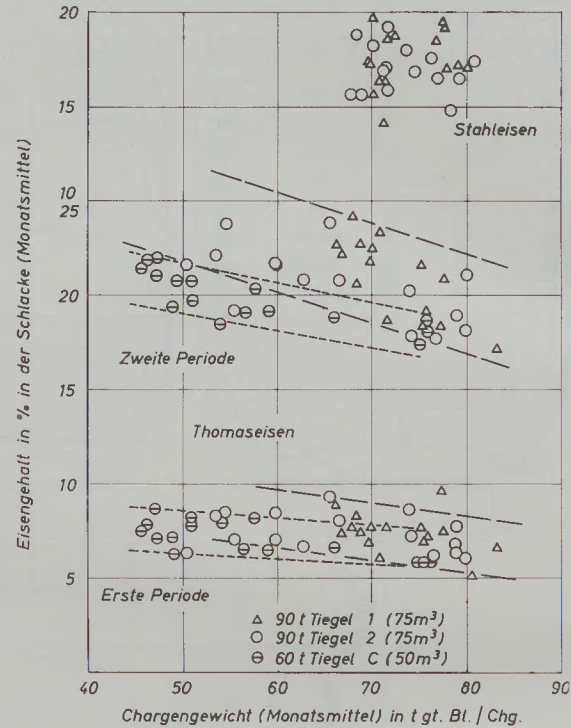


Abb. 8

Eisengehalt der Schlacke (Monatsmittel) in Abhängigkeit vom Chargengewicht (Monatsmittel) in t gt. Bl./Chg.

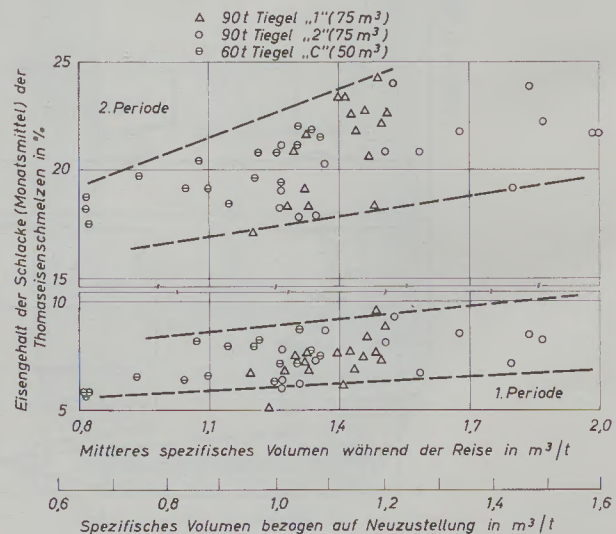


Abb. 9

Eisengehalt der Schlacke (Monatsmittel) der Thomaseisenschmelzen in Abhängigkeit vom spezifischen Tiegelvolumen

steigt die Gefahr der Verbärung und des Verschleißes der Düse bei der Unterschreitung eines Lanzenabstandes von etwa 80 cm. Zudem ist die übliche Methode der Teufenmessung und -korrektur (Abmessen des an die Lanze gebundenen nach dem Eintauchen verbliebenen Stabstückes) zu ungenau. Die Methode der elektrischen Leitfähigkeitsmessung (9) ist zwar besser, kann aber im praktischen Betrieb aus zeitlichen Gründen auch nicht bei jeder Schmelze durchgeführt werden.)

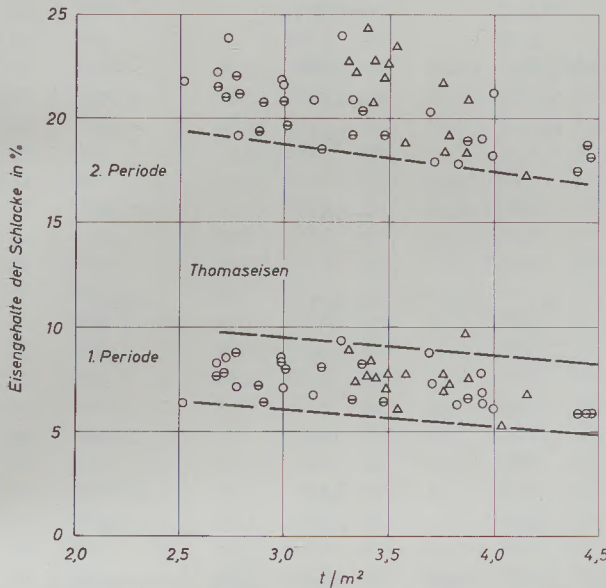


Abb. 10

Eisengehalt der Schlacke (Monatsmittel) in Abhängigkeit von der mittleren Herdflächenbelastung während der Reise (Monatsmittel) in t/m^2

Schließlich muß noch der Einfluß der Zeit, z. B. der Blase- oder Chargenzeit, auf die Haltbarkeit erwähnt werden, den F. Reinders anlässlich einer Zeitstudie für den Betrieb der 90-t-Tiegel nachweisen konnte (Abb. 11) (10).

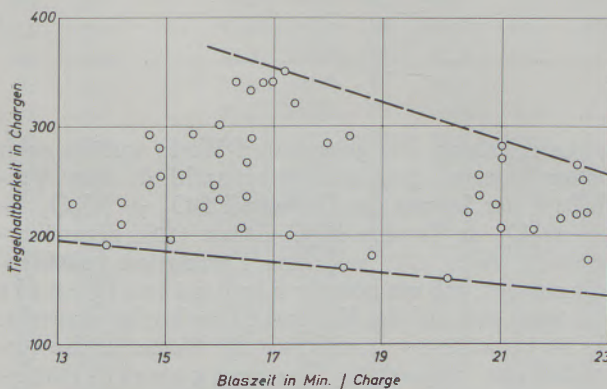


Abb. 11

Einfluß der Blasezeit auf die Tiegelhaltbarkeit bei Reisen mit 20 bis 100 % Chargen aus Thomaseisen (90-t-Tiegel)

Bei allen diesen graphischen Darstellungen kann zwar immer die Grundtendenz der Wirkung einer Einflußgröße qualitativ aufgezeigt werden, eine genauere Aussage ist jedoch nur mit Hilfe einer Regressionsrechnung möglich. Es wurden daher die Datensätze von etwa 50 Reisen an einem elektronischen Rechner nach einem linearen Ansatz verarbeitet. Von den angebotenen 17 Einflußgrößen waren in Bezug auf die Verschleißgeschwindigkeit in den Tiegelwänden (mm/t) als Zielgröße nur drei zu mindestens 97,5 % gesichert und es wurden bei einer zweiten Rechnung auch keine weiteren signifikanten Größen mit wenigstens 90 % statistischer Sicherheit gefunden (Tab. 4).

Danach erhält man für die Verschleißgeschwindigkeit in den Wänden bei Anwendung der Dreilochdüse:

$$V \cdot 10^4 = 1210 + 1,3 \cdot \% \text{ Th} + 743,3 \cdot z/t - 13,8 \cdot t/\text{Ch}$$

V = Verschleißgeschwindigkeit in den Wänden in mm/t St.

$\% \text{ Th}$ = Prozentanteil der Chargen aus Thomaseisen

z/t = (mittl. Blasezeit/Charge in min):
(mittl. Chargengewicht in t)

t/Ch = mittleres Schmelzgewicht/Charge

[3]

$$(R_{\text{mult}} = 0,85, S = 97,5 \%, \sigma = \pm 70,86 \cdot 10^{-4})$$

Die mittlere Haltbarkeit in Chargen beträgt bei den 90 t-Tiegeln somit:
($H = 860/V \cdot t/\text{Ch}$)

mittleres Schmelzgewicht t/Chg.	80		70	
	St. E.	Th. E.	St. E.	Th. E.
mittl. Blasezeit in min/Chg.	15	20	440	370
			285	255
			305	270
			230	210

(Vergleichsweise sind auch über Schlackenbilanzen die Haltbarkeit und Verschleißgeschwindigkeit nachprüfbar: Tabelle 5).

Im Zuge einer verschärften Untersuchung der Steinqualitätseigenschaften fand P. Hamerschmid (11) für eine beschränkte Anzahl an Reisen auch Korrelationen dieser Daten, insbesondere des Raumgewichts der Steine, zur Haltbarkeit. Es ist daher interessant zu versuchen, diesen grundsätzlichen Einfluß auch bei gleichzeitiger Berücksichtigung der metallurgischen Einflüsse nachzuweisen. Zweckmäßig werden hierzu Faktoren f_v , f_h aus dem Verhältnis der tatsächlichen zu der aus [3] berechenbaren theoretischen Haltbarkeit getrennt nach Vorder- und Hintermauerung bestimmt (Tabelle 6b, Spalte 6, 7) und diese in Abhängigkeit zu den Steineigenschaften gebracht (Abb. 12). Die Tendenz, daß höhere Raumgewichte haltbarkeitssteigernd wirken, ist, wie aus Abb. 12a hervorgeht, bestätigt worden, sie ist für die Vorder- und Hintermauerung zwar lageverscho-

Erläuterung zu Tabelle 4

Ansatz für die Regressionsrechnung

Variable	Spalte in Tab. 4	Schritt Nr.	Korrel. k.		Stat. Sich. S in %
			r	r _{mult}	
X ₁	Steinlieferant	3		0,47	< 90
X ₂	Anteil der Produktion während der Reise aus Thomas-E.	22	(3)	0,31	(0,84) 97,5 (99,9)
X ₃	Anteil der Abfangchargen in %	14		-0,49	< 90
X ₄	Anteil der Chargen in Tiefziehgüte max. 0,6 C	15		-0,40	< 90
X ₅	(% Chg. m. Schrottkühlung): (Chg.-Gew. i. t)	13 : 21		0,22	< 90
X ₆	Schrottsatz in kg/t fl. Stahl	12		-0,35	< 90
X ₇	% Chargen mit Blasentemperaturen \geq 1670 °C	16		0,31	< 90
X ₈ *)	Stöchiom. Mindestkalkmenge/t fl. Stahl = kg RE/tST. [(40 Si _{RE} + 36 (P _{RE} - 0,02)) · kg StE-Reise + (40 Si _{Th} + 27 (P _{Th} - 0,03)) · kg ThE/Reise] : t fl. Stahl/Reise			-0,22	< 90
X ₉	Kalküberschuß in kg/t fl. St. (= [Kalksatz] - [Mindestkalkmenge])	6		-0,21	< 90
X ₁₀	1/X ₉	aus 6		0,22	< 90
X ₁₁	Delta Sauerstoff Nm ³ /fl. St. (= Blassauerstoff + Erzsauerstoff abzgl. Sauerstoff für C → CO, Si → SiO ₂ , Mn → MnO, P → P ₂ O ₅) = (Sauerstoff für Fe- und CO-Oxydation)	11		0,06	< 90
X ₁₂ **)	X ₁₁ : Kalksatz kg/t fl. St.			0,02	< 90
X ₁₃	spezifische Chargenzeit von Einleer. bis Abst. in min/t St.	17/21		0,62	< 90
X ₁₄	spezifische Blasezeit in min/t fl. St. (Spalte 18/21)	23	(4)	0,41	(0,85) 97,5 (97,5)
X ₁₅	spez. Unterbrechungszeit min/t fl. St.	19/21		0,51	< 90
X ₁₆	mittleres Chargengewicht in t fl. St./Chg.	21	(2)	-0,76	(0,76) 97,5 (< 99,9)
X ₁₇	lichter Durchm. bei Neuzustell. in Flanken in m	aus 20		-0,09	< 90
Y	Verschleißgeschwindigkeit = Steinstärke Flanken mm/t fl. Stahl/Reise				

*) Einfluß der Elemente Si und P aus dem Roheisen in ihrer Aggressivität auf den Kalk (der Ausmauerung)

**) proportional dem mittleren Fe-Gehalt der Schlacke (der direkt für die Auswertung nicht verfügbar war)

Ansatz: $Y = B_0 + B_1 \cdot X_1 + \dots + B_{17} \cdot X_{17}$

ben, aber gleichsinnig. Die Werte streuen für die Hintermauerung stärker, da der Schätzfehler bei der Beurteilung der verbliebenen Reststeinstärken bei der kurzen Länge von etwa 210 mm mehr ins Gewicht fällt. Die höhere mittlere Lage der Punkte für die Hintermauerung entspricht der Erfahrung, daß die Verschleißgeschwindigkeit mit dünner werdender Ausmauerung abnimmt. Dies veranlaßte uns, versuchsweise das Hintermauerwerk teilweise in Teermagnesit auszuführen, was, wie besonders aus Abb. 7 hervorgeht, erfolgreich war. Selbst die Reisen mit hohem Anteil an Thomaseisenchargen liegen höher als die vergleichbaren Reisen mit reiner Dolo-

mitauskleidung. Die genannten f-Werte wurden noch einer weiteren Steinqualitätskennzahl ϑ , dem Verhältnis der Summe der Flußmittel $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ in % zum MgO-Gehalt (12), gegenübergestellt (Abb. 12b) und eine Korrelation gefunden, die aussagt, daß ein höherer Flußmittelgehalt im Stein sich auf die Haltbarkeit nachteilig auswirkt. Es ist bemerkenswert, daß sich die Werte für die versuchsweise eingesetzte Teermagnesit-Hintermauerung entsprechend in das Streufeld der Dolomitwerte einfügen. Damit ist der Hinweis gegeben, daß Teermagnesit als hintermauerter Teil des Verschleißfutters auf Grund der im Mittel höheren Raumege-

Tabelle 4

Einflußgrößen auf die Verschleißgeschwindigkeit in mm/t St. bei 50 Reisen der 90-t-Tiegel

1	2	3	4		6	8		9		11	12	13-16					17-19				20	21	22	23	24-26		
			Kalksatz kg/t RE			Sauerstoff- verbrauch Nm ³ /t RE	Erzsatz kg/t RE		ΔO^2 Nm ³ t St.			Schrott kg/t St.	% - Anteil der Chargen					Zeit in min							Flan- ken in cm	t St/ Chg.	% Th E
Reise Nr.	Halt- bar- keit	Stein- lieferant	St. E.	Th. E.	Kalküber- schuß kg/t St.		St. E.	Th. E.		St. E.	Th. E.		mit Schrott- Kühlung	Abfang- güte	Tief- zieh- güte	$T \geq$ 1670°	Einleer- Abst.	Blase- Abst.	Unter- brech.	in cm	t St/ Chg.	% Th E	spez. Blase- zeit min/t	tats.			
1/9	220	1		111,3	49		54,2		72	15	105	88	0	0	19	60,8	22,6	14,4	65	81	100	0,28	364	430,48	66,48		
10	177	1		113,4	53		53,4		78	17	43	58	0	0	18	57,6	22,6	11,5	65	79	100	29	461	465,53	4,53		
11	215	1		103,8	42		52,4		62	12	102	90	0	0	15	65,0	22,1	13,6	80	79	100	28	474	458,09	— 15,91		
12	219	1	68,5	93,1	34	49,2	52,0	49	60	11	92	90	0	4,6	12	39,9	21,4	12,9	80	81	81	27	452	398,27	— 53,73		
13	250	1	78,1	89,9	34	53,8	51,3	48	62	12	98	89	0	2,4	8	69,4	22,5	11,7	85	81	88	28	419	414,83	— 4,17		
14	265	1	83,5	105,9	49	53,8	53,2	46	55	15	100	94	0	8,7	19	62,5	22,4	12,6	85	78	19	29	410	373,70	— 36,30		
15	281	1	86,7	103,8	48	53,2	53,5	45	58	14	100	86	0	5,3	22	54,6	21,0	11,9	85	73	30	29	415	457,07	42,07		
16	256	1	91,0	100,6	47	54,0	53,6	39	66	14	113	91	0	5,5	22	52,7	20,6	10,9	85	73	37	28	457	458,76	1,76		
17	285	1	71,7	99,5	38	51,3	51,8	45	71	14	105	87	0	0,7	10	45,1	18,0	10,5	85	73	42	25	411	442,98	31,98		
19	340	1	68,5	99,5	36	48,1	51,3	52	68	13	76	89	0	5,9	18	45,3	16,8	9,2	85	74	20	23	339	385,62	46,62		
20	289	1	70,6	96,3	37	48,3	49,3	58	79	14	69	93	1,4	9,3	17	42,3	16,6	9,2	85	73	29	23	406	411,17	5,17		
21	267	1	65,3	101,7	34	49,8	51,7	54	78	14	69	87	0	8,2	21	45,8	16,5	10,2	85	71	45	23	446	459,65	13,65		
22	334	2	71,7	100,6	33	46,3	59,4	55	64	8	45	46	1,8	3,0	18	46,9	16,6	11,9	85	73	23	23	351	403,35	52,35		
26	225	2	73,8	88,8	31	51,1	50,6	45	68	11	78	51	0	4,0	21	44,2	15,7	10,7	85	71	33	22	531	436,56	— 94,44		
27	293	2	85,6	100,6	40	55,3	53,9	32	62	12	126	81	1,4	0,7	20	41,8	14,7	10,8	85	71	32	21	411	427,82	16,82		
29	246	2	86,7	99,5	44	50,1	53,1	20	37	7	151	86	3,7	2,0	25	46,3	15,9	15,4	86	69	64	23	508	512,05	4,05		
30	341	2	93,1	96,3	47	50,6	53,4	25	39	7	150	80	11,7	7,6	26	48,6	17,1	15,4	86	78	35	22	322	342,53	20,53		
32	291	1	85,6	96,3	43	52,1	56,5	26	39	10	132	77	7,6	0,3	26	49,0	13,4	12,1	86	80	38	23	371	326,26	— 44,74		
33	276	2	91,0	97,4	45	50,3	50,8	32	39	7	148	77	3,3	7,6	28	43,8	16,0	13,5	86	79	29	20	395	306,03	— 88,97		
34	384	1	95,2	105,9	51	49,1	53,5	30	30	6	71	74	13,5	9,6	16	46,1	18,2	14,7	86	79	19	23	282	315,29	33,29		
35	322	2	94,2	93,1	47	50,6	55,6	37	24	8	187	81	8,4	2,5	13	41,5	15,6	13,8	86	79	14	20	340	286,47	— 53,53		
39	425	2	95,6	105,2	50	53,0	59,2	37	43	12	136	82	22,8	4,0	17	43,0	17,3	9,4	86	80	9	22	252	281,00	29,00		
40	529	1	95,2	88,0	49	52,4	52,4	39	39	12	131	75	22,2	17,9	12	44,8	17,5	11,4	86	81	3	23	200	259,37	59,37		
2/8	221	1		113,8	52		50,7		71	11	85	76	0	0	28	59,2	20,2	13,0	65	79	100	27	373	443,23	70,23		
9	205	1		114,1	52		54,5		64	14	107	86	0	0	23	58,9	21,6	14,1	85	77	100	28	538	485,70	— 52,30		
10	208	1		98,2	35		50,4		70	10	95	89	0	0	15	60,8	21,0	12,6	80	79	100	27	486	450,66	— 35,34		
11	159	2		95,9	39	49,0	49,8	43	71	11	74	70	0	0	19	61,0	20,0	15,1	80	66	95	30	757	645,92	— 111,08		
12	270	2	73,3	93,4	37	53,5	49,3	40	67	12	68	64	0	0	23	64,3	21,0	14,6	85	67	69	31	470	605,64	135,64		
13	227	2	88,4	93,1	50	58,7	56,8	37	62	18	100	78	0	0,4	24	54,6	20,9	11,8	85	68	32	31	551	543,57	— 7,43		
14	238	2	87,6	103,8	48	56,2	53,7	37	61	14	80	82	0	4,4	20	53,1	20,6	12,1	85	70	28	30	514	503,32	— 10,68		
15	182	2	90,5	105,2	49	56,7	53,7	54	75	16	84	77	0	1,7	17	51,5	18,8	11,0	85	64	66	29	725	628,28	— 96,72		
16	170	2	70,7	85,1	33	52,6	47,6	45	75	14	71	64	0	1,2	18	49,5	18,3	13,1	85	66	46	28	755	567,15	— 187,85		
17	200	2	73,3	100,0	40	52,3	47,0	49	84	12	65	61	0	2,0	21	50,6	17,3	11,7	85	60	54	29	705	667,86	— 37,14		
18	233	2	70,2	100,8	41	52,1	49,2	59	80	15	59	67	0	0,9	78	47,6	16,0	12,0	85	58	56	28	627	690,64	63,64		
19	292	2	68,6	97,7	36	50,4	48,6	47	71	11	72	84	0	7,2	20	45,6	15,5	11,0	85	64	51	24	451	571,55	120,55		
20	230	2	79,0	97,9	40	49,9	47,5	54	69	10	89	76	0,4	0	24	46,4	14,2	10,0	85	55	68	26	670	732,85	62,85		
21	281	2	78,4	93,3	39	47,7	43,1	39	63	11	57	49	4,6	5,3	38	49,3	14,9	15,5	85	59	48	25	511	644,11	133,11		
22	255	2	81,8	102,5	44	51,6	47,5	6	68	6	84	55	7,5	4,3	34	46,5	15,3	12,0	85	63	32	24	525	560,58	35,58		
23	207	2	84,8	93,0	42	53,2	51,7	27	63	11	106	72	7,2	0,5	24	47,2	16,4	14,8	86	61	57	27	672	643,10	— 23,90		
24	197	2	80,4	101,0	39	54,0	54,9	38	62	13	133	81	2,0	4,1	12	43,1	15,1	11,3	65	72	44	21	460	429,67	— 30,33		
25	254	2	82,2	97,1	36	53,2	51,4	58	69	12	128	80	0,4	3,5	21	44,7	14,9	11,6	85	66	66	23	508	556,07	48,07		
26	211	2	76,1	94,5	33	49,5	49,0	41	57	7	115	75	2,8	1,9	25	44,5	15,2	10,3	86	67	54	21	606	511,74	— 94,26		
27	191	1	84,0	105,4	42	49,7	45,8	41	64	6	119	80	0,5	7,3	29	46,1	13,9	11,9	86	67	54	21	669	511,74	— 157,26		
28	228	2	84,8	99,5	40	47,1	46,6	26	58	4	125	72	3,5	0,9	20	44,9	13,3	13,0	86	63	60	21	604	574,80	— 29,20		
30	246	2	85,5	99,0	45	47,2	48,2	22	50	5	128	77	8,1	2,4	18	42,9	14,7	13,7	86	69	57	21	505	488,05	— 16,95		
31	236	2	88,1	96,3	45	50,3	51,3	28	45	7	140	77	9,8	4,7	31	48,3	16,5	15,7	86	72	64	23	509	447,15	61,85		
32	302	1	90,2	96,7	39	57,5	53,3	20	36	9	123	83	3,7	2,0	19	48,3	16,0	14,1	86	73	72	22	390	459,81	69,81		
33	350	1	93,1	92,8	39	53,6	54,1	33	46	10	136	76	8,6	1,7	14	52,7	17,2	12,5	86	79	78	22	311	384,79	73,79		
35	322	1	94,0	96,6	40	58,8	59,9	28	42	14	161	83	3,4	1,6	14	51,1	17,4	12,1	86	77	67	23	347	405,50	58,50		
37	341	1	89,9	97,3	39	53,7	53,9	32	35	8	175	84	4,7	0,6	7	45,9	16,3	11,8	86	78	63	21	322	371,61	49,61		

Tabelle 5

Stoffbilanz zur Berechnung des Dolomitverschleißes

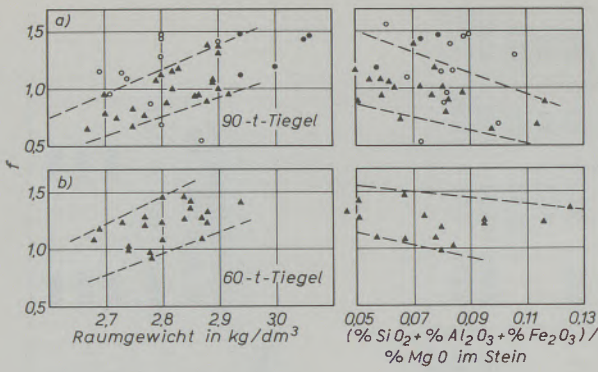
		RE — 15 (MS)		Schrott		Σ RE + S	Stahl	Abbr.		Abbr.	Mi.- Schl.	Σ Kalk	— Staub	Σ	Dolom.		Schlacke						
		kg/t RE	%	985	%	155	%				%	15	%	101	%	20		%	3,7	198	% theor.	% tats.	
Stahleisenschmelzen	weich	Si	0,90	8,87	0,05	0,08	8,95	—	8,95	SiO ₂	18,08	33	4,95	1,5	1,52	1	—0,20	24,85	1	0,04	24,89	12,6	13,0
		Mn	0,75	7,39	0,35	0,54	7,93	0,13	6,63	MnO	8,55					3	—0,60	7,95			7,95	4,0	4,0
		P	0,20	1,97	0,03	0,05	2,02	0,013	1,89	P ₂ O ₅	4,33	1	0,15			1	—0,20	4,28			4,28	2,2	2,8
			96,97 + D. 0,55 = S. 0,50					}		D = 3,7													
			1,30 + D. 0,36 = S. 0,0133					}		S = 198													
			kg/t RE	%	985	%	52,3	%				%	15	%	103,7	%	20		%	3,3	167	% theor.	% tats.
Stahleisenschmelzen	hart	Si	0,90	8,87	0,05	0,03	8,90	—	8,90	SiO ₂	19,05	33	4,95	1,5	1,56	1	—0,20	25,36	1	0,03	25,39	15,2	15,3
		Mn	0,75	7,39	0,35	0,18	7,57	0,25	5,07	MnO	6,54					3	—0,60	5,94			5,94	3,5	3,3
		P	0,20	1,97	0,03	0,02	1,99	0,03	1,69	P ₂ O ₅	3,87	1	0,15			1	—0,20	3,82			3,82	2,3	3,0
			99,43 + D. 0,55 = S. 0,605					}		D = 3,3													
			1,33 + D. 0,36 = S. 0,015					}		S = 167													
			kg/t RE	%	985	%	161,5	%				%	15	%	105,2	%	20		%	6,7	215	% theor.	% tats. *)
Thomaseisen-	schmelzen	Si	0,29	2,86	0,05	0,08	2,94	—	2,94	SiO ₂	6,29	35	5,25	1,5	1,58	1	—0,20	12,92	1	0,07	12,99	6,1	6,6
		Mn	0,78	7,68	0,35	0,57	8,25	0,11	7,15	MnO	9,35					3	—0,60	8,75			8,75	4,1	3,7
		P	1,64	16,15	0,03	0,05	16,20	0,025	15,95	P ₂ O ₅	36,53	2	0,30			2	—0,40	36,43			36,43	17,0	17,5
			100,84 + D. 0,55 = S. 0,486					}		D = 6,7													
			1,34 + D. 0,36 = S. 0,0175					}		S = 215													
			kg/t RE	%	985	%	161,5	%				%	15	%	105,2	%	20		%	6,7	215	% theor.	% tats. *)

*) ca. 75 % Erstschlacke + ca. 25 % Zweitschlacke (einschl. Pfannenschlacke).

Nachrechnung der Verschleißgeschwindigkeit

Verfahren	Tiegel-Reise-Nr.	aus Stoffbilanz					nach statistischer Formel							
		kg RE je t/St.	Dolomitverschleiß in		Dolom.-Verbr. in kg/t St.	Verschl.-Geschw. in mm/t St. · 10 ⁴	Haltbarkeit in Chargen		f.	t/Chg.	min/t	Verschleißgeschw. in mm/t St. · 10 ⁴		
			kg/t RE	kg/t St.			tats.	theor.**)				theor.	tats. = th./f.	
St. E. weich	II/41	960	3,7	3,55	6,05	203	427	356	1,2	78	0,22	300	250	
St. E. Abfang	I/38	1071	3,3	3,52	6,00	202	(485)	419	1,16	82,6	0,21	225	194	
Thomaseisen	II/41	950	6,7	6,36	10,85	365	427	356	1,2	78	0,22	430	358	

***) entspr. Tabelle 6 a.



- 650mm Futter (Vordermauerwerk)
- 210mm " (Hintermauerwerk)
- 210mm Teermagnesitsteinfutter (Hintermauerwerk)

Abb. 12

Abhängigkeit des Verhältnisses der tatsächlichen zu der nach (3) berechenbaren Haltbarkeit vom Raumgewicht der Steine bzw. vom Verhältnis der Flußmittel zum MgO-Gehalt im Stein

wichte im Schnitt besser als der vergleichbare Teerdolomit halten wird.

In Tabelle 8 ist ein Weg gezeigt, wie die Einflußgrößen, die die Steinqualität kennzeichnen sollen, mathematisch ausgewertet werden können. Wendet man in erster Näherung die so erhaltene Formel [4]

auch auf die Daten des 60-t-Tiegels an (Tabelle 7a), stellt man fest, daß die tatsächlichen Haltbarkeiten um etwa 20 % höher liegen, das heißt also, daß die Haltbarkeiten für vergleichbare Steinlängen (Vordermauerung beim 90-t-Tiegel) unter gleichen Betriebsbedingungen und Steinqualitäten beim 60-t-Tiegel relativ besser sind. Der Grund für das schlechtere Abschneiden der 90-t-Tiegel dürfte in der ungünstigeren geometrischen Form zu suchen sein, die bei Schrottkühlung einen mehr oder weniger stark ausgeprägten örtlichen Verschleiß an der Schrottaufschlagstelle verursacht, was beim 60-t-Tiegel nicht der Fall ist. Ist der 650-iger Stein an der genannten Stelle verbraucht, so verliert der zugehörige Ring die Spannung und es beginnen auch die weniger verschlissenen Nachbarsteine herauszufallen. Man kann versuchen, diesen Einfluß etwa in der Weise darzustellen, daß man die k-Werte nach [4] berechnet (Tabelle 7b) und vom Verhältnis der tatsächlichen zur theoretischen (nach Gleichung [4] mit $k = 0,985$) Haltbarkeit des 650-mm-Futters an der Schrottaufschlagstelle abhängig macht (Abb. 13). Ist die zuletzt genannte Verhältniszahl gleich oder größer als 1, wird k im Mittel größer als 1,15 und liegt dann in der gleichen Größenordnung wie beim 60-t-Tiegel. Das heißt, hält die Schrottaufschlagstelle genau so gut wie die Flanken theoretisch halten sollen, so ist im Schnitt mit einer um 15–20 % höheren Haltbarkeit zu rechnen. Es ist

Tabelle 6a

Nachrechnung der Verschleißgeschwindigkeiten und Haltbarkeiten für Vorder- und Hintermauerung der 90-t-Tiegel

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Reise	H _v in Chg.	t/Chg.	Stein- verschl. mm	% Th.	H _h in Chg.	t/Chg.	Stein- verschl. mm	% Th.	Bl. Z. min t	V _{v. th.}	V _{h. th.}	H _{v. th.}	H _{h. th.}	ΣH _{th.}	H _{lats.}	Δ H
										i. 10.000 · mm/t			in Chargen			
I 31	225	81,7	650	35,7	85	86,3	160	20,4	0,22	292	209	273	89	362	310	-52
32	220	79,9	"	38,8	71	79,9	210	33,8	23	329	323	248	81	329	291	-38
33	180	79,8	"	33,6	96	76,6	210	17,8	20	301	325	271	84	355	276	-79
34	295	80,4	"	22,2	89	76,2	210	6,3	23	300	338	270	82	352	384	+32
35	224	79,4	"	15,2	98	76,1	210	11,5	20	283	323	286	85	371	322	-49
36	300	80,2	"	15,0	157	81,4	210	0	20	271	235	300	110	410	457	+47
37	430	83,1	"	1,6	(31)		(-)		20	214		365		365	430	+65
38	360	82,5	"	6,4	(94)	82,8	170	11,9	21	236	239	333	86	419	(485)	+66
39	280	79,8	"	10,1	145	80,9	210	2,9	22	285	361	286	100	386	424	+38
40	460	82,6	"	3,0	69	86,4	210	4,2	22	237	188	332	129	461	529	+68
II 33	240	77,8	"	80,6	110	81,3	210	71,5	22	405	345	206	75	281	350	+69
34	230	79,6	"	65,5	60	75,3	150	98,0	22	360	462	227	43	270	290	+20
35	225	76,2	"	55,9	97	77,3	210	93,1	23	402	436	222	62	284	322	+38
36	155	78,0	"	96,1	(82)		(50)	48,1	22	422		198		198	155	-43
37	235	78,6	"	76,9	106	78,4	210	31,2	21	381	325	216	82	298	341	+43
38	186	77,5	"	62,1	(39)		(?)	98,5	21	377		222		222	152	-70
39	240	82,0	"	63,1	(51)		(50)	64,0	20	310		256		256	240	-16
40	202	81,8	"	84,0	73	83,2	210	15,1	21	347	237	228	106	334	275	-59
41	300	77,4	"	61,5	127	79,3	150	34,3	22	386	324	298	58	356	427	+71

Indices _{v/h} = Vorder- bzw. Hintermauerung.

Tabelle 6b

Nachrechnung der Verschleißgeschwindigkeiten und Haltbarkeiten für Vorder- und Hintermauerung der 90-t-Tiegel

Reise	Raumgew.		SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃		f' _v = $\frac{H_v}{H_{v.th.}}$	f' _h = $\frac{H_v}{H_{h.th.}}$	f _{v.th.} *)	f _{h.th.} *)	H _{v.th.} * f _{v.th.}	H _{h.th.} * f _{h.th.}	ΣH _{th.} * f _{th.}	H _{lars.}	ΔH'
	γ _v	γ _h	δ _v	δ _h									
I 31	2,75	2,71	0,0890	0,0815	0,83	0,96	0,851	1 041	232	93	325	310	- 15
32	2,88	2,78	508	810	0,89	0,87	0,133	1,119	281	90	371	291	- 80
33	2,67	2,73	727	804	0,66	1,14	0,842	1,067	223	89	312	276	- 36
34	2,89	2,74	640	675	1,09	1,09	1,095	1,125	296	100	396	384	- 12
35	2,77	2,69	944	840	0,77	1,15	0,853	1,010	244	86	330	322	- 8
36	2,92	3,05	639	726	0,96	1,43	1,129	1,442	339	158	497	457	- 40
37	2,83		780		1,175		0,979		356		356	430	+ 74
38	2,89	3,06	553	788	1,08	1,46	1,128	1,430	376	123	499	485	- 14
39	2,70	2,80	881	883	0,96	1,45	0,800	1,113	228	111	339	424	+ 85
40	2,90	2,87	709	726	1,39	0,53	1,081	1,243	358	159	517	529	+ 12
II 33	2,82	2,80	503	899	1,16	1,47	1,070	1,107	221	83	304	350	+ 46
34	2,82	2,90	805	826	1,01	1,39	0,958	1,343	218	54	272	290	+ 18
35	2,89	2,75	617	613	1,06	1,56	1,104	1,162	245	72	317	322	+ 5
36	2,70		821		0,79		0,822		163		163	155	- 8
37	2,79	2,80	585	1062	1,08	1,28	1,008	1,046	218	86	304	341	+ 37
38	2,75		1135		0,68		0,761		169		169	152	- 17
39	2,86		611		0,94		1,074		275		275	240	- 35
40	2,81	2,80	1165	1005	0,88	0,69	0,814	1,068	186	113	299	275	- 24
41	2,90	2,95	732	685	1,01	2,19	1,073	1,291	320	75	395	427	+ 32

*) errechnet entspr. Tabelle 8 (4) (mit a = 0,985, b = 1,083, c = - 3,7, d = 1,190)

dies bei neuen breiteren 90-t-Gefäßen der 2. Ausbaustufe zu erwarten (Abb. 14). Bei den Bemühungen, den Verschleiß an der Schrottaufschlagstelle in Grenzen zu halten, haben sich Fenster aus Corhart 104 bisher noch am besten bewährt.

Formel [3] läßt sich auch für die Nachrechnung der unter Verwendung der Einlochdüse gefahrenen Reisen erweitern, wenn man die Auflösung des Futters als Diffusionsvorgang in der Schlackengrenzschicht betrachtet. Unter Anwendung des Fick'schen Gesetzes läßt sich für die Verschleißgeschwindigkeit formal ableiten:

$$V = a_1 \cdot m/t - a_2/t + a_3 \cdot F \cdot \frac{z}{t} \quad [5a]$$

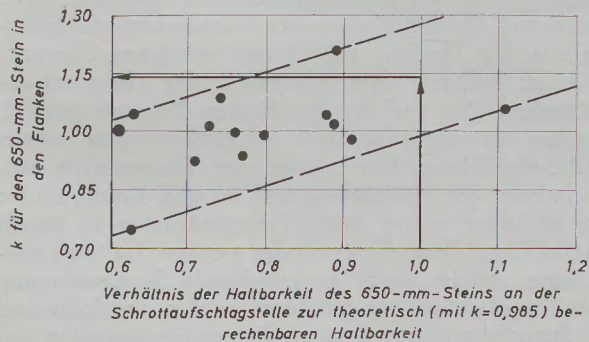


Abb. 13

Einflußgröße „Schrottaufschlagstelle“

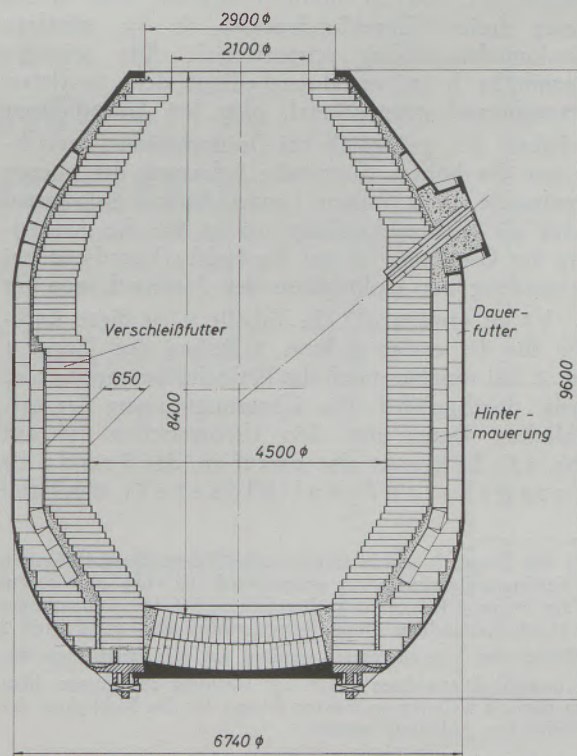


Abb. 14

90-t-Tiegel der zweiten Ausbaustufe

Tabelle 7a

Nachrechnung der Haltbarkeiten des 60-t-Tiegels

Reise	Haltbark. Chargen	t/Chg.	Stein- verschl. mm	% Th.	Blzt. min t	H _{th.}	Δ H	γ	δ	f'	f _{th}	H _{th}	Δ H
III 88	173	47	650	100	0,24	159	+ 14	2,68	0,0775	1,09	1,050	167	+ 6
90	185 + ~ 10	56	"	100	23	157	+ 38	2,73	928	1,24	1,048	165	+ 30
91	203	58	"	94,7	23	159	+ 44	2,77	740	1,28	1,161	185	+ 18
92	205 + ~ 10	58	"	95,6	23	159	+ 56	2,85	1250	1,35	1,058	168	+ 47
93	212	59	"	95,6	23	160	+ 52	2,88	470	1,33	1,380	221	— 9
94	197	56	"	95,6	22	160	+ 37	2,80	945	1,23	1,117	179	+ 18
97	181	66	"	100	22	166	+ 15	2,87	567	1,09	1,333	222	— 41
98	194	65	"	100	22	165	+ 29	2,69	800	1,18	1,052	174	+ 20
99	227	71	"	91,3	22	179	+ 48	2,87	510	1,27	1,354	242	— 15
100	196	77	"	99,4	21	195	+ 1	2,74	838	1,01	1,091	213	— 17
102	188	68	"	88,6	22	174	+ 14	2,80	666	1,08	1,220	213	— 25
104	200	78	"	89,1	21	204	— 4	2,78	795	0,98	1,151	235	— 35
105	282	76	"	86,8	21	198	+ 84	2,85	513	1,42	1,332	265	+ 17
106	218	73	"	98,5	22	180	+ 38	2,77	1160	1,21	1,009	181	+ 37
107	276	73	"	80,2	22	189	+ 87	2,84	667	1,46	1,264	239	+ 37

(Anhang III).

Danach steht die dem Verschleiß ausgesetzte Innenwandfläche F als Faktor nur vor der spezifischen Blasezeit z/t und ist definitionsgemäß $d \cdot h$ (d = innerer freier Tiegeldurchmesser, h = mittlere Schlackenschauhöhe) proportional. Die mittlere Schauhöhe h ist verfahrensbedingt dem mittleren Lanzenabstand proportional, also bei Einlochdüsen um Faktor $\sqrt{3}$ größer als bei Dreilochdüsen. Betrachtet man die höhere thermische Belastung der oberen Tiegelpartie beim hohen Lanzenabstand in diesem Faktor als mitberücksichtigt, so ist für die Anwendung der Gleichung [3] auf die Haltbarkeitsdaten bei Verwendung der Einlochdüse der Ausdruck von z/t um $\sqrt{3}$ zu erweitern*). In Tabelle 9 ist diese Rechnung für die ersten 8 bzw. 7 Reisen der Tiegel 1 bzw. 2, bei welchen noch die Einlochdüse angewendet wurde, durchgeführt. Die Übereinstimmung der tatsächlichen Daten mit den theoretischen ist gut (Abb. 15). Es kommt also darauf an, das Produkt Lanzenabstand mal Blasezeit möglichst

*) Bei Tiegel 2 wurde infolge eines Übersetzungsfehlers in der Teufenanzeigeeinrichtung unabsichtlich um etwa 20–40 cm bei den ersten 6 Reisen zu hoch gefahren. Bei der Nachrechnung der Haltbarkeitszahlen dieser Reisen mußte also der Faktor 2 an Stelle von $\sqrt{3}$ eingesetzt werden, um die berechneten mit den tatsächlich erreichten Daten zur Deckung zu bringen. Man kann dies als weiteren indirekten Beweis für die Richtigkeit der vorstehenden Ableitung werten.

(Tg. 1, R. 1–8, Tg. 2, R. 7:

$$V_{\text{theor.}} = 1210 + 1,3 \cdot \% \text{ Th} - 13,8 \cdot t/\text{Chg} + 1288 \cdot \text{min}/t$$

Tg. 2, R. 1–6:

$$V_{\text{theor.}} = 1210 + 1,3 \cdot \% \text{ Th} - 13,8 \cdot t/\text{Chg} + 1488 \cdot \text{min}/t$$

klein zu halten und es dürfte daher z. B. die Verringerung des Lanzenabstandes durch Erniedrigung des Sauerstoff-Flusses im Sinne einer Haltbarkeitssteigerung nicht zum Erfolg führen.

Schlußfolgerungen

Grundsätzlich ist es möglich und im vorliegenden Bericht gezeigt worden, daß trotz der gleichzeitigen Wirkung der die Lebensdauer der Tiegelzustellung bestimmenden Einflußgrößen, die metallurgischen und steinqualitätsbedingten Einflüsse ausreichend gut voneinander getrennt werden können.

Es wird zunächst auf die verschiedenen Haltbarkeitsbestimmenden Einflüsse hingewiesen, wie Lanzenabstand und Düsenart, Roheisensorte, Kühlmittel, Schmelzgewicht und Blasezeit. Eine statistische Auswertung der Daten derjenigen Reisen, die unter Anwendung der Dreilochdüse gefahren wurden, ergab gesicherte Abhängigkeiten der Verschleißgeschwindigkeit in den Flanken (mm/t) vom mittleren Chargengewicht (t/Chg.), dem %-Anteil der Thomaseisenschmelzen (%), und der spezifischen Blasezeit (min/t). Andere vermutete Einflüsse, wie Kalksatz usw., waren nicht signifikant. Der Einsatz von Thomaseisen verschlechtert die Haltbarkeit und es sind Kompromisse zu schließen, wenn beide Roheisensorten in einem Mehr-Tiegel-Betrieb verwendet werden. Haltbarkeitspitzen sollten durch entsprechende Beaufschlagung der Tiegel rechtzeitig gemildert werden, um fallweises Nichtausfahrenkönnen aus Dispositionsgründen zu vermeiden. Dabei spielt natürlich die Disposition und Organisation der übrigen Betriebsteile eine wesentliche Rolle. Für die Verkürzung der Blaszeiten ist es

Tabelle 7b
Einflußgröße Schrottaufschlagstelle bei den 90-t-Tiegeln

Reise	H _{v.th.} *)	H _{h.th.}	H _{tats.}	Raumgew.		SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ MgO		k**)	H _{v.s.} in Chg.	***) H _{v.th.} * f _{v.th.} in Chg.	H _{vs.} H _{yt h} f _{v.th.}	k _{th}	k _{th} * (H _{v.th.} +H _{h.} th.)	ΣH _{th.} (bγ+ +cδ) ****)	ΣH _{th.} in Chargen	H _{tats.}	ΔH
				γ _v	γ _h	δ _v	δ _h										
I 31	273	89	310	2,75	2,71	0,0890	0,0815	0,995	176	232	0,76	1,0	362	-50	312	310	-2
32	248	81	291	2,88	2,78	508	810	0,755	177	281	0,63	0,9	296	+43	339	291	-48
33	271	84	276	2,67	2,73	727	804	0,93	159	223	0,71	0,95	347	-54	293	276	-17
34	270	82	384	2,89	2,74	640	675	1,02	215	296	0,73	0,97	341	24	365	384	+19
35	286	85	322	2,77	2,69	944	840	1,01	150	244	0,62	0,89	330	-53	277	322	+45
36	300	110	457	2,92	3,05	639	726	0,94	260	339	0,77	1,0	410	71	481	457	-24
37	365		430	2,83		780			300	356	0,84	1,05				430	
38	333	86	485	2,89	3,06	553	788	0,995	300	376	0,80	1,02	427	68	495	485	-10
39	286	100	424	2,70	2,80	881	883	1,05	200	228	0,88	1,07	413	-61	352	424	+72
40	332	129	529	2,90	2,87	709	726	1,06	400	358	1,12	1,23	567	39	606	529	-77
II 33	206	75	350	2,82	2,80	503	899	1,205	196	221	0,89	1,08	304	11	315	350	+35
34	227	43	290	2,82	2,90	805	826	1,09	160	218	0,74	0,98	264	-4	260	290	+30
35	222	62	322	2,89	2,75	617	613	1,05	155	245	0,63	0,9	256	25	281	322	+41
36	198		155	2,70		821			135	163	0,83	1,04				155	
37	216	82	341	2,79	2,80	585	1062	1,02	195	218	0,89	1,08	322	38	360	341	-19
38	222		152	2,75		1135			152	169	0,91	1,09				152	
39	256		240	2,86		611			200	275	0,73	0,97				240	
40	228	106	275	2,81	2,80	1165	1005	0,98	170	186	0,91	1,09	364	-52	312	275	-37
41	298	58	427	2,90	2,95	732	685			320						427	

$$*) H_{th.} = \frac{650/(t/Chg.)}{1210 + 1,3 \% ThE + 743,3 t/min - 1,38 t/Chg.} \cdot 10^4 \quad (\text{aus Tafel 6a})$$

$$**) k = \frac{H_{tats.} - H_{y.th.} (1,083 [\gamma_v - 2,83] - 3,7 [\delta_v - 0,0763]) - H_{h.th.} (1,083 [\gamma_h - 2,83] - 3,7 [\delta_h - 0,0763])}{H_{v.th.} + H_{h.th.}}$$

***) Tafel 6b.

$$****) H_{v.th.} [1,083 (\gamma_v - 2,83) - 3,7 [\delta_v - 0,0763]] + H_{h.th.} \cdot [1,083 (\gamma_h - 2,83) - 3,7 (\delta_h - 0,0763)]$$

Tabelle 8

Ausgleichsrechnung zur Bestimmung der Koeffizienten für die Einflußgrößen „Raumgewicht“ und „Verhältnis der Flußmittel im Stein zum MgO-Gehalt“

$$\text{Ansatz: } H_{v,th} \cdot f_v + H_{h,th} \cdot f_h = H_{th} \quad \text{Bedingung: } \sum (H_{th} - H_{tats.})^2 = \min, \text{ das heißt:}$$

$$f_v = a + b (\gamma_v - 2,83) + c (\delta_v - 0,0763) \quad \frac{\delta \sum (H_{th} - H_{tats.})^2}{\delta a, \delta b, \delta c, \delta d} = 0.$$

$$f_h = d + b (\gamma_v - 2,83) + c (\delta_v - 0,0763)$$

Hieraus ergeben sich vier Gleichungen, wonach die Koeffizienten a, b, c, und d berechnet werden können:

$$a \sum H_v^2 + d \sum H_v H_h + b \sum \alpha H_v + c \sum \beta H_v = \sum H_{tats.} H_v \quad \text{dabei ist } \alpha = H_v (\gamma_v - 2,83) + H_h (\gamma_h - 2,83)$$

$$a \sum H_v H_h + d \sum H_h^2 + b \sum \alpha H_h + c \sum \beta H_h = \sum H_{tats.} H_h \quad \beta = H_v (\delta_v - 0,0763) + H_h (\delta_h - 0,0763)$$

$$a \sum \alpha H_v + d \sum \alpha H_h + b \sum \alpha^2 + c \sum \alpha \beta = \sum \alpha \cdot H_{tats.}$$

$$a \sum \beta H_v + d \sum \beta H_h + b \sum \alpha \beta + c \sum \beta^2 = \sum \beta \cdot H_{tats.}$$

Durch Einsetzen der Werte aus Tabelle 6 a, b in diese Gleichungen erhält man:

$$a = 0,985 \quad b = 1,083$$

$$d = 1,190 \quad c = -3,7$$

Unter Einbeziehung der Einflüsse der Steinqualität kann man demnach für die Verschleißgeschwindigkeit anschreiben:

$$V = \frac{1210 + 1,3 \% \text{ ThE} - 1,38 \text{ t/Chg} + 743,3 \frac{\text{min}}{\text{t}}}{k + 1,083 (\gamma - 2,83) - 3,7 (\delta - 0,0763)} \cdot 10^{-4} \dots \dots \dots [4]$$

Ansatz für Tiegel 3: $H'_{th} \cdot f = H_{th}$ H'_{th} nach (3) berechnet $k = 0,985$ (Vordermauerung 90-t-Tg.)
 $f = e + 1,083 (\gamma - 2,83) - 3,7 (\delta - 0,0763)$ $= 1,190$ (Hintermauerung „)
 $= 1,217$ (Tiegel 3 = 60 t-Tg.)

Bedingung: $\sum (H_{th} - H_{tats.})^2 = \min$, d. h. $\frac{\delta \sum (H_{th} - H_{tats.})^2}{\delta e} = 0$

$$e \cdot \sum H_{th}^2 + 1,083 \sum H_{th}^2 (\gamma - 2,83) - 3,7 \sum H_{th}^2 (\delta - 0,0763) = \sum H_{tats.} \cdot H_{th}$$

Einsetzen der Werte aus Tabelle 7 a ergibt:

$$e = 1,217$$

wichtig, daß die nachgeschaltete Abgasseite von vornherein mit genügenden Reserven (0,6–0,7 % C/min) ausgelegt wird. Insbesondere beim Verblasen von Thomaseisen ist es ohne metallurgische Nachteile bei einer großen Zahl von Güten möglich, die Blaszeiten (z. B. mit Hilfe der Schallkurventechnik) derart zu verringern, daß dieselben Chargefolgezeiten wie bei Stahleisen mit Normalblasezeit möglich sind (3).

Während die Auswirkungen der Roheisensorte und der Blasezeit ohne weiteres verständlich sind, konnte der Einfluß „Chargengewicht“ nur mittelbar über die Eisen-Mittelwerte der Schlacken, die ihrerseits wieder von den Blasbedingungen abhängen, erklärt werden. Bei einer weitergehenden Analyse der Reststreuung konnten physikalische (Raumgewicht) und chemische ($[\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3]/\text{MgO}$) Steinqualitäts-eigenschaften berücksichtigt werden. Somit lassen sich

fallweise aufgetretene Haltbarkeitsspitzen auch rechnerisch zwangslos aus dem Zusammentreffen günstiger metallurgischer Bedingungen (weniger als 12 % Thomaseisen) und hoher Qualität der verwendeten Dolomit- und Magnesitsteine nachweisen. Reisen mit teilweiser Teermagnesithintermauerung waren besonders erfolgreich. Die in diesem Bericht in Betracht gezogenen Werte über das Raumgewicht und des Verhältnisses der Flußmittel im Stein zum MgO-Gehalt bestimmen die Qualitätseigenschaften sicherlich nicht ausreichend und ausschließlich. Ein gezielt auf Grund vorliegender Erkenntnisse bei im übrigen unveränderten Fertigungsbedingungen hergestellter Stein, dürfte trotzdem erfolgversprechend sein. Der Einsatz eines derart hochwertigen Teerdolomit- oder -magnesitsteins ist andererseits nur in geringem Umfang an den besonderen Verschleißstellen (z. B. Flanken) im Tiegel ge-

Tabelle 9

Nachrechnung der Haltbarkeiten für den 90-t-Tiegel (Einlochlanze)*)

Reise	t/Chg. %	Th.	Blzt. min	min t	V mm t 10 ⁴	Verschleiß in Flanken mm	H _{th.}	H _{tats.}	Δ H
I 1	81	15	23	0,28	472	~ 550	144	121	- 23
2	75	29	24	32	624	„	118	133	+ 15
3	81	19	23	28	477	„	142	133	- 9
4	71	56	20	28	664	„	117	109	- 8
5	72	76	21	29	688	„	111	113	+ 2
6	73	60	20	27	628	„	120	137	+ 17
7	73	100	21	29	705	„	107	112	+ 5
8	74	100	22	30	704	650 ¹⁾	125	121	- 4
II 1	77	9	25	33	649	~ 550	110	113	+ 3
2	69	64	21	31	801	„	101	86	- 15
3	72	72	21	29	741	„	103	98	- 5
4	72	87	22	31	790	„	97	94	- 3
5	70	70	23	33	824	„	96	99	+ 3
6	68	100	23	34	906	„	89	81	- 8
7	80	100	25	31	696	650 ¹⁾	116	115	- 1

1) Wegen hintermauerter „Schrottschürze“ an der Einsatzseite bessere Ausnutzung des Futters in den Flanken.

rechtfertigt. Bei Magnesit ist der Erfolg nur dann gegeben, wenn der Einbau so erfolgt, daß ein Abplatzen beim Aufheizen vermieden wird (Hintermauern!). Wird dabei nachweislich im Schnitt und unter Berücksichtigung der metallurgischen Gegebenheiten die Gesamthaltbarkeit erhöht, dürfen derartige Sonder-

qualitäten unter der Voraussetzung, daß die Tiegelerate gleich bleibt, auch etwas mehr kosten.

Ein Problem wird wahrscheinlich immer die mechanischen Einflüssen unterworfenen Schrottaufschlagstelle sein. Durch diesen Umstand wird die Gesamthaltbar-

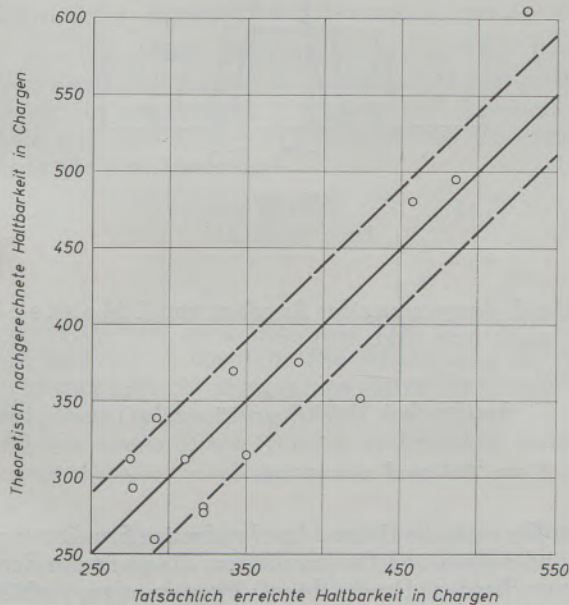


Abb. 15a

Gegenüberstellung der tatsächlich erreichten Haltbarkeit zur theoretisch nachgerechneten für den 90-t-Tiegel (Verwendung der Dreilochdüse und Berücksichtigung der Steinqualität und des Einflusses der Haltbarkeit des 650-mm-Steins an der Schrottaufschlagstelle) entsprechend Tabelle 7b)

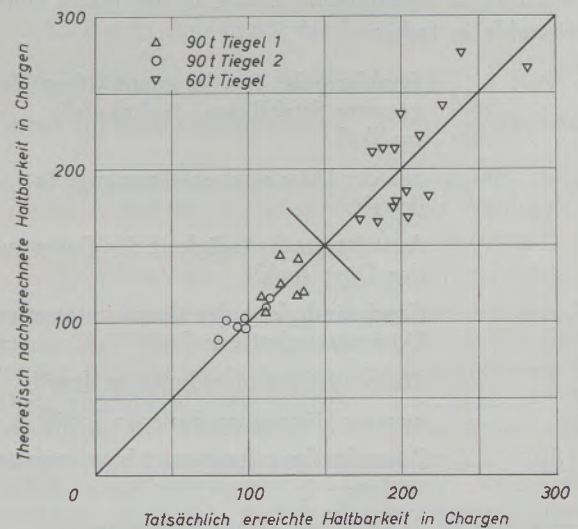


Abb. 15b

Gegenüberstellung der tatsächlich erreichten Haltbarkeit zur theoretisch nachgerechneten für

- a) den 60-t-Tiegel (Dreilochdüse, Berücksichtigung der Steinqualität) (entsprechend Tabelle 7a),
- b) den 90-t-Tiegel (Einlochdüse, ohne Berücksichtigung der Steinqualität) (entsprechend Tabelle 9)

keit rechnerisch um etwa 20 % herabgesetzt. Flicker im Betrieb oder der Einsatz von Sondersteinen kann erfolgreich sein, ist in jedem Fall aufwendig, und man sollte auf Grund dieser Erfahrungen ein neues LD-Stahlwerk grundsätzlich so auslegen, daß Abschlackseite gleich Schrotteinsatzseite ist. Der verbleibende Ansatz nach dem Abfließen der Schlacke (insbesondere bei Stahleisen) schützt derart, daß zum Ende der Tiegelreise der Hintermauerungsstein fast immer zur Gänze und sehr häufig auch noch Reste der Vordermauerung im Abschlack-Rücken erhalten bleiben. Der Tiegel soll ferner so dimensioniert sein, daß der Schrott beim Einsetzen möglichst ins Bad fällt, ohne vorher im stumpfen Winkel an der Wandung aufzuschlagen. Demnach müßten die neuen breiteren Tiegel der zweiten Ausbaustufe eine höhere Haltbarkeit bringen.

Bei der Anwendung eines Schrottmuldenkippers trifft der Schrott immer auf dieselbe Stelle im Gefäß auf. Dies ist bei der Auslegung des Kippers im Hinblick auf seine optimalen Abmessungen besonders zu berücksichtigen. Vom Gesichtspunkt der Tiegelhaltbarkeit erscheint das Einsetzen mittels Kran vorteilhafter, da hier die Schrottaufschlagstelle variabel ist. Schließlich sind die niedrigeren Haltbarkeiten der Reisen unter Verwendung der Einlochdüse auf Grund der vorangestellten Auswertung theoretisch erklär- und berechenbar. Hier spielt der Lanzenabstand gegenüber der Steinqualität eine überragende Rolle.

(Im gesonderten „Anhang“ werden Einzelheiten und Anregungen über die rechnerische Bewältigung der Lanzenabstands- und Düsenprobleme im Zusammenhang mit der Tiegelhaltbarkeit mitgeteilt).

Anhang I: Dynamischer Druck in der Mitte eines Freistrahls in Luft.

- I Strahlimpuls (= konstant über die gesamte Strahllänge) in [mkg/s²] = [kp]
- G₀ aus der Düse austret. Gasmenge in [kg/s]
- w₀ Austrittsgeschwindigkeit des Gases aus der Düse [m/s]
- W_s Geschwindigkeit des Gases im engsten Düsenquerschnitt in [m/s]
- F₀ Düsenaustrittsquerschnitt in [cm²]
- F_s engster Düsenquerschnitt in [cm²]
- d₀, d_s Düsendurchmesseraustritt bzw. engster in [cm]
- q₀ = w₀² · q₀/2 dynamischer Druck Düsenaustritt in [at]
- q_{x,m} dynamischer Druck in der Strahlmitte im Abstand x [cm] von der Düse in [at]
- y₅₀ Halbmesser im Strahlquerschnitt für den q = q_m/2 ist in [cm]
- p₁ Vordruck vor der Düse in [at]

1. Nach J. M a a t s c h (5) ist bei L a v a l d ü s e n Strahlimpuls I = G₀w₀ = 2F₀q₀, ferner I = q_{xm} · (y₅₀)² · 9,062.

Setzt man tgβ/2 = y₅₀/(x-a·d₀) (s. Abb. 16), so erhält man durch Gleichsetzen der beiden Gleichungen für I den Ausdruck

$$\frac{q_{xm}}{q_0} = \frac{2 \cdot d_0^2 \pi / 4}{9,062 \cdot (\text{tg}\beta/2)^2 \cdot (x-a \cdot d_0)^2} = \frac{0,173}{(\text{tg}\beta/2)^2} \cdot \frac{1}{\left[\frac{x}{d_0} - a\right]^2}$$

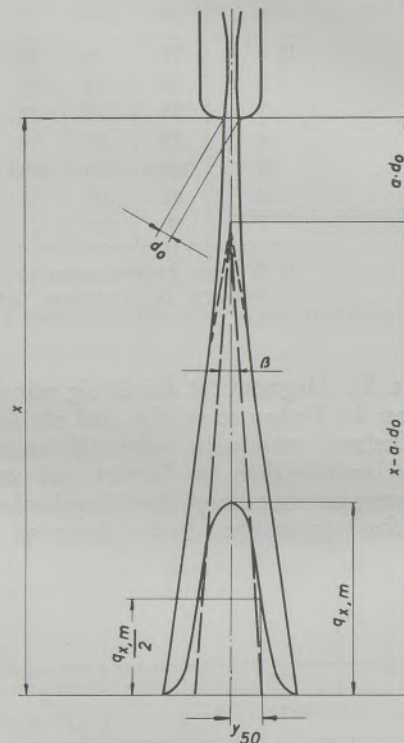


Abb. 16
Freier Gasstrahl

Durch Auswertung der Angaben von J. M a a t s c h (7) erhält man (Abb. 17)

$$q_{xm} = q_0 \cdot 44,6 / \left(\frac{x}{d_0} - 12,4 \right)^2 \quad [2a]$$

mit β = 7°8' und a = 12,4.

2. Für einfache Düsen ohne lavalartige Erweiterung, Zylinderdüsen und für Lavaldüsen, die nicht mit dem entsprechenden Druck beaufschlagt werden, erhält man eine analoge Ableitung:

$$I = G_0 w_0 + F_0 (p_0 - 1) \text{ mit } G_0 w_0 = d_s^2 \frac{\pi}{4} p_1 \cdot 1,81 \sqrt{1 - \left[\frac{p_1}{p_0} \right]^{-2/7}} ; p_0 \text{ berechnet sich aus } \frac{d_0}{d_s} =$$

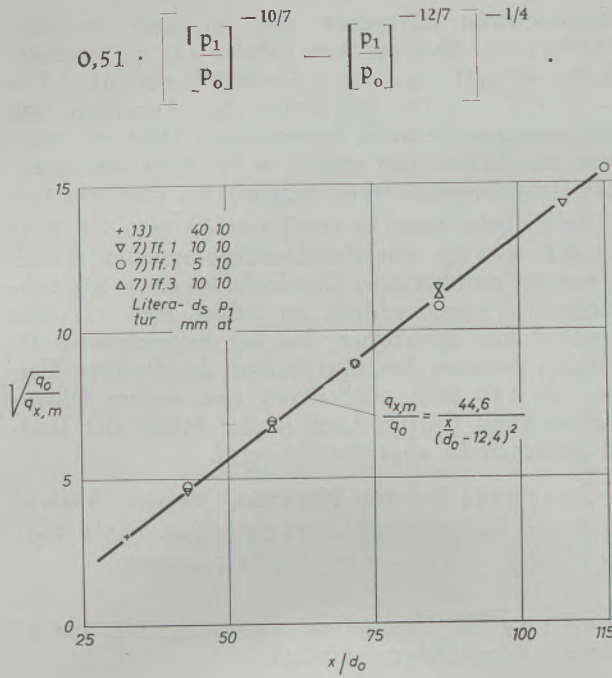


Abb. 17

Abhängigkeit des $q_{x,m}/q_0$ vom x/d_s bei Lavaldüsen

In Analogie zur Ableitung in 1. führt man an Stelle der Größen F_0 , q_0 und d_0 fiktive Größen F_* , q_* und d_* ein und setzt $I = 2 F_* q_*$. q_* wird als derjenige dynamische Druck am Düsenaustritt definiert, der bei Lavalbedingungen herrschen würde: $q_* = 3,5 \cdot$

$\cdot \left(\left[\frac{p_1}{p_0} \right]^{2/7} - 1 \right)$. Für Zylinderdüsen und einfache

Düsen ist q_* demnach $= 0,7$ at und $d_* = d_s \cdot 0,95 \sqrt{p_1 - 0,8}$. Durch Umrechnung der in Abb. 11 der Veröffentlichung von J. M a t s c h (7) angegebenen Daten für verschiedene Vordrucke und Abstände erhält man den in Abb. 18 dargestellten Zusammenhang für den Ausdruck

$$\frac{q_{x,m}}{q_*} = \frac{0,173 / (\text{tg } \beta / 2)^2}{\left[\frac{x}{d_*} - a \right]^2} = \frac{49}{\left[\frac{x}{d_*} - 3 \right]^2} \quad [2b]$$

($a = 3$, $\beta = 60^\circ 50'$). Gleichung [2b] gilt für 5–15 atü und x/d_* über 10. Die Auswertung der von J. M a t s c h (7) angegebenen Daten für Lavaldüsen mit einem Durchmesser Verhältnis von $d_0/d_s = 1,8 - 3$, die mit einem Druck von 10 at betrieben werden, ergibt dieselben Zahlenwerte für a und β .

3. Der Zusammenhang Durchflußmenge, Düsenquerschnitt und Vordruck lassen sich durch eine sehr einfache Faustformel darstellen: Q in $\text{Nm}^3/\text{min} = (G \cdot g / 1,43) \cdot 60 = F_s \cdot p_1 \cdot 0,484 \cdot$

$\sqrt{2 \cdot 9,81 / 26,49 \cdot 291 \cdot 60 / 1,43}$ hieraus $\text{Nm}^3/\text{min} = F_s \cdot p_1$. F_s in cm^2 , p_1 in ata, Reibungsverlust von etwa 2–3 % sind in der Formel bereits berücksichtigt.

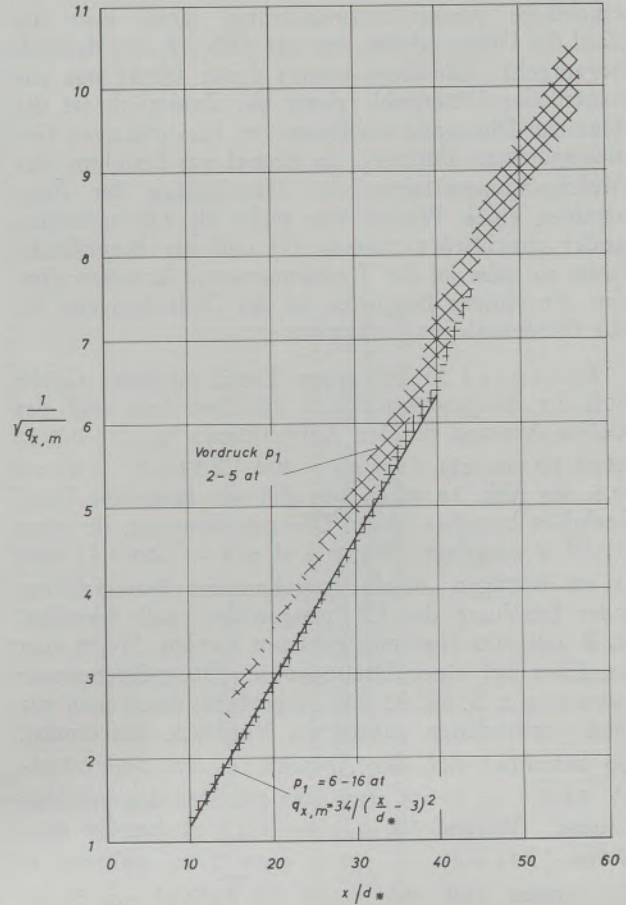


Abb. 18

Auftreffdruck $q_{x,m}$ in Abhängigkeit vom x/d , bei Zylinderdüsen

A n h a n g II: Auslegung der Düsen.

In I erhielten wir für $d_* = d_s \cdot 0,95 \cdot \sqrt{p_1 - 0,8}$ ferner ($n =$ Düsenzahl), $n \left(d_s^2 \frac{\pi}{4} \right) = \frac{\text{Nm}^3}{\text{min}} / p_1$ sodaß

$d_* = \sqrt{\text{Nm}^3/\text{min} \cdot 0,95} \cdot \sqrt{(4/\pi) \cdot (p_1 - 0,8) / [p_1 \cdot n]}$ wird. Dabei ist es zweckmäßig, den Ausdruck $f = 0,95 \cdot \sqrt{(4/\pi) \cdot (p_1 - 0,8) / [p_1 \cdot n]} = x / [(\sqrt{\text{Nm}^3/\text{min}}) (\sqrt{34/q_{x,m}} + 3)]$ einzuführen.

In Abb. 19 ist f gegen p_1 aufgetragen und man erkennt, daß f ab etwa 7 at vom Vordruck fast unabhängig ist. Das bedeutet, daß eine Vergrößerung des Düsendurchmessers bei gleichem Durchfluß (= Erniedrigung des Vordrucks) keine im praktischen Betrieb spürbare Lanzenabstanderniedrigung bringt. Wir haben versuchsweise am 90-t-Tiegel die 60-mm-Einlochdüse durch eine 80-mm-Düse ersetzt und genau so wenig die Lanzenabstände im Mittel senken können, als ein Unterschied in den Abständen zwischen der 45- und 50-mm-Düse für den 60-t-Tiegel besteht (s. Tabelle 3). Andererseits verbieten konstruktive Gründe, LD-Lanzen für Nenn-Drücke unter 7 at auszulegen, da die Lanzen zu dick und die Kühlwasser- verbräuche (die der Lanzenoberfläche proportional sind) zu hoch werden. Demgegenüber erhält man eine

erhebliche Abstandsverminderung, wenn man die Zahl der Düsen erhöht, was aus Abb. 18 sehr deutlich hervorgeht. Allerdings nimmt dieser Effekt mit zunehmender Düsenzahl relativ ab. Zusätzlich ist die Maximal-Düsenzahl wiederum von konstruktiven Gesichtspunkten abhängig, da einmal zur Erzielung des Mehrlochdüseneffektes die Mittelachsen der Blastrahlen einen Winkel von mehr als 18° untereinander einschließen müssen (7) und die Brennflecke nicht zu nahe an die Tiegellinnenwand kommen dürfen. An einigen Beispielen sei der Gedankengang für die Düsenauslegung erläutert:

Beispiel 1: Für einen Tiegel mittlerer Größe soll die Blasgeschwindigkeit 200 Nm³/min und der tiefste Abstand für den Auftreffdruck $q_{xm} = 0,8$ at etwa 80 cm sein. $f = 80/\sqrt{200 \cdot (\sqrt{34/0,8} + 3)} = 0,6$. An Abb. 18 sehen wir, daß wir dafür eine Dreilochdüse brauchen, deren Düsendurchmesser, für etwa 9–10 at ausgelegt (Wegen $3 \cdot d_s^2 \pi/4 = 200/9,5$) etwa 3 cm betragen. Infolge zunehmender Blaserfahrung oder Erhöhung des Chargengewichts soll schneller, z. B. mit 300 Nm³/min geblasen werden. Bleibt man zunächst bei einer Dreilochdüse (Düsendurchmesser wird man z. B. auf 35 mm vergrößern, damit man mit den vorhandenen geringeren Vordruck auskommt), so berechnet sich der Abstand $x = 0,6 \cdot \sqrt{300 \cdot (\sqrt{34/0,8} + 3)} =$ etwa 100 cm. Der dazugehörige „hohe“ Abstand für $q_{xm} = 0,13$ at beträgt $0,6 \cdot \sqrt{300 \cdot (\sqrt{34/0,13} + 3)} =$ etwa 2 m, während er im ersten Fall $0,6 \cdot \sqrt{200 \cdot (\sqrt{34/0,13} + 3)} =$ 163 cm war. Aus Gründen einer höheren Tiegelhaltbarkeit will man mit dem Abstand tiefer gehen, z. B. auf etwa 1,7 m. f wird dann $= 170/\sqrt{300 \cdot \sqrt{34/13} + 3} = 0,51$, das heißt es ist eine 4-Loch-Düse erforderlich (Der „tiefe“ Abstand = etwa 85 cm).

Beispiel 2: Bei einem Kleintiegel wird mit 100 Nm³/min und einer Einlochdüse (Laval-, oder Laval-ähnliche Düse) mit 35 mm engstem Durchmesser bei einem konstanten Abstand von 1,6 m geblasen. Es soll überlegt werden, ob man auf eine

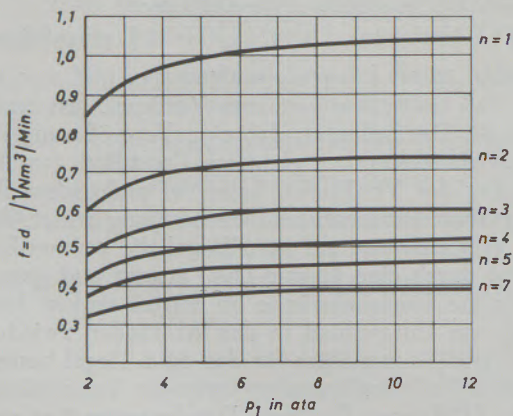


Abb. 19

$f = d / \sqrt{Nm^3/min}$ in Abhängigkeit vom Vordruck p_1 und der Düsenzahl n

Mehrlochdüse übergehen soll (p_1 theor. = $100/3,5^2 \pi/4 = 10,4$ at, aus Tabelle 11: $q_0 = 3,33$, $d_0/d_s = 1,41$, $q_{xm} = 3,33 \cdot 44,6/(1,60/1,41 \cdot 3,5) - 12,5^2 = 0,376$ at. Unter der Annahme, daß bei einer entsprechend konstruierten Düse ein mittlerer Badabstand von etwa 1 m bei noch ausreichender Düsenkopfhaltbarkeit möglich sei, errechnet sich f (für Zylinderdüsen) $= 100/\sqrt{100 \cdot (\sqrt{34/0,376} + 3)} = 0,8$, was für eine Zweilochdüse sprechen würde. Vermutet man bei einer Zweilochdüse einen ungleichmäßigen Tiegelverschleiß, so müßte man auf eine Dreilochdüse ausweichen, bei der beispielsweise die Winkel zwischen den Mittelachsen der Strahlen kleiner als 18° sind, oder durch eine andere Düsenkonstruktion (viertes Loch in der Mitte) der Dreilochdüseneffekt abgeschwächt wird.

Beispiel 3: 500 Nm³/min, tiefster Abstand etwa 1 m (in Schaumslagge) ergibt $f = 100/\sqrt{500 \cdot (\sqrt{34/0,8} + 3)} = 0,47$, d. h. 5-Lochdüse.

Anhang III. Theoretische Ableitung einer Formel für die Verschleißgeschwindigkeit.

Nach dem Fick'schen Gesetz ist die Menge dn des verschleißenden Futtermaterials, welches in der Zeit dz an der von der Schlacke bestrichenen Innenwandfläche F in die Schlacke übergeht, gegeben durch die

$$\text{Beziehung: } \frac{dn}{dz} = D \cdot F \cdot \frac{c_0 - c}{\vartheta}; \quad D = \text{Diffusions-}$$

konstante, c_0 ist die im unmittelbaren Kontakt der Schlacke mit der Innenwand sich einstellende Sättigungskonzentration an Futterstoffen in der Grenzschicht mit Schichtdicke ϑ , c ist die zur jeweiligen Zeit z im übrigen Schlackenvolumen außerhalb der Grenzschicht erhaltene Konzentration an Futterstoffen. Die in der Schlacke enthaltene Menge an Futterstoffen CaO und MgO ($= c \cdot m$, mit $m =$ Masse der Schlacke) setzt sich zusammen aus den über die Restschlacke und dem Kalk eingebrachten Mengen an CaO und MgO ($= a$) und dem Futterverschleiß ($= n$). Also $n = c \cdot m - a$ und $(dn/dz) = m \cdot (dc/dz)$. Integration über die Zeit ergibt

$$\ln \left(1 - \frac{c}{c_0} \right) = - \frac{D \cdot F \cdot z}{\vartheta \cdot m}$$

Die linke Seite dieser Gleichung kann durch die lineare Form $(u - v \cdot c/c_0)$ ersetzt werden unter der Annahme, daß c/c_0 nur um etwa $\pm 0,2$ (bis $0,25$) variiert. Auflösung nach c bzw. n/m und Multipl. mit m/t ($=$ Schlackenmenge/t Stahl) ergibt:

$$\frac{n}{t} = (u/v) \cdot c_0 \cdot m/t - a/t + (1/v) \cdot c_0 \cdot \frac{D \cdot F \cdot z}{\vartheta \cdot t} \quad [5]$$

Hier ist n/t der Futterverschleiß in kg/t oder mm/t, u und v sind Konstante, die vom mittleren Sättigungsgrad c/c_0 abhängen, c_0 ist nur von der Schlacken-zusammensetzung und der Temperatur abhängig, d. h. also, von der Roheisenzusammensetzung, der Schlackenbasizität und dem Fe-Gehalt und a/t ist durch den Kalksatz und der Restschlackenmenge/t Stahl gegeben.

Tabelle 10

Schlackenzusammensetzung und Sättigungsgrad der Schlacken (s. dazu Anhang III)

RE-Sorte	Reise Nr.		Fe	MnO	P ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	MgO	T ° C	*) CaO _{sätt.}	CaO CaO _{sätt.}	MgO _{sätt.} **)	MgO MgO _{sätt.}
Stahleisen	II/41	weiche Schmelzen	16,5 ± 4,5	4,0 ± 0,5	2,8 ± 0,7	13,0 ± 2,5	50,0 ± 5,0	1,33 ± 0,5	1630	31,0 ± 8,7 ¹⁾	1,61 ± 0,48	4,9 ± 1,4	0,27 ± 0,13
Stahleisen	I/38	Abfang-Chargen	8,9 ± 2,5	3,3 ± 0,5	3,0 ± 0,7	15,3 ± 2,0	60,5 ± 2,0	1,5 ± 0,4	1630	24,8 ± 4,9 ¹⁾	2,44 ± 0,49	4,2 ± 0,6	0,35 ± 0,11
Thomaseisen	II/41	1. Periode	6 ± 4 1,5 (6,6 ± 2,5)	3,8 ± 0,5	18,8 ± 2,5	7,3 ± 1,5	49,5 ± 2,7	1,9 ± 0,6	1590	52,0 ± 16,2	0,96 ± 0,30	5,0 ± 0,8	0,38 ± 0,14
Thomaseisen	II/41	2. Periode	18,6 ± 5,4	3,5 ± 0,5	13,6 ± 2,0	4,6 ± 2,0	45,8 ± 3,3	1,3 ± 0,4	1620	53,5 ± 17,0	0,86 ± 0,29	4,4 ± 1,2	0,30 ± 0,12

$$*) \log \% \text{CaO}_{\text{sätt.}} = - \frac{2513,56}{T} + 1,840 + 0,02116 \% \text{Fe} + 0,02796 \% \text{SiO}_2 + 0,03745 \% \text{MgO} (1 - 0,145 \% \text{MgO}) \\ + 0,02611 \% \text{MnO} (1 - 0,065 \% \text{MnO}) + 0,04754 \% \text{P}_2\text{O}_5 (1 - 0,0095 \% \text{P}_2\text{O}_5) \\ (R_{\text{mult.}} = 0,97; S > 99,9 \%; \phi = 503)$$

$$**) \log \% \text{MgO}_{\text{sätt.}} = - \frac{1850,53}{T} + 2,951 - 0,01746 \% \text{Fe} + 0,00437 \% \text{SiO}_2 - 0,01976 \% \text{CaO} - 0,02152 \% \text{MnO} - 0,000348 (\% \text{P}_2\text{O}_5)^2 \\ (R_{\text{mult.}} = 0,93; S > 99,9 \%; \phi = 374)$$

¹⁾ Dieser Wert ist nur als relative Aussage zu betrachten. Streng genommen müßte man zwischen den Analysen der festen und flüssigen Phase unterscheiden, da die obigen Formeln nur für die flüssige Phase gelten. Die Rechnung wird aber nicht wesentlich genauer, da man über die Zusammensetzung (des im wesentlichen aus CaO bestehenden) Kalkmischkristalls Annahmen treffen muß. Außerdem berücksichtigt die Formel nicht den Einfluß des Flußspats.

Tabelle 11
Berechnung des Auftreffdrucks

Düse	Laval		Zylinder		Laval		Zylinder	
	Vordruck p_1 (at)	q_0 (at)	$\frac{d_0}{d_s}$	q_1 (at)	$\frac{d_1}{d_s}$	$\frac{X}{d_0}$	$q_{x,m}$ q_0	$\frac{X}{d_1}$
1,89	0,70	1,00	0,7	1,00	15	2,8	5	
2	0,77	1,01		1,06	17,5	1,1	6	
3	1,29	1,04		1,43	20	0,70	7	
4	1,71	1,10		1,72	22,5	0,44	8	
5	2,04	1,16		1,97	25	0,28	9	0,92
6	2,34	1,20		2,19	27,5	0,20	10	0,70
7	2,62	1,25		2,40	30	0,14	11	0,53
8	2,83	1,30		2,58	32,5	0,11	12	0,42
9	3,01	1,35		2,75	35	0,09	13	0,34
10	3,25	1,39		2,92	37,5	0,07	14	0,28
11	3,46	1,43		3,06	40	0,06	15	0,24
12	3,64	1,46		3,21	42,5	0,05	16	0,20
13	3,78	1,50		3,35	45	0,04	17	0,17
14	3,95	1,53		3,49	47,5	0,04	18	0,15
15	4,07	1,56		3,62	50	0,03	19	0,13
16	4,25	1,59		3,74	52,5	0,03	20	0,12

Vordruck (theor.)* in Abhängigkeit von Düsendurchmesser und Durchflußmenge p_1 in at

O_2 in Nm^3/min	engster Düsendurchmesser mm ϕ				
	d_s				
	35	45	60	3×35	3×35
50	5,2	3,1	1,8	1,7	
100	10,4	6,3	3,5	3,5	1,7
150	15,6	9,4	5,3	5,2	2,6
200		12,6	7,1	6,9	3,5
250		15,7	8,8	8,7	4,3
300			10,6	10,4	5,2
400			14,1	13,9	6,9
600					10,4

*) tatsächlicher Vordruck wegen Verluste meist höher (insbesondere bei nicht gerundetem Einlauf). Bei den Berechnungen für den Auftreffdruck ist der theoretische Vordruck einzusetzen.

Geht man z. B. von der Annahme aus, daß die Absättigung der Schlacke an CaO in ausreichendem Maße durch die Kalkzugabe erfolgt (siehe Tabelle 10) und die Schlacke mehr bestrebt ist, das zur Sättigung notwendige MgO aus dem Futter zu lösen, so muß man für c_0 den Sättigungs- MgO -Gehalt einsetzen. In Tabelle 10 sind derartige Sättigungskonzentrationen für mittlere Schlackenzusammensetzungen nach Formeln, die an Hand von Literaturunterlagen*) ermittelt wurden, berechnet. Man erkennt, daß der Wert für die Sättigungskonzentration bei Stahl- und Thomaseisen-

schlacken in derselben Größenordnung (bei MgO) liegt. c_0 kann in erster Näherung als eine von der Roheisensorte fast unabhängige Konstante betrachtet werden. Damit wird [5] Gleichung [3] im Aufbau sehr ähnlich, wenn man berücksichtigt, daß der Ausdruck $1,3\%$ ThE die höhere Schlackenmenge und fehlende Schlackenansätze bei Verwendung von Thomaseisen (Schlacken sind nicht heterogen wie die Stahleisenschlacken, s. Tabelle 10 insbesondere Kalksättigung) darstellt. Der Einfluß der Chargengröße (= Fe-Gehalt) gilt für beide Roheisensorten in gleicher Weise. Wenn D und ϕ auch konstant sind, bleibt als variabler Ausdruck vor z/t (= Blasezeit/ t) die Grenzfläche F .

*) Literaturunterlagen (Laborschmelzen), die für die Ableitung der Formeln für die Sättigungskonzentrationen herangezogen wurden (Tabelle 10):

Zur CaO-Sättigung: (Versuche im Kalk- bzw. Dolomittiegel)

O. Peter, V. v. d. Esche u. W. Oelsen: Reaktionen zwischen Eisenbad und Phosphatschlacke. Arch. f. d. EhW (27) (1956), H. 4, S. 222/6.

Fischer und H. v. Ende: Verteilung des Phosphors zwischen Eisenschmelzen und kalkgesättigten Schlacken. St. u. E. 72 (1952), H. 23, S. 1402/3.

G. Trömel und H. W. Fritze: Arch. f. d. EhW (1957), S. 489/95.

H. Knüppel, F. Oeters und H. Gruss: Das Phosphor-Sauerstoff-Gleichgewicht usw. Arch. f. d. EhW. 30 (1959), H. 5, S. 256, St. u. E. 81 (1961), H. 22, S. 1439/43.

G. Trömel, W. Fix und H. W. Fritze: Zusammenfassende Darstellung der Gleichgewichte zwischen Eisen und kalkhaltigen Phosphatschlacken. Arch. f. d. EhW. 32 (1961), S. 356.

G. Trömel und W. Fix: Gleichgewichte zwischen Eisenschmelzen und kalkhaltigen Phosphatschlacken usw. Arch. f. d. EhW. 33 (1962), H. 11, S. 746/7.

Zur MgO-Sättigung: (Versuche im Magnesit- bzw. Dolomittiegel).

O. Peter, W. v. d. Esche u. W. Oelsen (wie oben): Arch. f. d. EhW. 27 (1956), S. 222.

T. B. Winkler und J. Chipman: Equilibrium Study of the Distribution of Phosphorous between Liquid Iron and Basic Slags. A.I.o.M.a.M.E. Metals Technology, April 1946, Techn. Publ. Nr. 1987.

R. Scimar: Sur L'équilibre physico-chimique du phosphore en aciérie Diss. an der Universität De Liege.

K. Balajiva, A. G. Quarrell u. P. Vajragupta: The Journ. o.r.l.a.St.I. 1953 (1946), S. 115P-150P.

Zusammenfassung

Über graphische und rechnerische Methoden wurden die schrittweise Haltbarkeitssteigerung am dolomitischen Verschleißfutter der Rheinhausener 60- und 90-t-LD-Tiegel analysiert. Von den metallurgischen Einflüssen wirken verschleißmindernd niedrige mittlere Lanzenabstände, kurze Blas- und Chargenzeiten, eine weitgehende Ausnutzung des Tiegelraums durch hohe Chargengewichte, sowie ein hoher Stahleisenanteil.

Die Steinqualitätsseite tritt insbesondere bei der Anwendung der Dreilochdüse in den Vordergrund, wobei ein hohes Raumgewicht und ein niedriges Fluß-

mittel- zu -MgO-Verhältnis der Steine die Verschleißgeschwindigkeit herabsetzen. Dabei haben sich versuchsweise Teilausführungen der Hintermauerung in Teer-Magnesit besonders bewährt. Der durch die schlanke Konverterform ausgeprägte Verschleiß an der Schrottaufschlagstelle der 90-t-Tiegel erniedrigt die Gesamthaltbarkeit rechnerisch um etwa 20%. Im gesonderten Anhang werden Einzelheiten und Anregungen über die rechnerische Bewältigung der Lanzenabstands- und Düsenprobleme im Zusammenhang mit der Tiegelhaltbarkeit mitgeteilt.

Summary

By means of graphs and calculations the gradual increase of the life of the dolomitic wear lining of the sixty-and ninety ton LD vessel at Rheinhausen was analyzed. Of all the metallurgical influences the following reduce wear:

Low mean distances of lances, short blowing and charging periods, a maximum use of the volume of the vessel by high weights of charges, high percentage of pig iron.

The influence of the brick quality shows up especially with the use of a three-hole-lance, whereby a

high density and a low ratio of flux/MgO of the brick reduce the wear. Partial back lining with tar magnesite proved very effective. The slim shape of the vessel caused an increased wear at the point of the scrap impact which — by calculation — reduces the total life of the lining by apr. 20%. In addition details and ideas for calculations of the problems of lance-distances and jets in connection with the lining life of LD vessels are given.

Résumé

On a analysé au moyen de méthodes graphiques et mathématiques l'augmentation par étapes de la durée de vie des revêtements d'usure en dolomie des creusets LD de 60 et 90 t de Rheinhausen. Les facteurs métallurgiques qui abaissent l'usure sont les faibles distances entre la lance et le bain, de courtes durées d'insufflation et de chargement, une bonne utilisation de la capacité des creusets par l'introduction de charges à poids élevés et une forte proportion de fonte dans ces dernières.

La qualité de l'acier se place au premier plan, surtout avec l'emploi de la lance à trous, la vitesse d'usure du revêtement étant alors abaissée par une

densité apparente élevée et un faible rapport fondant/MgO. Des revêtements partiels en magnésie goudronnée placés à l'arrière du creuset ont donné des résultats particulièrement satisfaisants. L'usure à l'emplacement du cordon de laitier qui est accentuée par la forme évasée du convertisseur de 90 t, abaisse la durée de vie totale d'environ 20%. On donne en annexe des détails et des recommandations sur le traitement mathématique de la distance entre la lance ou les trous de lance par rapport au bain qui se trouvent en relation avec la durée de vie des creusets.

Literaturverzeichnis

1. Plöckinger, E., M. Wahlster, K. Borowski, J. Maatsch, A. Schildkötter und V. Schiel, Zum Frischen von Thomas-eisen im Sauerstoffaufblasverfahren, Stahl und Eisen 80 (1960), Nr. 22, S. 1477/86, Techn. Mitt. Krupp 18 (1960), H. 3, S. 97/108.
2. Friedl, E., Erörterungsbeiträge, Stahl und Eisen 84 (1964), H. 16, S. 995/997.
3. Stahl und Eisen 85 (1965), H. 15, S. 915/917.
4. Friedl, E., und F. Reinders, Bericht (unveröffentl.).
7. Metall. Tagung des Krupp-Konzerns, 2. 12. 1964 in Bochum.
5. Friedl, E., F. Reinders und V. Schiel, Frischen von phosphorreichem Roheisen nach dem Sauerstoffaufblasverfahren unter Verwendung von klassiertem feinstückigem Stahlwerkskalk, Techn. Mitt. Krupp-Werks-Ber. 24 (1966), H. 3, S. 85-92.
6. Krainer, H., K. Borowski und J. Maatsch, Beitrag zu den Grundlagen der Sauerstoffaufblasverfahren, Techn. Mitt. Krupp, Werksberichte 23 (1965), H. 2, S. 53/66 (siehe insb. Abb. 1 und 2, S. 54).
Krainer, H., Erörterungsbeitrag, Stahl und Eisen 85 (1965), S. 932/937 (s. insb. Abb. 20, 21).
7. Maatsch, J., Der freie Gasstrahl in Luft, Techn. Mitt. Krupp 19 (1961), H. 1, S. 17/31.
8. Kluth, K. H., und J. Maatsch, Modellversuche zum Verhalten eines freien Sauerstoffstrahls in einer Schaum-schlacke, Techn. Mitt. Krupp 22 (1964), S. 93-100, Forschungsber.
9. Maatsch, J., K. Borowski u. H. Krainer, Neue Verfahren zur Überwachung und Steuerung des met. Ablaufs usw. Int. Eisenhüttentag 30. 3. 1965, Amsterdam.
10. Reinders, F., Zeitstudie für den Tiegelbetrieb des LD-Stahlwerkes beim Hüttenwerk Rheinhausen, Sept. 1965 (nicht veröffentlicht).
11. Hammerschmid, P. (wird demnächst veröffentlicht), Zusammenhänge zwischen Prüfeigenschaften und Haltbarkeit von Teerdolomitsteinen für Sauerstoff-Aufblaskonverter, Vortrag am IX. Int. Feuerf.-Koll., Aachen 25./26. 10. 1966.
12. Siehe die Arbeiten von Serban, Solacolu in Revue Roumaine de Met. VII 105 (1962), V 301 (1960). Silikatechnik 12 (1961) 17, Bericht DKG 37 (1960) 266.
13. Maatsch, J. (unveröffentlicht).

DK 66.047.3 : 621.746.32 : 666.767
DEC K 2711/C 45

Über das Trocknen der Gießpfannen*)

Von W. Deilmann und E. Klimanek, Neunkirchen/Saar

(Technik der Pfannentrocknung und verwendete Brennertypen; Überwachung der Trocknung durch Temperaturmessungen; Meßergebnisse und Schlußfolgerungen.)

(Technique of the drying of pouring ladles and types of burners used; supervision of the drying process by means of temperature control; results and conclusions.)

(Technique du séchage des poches et types de brûleurs utilisés à cet effet; contrôle du séchage par mesures de température; résultats des mesures et conclusions.)

Obwohl die Hauptarbeit des Stahlwerkers metallurgischen Fragen gewidmet ist, ist die Beschäftigung mit den Hilfseinrichtungen keineswegs weniger bedeutungsvoll. So ist denn die Haltbarkeit der Gießpfannen für den Stahlwerker ein stets aktuelles Problem. Die Sicherheit des Gießens, die Qualität des Stahles und auch die Selbstkosten hängen mehr oder weniger stark von der richtigen Pfannenzustellung ab. Es hat daher nicht an Veröffentlichungen über diesen Fragenkomplex gefehlt, obwohl die Ergebnisse bis heute noch keinesfalls befriedigend sind. Es sei hier nur darauf hingewiesen, daß die Fragen nach der günstigsten Dimensionierung der Ausmauerung und die Bedeutung der Wärmeleitfähigkeit des feuerfesten Materials für die Haltbarkeit unbeantwortet sind.

Auch die Fragen der Pfannentrocknung, ihre Technik und ihr Einfluß auf die Haltbarkeit sind in der Literatur bisher kaum behandelt worden (1), obwohl der Zeitaufwand für das Pfannentrocknen etwa doppelt so groß ist wie der für das Zustellen.

In Stahlwerken, die wegen enger Platzverhältnisse nur einen kleinen Pfannenpark zulassen, muß besonderer Wert auf gute Haltbarkeiten und schnelle Pfannenreparaturen gelegt werden, wenn die mangelnde Betriebsbereitschaft der Gießpfannen die Ofenleistung nicht einschränken soll. Eine Überprüfung der Pfannentrocknung ist hierfür die Voraussetzung.

Im SM-Stahlwerk Neunkirchen wurde daher der Pfannentrocknung erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet, wobei es das Ziel war, durch genaue Überwachung die Pfannentrocknung in kürzester Zeit bei optimalem Wärmeverbrauch durchzuführen.

Über die hierzu notwendigen Untersuchungen und Messungen soll im Nachfolgenden berichtet werden.

Die Technik der Pfannentrocknung

Früher wurden Gießpfannen meistens durch Holz- oder Kohlenfeuer getrocknet. Da diese Art der Trocknung sehr zeitraubend und schlecht kontrollierbar ist und daher einen umfangreichen Pfannenpark

erfordert, wurde die Trocknung mit Gasbrennern eingeführt. Hierbei lassen sich grundsätzlich 3 Arten unterscheiden (Abb. 1):

1. Trocknung durch Aufsetzen der gestürzten Pfanne auf den Brenner.
2. Trocknen durch mech. oder hydr. Hereinfahren des Brenners in die abgestellte Gießpfanne.
3. Als Zwischenlösung das Trocknen der umgelegten Pfanne.

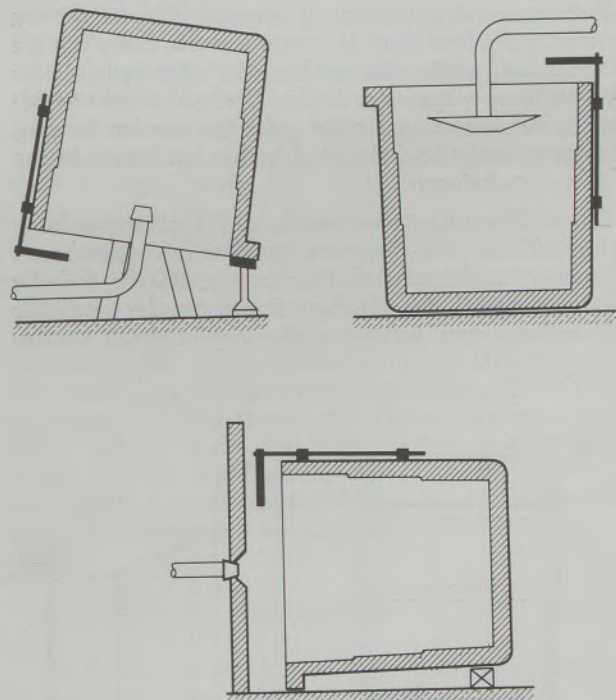


Abb. 1

Schema der verschiedenen Trocknungsmöglichkeiten

Bei der ersteren Art soll durch das Emporsteigen der Flamme und Umlenken der heißen Abgase am Pfannenboden ein besonders guter Trocknungseffekt erzielt werden. Da der sich bildende Wasserdampf aber nur schwer entweichen kann, tritt diese gute

*) Vortrag auf der Sitzung des Stahlwerksausschusses der Eisenhütte Südwest, am 15. April 1964, in Neunkirchen/Saar.

Trocknungswirkung nach unseren Erfahrungen nicht ein. 2 Brennstellen dieser Art mit Mischgasbeheizung waren bis 1961 in Neunkirchen in Betrieb. Eine dieser Brennstellen war mit einem Hochdruckbrenner ausgerüstet. Obwohl die Pfanneninnenseite in kurzer Zeit rotwarm war, betrug die Trockendauer durchschnittlich 2 Tage und war selbst dann noch unbefriedigend. Selbst mit dem Hochdruckbrenner war hier eine wesentliche Verbesserung nicht zu erreichen.

Bei dieser Trocknungsart kann es bei unsachgemäßem Absetzen oder Anstoßen der Gießpfanne beim Absetzen, was manchmal nicht vermeidbar ist, zu Erschütterungen und Auflockerung des frischen Mauerwerks kommen und im nachfolgenden Betrieb Pfannendurchbrüche verursacht werden. In einem Fall trat ein Pfannendurchbruch zwischen Mantelmauerwerk und Pfannenboden auf, weil sich beim Trocknen das Mauerwerk gesetzt und eine Fuge in diesem Bereich unterhalb des Überlaufes gebildet hatte, da ja hier das Pfannenmauerwerk nicht durch einen Flansch am Pfannenrand gehalten werden kann. Beim Anfahren der Pfanne war diese Fuge nicht zu sehen. Nach 15 Chargen war sie aber so groß geworden, daß es zum Pfannendurchbruch kam.

Zudem bestehen Unfallgefahren bei dieser Trocknungsart, weil sich bei undichten Brennern oder unsachgemäßer Arbeitsweise Gas in der umgekippten Gießpfanne sammeln kann, das dann beim Anzünden des Brenners explosionsartig verpufft. Schwierigkeiten traten außerdem beim Unterstützen der umgekippten Pfanne auf, wofür eine mechanische oder hydraulische Vorrichtung wegen der in der Gießgrube unvermeidbaren Verschmutzung nicht gefunden werden konnte. Ein gemauerter Sockel ließ sich aber aus Platzgründen nicht unterbringen.

Aus diesen Gründen wurde die Trocknung durch Hereinfahren des Brenners in die aufrechtstehende Pfanne eingeführt. Dabei ist es vorteilhaft, daß die Trocknung an der gleichen Stelle, an der auch die Zustellung durchgeführt wird, vorgenommen werden

kann. Bei der Wahl des Brennstoffes wurde von der Überlegung ausgegangen, daß das Erreichen der notwendigen Temperatur am Pfannenmantel, wo ja die Hauptmenge des Mörtels verarbeitet wird, von der Temperaturdifferenz zwischen Mauerwerksinnenseite und Pfannenmantel abhängig ist. Wegen der höheren Flammentemperatur und damit der Möglichkeit, schnell eine hohe Pfannentemperatur zu erreichen, wurde Koksgas als Brennstoff gewählt.

Als Brenner wurden zunächst 3-Kammer-Topfbrenner mit Sekundärluft (System Küppersbusch) eingesetzt (Abb. 2). Der Brenner wurde mit einem hitzebeständigen Schirm ausgestattet, der im Bereich der Flamme noch durch ff-Massen besonders geschützt war. Bei diesem Brenner werden Gas und Luft in einer Vorkammer gemischt. Ein Teil des Gemisches tritt durch Schlitze in Nebenkammern, die die Brennerdüsen ringförmig umgeben. Sekundärluft wird ringförmig um den Gesamtbrenner zugeführt und soll eine straffe Flammenführung bewirken. Das Zurückschlagen der Flamme soll durch ein eingebautes Drahtnetz verhindert werden. Da dieser Brenner nur bei einer Beaufschlagung von 100 % bis herunter zu 30 % geregelt werden konnte, bewährte er sich im Betrieb nicht. Vor allem beim Anfahren mit kleinerer Gasmenge war ein Zurückschlagen der Flamme kaum vermeidbar, so daß die Inbetriebnahme große Schwierigkeiten machte. Zudem machte die getrennte Einstellung von Primär- und Sekundärluft, die bei jeder Gasmengenänderung korrigiert werden mußte, die Betriebsweise kompliziert. Auch waren die erreichbaren Trocknungstemperaturen nicht zufriedenstellend. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Jahren Betriebsdauer löste sich außerdem die ff-Schutzmasse vom Brennerschild ab.

Die Brenner wurden daraufhin in WÄGA-Brenner umgebaut (Abb. 3), bei dem sich Gas und Luft erst nach Austritt aus dem Brenner mischen. Um eine gleichmäßige Luftverteilung und eine gute Durchmischung von Gas und Luft zu erreichen, ist das Zentralrohr düsenförmig verengt und in den Luftweg

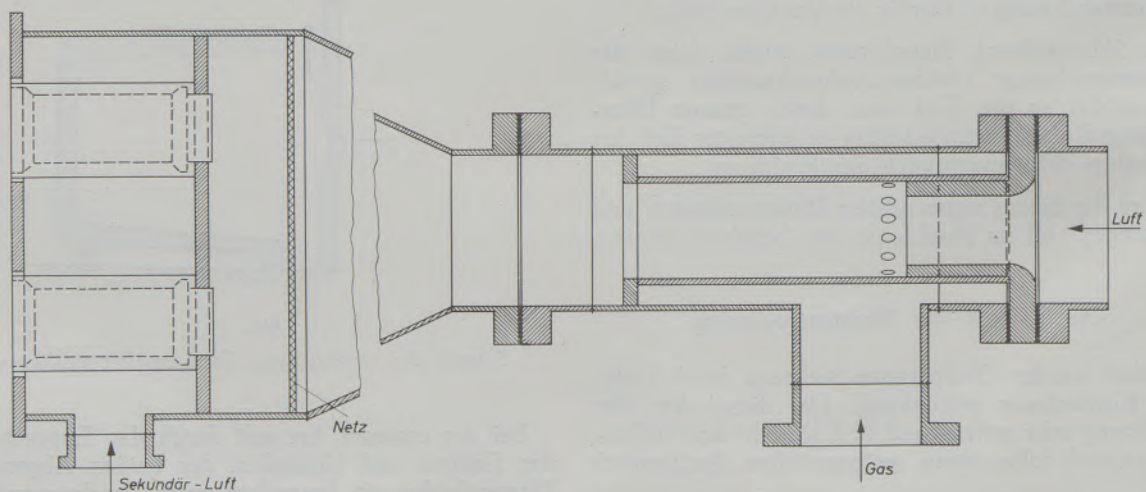


Abb. 2

Dreikammer-Topf-Brenner (System Küppersbusch)

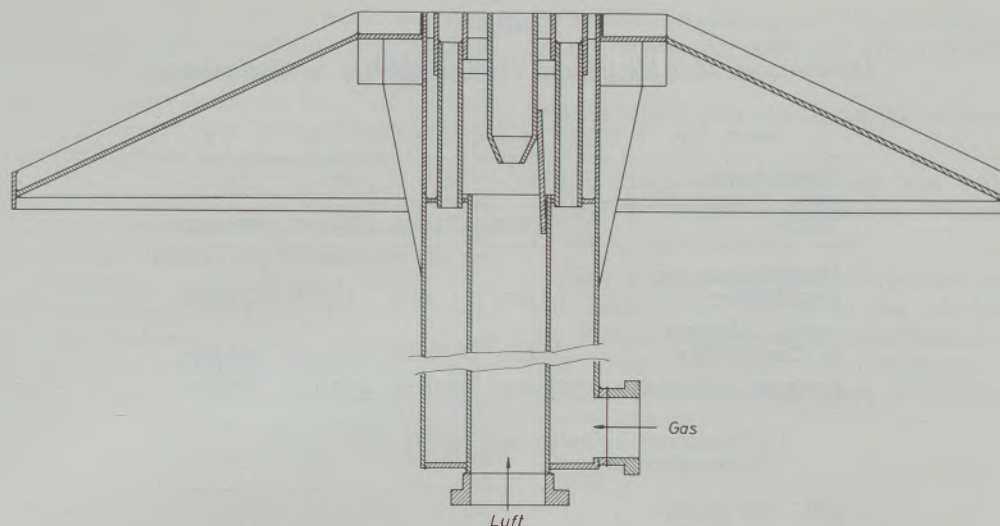


Abb. 3
WAGA-Brenner

sind schaufelförmige Lamellen eingebaut. Die hitzebeständigen Brennerschilde wurden außerdem vergrößert und auf der Innenseite luftgekühlt. Mit diesen Brennern, die relativ einfach zu bedienen sind und nur wenig Wartung benötigen, lassen sich die notwendigen Temperaturen leicht erreichen.

Das Absenken der Brenner erfolgt hydraulisch. Während anfangs Schwierigkeiten mit den Dichtungsringen auftraten, arbeitet die Hydraulik heute störungsfrei. Der Verbrauch an Hydrauliköl beträgt etwa 5 Liter im Monat.

Die Überwachung der Trocknung

Um einen Anhalt über die zum Trocknen notwendigen Temperaturen zu bekommen, wurden Erhitzungsversuche mit dem verarbeiteten Mörtel im Labor durchgeführt. Es zeigte sich dabei, daß das zum Anmachen des Mörtels benötigte Wasser bereits bei einer Temperatur von 105 °C und einer Trocknungsdauer von 5 Stunden entwichen war. Da aber wegen der Kapillar-Kondensation eine Flüssigkeit in porösen Körpern einen niedrigeren Dampfdruck hat, ist zum Trocknen ein Erhitzen weit über den Siedepunkt erforderlich. Darüber hinaus enthält der Mörtel noch etwa 2 % Hydratwasser, das schon in der Mörtelmasse vorhanden ist. Der Haltepunkt für das Entweichen dieses Hydratwassers wurde bei 430 °C gefunden, eine Temperatur, die beim Trocknen der Gießpfanne in keinem Falle am Pfannenmantel erreicht wird, so daß in Mantelnähe geringe Mengen Hydratwasser verbleiben. Es darf aber wohl angenommen werden, daß diese ohne schädlichen Einfluß auf den Gießbetrieb sind.

Die zur Mörtelbereitung benötigte Wassermenge ist ganz beträchtlich. Beispielsweise werden zur Zustellung des Verschleißfutters einer 75-t-Pfanne etwa 200 l Wasser gebraucht (etwa 15 – 20 % der Mörtel-

masse). Um dieses Wasser zu verdampfen, muß außer der erforderlichen Trocknungstemperatur die Möglichkeit zum Entweichen des gebildeten Wasserdampfes vorhanden sein. Die richtige Dimensionierung und Verteilung der Dunstlöcher im Pfannenmantel und -boden, die das Entweichen des Wasserdampfes erleichtern sollen, sind daher sehr wesentlich. Angaben über Durchmesser und Anzahl der notwendigen Dunstlöcher waren weder von Pfannenherstellern noch in der Literatur zu erhalten. Das Ergebnis einer Umfrage bei den saarländischen Stahlwerken zeigt Tabelle 1.

Wegen des erhöhten Siedepunktes des Wassers in den porösen Pfannensteinen und um die Tendenz zum Entweichen des Wasserdampfes zu verstärken, wird eine Temperatur von 150 °C am Pfannenmantel als notwendig für die vollständige Pfannentrocknung angesehen. Die Temperaturmessung zur Überwachung der Trocknung erfolgt unmittelbar hinter dem Pfannenmantel im Dauerfutter mit Thermoelementen, die an 4 Stellen über die Pfannenhöhe verteilt sind (Abb. 4). Bei der Messung wurde darauf geachtet, daß durch Kondenswasserbildung an der Meßstelle keine Fehlmessungen entstanden.

Meßergebnisse

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Trocknungsdiagrammen (Abb. 5) zusammengefaßt.

Bei Trocknung mit dem Küppersbuschbrenner werden 100 °C erst nach etwa 24 Stunden in der unteren Pfannenhälfte überschritten und nach etwa 42 Stunden 150 °C erreicht. Die höchste am Pfannenmantel erreichbare Temperatur lag bei 225 °C in der oberen Pfannenhälfte. Es wurde dabei mit der höchstmöglichen Gasmenge gearbeitet, so daß die Flammen bis zum oberen Pfannenrand reichten. Dabei mußte die Wärmezufuhr in den ersten 4 Stunden gedrosselt wer-

Tabelle 1

Dimensionen und Verteilung der Dunstlöcher in Gießpfannen

Werk Nr.	1	2	3	4
Pfanneninhalte max. Ausmauerungs- stärke	33 t 163 mm	80 t 325 mm	60 t 285 mm	75 t 400 mm
Durchmesser der Dunstlöcher	7,5 mm*)	13 mm	10 mm*)	15 mm
vertik. Abstand d. Dunstlöcher	250 mm	300 mm	300 mm	400 mm
horizont. Abstand	800 mm	600 mm	300 mm	400 mm
*) Dunstlöcher befinden sich nur in der unteren Pfannenhälfte				
Zahl der Dunst- löcher im Boden	—	28	55	29

den, da es andernfalls zu Verwerfungen des Pfannenbodens gekommen wäre. Trotzdem konnte bei Inbetriebnahme der Pfanne noch schwache Dampfentwicklung an den Dunstlöchern beobachtet werden.

Beim WÄGA-Brenner, der ebenfalls so beaufschlagt war, daß die Flammenspitzen bis zum Pfannenrand reichten, wird an der unteren Meßstelle 100 °C bereits nach 9 Stunden erreicht und nach etwa 20 Stun-

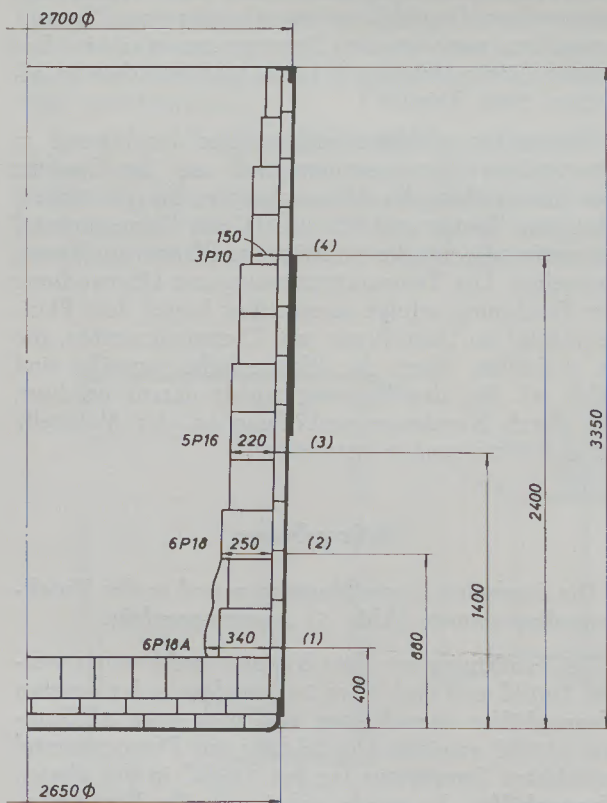


Abb. 4

Lage der Meßstellen in der Pfannenwand

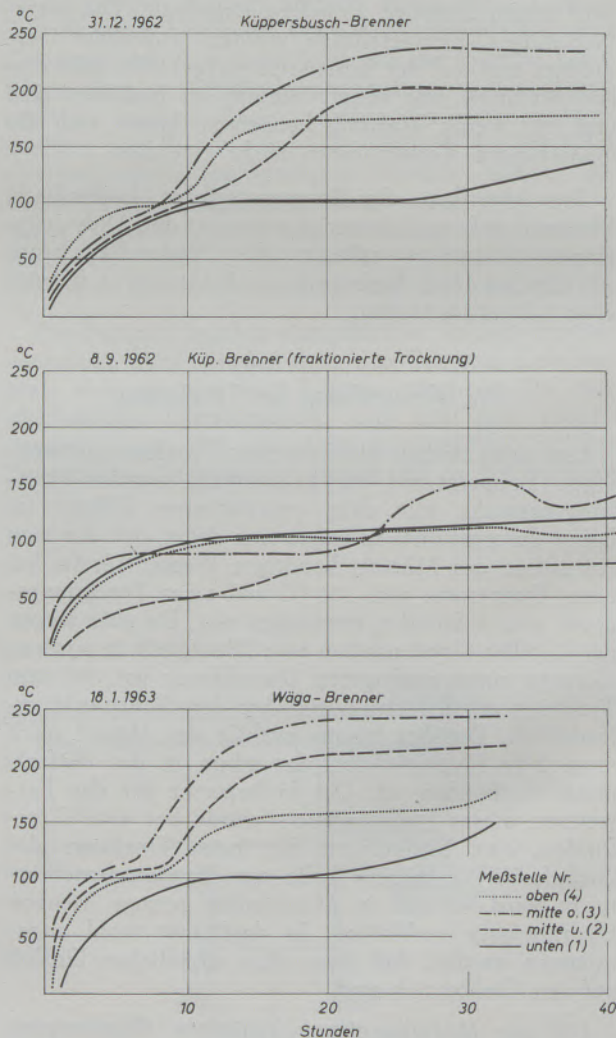


Abb. 5

Trocknungsdiagramme

den überschritten. 150 °C läßt sich schon nach ungefähr 30 Stunden dort erreichen. Die höchste Temperatur am Pfannenmantel beträgt nach 32 Stunden bereits 250 °C. Beim Anfahren der Pfannen nach 30 Stunden Trockendauer wird keine Dampfentwicklung an den Dunstlöchern mehr beobachtet.

Da vermutet wird, daß durch die hohe Temperatur im Pfanneninnern die Poren des Mauerwerks geschlossen werden und dadurch ein Entweichen des gebildeten Wasserdampfes erschwert wird, wurde versucht, durch fraktionierte Trocknung beim Küppersbuschbrenner eine Verbesserung der Trockenwirkung zu erzielen. Nach etwa 12 Stunden wurde die Trocknung für etwa 4 Stunden unterbrochen, dann erneut aufgeheizt und nach 32 Stunden wieder für 4 Stunden unterbrochen. Wie das Diagramm zeigt, wird dadurch in der unteren Pfannenhälfte 100 °C erst nach 32 Stunden erreicht. Nur in der 3. Meßstelle ist die Unterbrechung der Trocknung im Diagramm zu erkennen. Alle übrigen Meßstellen zeigen einen niedrigeren Temperaturverlauf als bei der durchlaufenden Trocknung. Eine Verbesserung der Trocknungswirkung ist also hierdurch nicht zu erzielen. Vielmehr kann hieraus die dominierende Wirkung der hohen Temperaturdifferenz zwischen Pfanneninnenseite und Pfannenmantel erkannt werden. Außerdem zeigen diese Diagramme, daß für eine vollständige Trocknung der Gießpfanne eine bestimmte Zeit, die sicherlich von der Wärmeleitfähigkeit des Materials und der Ausmauerungsstärke abhängt, notwendig ist.

Die Trocknungswirkung wird außer durch Temperaturmessung noch durch Überprüfung der Dunstlöcher auf austretenden Wasserdampf kontrolliert, was deutlich am Beschlagen eines vor das Dunstloch gehaltenen Spiegels erkennbar ist.

Da die Trocknungsdiagramme zeigen, daß in jedem Falle die Temperatur am Pfannenboden die niedrigste ist, konnte bei der laufenden Betriebsüberwachung auf die Temperaturmessung an den übrigen Meßstellen verzichtet werden.

Auf Grund der Meßergebnisse kann folgende Arbeitsvorschrift für ein vollständiges Trocknen der 75-t-Pfannen in Neunkirchen, deren Ausmauerungsstärke unmittelbar über dem Boden 400 mm beträgt, gegeben werden:

1. 4 Std. Trocknen mit Ventilstellung 3 entsprechend einem Gasverbrauch von 50 Nm³/h 200 Nm³
(Bei schnellerem Hochheizen der Pfanne kommt es durch die scharfe Flamme zu Verwerfungen des Pfannenbodens).

2. 26 Std. Trocknung mit Ventilstellung 3,5 was einem Gasverbrauch von 100 Nm³/h entspricht 2600 Nm³

Daraus ergibt sich ein Gesamtgasverbrauch von 2800 Nm³

Bei einem Koksgasheizwert von 4300 kcal/Nm³ beträgt der Wärmeverbrauch zum Trocknen der 75-t-Pfannen somit 12,0x10⁶ kcal.

Abb. 6 zeigt den Wärmeverbrauch zum Anheizen von Gießpfannen, wie er in den „Anhaltzahlen für die Wärmewirtschaft in Eisenhüttenwerken“ (5. Auflage, Abb. 6/5, Seite 114) angegeben ist. Danach werden zum Anheizen einer 75-t-Pfanne 7,5x10⁶

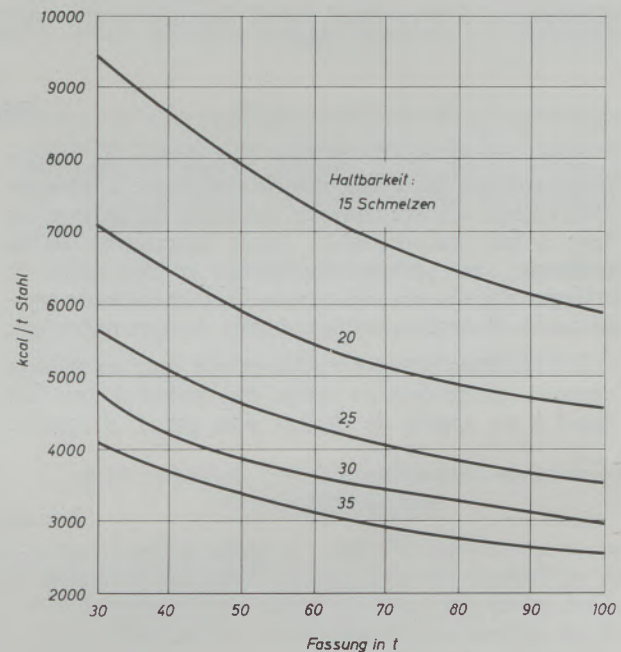


Abb. 6

Wärmeverbrauch für die Pfanntrocknung nach „Anhaltzahlen für die Wärmewirtschaft in Eisenhüttenwerken, 5. Auflage

kcal benötigt. Diese Angabe kann auf Grund der Messungen in Neunkirchen für ein vollständiges Trocknen, wie es heute aus Sicherheits-, aber auch aus Qualitätsgründen unbedingt verlangt werden muß, nicht bestätigt werden.

Da die Ausmauerungsstärke der wesentlichste Faktor für die Trocknungsdauer und damit für den Wärmeverbrauch ist, sollte sie jeweils angegeben werden.

Zusammenfassung

Da der Zeitaufwand für das Trocknen der Gießpfannen etwa doppelt so groß ist wie der für das Mauern, ist eine genaue Überwachung unbedingt erforderlich. Nach Beschreibung der Technik des Pfannentrocknens und der verwendeten Brenntypen,

werden die zur Überwachung durchgeführten Temperaturmessungen erläutert.

Die Ergebnisse zeigen, daß für eine vollständige Trocknung eine Mindesttrockendauer, die vom Steinmaterial, der Ausmauerungsstärke und Zahl und Di-

mension der Dunstlöcher abhängig ist, selbst durch höhere Wärmezufuhr nicht zu unterschreiten ist. Für die Verhältnisse in Neunkirchen liegt diese Mindesttrockendauer bei etwa 30 Stunden und der Wärmeverbrauch bei etwa $4,0 \times 10^5$ kcal/h.

Trocknungen mit geringerer Wärmezufuhr und unterbrochene Trocknungen ergeben keine Verbesserungen.

Summary

Since the time consumption for drying the pouring ladles is about twice as high as for their lining, exact supervision is absolutely necessary. After describing the technique of the drying of the ladles and of the types of burners used, the temperature measurements performed for supervision are described.

The results show that for complete drying a minimum time is required, which depends on the type

of brick, length of brick, number and size of drying holes, and which cannot be reduced even by increased heat. At Neunkirchen, the minimum drying time is 30 hrs and the heat consumption at appr. 4×10^5 kcal/hr. Drying with reduced heat and intermitting drying gave no improvements.

Résumé

Etant donné que le séchage des poches de coulée prend environ deux fois plus de temps que la pose du revêtement, une surveillance attentive du séchage est tout à fait indispensable. Après description de la technique du séchage des poches et des types de brûleurs utilisés, ont été commenté les mesures de température effectuées pour le contrôle de cette opération.

Les résultats obtenus montrent que pour un séchage complet on ne doit en aucun cas, même si l'on fait appel à un apport de chaleur plus grand, descendre

au-dessous d'une durée de séchage minimale, qui dépend de la nature du réfractaire, de l'épaisseur du revêtement et du nombre et des dimensions des événements. Dans le cas de Neunkirchen, la durée minimum pour un séchage complet est d'environ 30 heures et la consommation de chaleur aux environs de $4,0 \times 10^5$ kcal/h. Un séchage par un apport de chaleur plus faible de même qu'un séchage intermittent n'apportent pas d'amélioration.

Literaturverzeichnis

1. Bulle, G., Das Anheizen von SM-Öfen und Gießpfannen. Stahl und Eisen 1930, Seite 193/205.

DK 621.746.6.01 : 620.18 : 669.14.018.252.3 : 669.891.5'782'295

Über die Beeinflussung des Gußgefüges hochlegierter Stähle, insbesondere ledeburitischer, durch komplexe Impfliegierungen

Von R. Mitsche, Leoben, und Elfriede Kudielka, Duisburg

(Allgemeines über Erstarrung, Keime und Impfen metallischer Schmelzen; über das Impfen von ledeburitischen, insbesondere Schnellarbeitsstählen; eigene Versuche mit einer Ca-Si-Ti-Fe-Legierung.)

(General remarks on solidification of metallic melts, on nucleation and inoculating processes; former research work on inoculating of ledeburitic steels, with special reference to high speed steels; investigations on inoculating high speed steels with a Ca-Si-Ti-Fe inoculator.)

(Quelques remarques sur la solidification des métaux liquides, sur le problème des germes et sur le processus de l'inoculation; inoculation dans le cas des aciers lédeburitiques, surtout des aciers rapides; recherches sur l'inoculation de ces aciers avec un alliage de Ca-Si-Ti-Fe.)

1. Allgemeines über Erstarrung, Keime und Impfen metallischer Schmelzen

Aus den Forschungsarbeiten der letzten Jahre hat sich ergeben, daß der Übergang flüssig — fest bei den meisten metallischen Systemen im wesentlichen durch Kristallisationsvorgänge eingeleitet wird, welche an Fremdkeimen ihren Ausgang nehmen (1), (2), (3). Demgegenüber spielen die arteigenen Keime nur eine sehr untergeordnete Rolle. Aus diesen Erkenntnissen ergibt sich, daß eine Beeinflussung des Gußgefüges metallischer Schmelzen zweckmäßig und wirtschaftlich durch die Veränderung des Fremdkeimzustandes erfolgt. Zur Erzielung des gewünschten Effektes im technisch verwertbaren Ausmaß ist es notwendig, daß dargebotene Fremdkeime nicht nur an sich wirksam sind, sondern ihre Keimwirkung über ein möglichst großes Temperaturintervall und bestimmte Mindestzeiten, welche für die technische Anwendung erforderlich sind, ausüben. Dies bedeutet, daß beispielsweise beim Gießen größerer Stahlblöcke im noch flüssigen Teil auch noch während der Erstarrung des Blockes ein Angebot wirksamer Fremdkeime vorliegen muß.

Da heute weder über die Art der im Einzelfall wirksamen Fremdkeime, noch über den genauen Mechanismus der Wirkung der Fremdkeime ausreichend fundierte allgemeine Erkenntnisse vorliegen, ist es zur Erzielung eines technischen Erfolges aus prinzipiellen und wirtschaftlichen Überlegungen heraus zweckmäßig, jeweils für bestimmte Legierungstypen, z. B. ledeburitische Stähle, spezifische Impfliegierungen zu entwickeln. Es ist aber durchaus möglich, daß eine Impfliegierung, welche für eine bestimmte Legierungsgruppe wirksam ist, auch für eine andere mit ähnlichem Erstarrungstyp erfolgreich angewandt werden kann.

Es ist selbstverständlich, daß ein finanzieller Mehraufwand für eine wirksame Impfliegierung durch entsprechende Vorteile, beispielsweise erhöhtes Blockausbringen oder gute Blockoberfläche, verminderten Ausschub bei der Weiterverarbeitung usw., mindestens kompensiert wird. Sehr wesentlich ist aber

auch, daß eine Impfliegierung einwandfrei reproduzierbare Ergebnisse liefert. Hierzu ist es in der Regel auch erforderlich, daß die Zugabe einer solchen Legierung in einfachster Weise ohne Störung des Betriebsflusses möglich ist.

Von solchen Überlegungen ausgehend, wurde für die Gruppe der ledeburitischen Eisenlegierungen mit besonderer Betonung der Schnellarbeitsstähle eine Impfliegierung entwickelt, über welche im dritten Abschnitt näheres ausgeführt wird.

2. Über das Impfen von ledeburitischen, insbesondere Schnellarbeitsstählen

Es ist bekannt (4), (5), daß für ledeburitische, insbesondere für Schnellarbeitsstähle das Gußgefüge von entscheidender Bedeutung ist. Man hat daher besonders in den letzten Jahren den Möglichkeiten der Beeinflussung vor allem in der Richtung der Vermeidung von Dendriten, der Verfeinerung der Primärkristallisation, der feinen Ausbildung des Eutektikums und der Vermeidung grober Karbide auf der ganzen Welt besondere Beachtung geschenkt.

Grundsätzlich wurden zwei Wege mit mehr oder weniger Erfolg angewandt, nämlich einerseits Veränderung der Erstarrungsbedingungen (Regelung der Erstarrungsgeschwindigkeit, Rühren der Schmelze usw.) und andererseits Impfen.

Da an dieser Stelle ausschließlich die Beeinflussung des Fremdkeimzustandes durch Impfen behandelt werden soll, werden im folgenden die Ergebnisse aus einigen Publikationen der allerletzten Zeit kurz zusammengefaßt, auf welche hinsichtlich der weiteren Literatur verwiesen werden muß, soweit diese nicht im folgenden im einzelnen zitiert wird. Es seien genannt: O. Felgel-Farnholz (6), E. Kunze und E. Horn (7), G. Hoyle (8), E. Elsen und G. Elsen (9), A. Randak, J. Kurzeja und H. G. Jentges (10).

In den USA wurden Impfliegierungen, welche praktisch alle in Frage kommenden Elemente enthalten,

entwickelt und auch eingesetzt (11), (12). Systematische Untersuchungen über die Wirkung dieser Legierungen auf die einzelnen Stahltypen wurden jedoch bisher nicht veröffentlicht.

O. Felgel-Farnholz (6) hat als erster die Impfwirkung des Magnesiums und Titans systematisch untersucht und festgestellt, daß Magnesium und Titan das Erstarrungsgefüge hochlegierter Stähle sehr deutlich in Richtung regellos verteilter Dendriten bzw. Globuliten beeinflussen. Das Einbringen des Magnesiums in genügenden Mengen ist allerdings so schwierig, daß kein wirklich betriebssicheres Verfahren entwickelt werden konnte.

Auch G. Hoyle (8) kommt in seiner Arbeit zum Schluß, daß es noch sehr problematisch ist, daß Gefüge von Schnellarbeitsstählen mit befriedigendem metallurgischen Effekt bei genügender Reproduzierbarkeit und Wirtschaftlichkeit durch Impfen zu verändern.

Obwohl durch Verwendung von Titan und Ferro-Titan-Legierungen beachtliche metallurgische Effekte erzielt werden konnten, bringt diese Arbeitsweise erhebliche sekundäre Schwierigkeiten mit sich, da Titan bei Reaktion mit Luftsauerstoff und -stickstoff bei ungenügender Desoxydation auch mit dem Sauerstoff des Stahles, unangenehme Schlackenschlieren bildet. Dadurch wird, selbst wenn das Gußgefüge einwandfrei sein sollte, nicht nur die Qualität des Stahles stark herabgesetzt, sondern durch dieses unkontrollierbare Verschlacken ist auch eine dosierte Titan-Zugabe und damit ein vorherbestimmbarer Impfeffekt nur schwierig zu erzielen (13). Außerdem ist die Impfwirkung des Titans von einem Mindeststickstoffgehalt des Stahles abhängig (13), (14).

Diese Nachteile konnten durch eine kombinierte Anwendung einer Magnesium-Legierung und Titan (oder FeTi) bis zu einem gewissen Grade vermieden werden (15), (16). An einigen Stellen werden damit durchaus befriedigende Erfolge erzielt. Dem Magnesium kommt bei dieser Arbeitsweise vor allem die Rolle des Desoxydationsmittels sowie ein gewisser Rühreffekt zu, das Titan soll mit dem Stickstoff des Stahles Titan-Nitrid, das als Keim wirken soll, bilden (13), (14). Um nun sowohl Magnesium als auch das Titan in seiner Funktion metallurgisch möglichst voll wirksam werden zu lassen, ist eine etwas umständliche Doppelbehandlung nötig (16).

E. Eisen und Mitarbeiter (9) kommen in einer ausführlichen Betrachtung des Impfens von Schnellarbeitsstählen zu dem Schluß, daß es nur bei „strenger Disziplin im Stahlwerk“ und nach Kenntnis aller wesentlichen Fehlerquellen möglich ist, die verschiedenen ledeburitischen Stahltypen mit befriedigendem Ergebnis anzupfennen. Von allen als Impfstoff in Frage kommenden Elementen (Seltene Erden, Bor, Zirkon, Titan usw.) ist nach dieser Arbeit das Titan noch am einfachsten zu kontrollieren. Das gute Gußgefüge wird jedoch „durch schlechteres Blockausbringen infolge starker Verunreinigung der Blockoberfläche durch Titanschlacken erkaufft.“

Obwohl aus den besprochenen Arbeiten hervorgeht, daß verschiedentlich beachtliche Teilerfolge erzielt werden, können die als notwendig erkannten Bedingungen für eine einfache und wirksame Impfbehandlung mit den bisher im Schrifttum bekannt gewordenen Verfahren nur teilweise erfüllt werden. Die Erklärung hierfür ist jedenfalls darin zu suchen, daß die durch den Impfsatz entstandenen Keime entweder nicht genügend wirksam sind oder nicht in genügender Zahl gebildet werden, bzw. die an sich wirksamen Keime entweder durch Eigenwachstum zahlenmäßig zu stark zurückgehen oder sich aus der Schmelze zu früh abscheiden. Diese Annahme wird auch durch die Tatsache gestützt, daß verschiedene der angewandten Impfbehandlungen nur eine relativ kurze Abstezeit überdauern.

3. Eigene Versuche mit einer CaSiTi-Legierung

Die Wahl des Legierungstyps, der nicht nur den oben genannten technischen Ansprüchen an eine wirksame Impflegerung Genüge leistet, sondern darüber hinaus auch noch die Voraussetzungen einer einfachen Anwendbarkeit im Betrieb und tragbarer wirtschaftlicher Aufwendungen entspricht, führte zu einer Kalzium-Silizium-Titan-Eisen-Legierung.

Die grundlegenden Gleichgewichtssysteme dieser Vier-Stofflegierung sind nur zum Teil bekannt (17), (18), (19). Eine systematische Ausarbeitung des gesamten Vier-Stoffsystems lag zunächst weder in unserem Arbeitsplan, noch war sie für den vorliegenden Fall unbedingt erforderlich. Es wurde daher zunächst jener Legierungsbereich ausgearbeitet, in dem solche Phasen auftreten, welche geeignet sein könnten, als wirksame Fremdkeime bzw. als Fremdkeimlieferer zu wirken und außerdem die Eigenschaft haben, sich nicht selbst zu annihilieren. Die Untersuchungen führten zu einem Legierungsbereich, aus welchem eine Zusammensetzung mit der Richtanalyse: 20 % Ca, 20 % Ti, 40 — 50 % Si und 10 — 20 % Fe für die eigenen Untersuchungen verwendet wurde.

3.1. Einiges über die Impflegerung

Das Gefüge dieser Legierung ist in den Abb. 1 bis 4 wiedergegeben. Abb. 1 zeigt im ungeätzten Zustand in einer Grundmasse, Bezeichnung 1, mit einer Mikrohärtigkeit von rund 450 kp/mm² drei weitere Phasen. Die mit 2 bezeichnete Phase mit abgerundeten Formen hat eine Mikrohärtigkeit von im Mittel 850 kp/mm². Die relativ großen Kristalliten, Bezeichnung 3, die im Schliiff eckig erscheinen, haben eine Mikrohärtigkeit von im Mittel 1000 kp/mm². Schließlich sind noch in geringer Anzahl rosarote Einschlüsse, Bezeichnung Nr. 4, mit einer Mikrohärtigkeit von über 1500 kp/mm² vorhanden. Im letzten Fall handelt es sich offensichtlich um Ti-Karbide, Nitride oder Oxide, bzw. deren Mischkristalle.

Zur weiteren Aufklärung des Gefüges der Legierung werden in den Abb. 2 — 4 in 100-facher Vergrößerung, das Gefüge im ungeätzten Zustand in Hellfeld-Beleuchtung (Abb. 2) und im polarisierten Licht (Abb. 3, 4) wiedergegeben.

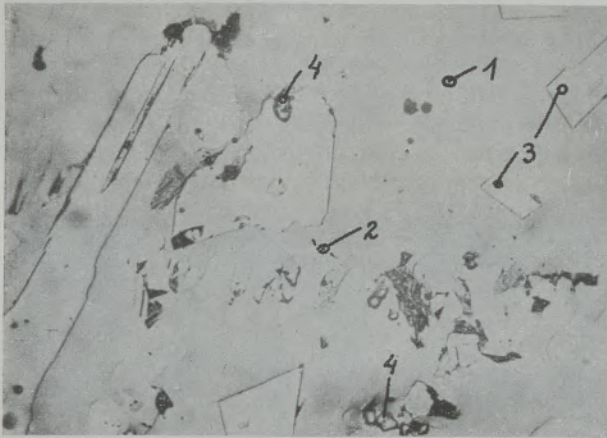


Abb. 1

Gefüge der Impfliegierung, ungeätzt, 500fach

Man erkennt zunächst, daß die Grundmasse 1 aus mehreren, verschieden reflektierenden Körnern zusammengesetzt ist, weiters, daß die in abgerundeten Formen vorkommende Phase 2 der Abb. 1 ebenfalls eine Unterteilung in Körner aufweist, und schließlich, daß die in eckigen, vielfach länglichen Kristalliten vorliegende Phase entsprechend Nr. 3 in Abb. 1 keine Auslöschung zeigt, also optisch weitgehend isotrop ist.

Die nähere Aufklärung der Zusammensetzung und Kristallstruktur ist derzeit im Gange.

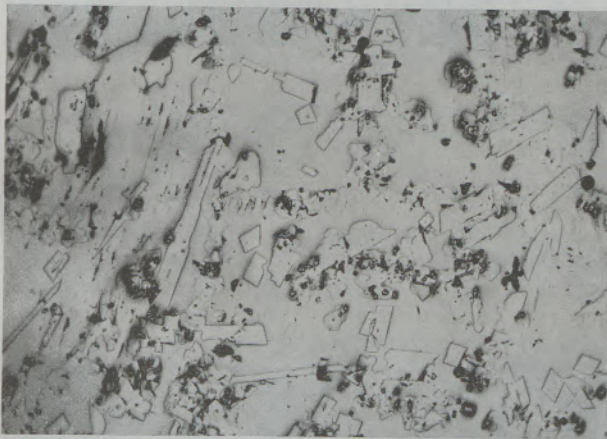


Abb. 2

Gefüge der Impfliegierung, ungeätzt, 100fach

Nach den bisher vorliegenden, sicherlich noch nicht endgültigen Feststellungen, wirkt die eine dieser Phasen offenbar nach weitgehender, aber nicht vollständiger Auflösung unmittelbar als Keim, während die zweite nach teilweiser oder ganzer Auflösung in der zu behandelnden Schmelze durch eine Umsetzung wahrscheinlich komplex-peritektischer Art einen neuen Fremdkeimtyp in relativ feiner Verteilung liefert. Eine quantitative Abschätzung der Wirkung der beiden Keimbildner ist derzeit noch nicht möglich, auch kann die Neubildung einer weiteren Keim-

art durch Umsetzung mit der Schmelze noch nicht sicher ausgeschlossen werden. Eine eingehendere Erklärung der Vorgänge beim Ankeimen der Schmelze bedarf noch weiterer Versuche.

Die im folgenden beschriebenen Versuchsergebnisse zeigen aber eindeutig, daß die Forderung nach Schaffung eines relativ stabilen Keimzustandes auch über größere Zeitintervalle mit der vorliegenden Impfliegierung möglich ist.

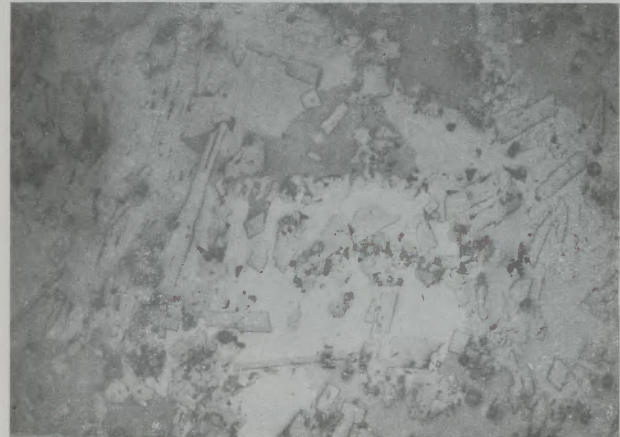


Abb. 3

Gefüge der Impfliegierung, ungeätzt, 100fach, polarisiertes Licht

3.2. Impfversuche an ledeburitischen Stählen

Als besonderer Vorteil der untersuchten CaSiTi-Legierung kann ihre einfache Handhabung bei der Zugabe genannt werden. Demgemäß konnte sie bei den Laborversuchen durch einfaches Einrühren in die Versuchsschmelze eingebracht werden. Bei den Betriebsversuchen wurde die Impfliegierung in allen Fällen dem Gießstrahl zugesetzt, und zwar zur Behandlung der ganzen Charge beim Ausgießen aus dem Ofen in die Pfanne oder beim Impfen einzelner Blöcke beim Gießen derselben.

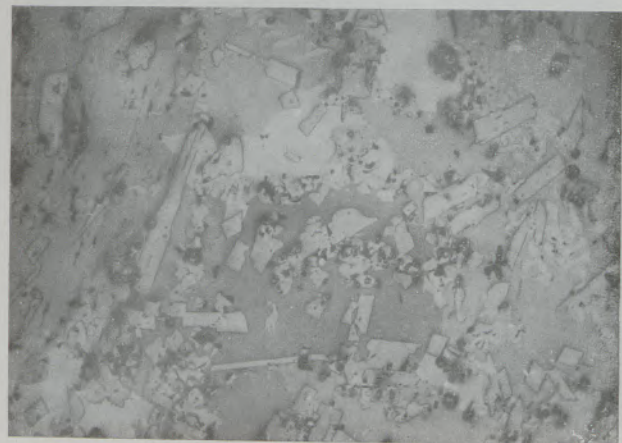


Abb. 4

Gefüge der Impfliegierung, ungeätzt, 100fach, polarisiertes Licht

Die Labor- und die ersten Betriebsversuche wurden an besonders schwer anzuimpfenden Qualitäten, nämlich B 18 mit 18 % W, 4 % Cr und 1 % C, sowie EW 9 Co 10 mit 10 % W, 4 % Cr, 3 % V, 1 % C und 10 % Co, durchgeführt. Die zwei Stähle entsprechen verschiedenen Erstarrungstypen, nämlich einmal Primärausscheidung von Delta-Ferrit, im anderen Fall von Austenit (9), (19).

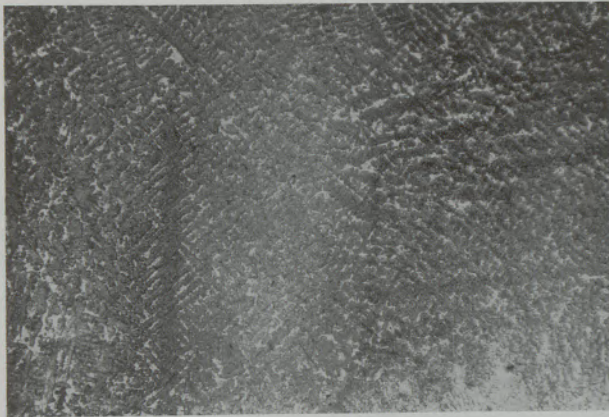


Abb. 5

Gußgefüge einer 1 kg Schmelze, unbehandelt, EW 9 Co 10, HNO₃, 30fach

3.2.1. Laborversuche EW 9 Co 10

Bei den Laborversuchen wurden kleine Reguli von 1/2 – 1 kg erschmolzen und Legierungszusätze zwischen 0,1 – 1,0 % gegeben. Dabei betrug die Korngröße der Legierung 1 – 3 mm. Bei diesen Versuchen sollte vor allem festgestellt werden, inwieweit die Dendritenbildung, welche bei diesen kleinen Schmelzen besonders stark ist, vermindert oder gar vermieden werden kann. Die Abb. 5, 6 und 7 geben in 30-facher Vergrößerung das Gefüge eines unbehandelten, mit 0,1 und 1,0 % Legierung behandelten Stahles EW 9 Co 10 wieder. Da die Unterschiede bei diesen kleinen Probelöcken zwischen Kopf, Mitte und Fuß nur unwesentlich sind, genügt es, die Impfwirkung für eine Stelle zu zeigen; als repräsentativer Durchschnitt wird die Mitte gezeigt.

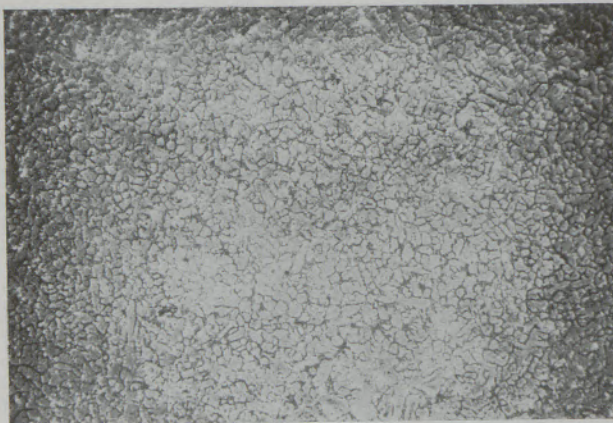


Abb. 6

Gußgefüge einer 1 kg Schmelze, 0,1 % Ca-Si-Ti-Zusatz, EW 9 Co 10, HNO₃, 30fach

Bereits ein Zusatz von 0,1 % Impfliegierung (Abb. 6) ergibt eine deutliche Auflockerung der Dendriten; der für praktische Zwecke im allgemeinen sicherlich zu hohe Zusatz von 1,0 % (Abb. 7) unterbindet die Dendritenbildung vollständig. Bei zu hoher Zugabe an Impfmittel besteht offensichtlich die Möglichkeit einer gewissen Vergrößerung des Ledeburitnetzwerkes. Bei den praktisch in Frage kommenden Zusätzen von 0,3 – 0,5 % (siehe Betriebsversuche) tritt noch keine Vergrößerung auf.

3.2.2. Betriebsversuche

Für die ersten Betriebsversuche wurden jeweils zwei Blöcke aus einer Charge direkt beim Abgießen selbst behandelt. Die Blockgröße betrug 150 kg, das Kokillenformat 200 mm ϕ . Die Zusatzmenge betrug 0,5 Gewichtsprozent der CaSiTi-Legierung in einer Korngröße von 2 – 5 mm.

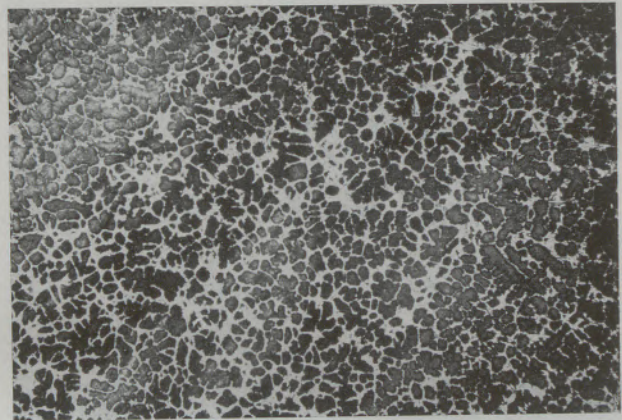


Abb. 7

Gußgefüge einer 1 kg Schmelze, 1 % Ca-Si-Ti-Zusatz, EW 9 Co 10, HNO₃, 30fach

3.2.2.1. Betriebsversuche an 18-4-1 (B 18)

Bei diesen Versuchen sollte festgestellt werden, ob der Impfeffekt auch noch bei hohen Abkühlungsgeschwindigkeiten zusätzliche Gefügeverbesserungen bewirkt. Zur Beurteilung wurden die R a n d z o n e n

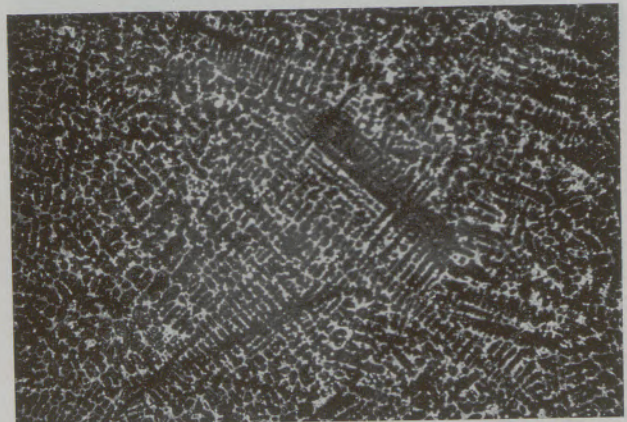


Abb. 8

Gußgefüge, 150 kg Block, 18-4-1, Blockfuß Rand, unbehandelt, HNO₃, 100fach

von Blockfuß und -kopf herangezogen (Abb. 8, 9 und 10, 11). Die Abb. 10 und 11 zeigen durch die Verfeinerung durch den Impfzusatz von 0,5 % CaSiTi, daß sich also der Impfzusatz auch in Gebieten höherer Abkühlungsgeschwindigkeiten mit an sich feinerem Gußgefüge noch auswirkt.

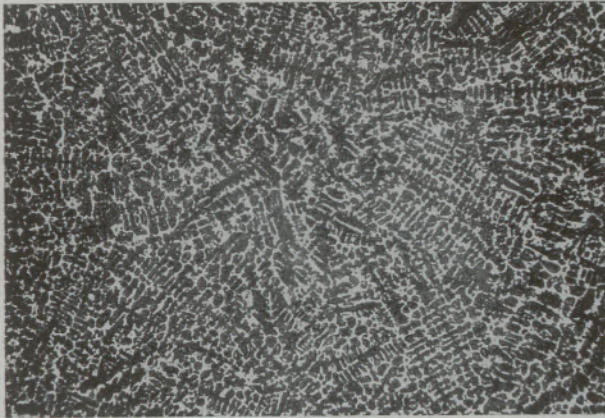


Abb. 9

Gußgefüge, 150 kg Block, 18-4-1, Blockfuß Rand, 0,5 % Ca-Si-Ti-Zusatz, HNO₃, 100fach

Weiters ist eine Verfeinerung der Einzelkarbide bzw. der Karbidkomplexe im Eutektikum zu beobachten. Dies zeigt ein Vergleich der Gefüge aus der Kopfmitte eines unbehandelten (Abb. 12) und eines mit 0,5 % CaSiTi-behandelten 150-kg-Blockes (Abb. 13) eindeutig.

Diese Art der Beeinflussung des Eutektikums selbst wirkt sich auch noch im geschmiedeten Zustand ganz klar aus, was durch die Abb. 14 und 15 belegt wird. Die Abb. 14 zeigt eine unbehandelte, die Abb. 15 eine behandelte Schmelze. Die Aufnahmen stammen aus gleichwertigen Stellen.

Das Verhalten bei der Wärmebehandlung wird durch den Impfzusatz praktisch nicht verändert.

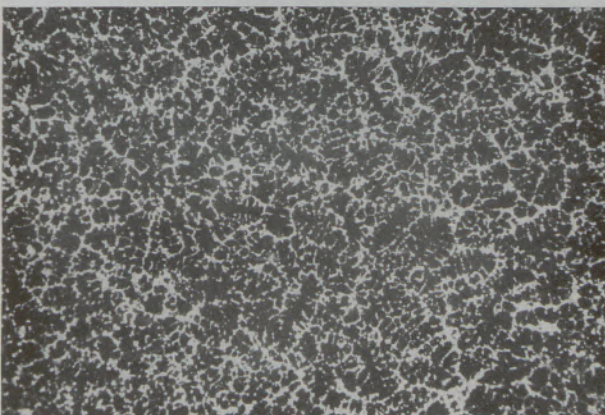


Abb. 10

Gußgefüge, 150 kg Block, 18-4-1, Blockkopf Rand, unbehandelt, HNO₃, 100fach

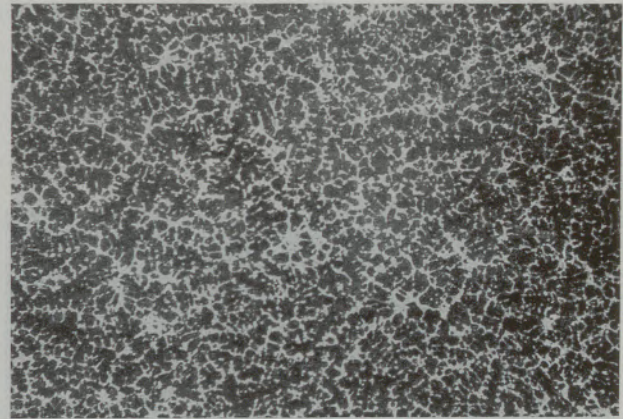


Abb. 11

Gußgefüge, 150 kg Block, 18-4-1, Blockkopf Rand, 0,5 % Ca-Si-Ti-Zusatz, HNO₃, 100fach

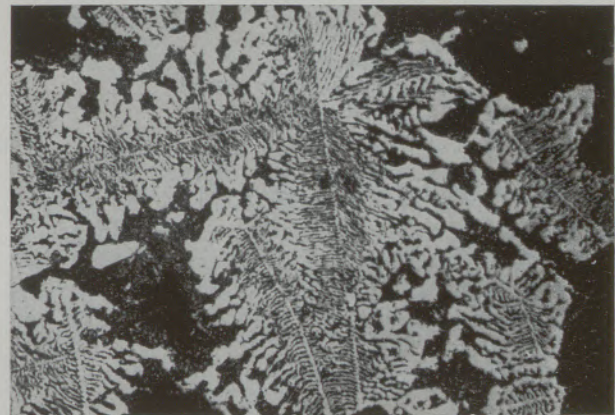


Abb. 12

Gußgefüge, 150 kg Block, 18-4-1, Blockkopf Mitte, unbehandelt, HNO₃, 500fach

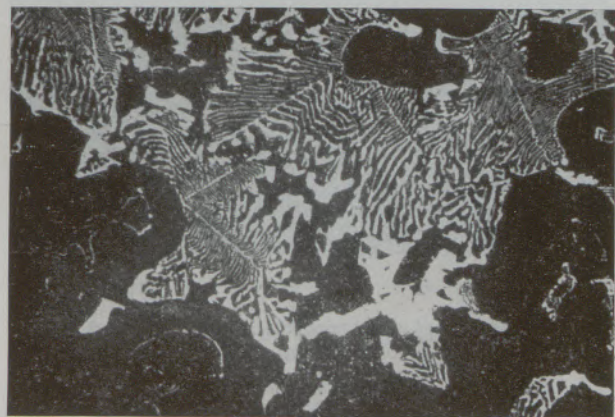


Abb. 13

Gußgefüge, 150 kg Block, 18-4-1, Blockkopf Mitte, 0,5 % Ca-Si-Ti-Zusatz, HNO₃, 500fach

Um festzustellen, ob die in den Abb. 12 und 13 gezeigte Verfeinerung der Einzelkarbide, bzw. Karbidkomplexe nur im üblichen zweidimensionalen metallographischen Bild zum Ausdruck kommt, wurden von den gleichen Stellen auch Röntgenmikroradiographien

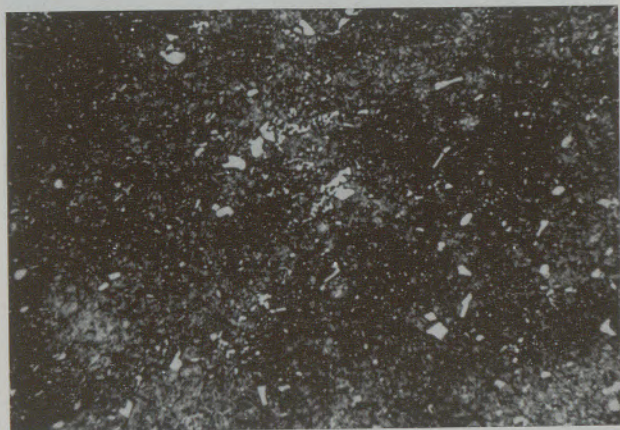


Abb. 14

Gefüge aus einem verschmiedeten 150 kg Block, 18-4-1, unbehandelt, HNO_3 , 50ofach

mit Co-K α durchgeführt. Die Stärke der durchstrahlten Proben liegt zwischen 100 und 150 Mikron, und zeigt daher die eutektischen Ausscheidungen in ihrer ganzen räumlichen Ausdehnung. Die Abb. 16 und 17 zeigen in 150-facher Vergrößerung das Ergebnis der Durchstrahlung. Man kann feststellen, daß die Verfeinerungswirkung des Ca-Si-Ti-Zusatzes sich tatsächlich räumlich eindeutig auswirkt.

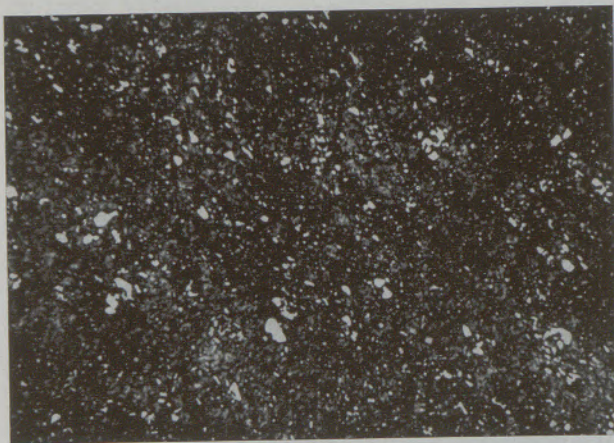


Abb. 15

Gefüge aus einem verschmiedeten 150 kg Block, 18-4-1, 0,5 % Ca-Si-Ti-Zusatz, HNO_3 , 50ofach

Schließlich wurde untersucht, ob durch das mit der Impfung eingeführte Titan eine Beeinflussung der vorhandenen Karbide eintritt. Durch Elektronenbeugung an Ausziehadrücken, konnte festgestellt

werden, daß beim unbehandelten und beim behandelten Stahl die gleichen Karbide, im wesentlichen M 6 C vorliegen.

3.2.2.3. Betriebsversuche an Blöcken bis zu 1,5 t

Versuche an Blöcken bis zu 1,5 t sind derzeit in Auswertung. Folgende Feststellungen konnten aber bisher schon gemacht werden:

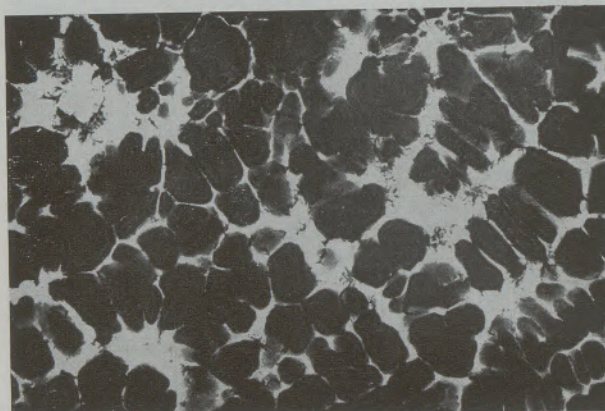


Abb. 16

Röntgendurchstrahlungsbild einer 120 Mikron starken Probe, Gußzustand, unbehaltener 18-4-1 Block, Kopf Mitte, 150fach

Der Impfeffekt ist bis zu dieser Blockgröße einwandfrei vorhanden. Auf Grund der bisherigen Erfahrungen liegen die optimalen Impfmittelzugaben für

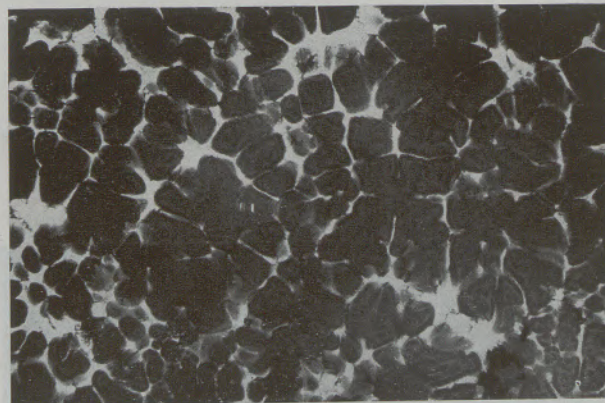


Abb. 17

Röntgendurchstrahlungsbild einer 120 Mikron starken Probe, Gußzustand, 0,5 % Ca-Si-Ti-Zusatz, 18-4-1, Block, Kopfmitte, 150fach

Blockgrößen bis etwa 500 kg je nach Betriebsbedingungen bei 0,3 — 0,5 %, bei höheren Blockgewichten bei 0,8 %, in gewissen Fällen 1,0 %.

Herrn Direktor H. Schmitz, Klöckner & Co., Duisburg, danken wir für sein förderndes Interesse.

Zusammenfassung

Die Beeinflussung des Gußgefüges metallischer Schmelzen ist nach den heutigen Erkenntnissen im wesentlichen nur über Fremdkeime möglich. Die Erzielung eines bestimmten wirksamen Fremdkeimzustandes erfolgt praktisch am einfachsten über Impflegierungen, welche sowohl bestimmte metallurgische Bedingungen erfüllen müssen, als auch betrieblich einfach und wirtschaftlich anwendbar sind. Die Verfeinerung des Gußgefüges von Schnellarbeitsstählen wurde schon verschiedentlich untersucht, doch konn-

ten bisher nur Teilerfolge erzielt werden. In den eigenen Versuchen konnte mit einer Ca-Si-Ti-Fe-Impflegierung, deren Aufbau und wahrscheinliche Wirkungsweise kurz beschrieben wird, an Schnellarbeitsstählen verschiedener Zusammensetzung eine wesentliche Verbesserung des Gußgefüges, und zwar, Verringerung bzw. Verfeinerung der Dendriten, sowie Verfeinerung der Karbidkomplexe und der Einzelkarbide erreicht werden.

Summary

The solidification of metallic melts is influenced to a very large extent by the action of foreign nuclei. The formation of active foreign nuclei is most easily done by addition of inoculating alloys, which of course must fulfill certain metallurgical postulates and as well must be bearable from processing and economic points of view. The refinement of the cast structure of high speed steels has been tried by several researchers but hitherto only partial success

has been achieved. So we have studied the influence of an Ca-Si-Ti-Fe inoculator. The structure of this alloys is shown and hints on its inoculating mechanism are given. It has been found, that the addition of the Ca-Si-Ti-Fe alloy decreases or avoids the formation of dendritic structure, reduces the size of eutectic carbide areas, and refines to a certain extent the coarse carbides.

Résumé

La structure de solidification des métaux peut être influencée par l'action de germes étrangers, qui peuvent être obtenus simplement par addition d'alliages inoculants. Naturellement ces alliages doivent réaliser certaines conditions métallurgiques et leur emploi doit être facile et économique.

On a déjà tenté plusieurs fois d'améliorer la structure de solidification des aciers rapides, mais on n'a obtenu que des succès partiels. Nous avons effectué

des essais avec un alliage inoculant à base de Ca-Si-Ti-Fe.

La composition de cet alliage et l'efficacité probable a été décrite. L'influence d'une inoculation avec l'alliage Ca-Si-Ti-Fe sur la structure de solidification de divers aciers rapides a été étudiée. On a trouvé une nette amélioration de la structure de solidification une diminution du nombre ou une structure plus fine des dendrites et des carbures complexes et individuels plus fins.

Literaturverzeichnis

- Hollomon, J. H., und D. Turnbull, "The solidification of metals and alloys", New York, 1951, S. 1/46.
- Hollomon, J. H., und D. Turnbull, "Progress in Metal Physics", Bd. 4, 1953, S. 333/88.
- Zusammenfassende Darstellung bei Patterson, U., und D. Ammann, Gießerei Techn. Wiss. Beihefte, H. 23, 1959, S. 1249.
- Rapatz, F., „Die Edelstähle“, 5. Aufl., Springer-Verlag 1962, S. 798/800.
- Kostrovskij, M. M., und J. A. Geller, Stal, 1962, S. 855/58.
- Elsen, E., und G. Elsen, „Zum Stand der mit Vanadin hochlegierten Schnellarbeitsstähle“, Metall, Heft. 4, 1965, 19. Jahrg., S. 334/45.
- Felgel-Farnholz, O., Dr. mont. Diss., Mont. Hochschule, 1957, Leoben/Stmk.
- Hoyle, G., "Recent Development in high-speed Steels", Metallurgical Reviews, 1964, Vol. 9, No. 33, S. 49/89.
- Kunze, E., und E. Horn, DEW, Techn. Berichte 1, 1961, S. 6/15.
- Randak, A., J. Kurzeja und H. G. Jentges, „Einfluß der Herstellungsbedingungen auf den Homogenitätsgrad von molybdänreichen Schnellarbeitsstählen“, Archiv f. Eisenhüttenwesen 36, 1965, Nr. 10, S. 730/31.
- Grainal, Werbeschrift d. Vanadium Corporation of America, New York, USA, 1962.
- Bats 79, US-Patent Nr. 2.809.109.
- Tesche, K., und W. Beuthner, DEW, Techn. Ber. 4, 1964, H. 2, S. 51/62
- Gurevic, In. G., Izvestija Vyssich Ucebnych Zavedenij Cernaja Metallurgija, 1960, Nr. 6, S. 59/67.
- Randak, A., und J. Kurzeja, „Neuere Entwicklungen und Erkenntnisse auf dem Gebiet der Schnellarbeitsstähle“, Stahlwerke Südwestfalen AG., Techn. Bericht 41/65, Ausgabe Mai 1965, S. 4.
- Patentanmeldung der Deutsche Edelstahlwerke AG., Krefeld DAS 1220875, 1966.
- Hansen, M., und K. Anderko, "Constitution of Binary Alloys", McGraw Hill, 1958.
- Elliot, R., "Constitution of Binary Alloys", First Supplement, McGraw Hill, 1965.
- Konstitution der ternären metallischen Systeme, Kompendium, herausgegeben von W. Gürtler u. D. Anastasiades, Berlin ab 1956.
- Kuo, K., J. Iron Steel Inst. 181, 1955, S. 128/34.

DK 669.15'26'24 : 669.854/.855 : 539.37 : 620.175.251.2 : 620.183.2

Ein Beitrag zur Verwendung von Cer-Lanthan-Mischmetall in der Edeltahlerzeugung

Von A. Schöberl, E. Kahler und O. Paar, Kapfenberg

Mitteilung aus den Stahlwerksbetrieben und der Metallurgischen Arbeitsvorbereitung der Edeltahlerwerke Gebr. Böhler & Co. A. G.

(Mischmetallzusatz beim Stahl X 22 CrNi 17 ergibt Güteverschlechterung bei Heißätzbeurteilung; Versuchsreihe mit steigendem Nickelgehalt von 0 bis 17 % bei 16 %-igen Chromstählen mit einem Cer-Lanthan-Zusatz; Überprüfung des Verformungsvermögens mittels der Warmtorsionsprobe und der Einschlußart in der Mikrosonde; Übereinstimmung der Versuchs- mit den Betriebsergebnissen.)

(Mix metal addition to steel X 22 CrNi 17 results into lower quality with hot etching test; test series with increasing nickel contents from 0 to 17 %-chrome steels with additions of cerium-lanthanum additions; testing the plasticity by means of hot-torsion test and types of inclusions with the X-ray scanning device; comparing experimental and practical results.)

(L'addition de mischmétal au cours de l'élaboration de l'acier X 22 CrNi 17 a pour effet un abaissement de qualité constaté dans l'essai de corrosion au cours d'une attaque à chaud; série d'essais d'addition de cérium-lanthane sur des aciers à teneur en nickel croissant de 0 à 17 % et à 16 % de chrome; vérification de l'aptitude à la déformation sur éprouvettes de torsion à chaud et analyse à la microsonde des inclusions; corrélation entre les résultats d'essais et les résultats industriels.)

1. Einleitung und Schrifttumsübersicht

In der Edeltahlschmelztechnik finden die Metalle der Seltenen Erden in zunehmendem Maße Anwendung. Der vorwiegend aus Cer und Lanthan bestehenden Legierung — allgemein als Mischmetall bekannt — wird durch die hohe Affinität zu Sauerstoff und Schwefel ein günstiger Einfluß auf die Stahleigenschaften zugeschrieben. Wichtige Anwendungsgebiete für Mischmetall, wie u. a. höherlegierte Chrom-Nickel-Stähle oder Legierungen auf Nickel-Basis, deren schwieriges Verformungsverhalten durch einen Cer-Lanthan-Zusatz wesentlich verbessert oder erst ermöglicht wird, Heizleiterlegierungen, die durch Cer-Lanthan eine Erhöhung der Zunderbeständigkeit und damit der Lebensdauer erfahren oder Cer-Lanthan-hältige austenitische Stähle, die gegen interkristalline Korrosion weniger anfällig sind, seien als Beispiele vorweggenommen.

Über das Verhalten von Metallen der Seltenen Erden in Stählen verschiedenster Zusammensetzung besteht im Schrifttum keine einheitliche Auffassung. Die meisten Arbeiten stammen aus dem osteuropäischen Raum, was mit dessen reichen Rohstoffquellen zur Gewinnung Seltener Erden in Verbindung gebracht werden kann. Im übrigen Schrifttum wird vorwiegend deren Einfluß auf höherlegierte Chrom-Nickel-Stähle behandelt.

Seit etwa fünfzehn Jahren wird in der Edeltahlerzeugung Mischmetall zur Verbesserung der Warmverformbarkeit angewendet. Hochlegierte Chrom-Nickel-Stähle und Nickel-Basis-Legierungen konnten erst durch einen Cer-Lanthan-Zusatz in ihrer Warmverformbarkeit so weit verbessert werden, daß sich die ausschließliche Herstellung von Gußlegierungen erübrigte. Die günstigste Zusatzmenge, unter der ent-

weder keine Wirkung erzielt oder über welcher das Verformungsvermögen beeinträchtigt wird, ist vom Nickelgehalt des Stahles abhängig. Bei 18/8 und 25/20 Chrom-Nickel-Stählen wird durch eine Zugabe von 0,02 bis 0,04 % Cer-Lanthan die Warmverformbarkeit begünstigt (1).

In jüngster Zeit erschienen zahlreiche Arbeiten, die sich mit der praktischen Verwendung von Cer-Lanthan zur Verbesserung verschiedener Stahleigenschaften befassen.

Bei allen Bemühungen steht die Verbesserung der Warmverformbarkeit im Vordergrund. Aus russischen Untersuchungen geht hervor, daß durch 0,05 bis 0,18 % Cer-Zugabe in Form von Ferro-Cer die Warmplastizität eines stabilisierten 18/10 Stahles günstig beeinflusst wird (2). Im Gegensatz dazu wird berichtet, daß 0,02 % Cer bei 18/10 Chrom-Nickel-Molybdän-Stählen bei Schmiedeversuchen zu keiner Verbesserung der Verarbeitbarkeit führen (3). In 23/18 Chrom-Nickel-Stählen wird durch Zulegieren von 0,20 % Ferro-Cer nach einer Aluminium- und Kalzium-Silizium-Vordesoxydation die Warmverformbarkeit in einem Maße verbessert, daß vom Schmieden der Blöcke auf Walzen übergegangen und das Blockgewicht auf 2,7 t gesteigert werden kann (4). Bei einem niedriggekohten unlegierten Stahl erhöht ein Cer-Zusatz von 0,10 % die plastischen Eigenschaften (5).

Die Frage der Beeinflussung des Reinheitsgrades durch Zusatz von Seltenen Erden ruft sehr widersprechende Meinungen hervor. Bei stabilisierten 18/10 Chrom-Nickel-Stählen wird festgestellt, daß die Oberfläche von 4,5-t-Blöcken, zum Unterschied von Cer-Lanthan-freien Schmelzen, sehr gut und die Blockinnenzone frei von Fehlern und Seigerungen

ist (2). Als weiterer Vorteil wird das Fehlen jeder interdendritischen Porosität erwähnt, was zu einer meßbaren Erhöhung des spezifischen Gewichtes führt (6). Die Eisenoxide werden durch 0,10 bis 0,20 % Cer-Lanthan lediglich verfeinert, während ein Zusatz von 0,50 % neue Einschlusstypen hervorruft, die sich als CeO_2 und Ce_2S_3 erweisen (7). Bei einem niedriggekohten unlegierten Stahl werden Sulfideinschlüsse durch 0,30 bis 0,50 % Cer-Lanthan grob und knotenförmig und in der Mitte und im Oberteil des Gußblockes angehäuft, während Gehalte von nur 0,10 % zu einer um 30- bis 60 %igen Verringerung der oxidischen Einschlüsse führen (5). Ein Zusatz von 0,15 bis 0,60 % einer Legierung von Cer-Lanthan mit Kalzium-Silizium verursacht bei rostfreien und zunderbeständigen Stählen eine Verminderung der nichtmetallischen Einschlüsse, besonders jener oxidischer und sulfidischer Natur. Die Zugabe dieser Legierung erscheint günstiger als die Verwendung von nur Seltenen Erdmetallen. Die Mikrostruktur wird dadurch nicht wesentlich beeinflusst, wohl aber das Verhalten gegen interkristalline Korrosion verbessert (8). Weiters wird in Nickel-Chrom- und Nickel-Chrom-Molybdän-Vergütungsstählen die Zahl der nichtmetallischen Einschlüsse durch einen Cer-Zusatz in den Ofen von 0,10 % merklich vermindert. Die Lanthansulfide verteilen sich ähnlich den Oxideinschlüssen, die bei geringen Zusätzen bis zu 0,08 % gleichmäßig vorhanden und bei höheren Gehalten im unteren Blockteil angereichert sind (9). Dagegen wird bei 23/18 Chrom-Nickel-Stählen eine gewisse Porosität und ein erhöhter Gehalt an nichtmetallischen Einschlüssen festgestellt, die Verbindungen des Cers mit Silikaten und Aluminium-Silikaten und Chrom- und Manganoxiden darstellen (4). Weiters wird festgestellt, daß wohl die Desoxydationswirkung von Cer-Lanthan bei hochlegierten Chrom-Nickel- und Chrom-Nickel-Molybdän-Stählen beachtlich ist, im Mikrobild jedoch keine Verringerung der Einschluszahl beobachtet wird. Daraus wird geschlossen, daß der Sauerstoff an Seltene Erden gebunden sein müsse und dann bei der Sauerstoffanalyse nicht erfaßt wird (3). Eine Studie behandelt die desoxydierende Wirkung des Mischmetalls und sagt aus, daß die Metalle der Seltenen Erden die Wirkung von starken Desoxydationselementen, wie Aluminium und Zirkon, sogar übertreffen (10).

Zur Entschwefelungswirkung der Seltenen Erden wird erwähnt, daß diese den mittleren Schwefelgehalt in Chrom-Nickel-Vergütungsstählen um fast 80 % verringern, wenn 0,60 % Cer in die Pfanne zugegeben werden. Der Cer-Zusatz in die Kokille gewährleistet nicht die Abscheidung aller Sulfide und führt zu Randheterogenität. Mindestens 0,25 % Cer beseitigen die fleckenförmigen Seigerungen durch Abbinden des Schwefels in schwer schmelzbare Sulfide (11). Höhere Zusätze führen zu einer Neuverteilung der Sulfide im Block, bei der die Cersulfide aus den zwischen dendritischen Räumen in die Dendritachsen wandern. Cer-Lanthan verursacht außermittige Schwefelseigerungen und eine Verschiebung der Schwefelanreicherung aus der Rand- und Kopfzone in den unteren Teil des Blockes, wo der analytisch

bestimmte Schwefelgehalt in 5-t-Blöcken den Mittelwert um das 2- bis 2,5-fache überschreitet (12). Eine Stabilisierung der Sulfide wird ebenfalls mit der zuvor erwähnten Ca-Si-Legierung mit Seltenen Erden erzielt. In einem niedriggekohten unlegierten Stahl wird jedoch der Schwefelgehalt durch einen Zusatz von 0,05 bis 0,16 % Cer, unabhängig von seiner Höhe, nicht vermindert, wohl aber scheint eine gleichmäßigere Verteilung vorzuliegen. Eine wirksame Entschwefelung tritt erst bei 0,30 bis 0,50 % Cer-Zusatz auf (5). Bei 18/10 Chrom-Nickel-Molybdän- und 25/20 Chrom-Nickel-Stählen wurde jedoch in einem Fall durch Zusatz von 0,20 % Cer keine Entschwefelungswirkung erzielt (3). In einem Chrom-Mangan-Silizium-Stahl verteilt sich der Sauerstoff in ähnlicher Weise wie die Lanthanide. Die Gesamtheit der nichtmetallischen Einschlüsse weicht nur wenig von einem herkömmlichen Stahl ab. Eine Anreicherung liegt im mittleren und unteren Blockteil vor (12).

Der Stickstoff wird durch Cer-Lanthan abgebunden, wodurch es bei einem stabilisierten 18/10 Chrom-Nickel-Stahl zu einer Erniedrigung des Deltaferritanteiles auf die Hälfte bis zu einem Drittel des üblichen Gehaltes kommt (2). Die Nitride Seltener Erden, die an Cersulfide ankristallisieren, können nur schwer aus dem Stahlbad entfernt werden (5). Allgemein wird nach dem Zusatz von Lanthaniden ein höherer Stickstoffwert im Stahl gefunden (12).

Durch Zugabe von 0,50 bis 0,60 % Ferro-Cer in einen Chrom-Nickel-Vergütungsstahl kann die Flokkenbildung verhindert werden (11). Während in einem Fall (12) behauptet wird, daß die hohe Affinität der Seltenen Erden zu Wasserstoff unter 1000 °C zur Bildung stabiler Hydride führt und eine Erhöhung des Wasserstoffgehaltes des Stahles bedingt, wurde andererseits (5) keine Beeinflussung des Wasserstoffgehaltes durch Cer-Lanthan festgestellt.

Eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften um 5 bis 20 % in Längs- und Querrichtung wird durch 0,05 bis 0,12 % Cer-Lanthan-Zusatz in einen stabilisierten 18/10 Chrom-Nickel-Stahl erreicht (2). Ein höherer Zusatz bringt keine weitere Verbesserung. 0,10 % Zusatz von Lanthaniden zu Einsatzstählen ergeben ein feineres Korn. Die dadurch erwartete Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und der Kerbschlagzähigkeit sowie eine Verringerung der Sprödbrech-Anfälligkeit treten nicht ein (13). Ein Zusatz von 0,30 bis 0,50 % Cer-Lanthan übt bei einem niedriggekohten unlegierten Stahl keinen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften aus (5).

Die Verbesserung des Flüssigkeitsgrades durch 0,10 % Cer und andere Modifikatoren bei hochlegierten Chrom-Nickel-Stählen wird auf die raffinierende Wirkung dieser Elemente zurückgeführt (6). In einem niedriggekohten unlegierten Stahl erhöht 0,10 % Cer die Liquidustemperatur (5).

2. Eigene Untersuchungen

Die im Schrifttum berichteten guten Erfahrungen bei der Beeinflussung des Verformungsverhaltens von

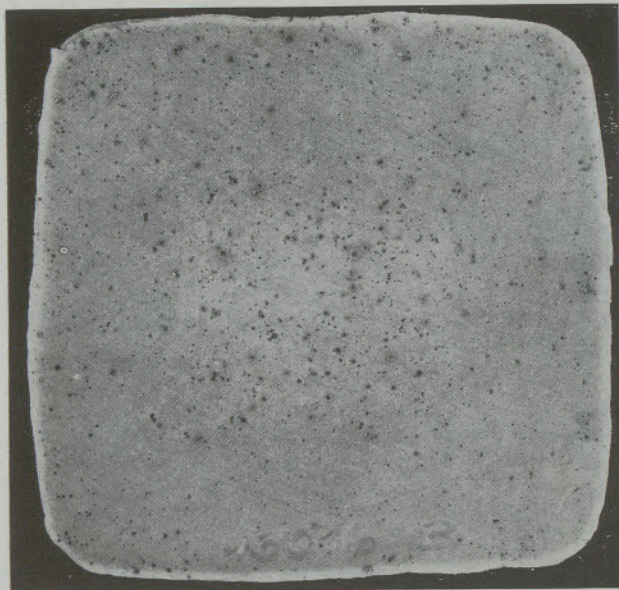


Abb. 1

Ätzbild eines Knüppels \square 100 mm des Stahles X 22 CrNi 17 mit 0,2 % Cer-Lanthan-Zusatz

hochlegierten Chrom-Nickel-Stählen und Nickel-Basis-Legierungen durch Zusatz von Cer-Lanthan boten Anreiz, die Wirkung von Mischmetall auch bei höher-Chrom-hältigen Stählen ohne Nickel und mit geringen Nickelgehalten in den Edelstahlwerken der Gebr. Böhler & Co., Aktiengesellschaft, zu erproben.

a) Betriebsschmelzen und Ergebnisse

Aus einem 8-t-Lichtbogenofen hergestellte Stähle der Normbezeichnung X 22 CrNi 17 in 600 kg schweren Quadratblöcken ergeben fallweise Schwierigkeiten bei der Warmverformung. Das Ziel, durch einen Cer-Lanthan-Zusatz von 0,20 % die Walzbarkeit gegenüber Cer-Lanthan-freien Schmelzen zu ver-

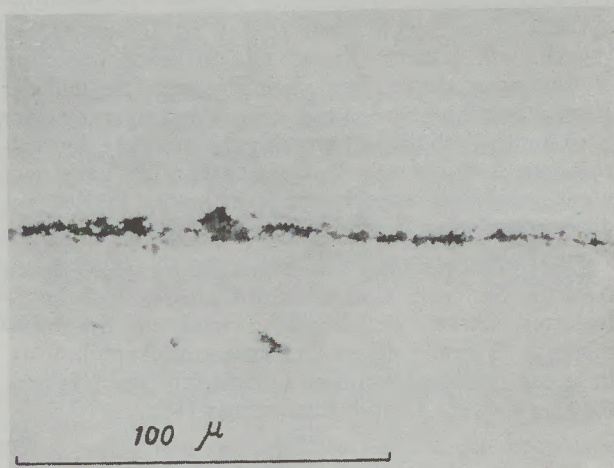


Abb. 2

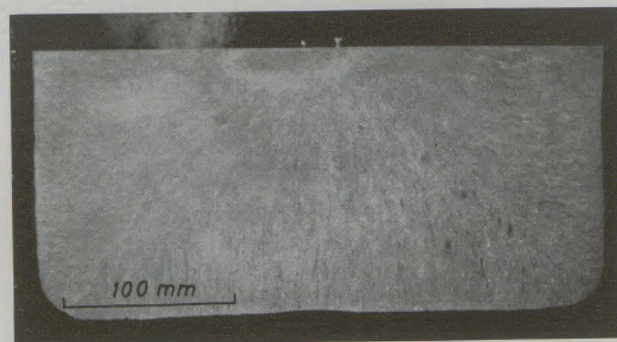
Schlackenzeile aus Längsschliff eines Knüppels des Stahles X 22 CrNi 17 mit 0,20 % Cer-Lanthan-Zusatz, ungeätzt

bessern, konnte nicht erreicht werden. Bei der laufenden Überprüfung dieser Schmelzen bzw. Knüppel durch Heißätzen in verdünnter Salzsäure wurde im Querschnitt eine ausgeprägte Porigkeit festgestellt, deren Ursache vermutlich in herausgelösten nichtmetallischen Einschlüssen lag. Abb. 1 zeigt diesen Fehler in einem Knüppel \square 100 mm. Im Mikroskop ist, entsprechend Abb. 2, im Längsschliff eine zeilenförmige Anordnung von nichtmetallischen Einschlüssen von höchstens 1 mm Länge sichtbar.

Weiters tritt dieser Fehler in den Knüppeln vorerst augenscheinlich unorientiert und keinem bestimmten Blockteil zugeordnet auf. Aus einer Längs- und



längs



quer aus Schopfteil des Blockes

Abb. 3

Ätzbild eines 600-kg-Blockes des Stahles X 22 CrNi 17

Querteilung des unverformten Blockes ist nach dem Heißätzbild der Blockscheiben aus Abb. 3 zu entnehmen, daß nur im Schopfteil des Längsschnittes geringe Zentrumsungenen anzutreffen sind, die aber mit den im Knüppel auftretenden Fehlern nicht in Zusammenhang gebracht werden können. Die Querscheibe aus diesem Blockteil ist sonst fehlerfrei.

Um eine Klärung dieser Fehlerursache herbeizuführen, wurde bei allen Knüppeln einer 8-t-Schmelze mit Cer-Lanthan die Qualitätskontrolle, die sich üblicherweise nur auf Heißätzproben der Schopf- und Bodenknüppel beschränkt, auch auf die Knüppel aus der Blockmitte ausgedehnt. In Abb. 4, die das Ergebnis der Heißätzbeurteilung der Knüppel je Block innerhalb einer Cer-Lanthan-legierten Schmelze darstellt, ist die sehr ungleichmäßige Verteilung dieser Fehler zu erkennen. Trotzdem geht daraus klar her-

Block Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Summe	
Blockteil													○	●
Schopf	○	○	○	●	●	○	●	○	○	○	○	●	8	4
Mitte	○	○	○	●	●	●	●	○	○	●	○	●	6	6
Boden	○	○	●	●	●	●	●	○	○	●	●	●	3	9

Heißätzproben
 ● porig
 ○ gut

Abb. 4

Heißätzbefunde aus Knüppeln einer 8-t-Schmelze des Stahles X 22 CrNi 17

vor, daß innerhalb einer Schmelze die Porigkeit bevorzugt in jenen Knüppeln auftritt, die aus dem Blockboden stammen. Diese, durch die Erstarrungsverhältnisse im Block bedingte Anhäufung von Bodenfehlern findet auch im Schrifttum Berücksichtigung (12).

Während ein Cer-Lanthan-Zusatz bei höher-Nickelhaltigen Chromstählen insbesondere auf das Verformungsverhalten eine günstige Wirkung ausübt, konnte beim Stahl X 22 CrNi 17 dadurch keine Verbesserung erzielt werden. Durch verstärktes Auftreten von nichtmetallischen Einschlüssen wurde vielmehr die Güte beeinträchtigt. Zur Klärung dieser Verhältnisse diente folgende Untersuchung.

b) Versuchsschmelzen und Ergebnisse

Eine Schmelze aus einem basisch zugestellten Mittelfrequenzofen wurde in Rundblöcken von 125 mm mittlerem Durchmesser und 40 kg Gewicht vergossen. Zu ihrem Durchschnittschromgehalt von 16^{0/0} erfolgte ein stufenweises Legieren mit Nickel von 0 bis 17^{0/0}. Von jeder Legierungsstufe wurden Blöcke mit einem Pfannenzusatz von 0,20^{0/0} Cer-Lanthan — eine Zugabe entsprechend der im Schrifttum angegebenen üblichen Höhe — sowie Vergleichsblöcke ohne diesen Zusatz hergestellt. Tab. 1 enthält die chemische Zusammensetzung der Probeblöcke. Ein Cer-Lanthan-Zusatz von 0,20^{0/0} ergibt in der Blockprobe Gehalte zwischen 0,03 und 0,05^{0/0} Cer + Lanthan.

Die Prüfung erstreckte sich auf unverformte Blöcke mit Cer-Lanthan und auf Knüppel mit und ohne diesen Zusatz. Aus den Blöcken wurden Längsheißätzscheiben zur makroskopischen Gütebeurteilung entnommen und Form und Verteilung der Schlacken auf größte Einschlüsse und Durchschnittswerte untersucht. Neben der Heißätzung von Knüppeln ϕ 80 mm erfolgte die Ermittlung der Schlackenzahl nach ASTM und JERNKONTORET bei einem weiter verformten Querschnitt von \square 40 mm.

Das Warmverformungsvermögen von Blöcken mit und ohne Cer-Lanthan-Zusatz, in Abhängigkeit vom jeweiligen Nickelgehalt, wurde durch Warmtorsionsversuche von auf ϕ 16 mm geschmiedeten Proben, das entspricht einer 60-fachen Verformung, überprüft.

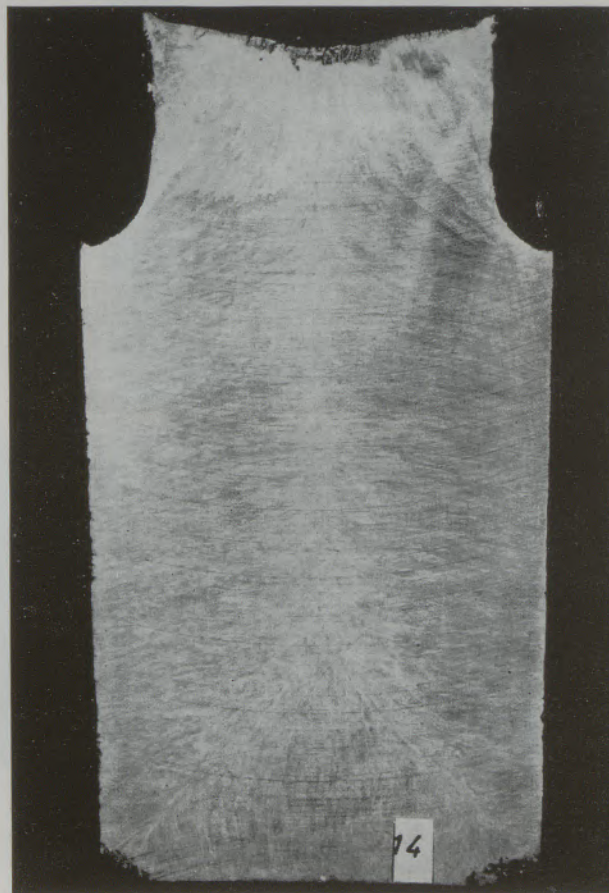
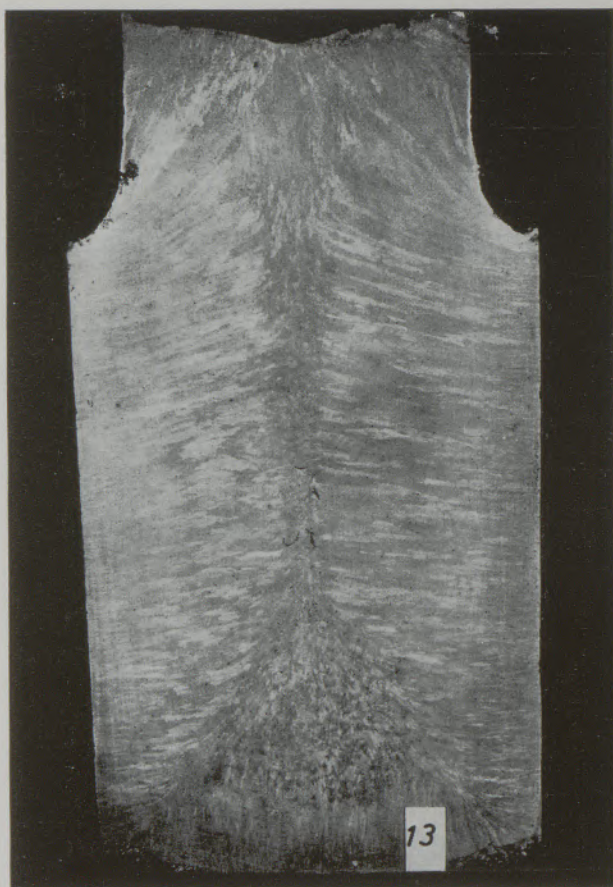
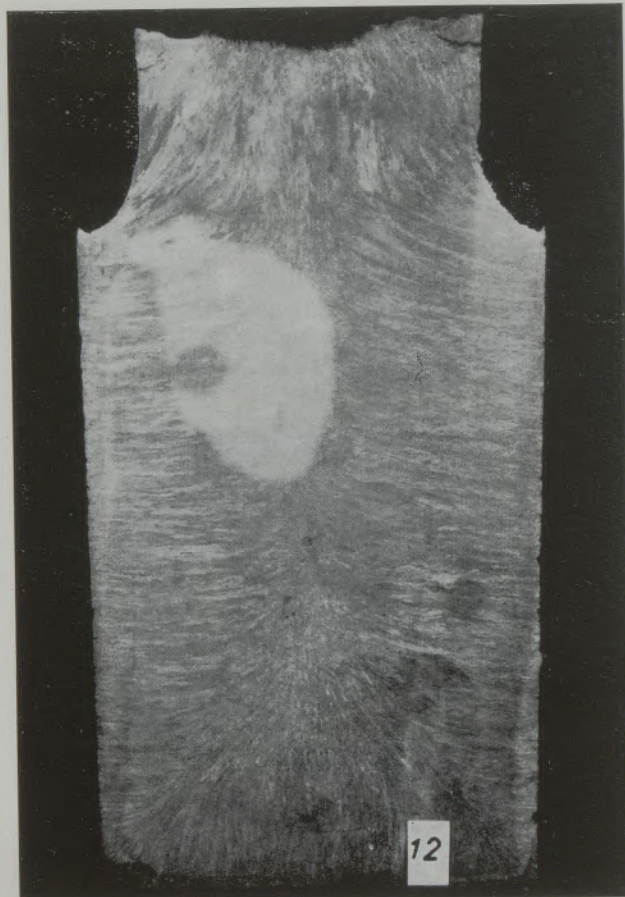
Eine weitere Schmelzenreihe befaßte sich mit dem Einfluß einer stärkeren Vordesoxydation der Schmelzen mit 0,15^{0/0} Aluminium, um gegebenenfalls den Reinheitsgrad des Stahles zu verbessern. Gleichzeitig sollte die Wirkung eines Abstehenlassens der Schmelzen in der Pfanne zwecks Verminderung der nichtmetallischen Einschlüsse überprüft werden. Zur Deutung der Einschlusarten diente letztlich eine Untersuchung in der Castaing'schen Mikrosonde.

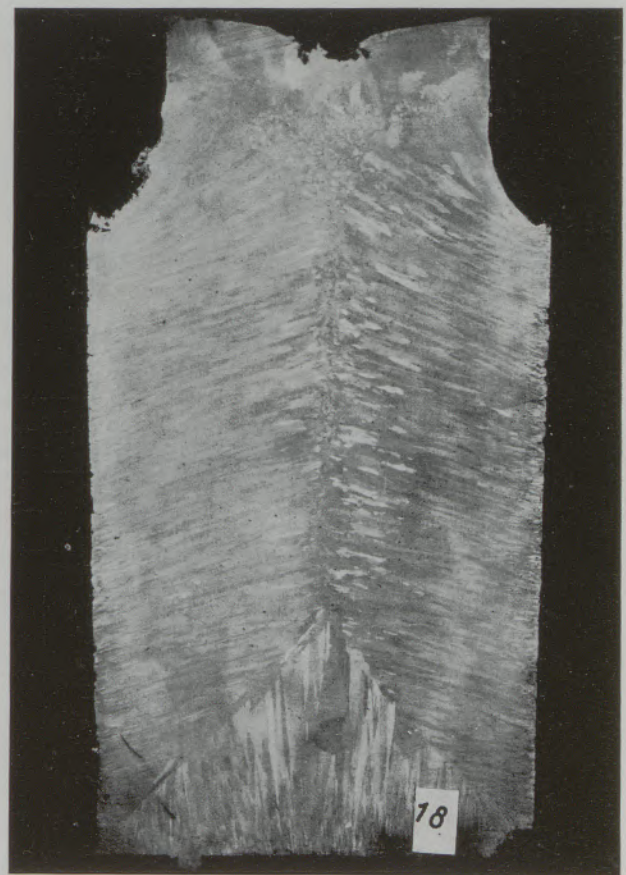
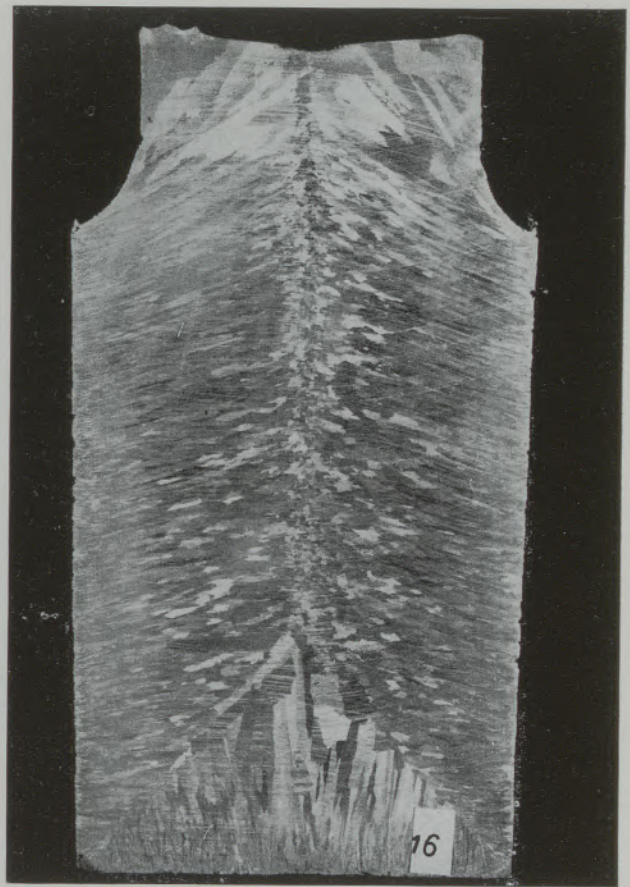
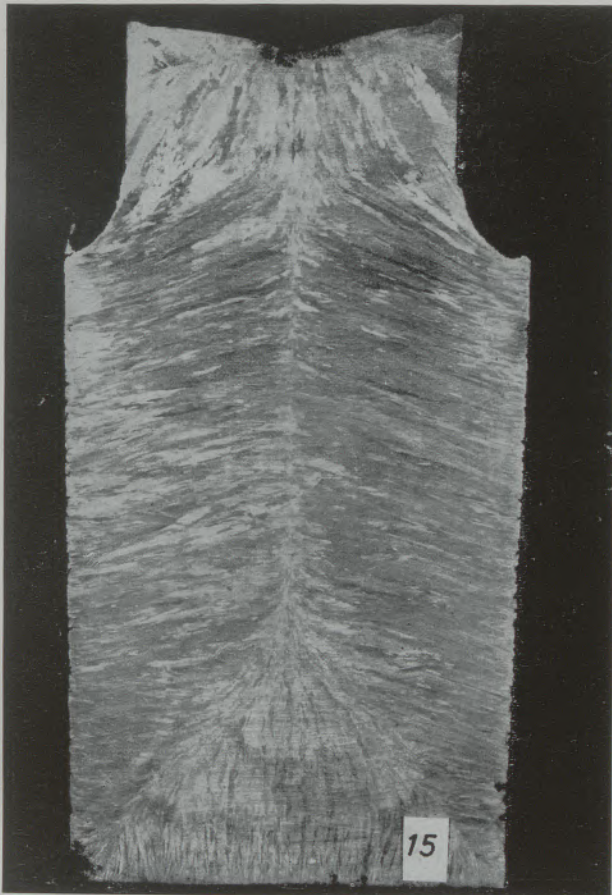
Aus den Ergebnissen der Untersuchung geht nach Abb. 5 eindeutig hervor, daß die Heißätzproben von unverformtem hoch-Chrom-hältigen Stahl, unabhängig von dessen Nickelgehalt, frei von jeder Porosität

Tabelle 1

Chemische Zusammensetzung der Probeblöcke

Probe Nr.	% C	% Si	% Mn	% Cr	% Ni	% Ce	% La
1 11	0,18	0,20	0,46	15,70	0,16	— 0,042	— 0,019
2 12	0,18	0,16	0,45	15,73	2,06	— 0,039	— 0,020
3 13	0,17	0,15	0,44	15,70	3,92	— 0,020	— 0,013
4 14	0,17	0,15	0,43	15,62	5,56	— 0,022	— 0,011
5 15	0,17	0,15	0,45	15,59	6,94	— 0,018	— 0,010
6 16	0,19	0,20	0,47	15,89	10,18	— 0,021	— 0,010
7 17	0,18	0,20	0,47	16,05	11,87	— 0,019	— 0,011
8 18	0,17	0,16	0,44	16,02	13,60	— 0,022	— 0,011
9 19	0,17	0,14	0,44	15,97	15,40	— 0,022	— 0,012
10 20	0,16	0,14	0,42	15,94	17,23	— 0,015	— 0,017





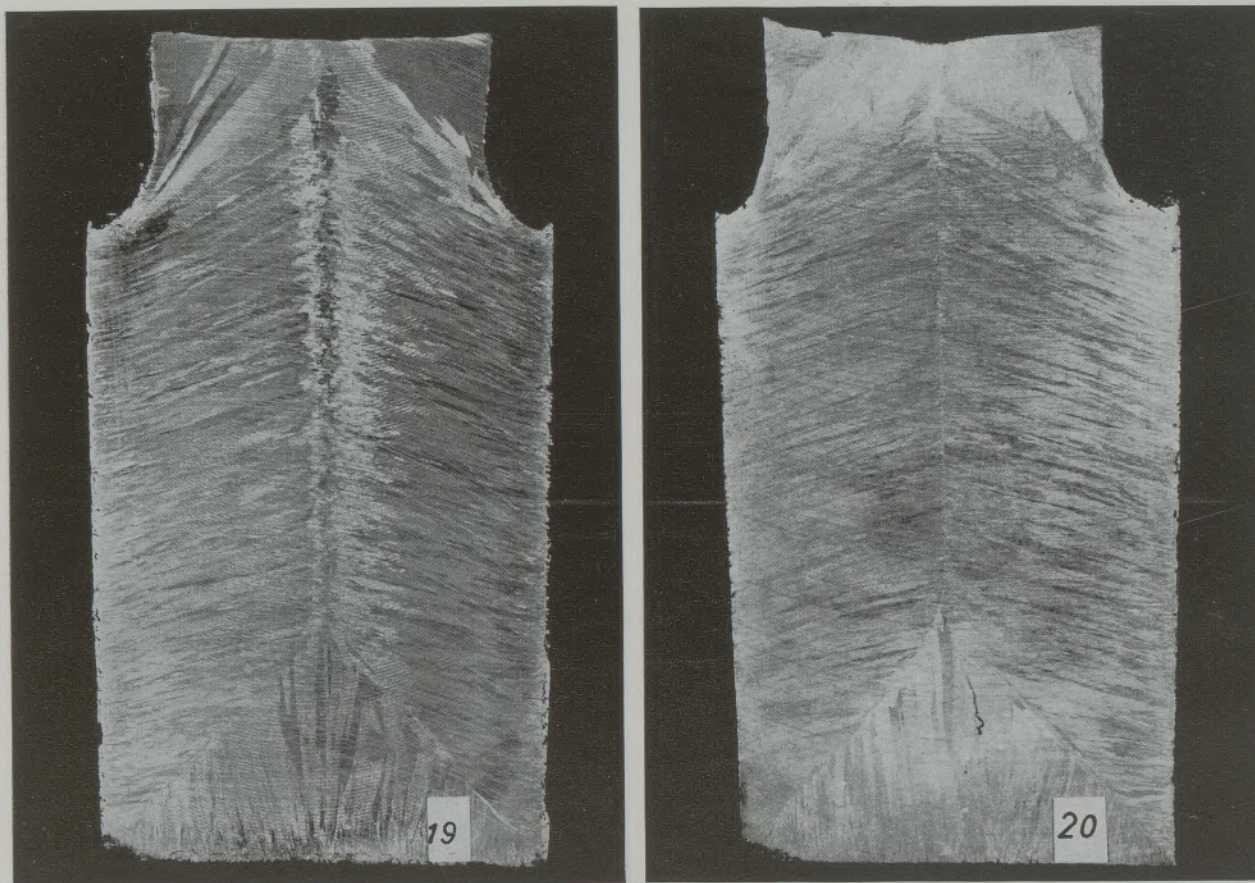


Abb. 5 (Blöcke 11 — 20)

Heißätzbilder der 40-kg-Probekörper der Versuchsschmelzen mit etwa 16 % Chrom und Nickelgehalten von 0 bis 17 % und 0,2 % Cer-Lanthan-Zusatz

sind. Bei Blöcken mit niedrigen Nickelgehalten sind lediglich geringe Zentrumsungängen festzustellen. Aus derselben Abbildung ist die mit steigendem Nickel-

gehalt zunehmende Tiefe der Transkristallisationszone zu erkennen.

Tabelle 2

Schlackenauswertung nach ASTM der auf \square 40 mm verformten Probekörper mit Cer-Lanthan

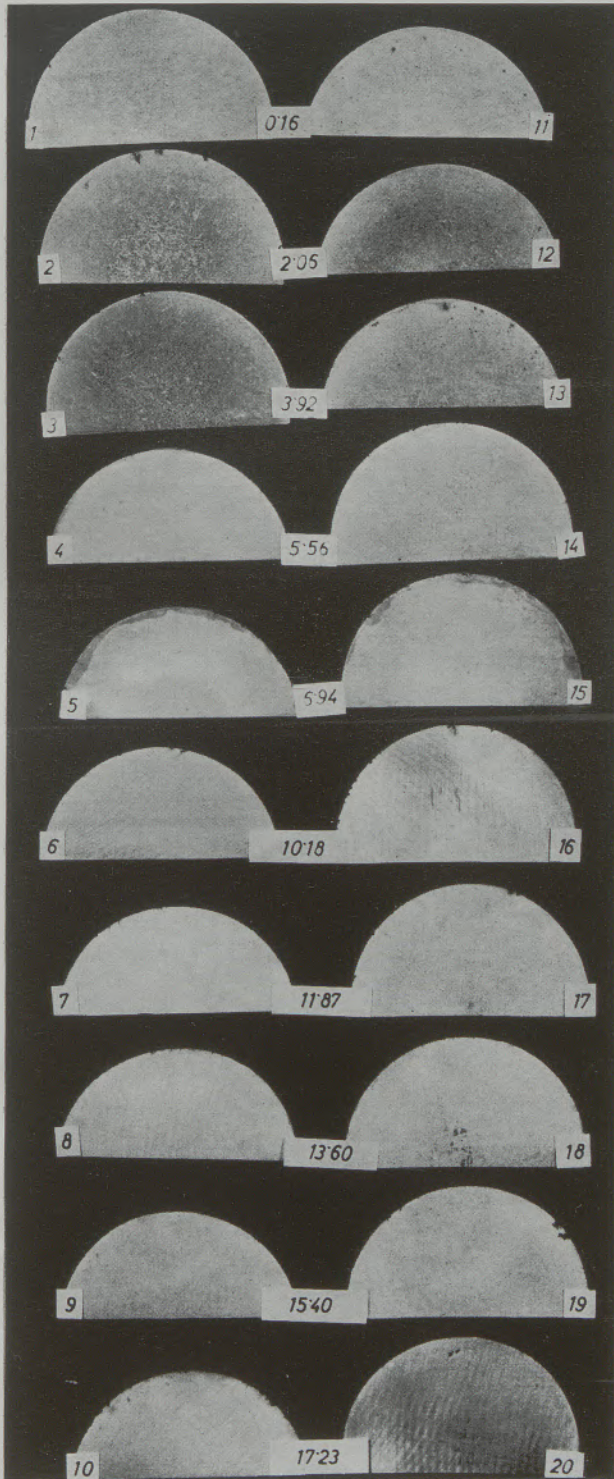
Probe Nr.	A		B		C		D		Anmerkung
	dünn	dick	dünn	dick	dünn	dick	dünn	dick	
11			1	1			2,5	1,5	
12			2,5	1,5			2	1	
13			2,5	1			1,5	1	
14			2	1,5			2	1	
15			1				2,5	2	
16			1	1			3	2	
17			1,5	2,5			3	1,5	K-Schl. 70 μ
18			1	1			2,5	2	K-Schl. 120 μ
19			1				3	1,5	K-Schl. 50 μ
20			2	1			3	2	

Abb. 6 zeigt die Heißätzscheiben von auf ϕ 80 mm verformten Knüppeln. Daraus ist zu entnehmen, daß die Heißätzproben mit Nickelgehalten von 0,16, 2,06 und 3,92⁰/₁₀₀, entsprechend den Proben 11, 12 und 13, jene charakteristischen Fehler aufweisen, die durch einen Zusatz von Cer-Lanthan bei Betriebs-

schmelzen mit niedrigen Nickelgehalten kennzeichnend sind. Die Schmelzen mit 5,56⁰/₁₀₀ Nickel und höheren Gehalten (Proben 14 bis 20) sind dagegen frei von Poren. Die zum Vergleich ohne Cer-Zusatz erzeugten Blöcke bzw. deren Knüppel sind, unabhängig von ihrem Nickelgehalt, in der gleichen Abbildung, abgesehen von einigen Randfehlern, in der Ätzprobe einwandfrei.

Die Ergebnisse einer Auswertung der Zahl der nichtmetallischen Einschlüsse nach ASTM und JERNKONTORET von Cer-Lanthan-legierten auf \square 40 mm verformten Proben ist in den Tabellen 2 und 3 ersichtlich. Es ist festzustellen, daß — im Gegensatz zu den Heißätzproben — in den Schlackenwerten nach ASTM und JERNKONTORET, unabhängig vom Nickelgehalt des Stahles, keine wesentlichen Unterschiede bestehen. Auf eine Beurteilung der Schlacken bei Cer-Lanthan-freien Schmelzen wurde auf Grund der einwandfreien Heißätzbefunde der Knüppel bewußt verzichtet.

Abb. 7 zeigt die Reihe von Schlackenbildern aus unverformten Blöcken mit Cer-Lanthan-Zusatz. Bei sämtlichen Proben bestehen in der Größe, Zahl und Verteilung der nichtmetallischen Einschlüsse keine wesentlichen Unterschiede.

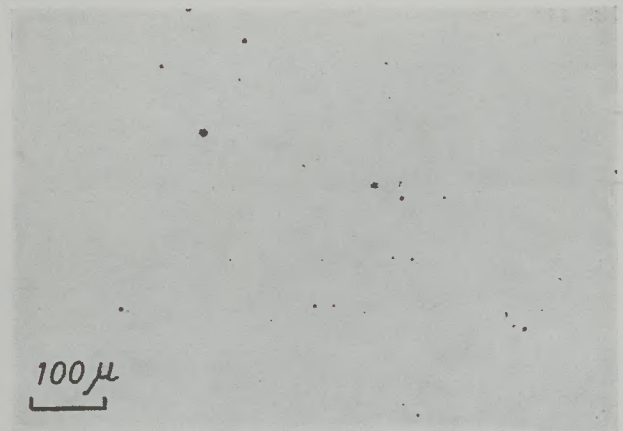


ohne Cer-Lanthan

Abb. 6

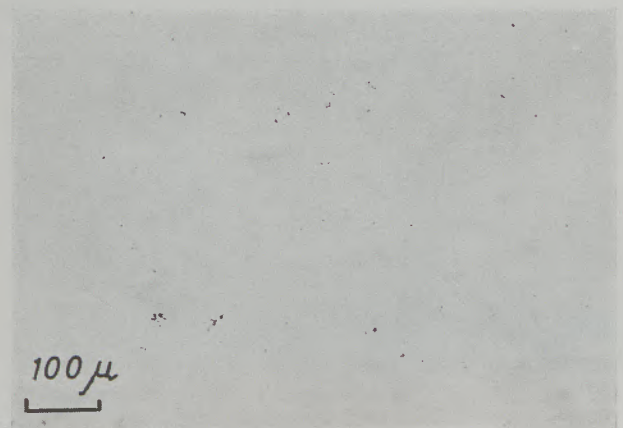
mit Cer-Lanthan

Heißätzproben der auf ϕ 80 mm verformten Probefläche mit und ohne Cer-Lanthan



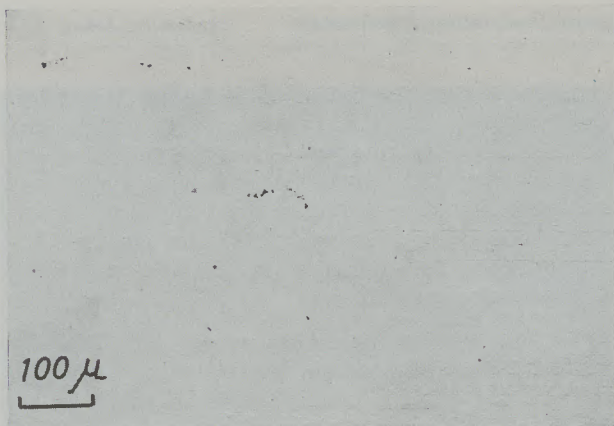
Nr. 11

0,16 % Ni



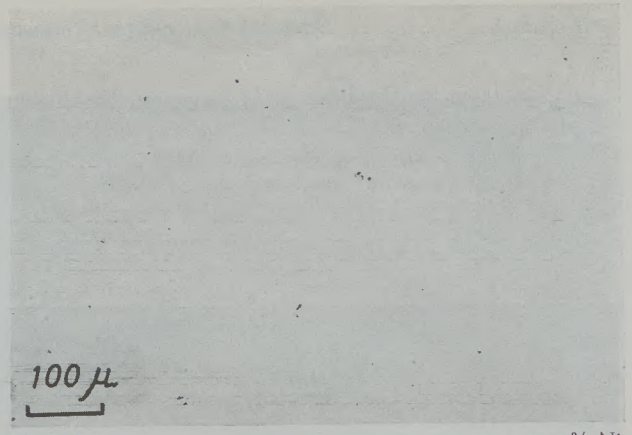
Nr. 12

2,06 % Ni



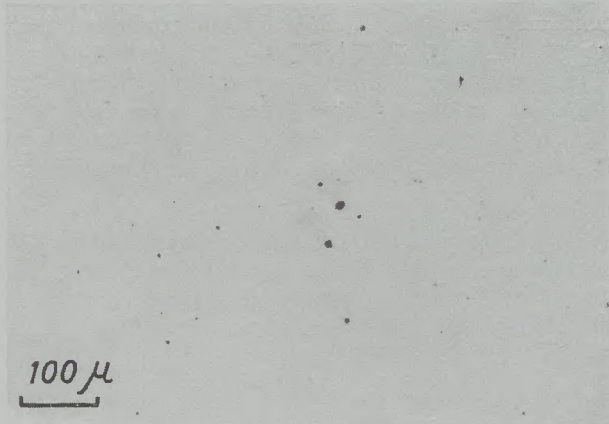
Nr. 13

3,92 % Ni



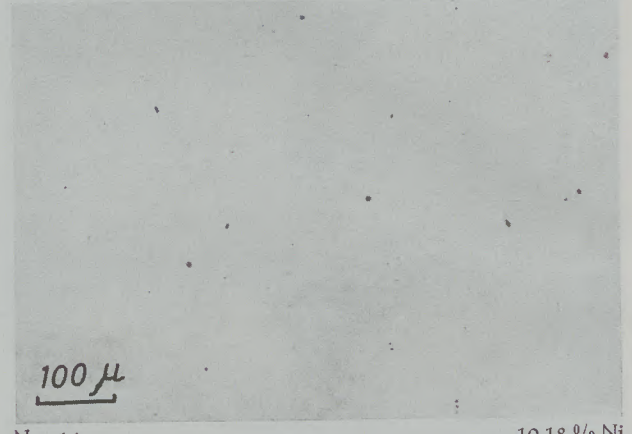
Nr. 14

5,56 % Ni



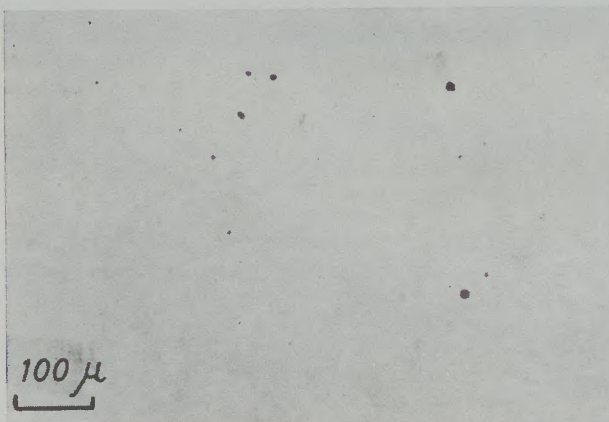
Nr. 15

6,94 % Ni



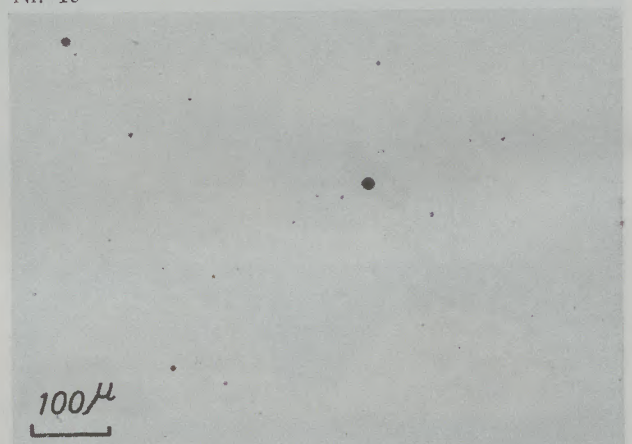
Nr. 16

10,18 % Ni



Nr. 17

11,87 % Ni



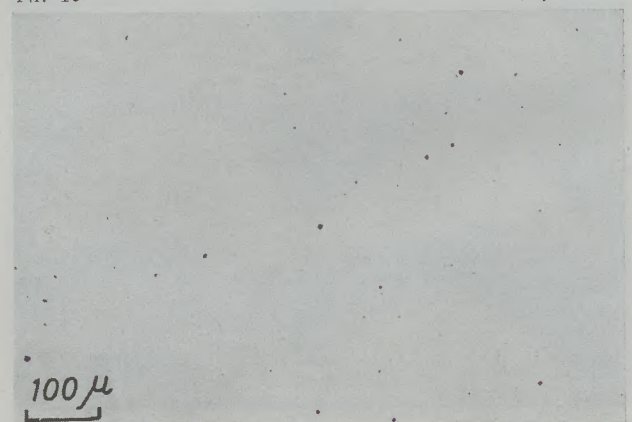
Nr. 18

13,60 % Ni



Nr. 19

15,40 % Ni



Nr. 20

17,23 % Ni

Abb. 7

Nichtmetallische Einschlüsse in den Probelöcken mit Cer-Lanthan (ungeätzt), V = 100 : 1

Tabelle 3

Schlackenauswertung nach Jernkontoret der auf \square 40 mm verformten Probblöcke mit Cer-Lanthan

Probe 11		GW = 1,52			
	A	B	C	D	E
1		2		46	
2				52	
3					
4					
5					

Probe 12		GW = 1,35			
	A	B	C	D	E
1		20		46	
2		8		25	
3		1			
4					
5					

Probe 13		GW = 1,01			
	A	B	C	D	E
1		17		68	
2		6		2	
3					
4					
5					

Probe 14		GW = 1,24			
	A	B	C	D	E
1		9		55	
2		4		26	
3					
4					
5					

Probe 15		GW = 1,00			
	A	B	C	D	E
1		1		47	
2				26	
3					
4					
5					

Probe 16		GW = 1,46			
	A	B	C	D	E
1		9		19	
2				56	
3				2	
4					
5					

Probe 17		GW = 1,36			
	A	B	C	D	E
1				18	
2				56	
3		1		1	
4	2 x K-Schl. 50 μ				
5					

Probe 18		GW = 1,36			
	A	B	C	D	E
1		1		19	
2				55	
3				2	
4	K-Schl. 50 μ K-Schl. 90 μ K-Schl. 120 μ				
5					

Probe 19		GW = 1,60			
	A	B	C	D	E
1				12	
2				68	
3		1		3	
4	K-Schl. 50 μ				
5					

Probe 20		GW = 1,77			
	A	B	C	D	E
1				6	
2				69	
3				11	
4					
5					

Die Vordesoxydation der Schmelzen mit 0,15 % Aluminium und ein Abstehenlassen in der Pfanne ergibt im Schlackengehalt keine sichtbare Verbesserung. Dieser Befund bestätigt sich bei Betriebschmelzen beim Stahl X 22 CrNi 17, wie Abb. 8 in Knüppeln \square 70 mm erkennen läßt.

Das Verformungsverhalten der Proben 1 bis 20, ausgedrückt in der Verdrehzahl bis zum Bruch im Warmtorsionsversuch bei 83 UpM, und Temperaturen von 800 bis 1250 °C, zeigt, daß bei den mit 15,5 bis 17 % Nickel legierten Schmelzen durch einen Cer-Lanthan-Zusatz bei Temperaturen über etwa 1050 °C eine eindeutige Verbesserung der Verformbarkeit auftritt. Bei Nickelgehalten bis zu 13 % wird das Verformungsvermögen durch Cer-Lanthan nicht nachweisbar beeinflusst. Die in Abb. 9 zusammengefaßten Ergebnisse über die Warmtorsionsprüfung stehen in guter Übereinstimmung mit der Walzbarkeit der Stähle im Betrieb. Bei Cer-Lanthan-legierten hoch-Nickel-hältigen Chromstählen ist somit eine eindeutige Verbesserung der Verformbarkeit erzielbar. Der Stahl X 22 CrNi 17 mit 1,7 % Nickel wird dagegen durch Cer-Lanthan in der Walzbarkeit nicht verbessert.

Aus den bisherigen Untersuchungen konnte die Art der für die Porigkeit der Heißätzscheibe verantwortlichen Schlacken nicht erkannt werden. Die Überprüfung in der Mikrosonde ergab, daß in Mischmetall-versetzten Proben unter 4 % Nickel neben Ceroxiden auch Cersulfide und Mischsulfide des Mangans und Chroms auftreten; bei den höher-Nickel-hältigen Proben mit über 5,5 % Nickel fehlen dagegen die Cersulfide und es werden nur Ceroxide neben Mangan-Chrom-Sulfiden gefunden. Die Cer-Lanthan-freien Proben weisen bei allen vorliegenden Nickelgehalten nur Chrom-Mangan-Oxide und Mangan-Eisen-Chrom-Mischsulfide auf. Auf Grund der Schlackenanalyse erscheint es sehr wahrscheinlich, daß das Cersulfid für die Porigkeit der Heißätzproben verantwortlich ist.

Eine Bestätigung für diese Ansicht zeigen die Abb. 10 und 11, welche Mikrofotos und Scanning-Aufnahmen typischer Einschlüsse des mit Cer-Lanthan-legierten Stahles X 22 CrNi 17 und eines Cer-Lanthan-freien gleicher Zusammensetzung zeigen. Aus diesen ist die örtliche Konzentration der einzelnen Elemente im Scanningbild, entsprechend den hellen Stellen, zu erkennen. Abb. 10 zeigt eine porige

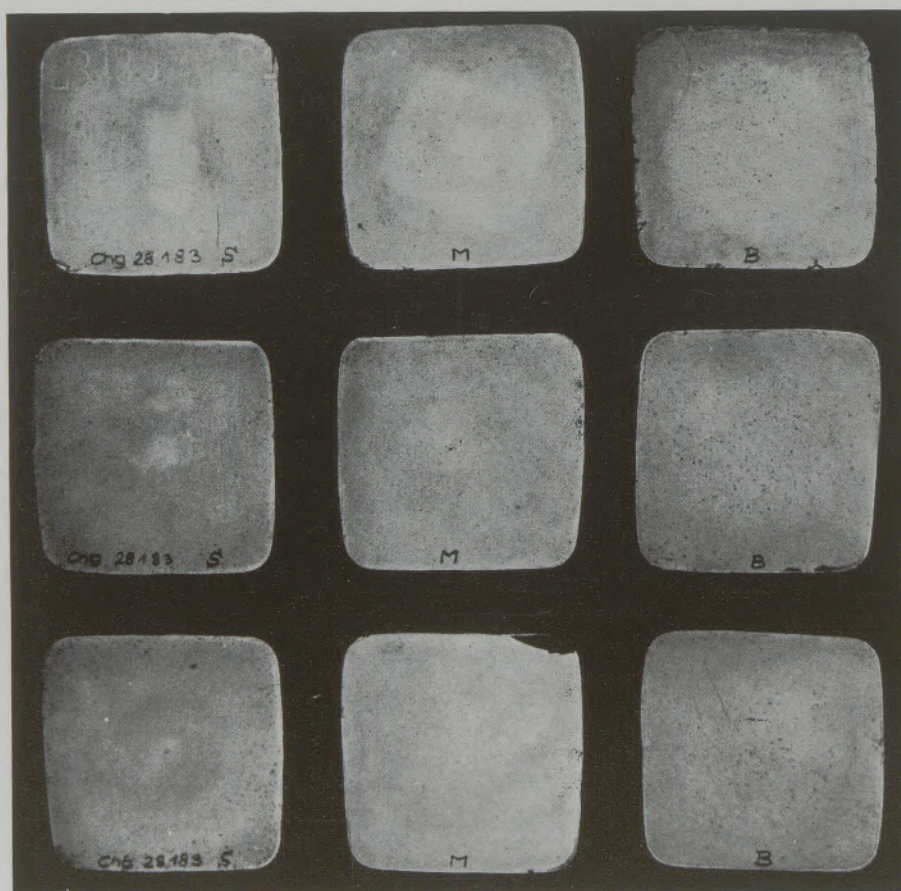


Abb. 8

Ätzbild von Knüppeln \square 70 mm dreier Blöcke aus Schopf (S), Mitte (M) und Boden (B) des Stahles X 22 CrNi 17 mit Cer-Lanthan und erhöhter Vordesoxydation mit 0,15 % Aluminium

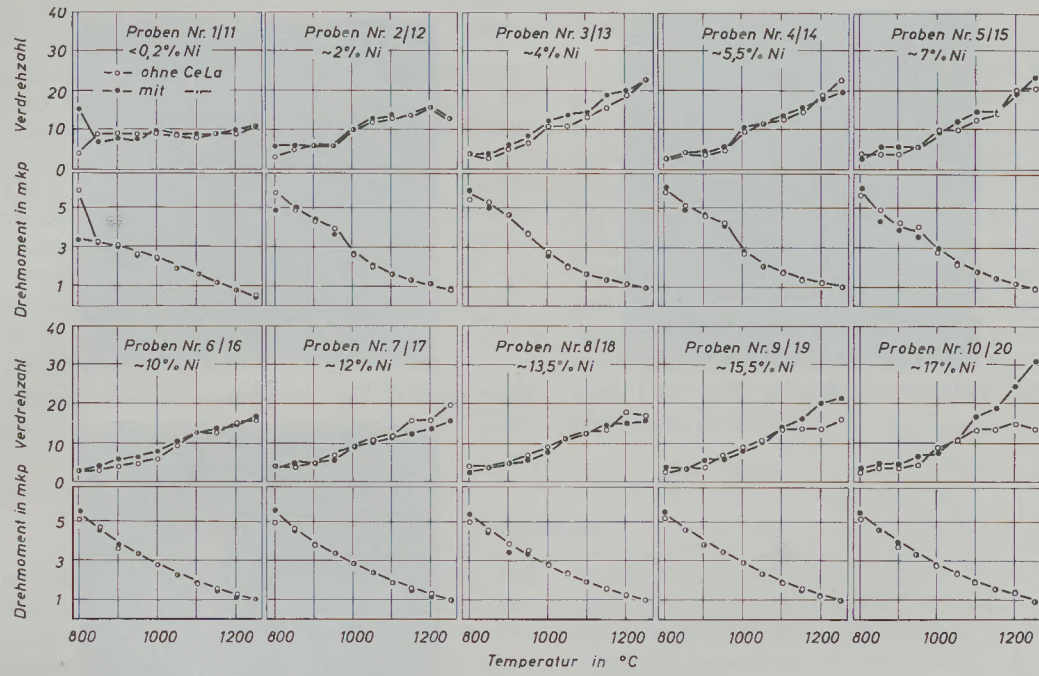
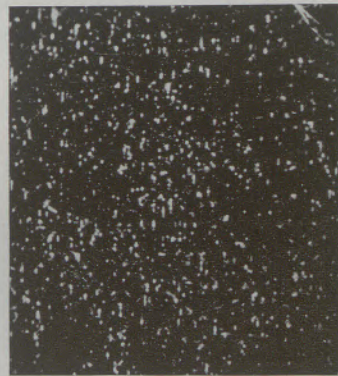
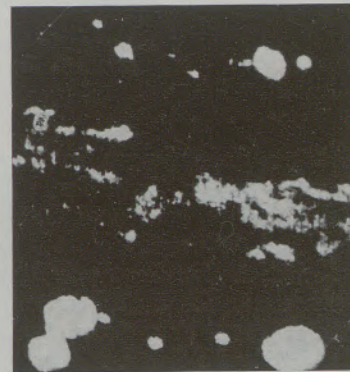


Abb. 9

Ergebnisse der Warmverdrehprüfung der Versuchsschmelzen mit etwa 16 0/0 Chrom und ~ 0 bis ~ 17 0/0 Nickel



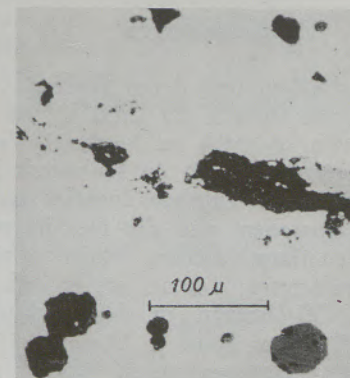
Mn K α_1



Ce L α_1



S K α_1



Mikrofoto

Abb. 10

Scanningaufnahmen und Mikrofoto aus Probe 11 (15,70 0/0 Cr, 0,16 0/0 Ni ohne Cer-Lanthan)

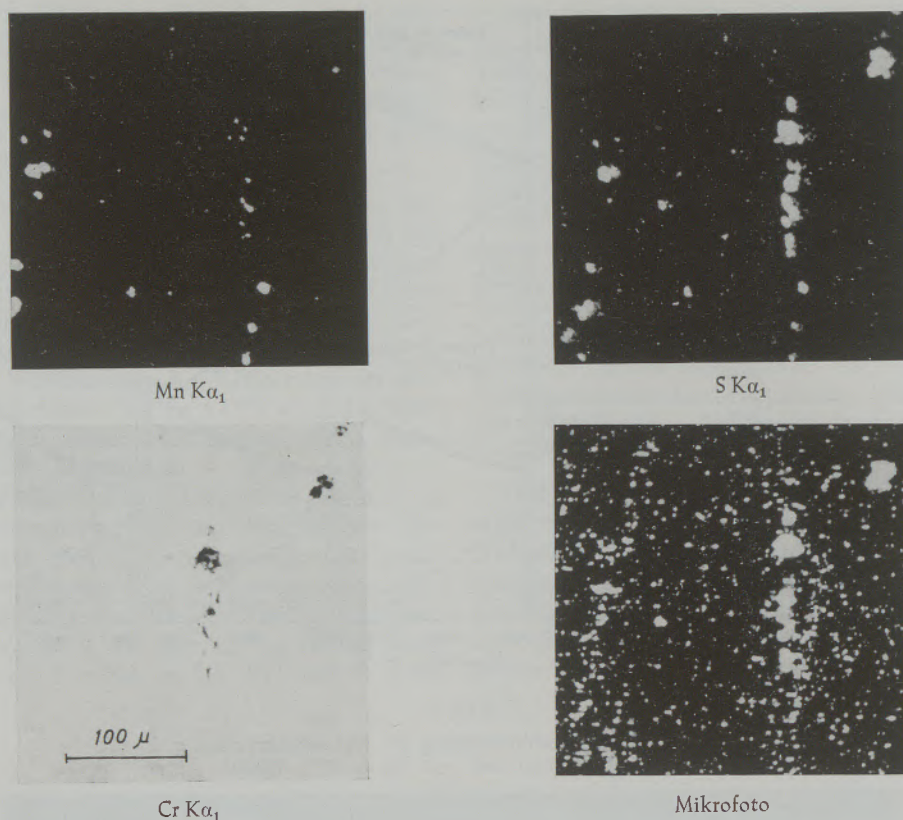


Abb. 11

Scanningaufnahmen und Mikrofoto aus Probe 1
(15,70 % Cr, 0,16 % Ni ohne Cer-Lanthan)

Stelle mit zeilenförmigen Anhäufungen von Cersulfiden neben unverformten runden Ceroxiden, während in Abb. 11 lediglich die oben erwähnten Oxide und Sulfide zu bemerken sind. Während Ceroxide in verdünnten Säuren unlöslich sind und nur von Schwefelsäure angegriffen werden, ist Cersulfid bereits in verdünnten Säuren löslich (14). Vergleichsweise zeigen bei gleichem Nickelgehalt die Proben ohne Mischmetallzusatz keine Porigkeit bei der Heißätzung.

3. Schlußfolgerungen

Aus den Untersuchungen und deren Ergebnissen ist zu folgern, daß beim Stahl X 22 CrNi 17 ein Cer-Lanthan-Zusatz von 0,20 % zu keinerlei Verbesserung der Warmverformbarkeit im Walzwerk führt. Als Nachteil eines Cer-Lanthan-Zusatzes zu den Schmelzen ist festzustellen, daß die Heißätzproben, die zur Gütebeurteilung dienen, einen erhöhten Schlackengehalt aufzeigten. Daraus ergibt sich, daß ein Zusatz von Cer-Lanthan in der angeführten Menge von 0,20 % beim Stahl X 22 CrNi 17 unzweckmäßig ist. Die Untersuchungen führten allgemein zur Erkenntnis, daß bei höherlegierten Chromstählen mit Nickelgehalten von 0 bis etwa 5 % ein Cer-Zusatz fehlerhafte Heißätzbefunde durch starke Porigkeit bedingt. Erst bei höheren Nickelgehalten ist bei Heißätzproben dieser Fehler, der auf nicht-

metallische Einschlüsse zurückzuführen ist, nicht mehr vorhanden.

Das Warmverformungsvermögen, ausgedrückt in der Verdrehzahl bis zum Bruch im Warmtorsionsversuch, wird in Abhängigkeit vom Nickelgehalt durch einen Cer-Lanthan-Zusatz von 0,20 % bei 16 %igen Chromstählen erst ab etwa 15,5 % Nickel verbessert. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Betriebsschmelzen, die durch den angeführten Cer-Lanthan-Zusatz eine deutliche Verbesserung der Verarbeitbarkeit erfahren.

Untersuchungen von fehlerhaften porigen Heißätzscheiben mit der Mikrosonde ergeben, daß für das Auftreten der Poren die im Knüppel vorhandenen Cersulfidzeilen verantwortlich sind, die durch die Heißätzung in verdünnter Salzsäure herausgelöst werden. Diese Cersulfide bilden sich bei Chromstählen ausschließlich bei niedrigeren Nickelgehalten bis zu 5 %. Ist der Nickelgehalt bei diesen Stählen höher, wird der Schwefel an Chrom und Mangan gebunden, so daß es zu keiner Cersulfid- und damit Porenbildung auf der Heißätzprobe kommt. Das in jedem Fall auftretende Ceroxid ist in verdünnten Säuren nicht löslich und verursacht daher keine Porosität in den Heißätzproben.

Für die Durchführung der Warmtorsionsversuche und Untersuchung in der Mikrosonde sei den Herren Dipl.-Ing. G. Kühnelt und Dr. R. Blöch gedankt.

Zusammenfassung

Bei hoch-Chrom-Nickel-hältigen Stählen und Legierungen auf Nickel-Basis wird zur Verbesserung der Warmverformbarkeit vorteilhaft Cer-Lanthan-Mischmetall zulegiert. Beim Stahl X 22 CrNi 17 wird durch einen Cer-Lanthan-Zusatz von 0,20 % die Warmverformbarkeit nicht beeinflusst. In den Ätzproben dienen, treten dagegen Fehler durch Porigkeit auf, die auf langgestreckte Cersulfideinschlüsse zurückzuführen sind, die durch verdünnte Salzsäure bei der Heißätzung herausgelöst werden.

Auf Grund einer Versuchsreihe mit Stählen eines Chromgehaltes, entsprechend dem Stahl X 22 CrNi

17, und steigendem Nickelgehalt von 0 bis 17 % und einem gleichbleibenden Cer-Lanthan-Zusatz von 0,20 % kann festgestellt werden, daß es ab einem Nickelgehalt von etwa 5 % zu keiner Cersulfidbildung und der damit verbundenen Porigkeit in den Ätzscheiben kommt. Das Cer tritt bei Stählen über 5 % Nickel nur mehr als Oxid auf, welches von der Ätzsäure nicht angegriffen wird. Warmtorsionsversuche ergaben, daß das Warmverformungsvermögen erst bei Stählen mit einem Nickelgehalt von über 15 % und Temperaturen über 1150 °C verbessert wird. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei Betriebsschmelzen.

Summary

Steels with high chromium-nickel contents and alloys basing on nickel are alloyed with cerium-lanthanum mix-metal to improve the hot-plasticity. The hot plasticity of steel of the type X 22 CrNi 17 is not influenced by the addition of 0,20 % of cerium-lanthanum. However, the hot etching test reveals faults in the form of pores caused by elongated ceriumsulfide inclusions which are dissolved by dilute hydro-chloric acid during hot-etching.

On account of a test series with steels corresponding with steel of the type X 22 CrNi 17, and in-

creasing nickel contents from 0 to 17 % and constant cerium-lanthanum addition of 0,20 % it can be stated that from appr. 5 % Ni up no more cerium-sulfide is formed and no pores are to be observed in the etchings. In steel with more than 5 % Ni cerium is present as oxide which is not etched by the acid. Hot torsion tests showed that the hot plasticity of steel with a nickel content of more than 15 % and at temperatures of higher than 1150 °C is improved. This corresponds with the results of operational melts.

Résumé

On ajoute aux aciers à hautes teneurs en chrome et en nickel, et aux alliages à base de nickel, du misch-métal pour améliorer leur aptitude à la déformation à chaud. Dans le cas de l'acier X 22 CrNi 17, l'addition de 0,20 % de cérium-lanthane n'améliore pas cette aptitude. Au cours des essais de corrosion des billettes pour évaluer la qualité de l'acier, on constate par contre des défauts de porosité que l'on attribue à la présence de sulfures de cérium en lignes allongées, qui se trouvent dissous par l'acide chlorhydrique chaud utilisé dans l'essai de corrosion.

D'après les résultats d'essais effectués avec des aciers au chrome à teneur correspondant à celle de

l'acier X 22 CrNi 17 et à teneur en nickel croissant de 0 à 17 %, additionnés d'une proportion constante de cérium-lanthane de 0,20 %, on a pu établir qu'à partir d'environ 5 % de nickel il ne se forme plus de sulfure de cérium, ni de porosité liée avec ce dernier, dans les coupes macrographiques. Dans les aciers à teneur en nickel supérieure à 5 %, le cérium n'apparaît plus que sous forme d'oxyde qui n'est pas attaqué par l'acide utilisé. Les essais de torsion à chaud ont montré que l'aptitude à la déformation à chaud n'est améliorée qu'à partir de températures supérieures à 1150 °C, dans les aciers à teneur en nickel supérieure à 15 %. Ceci est en corrélation avec les résultats obtenus sur des coulées industrielles.

Literaturverzeichnis

1. Post, C. B., D. G. Schoffstall u. H. O. Beaver, Journal of Metals, Nov. 1951, S. 973.
2. Savickij, E. M., N. V. Kejs, V. F. Popov, D. G. Zukov u. V. N. Ljubimov, Stal in Deutsch, 1963/3, S. 289.
3. Nemethy, L., NML Technical Journal 1965, S. 41.
4. Trachimovic, V. I., S. L. Cistjakov, E. D. Mochir, S. K. Filatov u. V. Z. Jakobson, Stal in Deutsch, 1966/4, S. 342.
5. Sidorenko, M. F., u. N. S. Krescanovskij, Černaja metalurgija, 1965/7, S. 46.
6. Krescanovskij, N. S., u. M. F. Sidorenko, Černaja metalurgija, 1963/6, S. 142.

7. Robentschik, J. I., J. W. Krijanovski, W. I. Jawoiskij u. M. N. Kulkowa, Sawodskaja Laboratorija, 1964/1, S. 57.
8. Hasegawa, M., M. Sano u. I. Tanabe, Tetsu-to-Hagane Overseas, Sept. 1965, S. 248.
9. Krjakovskij, J. V., J. I. Rubencik, V. S. Vedenskij und W. I. Jawoiskij, „Arbeiten einer Hochschultagung über Theorie und Praxis der Intensivierung der Vorgänge in Konvertern und SM-Öfen“, Verlag „Metallurgija“, 1965, S. 245/253.
10. Kinne, G., A. I. Viskarev und V. J. Jawoiskij, Černaja metallurgija, 1963/5, S. 65.
11. Goldstejn, I. E., V. I. Zeldovic, N. V. Kejs, L. D. Kossovskij, O. J. Vajnstejn, K. S. Smatko, Stal in Deutsch, 1962, 3, S. 875.
12. Nikolaev, E. I., J. V. Krjakovskij, E. I. Tjurin, W. I. Jawoiskij, Černaja metallurgija, 1965/7, S. 37.
13. Guljaev, A. P., u. E. K. Novikova, „Sonderstähle und Legierungen“, Verlag „Metallurgija“ Moskau, 1965, S. 16/23.
14. „Handbook of Chemistry and Physics“, 43. Auflage, 1961/62, S. 559.

DK 621.74.047 : 669.15-194

Das BSR-Verfahren — eine Ergänzung zum Stranggießen von Stahl*)

Mitteilungen aus den Entwicklungsabteilungen der Edelstahlwerke Gebr. Böhler & Co., Aktiengesellschaft

Von B. T a r m a n n und H. V o n b a n k, Kapfenberg

(Das Prinzip des Stranggießens von Stahl; die funktionellen Teile einer Stranggußanlage; Erstarrungsverhältnisse; Grenzen für das Gießen kleiner Querschnitte; Das B(öhler)-S(trang)-R(eduzier)-Verfahren; Bedenken gegen eine Verformung vor Durchstarrung; Verformbarkeit des Stahles bei hohen Temperaturen; Seigerungen; Durchführung des Verfahrens; Qualität von BSR-Strängen; Anwendbarkeit des Verfahrens.)

(Principle of continuous steel casting; functional parts of the continuous casting installation; solidification conditions; limits for the casting of small cross-sections; the "Böhler-Strang-Reduzier"-process; doubts concerning forming prior to complete solidification; plasticity of steel at high temperatures; gravitational segregation; performance of the process; quality of "BSR"-billets; possibilities of the application of this process.)

(Principe de la coulée continue; parties fonctionnelles d'une installation de coulée continue; conditions de solidification; limites de coulée de petites sections; le procédé BSR (Böhler-Strang-Reduzier-Verfahren); arguments contre la déformation avant solidification complète; aptitude à la déformation de l'acier aux températures élevées; ségrégations; application du procédé; qualité des barres obtenues par le procédé BSR; possibilités d'application du procédé.)

Die stürmische Entwicklung des Stahlstranggießens sowohl in metallurgischer wie anlagentechnischer Beziehung hat dieses Verfahren in der Industrie schon weitgehend zum Einsatz gebracht. Es werden allerorts Stahlstranggußanlagen errichtet und die Produkte dieser Maschinen mit Erfolg zu Fertigerzeugnissen verarbeitet. Das Querschnittsprogramm umfaßt heute Rund- und Quadratknüppel sowie Brammen in weiten Abmessungsgrenzen. Die Gießleistungen wurden durch das gleichzeitige Gießen von mehreren Strängen bei kleinen Querschnitten den üblichen Schmelzengrößen weitgehend angepaßt.

Die ursprünglich aus Qualitätsgründen notwendigen großen Bauhöhen haben sich durch die Einführung der Bogenanlagen weitgehend ermäßigt, so daß heute Stranggußanlagen in Stahlwerkshallen üblicher Größe untergebracht werden können. Ein teilweiser Einsatz von selbsttätigen Meß- und Regelanlagen hat die Handhabung der Anlagen, die von Anfang an schon nicht sehr schwierig war, noch weiter vereinfacht.

Experten erwarten einen progressiv ansteigenden Einsatz des Stranggießens in Hüttenwerken (1). Nicht nur bei Neuerrichtung sondern auch in bestehenden Hüttenwerken wird das Stranggießen immer mehr an Bedeutung gewinnen. Die ursprüngliche Erwartung, daß sich das Stranggießen nach Auslastung schwerer Block- und Brammenstraßen oder bei kleinen Produktionsmengen durchsetzen wird, ist heute schon bei weitem übertroffen worden. Auch bei großen Kapazitäten werden Stranggußanlagen als Ersatz für die schweren und kostspieligen Walzenstraßen gebaut.

Das Prinzip des Stranggießens von Stahl

Obwohl das Prinzip des Stranggießens und der grundsätzliche Aufbau einer Anlage, Erstarrungsbedingungen und Eigenschaften der Stränge als bekannt vorausgesetzt werden können, sei doch kurz darauf eingegangen.

Das Stranggießen ist ein kontinuierliches Gießverfahren, bei dem einer beiderseits offenen Kokille auf einer Seite das flüssige Gut zugeführt, während auf der anderen Seite der durch die Kokille geformte Strang mit einer außen erstarrten Schale abgezogen wird. Beim Austritt aus der Kokille ist der überwiegende Teil des Querschnittes noch flüssig. Er wird in einer Sekundärkühlstrecke durch direktes Besprühen mit Wasser zur Erstarrung gebracht. Transportwalzen besorgen das gleichmäßige Abziehen des Stranges, ihnen nachgeschaltete Trenngeräte schneiden den Strang auf die gewünschten Teillängen.

In ihren funktionellen Teilen besteht die Stranggußanlage aus:

- a) der wassergekühlten Durchlauform, der Kokille. Sie ist meist aus Kupfer oder dessen Legierungen gefertigt, hat in der Regel eine Länge von etwa 600—900 mm und wird zur Erleichterung des LöSENS der Strangschale rhythmisch auf und ab bewegt.
- b) der Kokillenhubeinrichtung, die das Oszillieren der Kokille bewerkstelligt.
- c) der Sekundärkühlstrecke, die meist in mehrere Zonen unterteilt ist und regelbar das Kühlen des Stranges mit versprühtem Wasser bewerkstelligt.
- d) den Stütz- oder Führungsrollen, die eine einwandfreie Führung des Stranges von der Kokille bis zu den Transportwalzen gewährleisten und im Falle des Gießens von gestreckten Querschnitten die Strangschale gegen den ferrostatischen Druck stützen.
- e) den Vorschubwalzen, die den Vorschub des Stranges bestimmen. Im Falle von Bogenanlagen über-

*) Diese Arbeit wurde anlässlich der, von der "Metallurgical Society of American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers" geförderten "Operating Metallurgy Conference" am 7. Dezember 1966 in Philadelphia vorgetragen.

nehmen sie, entsprechend gebaut, das Richten des Stranges.

Die nachfolgende Schneideinrichtung zur Unterteilung der Stränge auf die gewünschten Teillängen — es wird hierbei mit autogenen Schneidanlagen oder bei kleinen Querschnitten auch mit hydraulischen Scheren gearbeitet — sowie Rollgänge und Kühlbetten sind Hilfseinrichtungen und vergleichbar mit Anlagen z. B. in Walzwerken.

Der flüssige Stahl wird den Stranggußanlagen in den üblichen Stahlwerkspfannen, die sowohl bodengeießende Stopfenpfannen als auch Kipp-Pfannen verschiedener Bauart sein können, zugeführt. Von dort wird der Stahl über ein Zwischengefäß, bei Mehrstranganlagen spricht man vom Verteiler, den Kokillen zugeführt.

Vor Beginn des Gießens wird ein Fahrbolzen, von den Vorschubwalzen gehalten, an die Kokille gebracht, so daß diese im unteren Teil durch den Fahrbolzenkopf geschlossen wird. Ein an diesem Kopf befestigter Pilz wird dann vom flüssigen Stahl umgossen und stellt so eine Verbindung vom Fahrbolzen zum Strang her.

Im Stranggußanlagenbau haben sich aus den genannten funktionellen Bauteilen drei Anlagentypen entwickelt, wie sie schematisch Abb. 1 darstellt. Im ersten Anlagentyp sind alle Bauteile untereinander angeordnet, das Ablängen der Stränge erfolgt ebenfalls in der Vertikalen. Die Teilstränge werden anschließend umgelegt und abtransportiert. Im Anlagentyp 2 wird der Strang nach oder kurz vor der Enderstarrung in die Horizontale umgebogen und nach Durchlaufen der Richtmaschine abgelängt. Bei Anlagentyp 3 wird der Strang bereits während der Er-

starrung in einem Bogen geführt, bei Erreichen der Horizontalen gerade gerichtet und nach dem Schneiden in Teillängen abgefördert.

Der letzte Anlagentyp zeichnet sich durch geringste Bauhöhen aus und bringt für Weiterentwicklungen im Anlagenbau gute Voraussetzungen. Über eine solche wird im Rahmen dieser Arbeit berichtet.

Die Erstarrungsverhältnisse und deren Folgen

Die Erstarrung des Stahles erfolgt radial, also von außen nach innen. Abhängig von der Wärmeleitfähigkeit des Stahles und den aus Kapazitätsgründen notwendigen hohen Gießgeschwindigkeiten bleibt das Innere des Stranges über lange Strecken flüssig.

Bei dem heutigen Stand des Stranggießens wird, um absolute Zahlen anzugeben, mit einem flüssigen Kern von 9—11 m im allgemeinen gearbeitet. Der sehr schlanke Kegel oder Keil, in dem die Resterstarrung erfolgt, hat zur Folge, daß die Strangmitte von Kernporositäten aufgelockert ist. Um diese Hohlräume liegen, zumal bei hochgekohlten Stahlsorten, nicht unwesentliche Seigerungen. Obwohl die Kernauflockerungen schon bei geringer Warmverformung (vier- bis sechsfach) verschweißen, womit der Querschnitt homogen wird, sind Kernseigerungen dann, wenn an die Fertigerzeugnisse hohe Ansprüche hinsichtlich der Qualität gestellt werden, oft unangenehm. In den Gang vom Strang zum Fertigerzeugnis müssen in diesen Fällen meist sehr komplizierte Wärmebehandlungen eingeschaltet werden, die häufig den wirtschaftlichen Vorteil des Stranggießens beeinträchtigen.

Bei dem bisherigen Stand der Stranggußtechnik entsprechen die Erzeugnisse von Stranggußanlagen in

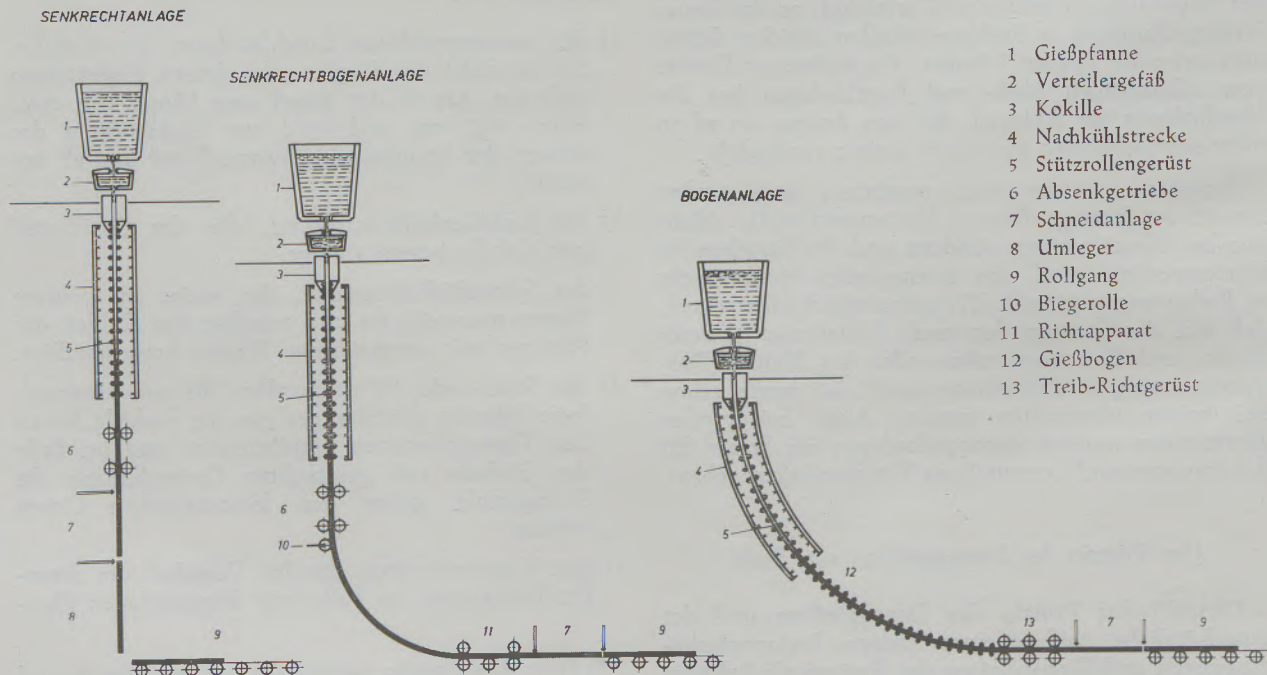


Abb. 1

Schematische Darstellung von Stranggießanlagen

den Abmessungen meist dem verwendeten Halbzeug. In ihrer Beschaffenheit sind sie jedoch Gußzeugnisse und müssen vor und während der Warmformgebung als solche behandelt werden. Nachteilig wirkt sich dies bei Programmen mit höchsten Qualitätsanforderungen aus, wo einhitzig ein Fertigprodukt hergestellt wird und wo auch die Möglichkeiten der Anwendung langer Wärmezeiten und hoher Walztemperaturen bei den bestehenden Walzwerksöfen nicht möglich ist.

Die Bedingungen für kleine Strangquerschnitte

Drahtstraßen erfordern kleine Knüppelquerschnitte. Das Stranggießen solcher Abmessungen ist aber gewissen Beschränkungen unterworfen. Um vertretbare Gießleistungen zu erzielen, müssen hohe Gießgeschwindigkeiten angewendet werden. Dies gilt vor allem dann, wenn bei großen Schmelzeinheiten die Strangzahl über zwei hinausgeht. Bei Vielstranganlagen macht es große Schwierigkeiten, den Gießstrahl für die kleinen Querschnitte entsprechend auszurichten und auch der Verteilergröße sind wegen des dort eintretenden Temperaturverlustes des Stahles Grenzen gesetzt.

Qualitätsgründe und die geringe Betriebssicherheit von Stranggußanlagen für kleine Strangabmessungen waren Anreiz genug, ein Verfahren zu entwickeln, das zuläßt, bei dem bisherigen Stand des Stranggießens noch bestehende Beschränkungen für das Verfahren, soweit sie das Stranggießen von Knüppeln betreffen, zu überwinden.

Das B(öhler)-S(trang)-R(eduzier)-Verfahren

Die Firma Gebr. Böhler & Co. AG. Kapfenberg hat sich um dieses Problem angenommen. Es ist ihr gelungen, durch ein unmittelbares Walzen des Stranges, ein Verfahren zu entwickeln, das bei nicht unbedeutlicher Qualitätsverbesserung auch die betriebssichere Herstellung kleiner Knüppelabmessungen für die Weiterverarbeitung ermöglicht. Das BSR-(Böhler-Strang-Reduzier)-Verfahren bringt damit zu dem Stranggießen von Stahl völlig neue Aspekte.

Die Theorie des Verfahrens

Zur Theorie des Verfahrens sei noch einmal auf die Vorgänge während der Erstarrung eingegangen. Wie schon erwähnt, zeigt ein Längsschnitt des Stranges beim Gießen neben einer ständig an Stärke zunehmenden Schale einen sehr langen flüssigen Kern. Die 1958 (2) in Kapfenberg mit Einbringen von Isotopen des Phosphors (P 32) durchgeführten Untersuchungen des flüssigen Kernes ließen dort deutlich drei Zonen unterscheiden. In der Zone 1 (Abb. 2 links) findet eine sehr starke Turbulenz durch den eindringenden Gießstrahl statt. In der folgenden Zone findet zufolge einer Thermosiphonwirkung ebenfalls noch eine regelmäßige und starke Konvektionsströmung statt. Im untersten Teil des Sumpfes, Zone 3, bei dem der flüssige Kern schon auf niedere Temperaturen abgekühlt ist, findet — bedingt durch die immer größer werdende Viskosität — keine

Strömung mehr statt. Abb. 2 gibt rechts die Wiedergabe einer Radiographie von einem Strang, dessen flüssiger Kern mit radioaktivem P 32 behandelt wurde. Es ist deutlich zu ersehen, daß radioaktiver Phosphor nicht in die Sumpfspitze vorgedrungen ist. Bei einem Kerndurchmesser von etwa 8—10 mm hört die Schwärzung auf. Erklärlich ist dies nur durch das Aufhören der Strömung im flüssigen Kern.

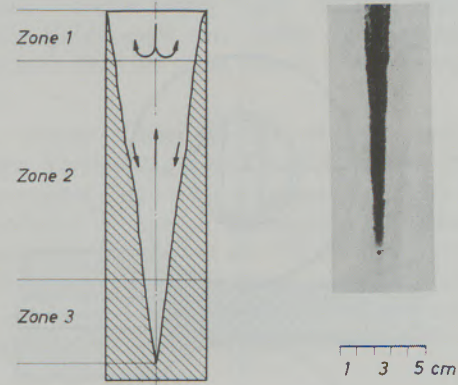


Abb. 2

Schematische Darstellung des erstarrenden Stranges und Radiographie der Sumpfspitze

Solange in einer Schmelze eine Strömung herrscht, werden Konzentrationsunterschiede ausgeglichen. Erst wenn die Schmelze ohne Strömung erstarrt, finden bleibende Entmischungen und Konzentrationen statt, die beim Stahl unter dem Begriff „Blockseigerungen“ bekannt sind.

Eine Verbesserung der Bedingungen versucht man beim Blockguß dadurch zu erreichen, daß man die Kokillen verkehrt konisch macht, damit die Erstarrung mit einem Winkel zur Blockachse nach oben gerichtet erfolgt. Der Sumpfkegel wird dadurch etwas stumpfer und Seigerungen werden in den Blockschoß abgedrängt.

Beim Stranggießen wurde versucht, die Sumpfspitze durch Intensivierung der Kühlung abzukürzen und stumpfer zu machen, doch konnten entscheidende Erfolge bislang nicht erzielt werden. Der für die Verbesserung der Strangqualität entscheidende Vorgang beim BSR-Verfahren liegt nun darin, daß der Sumpf, bevor es zu Entmischungen kommt, noch vor der Walzenebene des ersten Walzenpaares geschlossen wird, wie es Abb. 3 schematisch darstellt.

Theoretische Bedenken gegen das Verfahren

Der Grundvorgang des BSR-Verfahrens erscheint somit durchaus einfach. Der Durchführung standen jedoch eine Reihe von Bedenken gegenüber. Obwohl eine Verformung des Stranges unmittelbar nach dem Gießen in der Patentreiteratur seit Jahren bekannt ist, erscheinen seit der praktischen Durchführung des Stahlstranggießens in der Literatur immer wieder Hinweise auf die schlechte Verformbarkeit des Stahles nahe der Solidustemperatur und auf die Gefahr von

Quetschrisen bei zu starkem Druck (3), (4), (5). Hin- und wieder, um die Transporteinrichtung von Stranggießanlagen mit Mehrwalzsystemen auszurüsten, damit der Druck niedrig gehalten werden kann, aber auch die Empfehlung, die Transportwalzen erst dort anzusetzen, wo die Durcherstarrung des Stranges erfolgt ist, zeigen in diese Richtung. Auch beim Biegen oder Richten von Strängen mit flüssigem Anteil wird darauf geachtet, daß der Gießradius so groß bemessen wird, daß die Zugspannungen in der Schale, an der

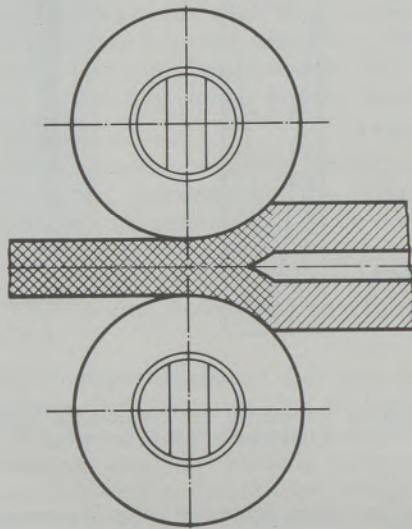


Abb. 3

Schematische Darstellung des Walzvorganges

Grenze des flüssigen Kernes, eine kritische Größe nicht überschreiten. Die in der Literatur mitgeteilten und selbst beim praktischen Stranggießen beobachteten Einschränkungen der Verformbarkeit von Stahl bei hohen Temperaturen stellten zugegebenermaßen ein arges Hindernis für die unmittelbare Verformung des Stranges dar. Sie konnten allerdings im Laufe der Versuchsarbeiten überwunden werden.

Für die Verformung des Stranges in der vorgesehenen Art wurden Bedenken geäußert, daß die stetige Abdrängung des vielleicht schon geseigerten Sumpfteiles zu einer erhöhten Seigerung über die Stranglänge führen müßte. Dies könnte für Stahlsorten mit hohen Qualitätsanforderungen nicht zugelassen werden. Dahin angestellte theoretische Überlegungen führten zu dem Schluß, daß dann, wenn der Flüssigkeitsanteil vor der Verformung eine kritische Größe nicht überschreitet, Konzentrationserhöhungen hintangehalten werden könnten. Die praktischen Versuche haben diesen Überlegungen recht gegeben.

Durchführung des Verfahrens

Nach Darstellung der theoretischen Grundlagen für das BSR-Verfahren soll nun kurz die Durchführung des Verfahrens in der Praxis dargestellt werden. Die Stranggießanlage für das BSR-Verfahren entspricht in ihrem Aufbau etwa den bisher üblichen. Zweck-

mäßig wird dieses Verfahren bei Bogenanlagen angewendet, da diese es zulassen, den Walzvorgang bereits in der Horizontalen durchzuführen.

Auf die oszillierende Kokille 1 in Abb. 4 folgt die Sekundärkühlung 2 in einer Bogenführung. Die nach der Sekundärkühlung angeordnete Isolierstrecke 3 ermöglicht eine Verminderung des Temperaturgradienten in der Strangschale. An Stelle eines Treibrichtgerüstes 4 folgt ein Verformungsblock (Walzeinrichtung), dem auch die Funktion des Strangtransportes zukommt.

Um größere Querschnittsabnahmen zu erzielen, kann natürlich auch statt mit einem mit mehreren Walzenpaaren gearbeitet werden. Die einzelnen Walzenpaare haben dann unterschiedliche Aufgaben. Während im ersten die Hauptaufgabe die Vorverformung der Strangschale ist, dienen die folgenden Walzenpaare ausschließlich der Querschnittsverminderung zur Erzielung einer möglichst kleinen Endabmessung.

Hier sei auch auf die kritischen Parameter in der Durchführung hingewiesen. Auf die Strangqualität muß der flüssige Anteil des Querschnittes im Augenblick der Verformung abgestimmt sein. Die absolute Größe ist im wesentlichen durch das Erstarrungsintervall des Stahles gegeben. Die Oberflächentemperatur muß der Stahlzusammensetzung angepaßt sein.

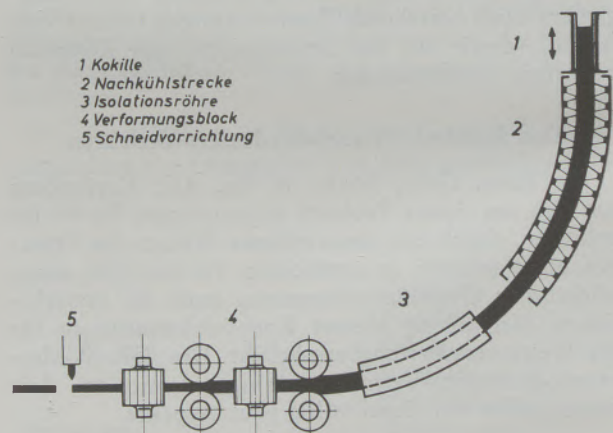


Abb. 4

Schematische Darstellung einer Stranggießanlage mit Verformungsblock

Der Temperaturgradient in der Strangschale muß richtig gewählt sein. Der Verformungsgrad im ersten und gegebenenfalls zweiten Stich muß in einem der Stahlsorte entsprechenden Intervall sein, d. h. es gibt für den anzuwendenden Verformungsgrad eine untere und obere kritische Grenze.

Die Grenzbedingungen herauszufinden war Hauptaufgabe der durchgeführten Entwicklungsarbeit. Sie konnten für einen großen Teil der üblichen Stähle bereits festgelegt werden, so daß heute schon eine sehr weite Anwendbarkeit des BSR-Verfahrens gegeben erscheint.

In seinem Aufbau gleicht der für das BSR-Verfahren verwendete Reduzierblock im großen und ganzen einer kontinuierlichen Walzstrecke. Es gibt aber doch beträchtliche und für die Konstruktion entscheidende Unterschiede gegenüber den kontinuierlichen Walzstraßen. Es sind dies in erster Linie die im Vergleich außerordentlich geringen Walzgeschwindigkeiten und in zweiter Linie die im Inneren des Querschnittes herrschenden wesentlich höheren Temperaturen. Beide Einflüsse wirken sich auf die Verminderung der Walzdrücke und damit auch auf die Antriebsleistungen für die Aggregate aus.

Die Ergebnisse des Verfahrens

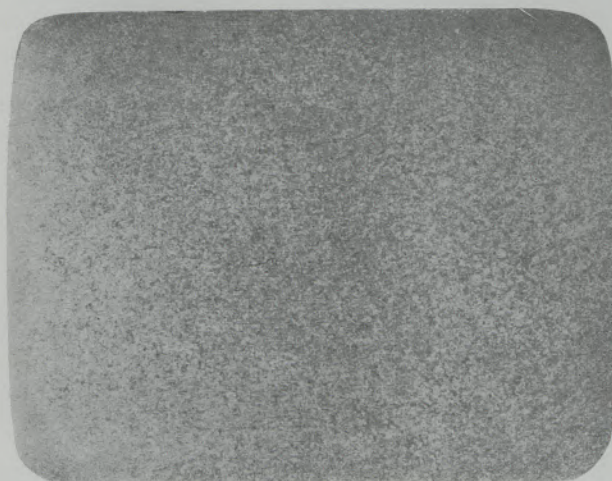
Die bisherigen Ergebnisse der nach dem BSR-Verfahren gegossenen Stränge haben die Erwartungen vor Beginn der Entwicklungsarbeit bestätigt. Sie liegen in der Gießtechnik, in den erzielbaren kleinen Querschnitten, aber vor allem in den günstigen Auswirkungen auf die Qualität der Knüppel.

Die metallurgische Qualität ist gekennzeichnet durch eine gegenüber Strängen, die ohne Verformung

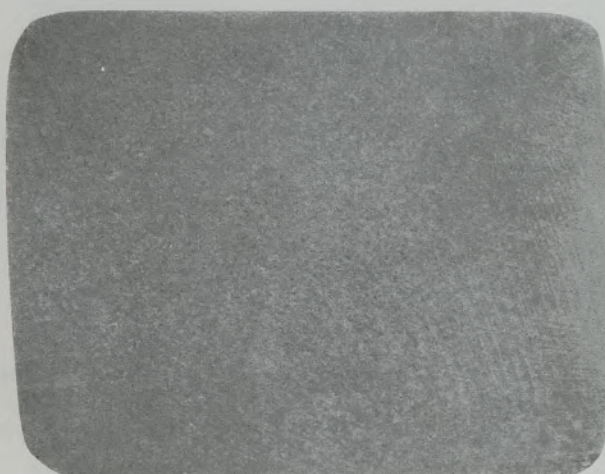
hergestellt wurden, völlig oder zumindest wesentlich hintangehaltene Blockseigerung. Abb. 5 zeigt Ätzproben im Gußzustand für unlegierte und legierte Baustähle. Abb. 6 zeigt Ätzproben (Heißätzung HCL und H_2O , 1 : 1, 15') von Rundstahl 30 mm ϕ längs und quer aus nach dem BSR-Verfahren erzeugten Strängen.

Chemische Analysen über Strangquerschnitt und Stranglänge haben ebenfalls die Seigerungsarmut nachgewiesen. Tabelle 1 gibt hierfür mehrere Beispiele. Es ist beim Kohlenstoff eine leichte Tendenz festzustellen, jedoch liegt sie nicht über den Analysengenauigkeiten.

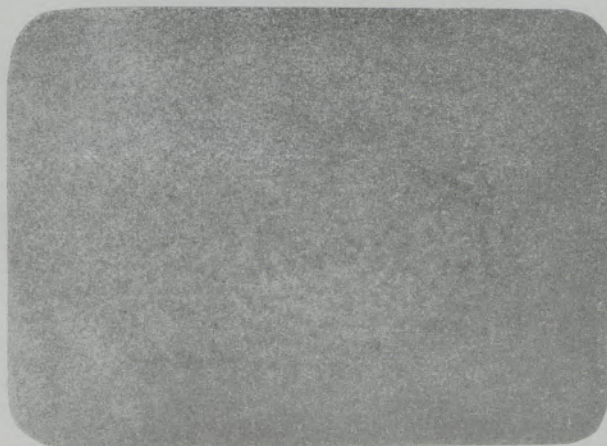
Der zweite Vorteil in der Qualität liegt in der völligen Vermeidung von Kernporositäten, wie es an den gezeigten Bildern zu erkennen war. Dies läßt für Endprodukte wesentlich geringere Verformungsgrade als bisher zu. Gerade bei der Verarbeitung von Strängen zu Gesenkschmiedestücken oder Preßteilen, also dort, wo kurze Teillängen verarbeitet werden, ist die Vermeidung der Kernporosität von großer Bedeutung.



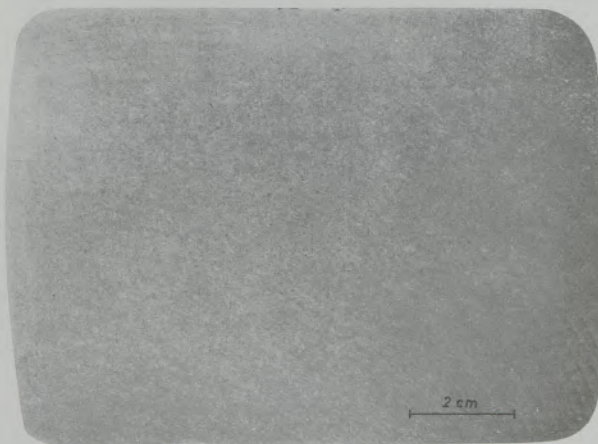
Ck 10 AISI 1010



40 Mn Cr 4 AISI 5140



Ck 35 AISI 1035



16 Mn Cr 5 AISI 50 B 20

Abb. 5

Querätzscheiben von nach dem BSR-Verfahren erzeugten Strängen (Gußzustand)

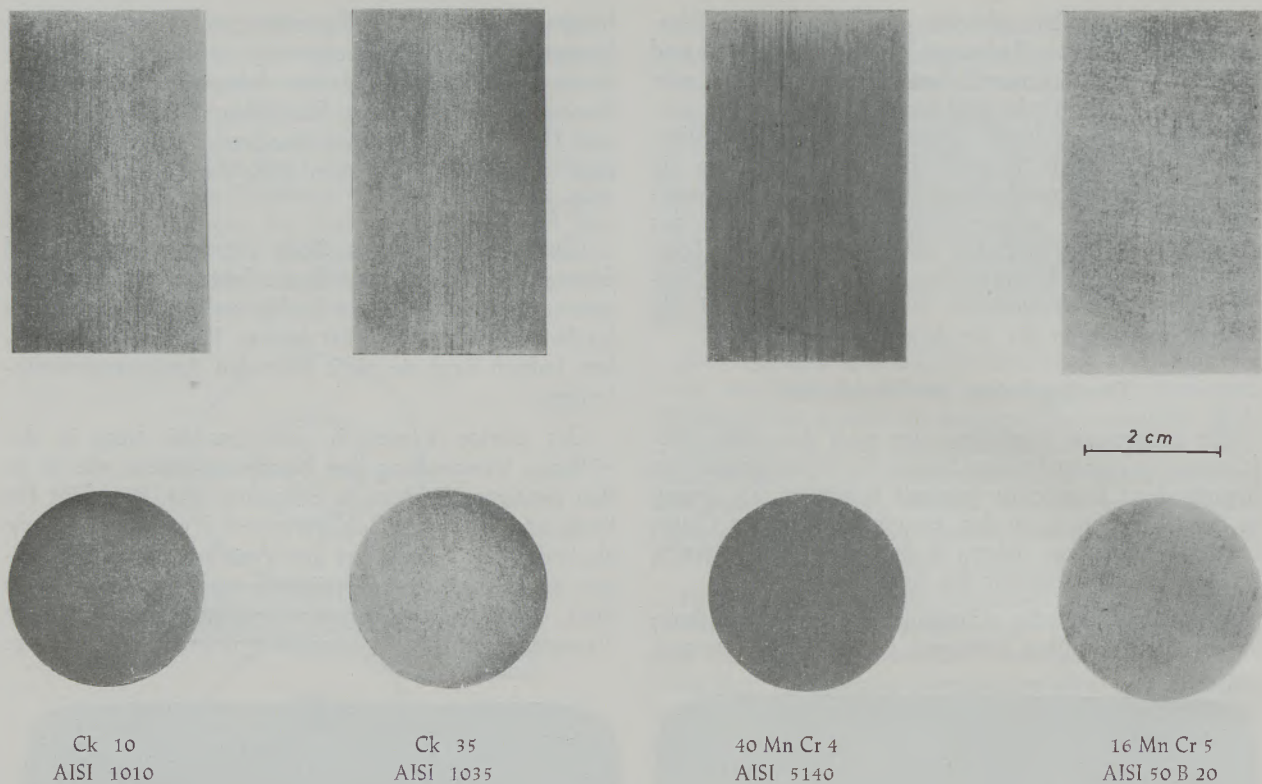


Abb. 6

Längs- und Quersätzeiben von nach dem BSR-Verfahren erzeugten Stränge gewalzt auf 30 mm \varnothing

Tabelle 1

Analysenwerte

	Ck 35 AISI 1035			Ck 35 AISI 1035			Ck 10 AISI 1010			
	C	Mn	S	C	Mn	S	C	Mn	S	
Stranganfang	0,38	0,67	0,007	0,35	0,59	0,015	0,13	0,42	0,016	Rand
	0,39	0,67	0,007	0,35	0,59	0,017	0,13	0,43	0,017	
	0,39	0,67	0,007	0,33	0,58	0,014	0,13	0,43	0,016	Mitte
	0,39	0,67	0,006	0,35	0,58	0,015	0,12	0,43	0,017	
	0,38	0,66	0,007	0,36	0,59	0,016	0,12	0,43	0,017	Rand
Strangmitte	0,39	0,67	0,008	0,36	0,59	0,015	0,13	0,42	0,016	Rand
	0,40	0,68	0,007	0,35	0,58	0,016	0,13	0,43	0,015	
	0,40	0,69	0,007	0,35	0,60	0,016	0,13	0,42	0,015	Mitte
	0,39	0,68	0,007	0,34	0,57	0,016	0,13	0,43	0,016	
	0,39	0,68	0,008	0,35	0,59	0,017	0,12	0,43	0,016	Rand
Strangende	0,38	0,69	0,008	0,36	0,60	0,017	0,13	0,43	0,016	Rand
	0,38	0,70	0,007	0,35	0,60	0,015	0,13	0,43	0,016	
	0,38	0,66	0,007	0,34	0,58	0,014	0,12	0,43	0,015	Mitte
	0,38	0,68	0,007	0,35	0,60	0,017	0,13	0,44	0,016	
	0,39	0,68	0,008	0,35	0,60	0,016	0,13	0,43	0,016	Rand

Der dritte Qualitätsvorteil liegt in der Oberfläche des Materials. Der übliche Strang ist ein Gußzeugnis, bei dem teilweise aufwendige Putzarbeiten geleistet werden müssen. Dies bringt vor allem bei einhitziger Verarbeitung des Materials Schwierigkeiten mit sich, da eine nachträgliche Bearbeitung der Oberfläche meist nicht mehr möglich ist. Für nach dem BSR-Verfahren behandelte Stränge entspricht die Oberfläche in ihren Eigenschaften der von Walzknüppeln. Gußfehler, wie z. B. Schlackeneinschlüsse auf oder knapp unter der Oberfläche, werden beim Walzvorgang zum Aufplatzen gebracht und damit verdeutlicht, während vermeintliche Gußfehler, wie z. B. Oszillationsmarken, zum Verschwinden gebracht werden. Poren, die unter der Oberfläche liegen, werden, wenn sie tief genug liegen, verschleißt, während dagegen knapp unter der Oberfläche liegende aufplatzen und so auch für das folgende Strangputzen kenntlich gemacht werden. Die

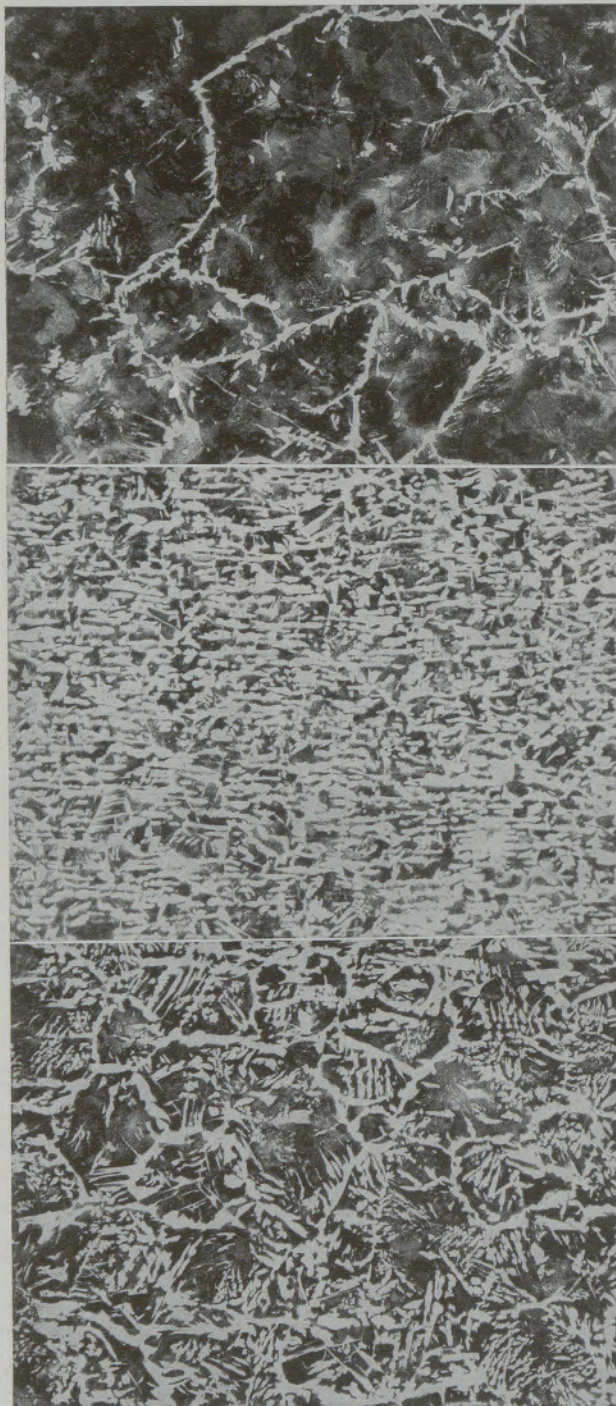
verarbeitenden Betriebe erhalten, insgesamt gesehen, nunmehr ein Produkt, das nicht nur allein in der Abmessung, sondern auch in seinen Eigenschaften den Walzknüppeln gleichkommt.

Abb. 7 zeigt den Oberflächenvergleich zwischen einem Strang, hergestellt nach der konventionellen Methode, und einem Strang, der nach dem Guß unmittelbar einer Verformung unterworfen wurde. Die Stränge wurden zur besseren Beobachtbarkeit sandgestrahlt. Deutlich ist der Unterschied zu erkennen. Es sei hinzugefügt, daß sich bei der Verarbeitung von direkt gewalzten Strängen beträchtliche Einsparungen an Putzkosten gegenüber Strängen, die mit einer Gußoberfläche zum Putzen kamen, ergaben. Auch das Gefüge von Strängen, die einer direkten Verformung unterworfen wurden, ist von dem Gußgefüge schon beträchtlich verschieden, wie es die Abb. 8 wiedergibt. Im oberen Teil wird ein Strang im Gußzustand ge-



Abb. 7

Sandgestrahlte Oberfläche verformter und unverformter Stränge



unverformt
verformt, $\frac{1}{3}$ vom Rand
verformt, Zentrum

Abb. 8

Mikrogefüge von unverformten und nach dem BSR-Verfahren hergestellten Strängen

zeigt, während die beiden unteren Bilder von einem direkt verformten Strang aus derselben Schmelze stammen. Das mittlere Bild, ein Drittel vom Rand, zeigt schon sehr deutlich die Verformung, während das untere Bild, das aus der Mitte des Stranges stammt, wegen der im Inneren vorhandenen hohen

Verformungstemperatur zwar noch nicht die gestreckten Körner zeigt, wohl aber gegenüber dem Gußzustand ein sehr stark zertrümmertes Gefüge hat. Es sei hinzugefügt, daß die Gefügebilder von einem Strang stammen, der nur dem metallurgischen Stich unterworfen wurde, so daß der Verformungsgrad noch nicht ein allzu hoher ist. Sowohl Oberflächen- wie Gefügebilder bestätigen, daß es sich bei den Strängen, die nach dem BSR-Verfahren behandelt wurden, nicht mehr um einen Strang im Gußzustand sondern bereits um einen Walzknüppel handelt.

Ein für die allgemeine Anwendung des Verfahrens wichtiges Ergebnis ist die betriebssichere Herstellung von Endabmessungen, die für die Fertigstraßen verwendet werden können. Wenn auch bislang auf Stranggüßanlagen Querschnitte von 50 und 75 mm \square gegossen wurden, so war dies doch nur aus kleinen Ofeneinheiten möglich. Immer wieder wurde von den Stranggießern empfohlen, bei Ofeneinheiten unter 30 t nicht unter 100 mm \square und bei solchen von 60–80 t nicht unter 140 mm \square zu gehen. Die nunmehrige Entwicklung gestattet es, unabhängig von der Schmelzengröße aus verhältnismäßig großen Gießquerschnitten durch Walzen kleine Endquerschnitte herzustellen.

Anwendbarkeit des Verfahrens

Es ist nunmehr von Interesse, wie weit beim heutigen Stand der Entwicklung die Anwendbarkeit des Verfahrens bereits gegeben ist.

Hier ist zu unterscheiden nach den Querschnittsgrößen und nach den Stahlsorten. Ausgangsquerschnitte von 110–140 mm \square sind bisher erprobt worden. Nach den erzielten Ergebnissen kann angenommen werden, daß auch größere Ausgangsquerschnitte ähnliche Bedingungen erfordern und zu gleichen qualitativen Ergebnissen führen.

Zur Erzielung kleiner Querschnitte ist es jedoch zu überlegen, daß die Gießleistungen mit der Querschnittsfläche nicht linear ansteigen. Mit Vergrößerung der Strangabmessung müssen die notwendigen Einrichtungen wesentlich schwerer gebaut werden. Für eine Vielzahl der Bedarfsfälle wird ein Ausgangsquerschnitt von etwa 150 mm \square ausreichend sein. Er läßt es zu, in einer vierstufigen Verformungsstaffel einen Knüppel im Bereich von 80–120 mm \square zu liefern.

Damit ist ein weiterer wesentlicher Vorteil für den Einsatz des neuen Verfahrens aufgezeigt. Bei einem einzigen Gußquerschnitt ist es möglich, durch Steuerung der Verformung Endquerschnitte mehrerer Abmessungen zu erzeugen. Dies gibt im Betrieb eine nicht unwesentliche Ersparnis im Kokillenpark, aber auch in der Strangführung (Gießbogen), die für einen Einheitsquerschnitt gebaut werden kann und nicht die sonst nötigen Verstellrichtungen erfordert.

Hüttenwerke, die in ihrem Erzeugungsprogramm Draht, kleinen Stabstahl oder Profile haben, können durch die Anwendung des BSR-Verfahrens nicht zu unterschätzende Vorteile erreichen. Erst durch dieses neue Verfahren wird sich das Stranggießen in den

Massenstahlwerken unabhängig von der Schmelzengröße durchsetzen.

Obwohl hergestellte Endprodukte aus Stranggußmaterial wegen der Seigerungsarmut über die Länge große Vorteile in der Massenfertigung brachten, konnten sie sich am freien Markt wegen der oft nur optischen Fehler in der Mitte der Querscheiben nur schwierig durchsetzen. Diese Beschränkungen fallen bei dem nach dem BSR-Verfahren hergestellten Material weg, so daß die Vorteile des Strangmaterials einen verstärkten Einsatz in der Verarbeitung bringen werden.

Aspekte für die Zukunft

Es wurde versucht, eine Neuentwicklung möglichst einfach darzustellen und ihre Zukunftsaussichten zu geben. Es ist nicht notwendig, festgestellt zu werden,

daß die Arbeiten an diesem Verfahren mit größter Intensität fortgesetzt werden. Sie werden mit dem Ziele geführt, die Anwendung auf weitere Stahlsorten und weitere Querschnittsformen und -größen auszuweiten. Die Aspekte für die Zukunft sind derart, daß heute schon gesagt werden kann, daß in der Zukunft Stranggußanlagen für Knüppel ohne unmittelbare Verformung des Gießgutes nur mehr geringe Chancen haben.

Die Verfasser danken allen Mitarbeitern für ihre bei der Entwicklung des neuen Verfahrens geleistete Hilfe. Ein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. mont. Dipl.-Ing. Helmut Krainer. Die über seine Veranlassung 1958 durchgeführten Untersuchungen des Kernes mit radioaktiven Isotopen sind die metallurgische Basis für das nunmehr entwickelte BSR-Verfahren.

Zusammenfassung

Stahlstranggießanlagen werden heute auf der ganzen Welt errichtet, die Produkte dieser Maschinen mit Erfolg zu Fertigerzeugnissen verarbeitet.

Um bei kleinen Knüppelformaten vertretbare Gießleistungen zu erzielen, müssen hohe Gießgeschwindigkeiten angewendet werden, wodurch ein hohes Betriebsrisiko bedingt ist. Kernporositäten und Seigerungen, vor allem bei Edeltählen, beeinträchtigen oft den wirtschaftlichen Vorteil des Stranggießens.

Bei dem von der Firma Gebr. Böhler & Co., AG., Kapfenberg, entwickelten BSR-Verfahren wird, den

Stahlsorten entsprechend, der flüssige Sumpf durch Walzen zur Gänze gekürzt und der Strang um ein beträchtliches Maß reduziert.

Nachgeschaltete Vertikal- und Horizontalwalzenpaare verformen den Strang in jeden gewünschten Endquerschnitt. Die völlige Vermeidung der Kernporosität, die wesentlich hintangehaltene Blockseigerung, die einem Walzknüppel entsprechende Oberfläche und der durch das Walzen verformte kleine Endquerschnitt geben dem BSR-Verfahren für die Zukunft größte Chancen.

Summary

In all the world continuous steel casting installations are built, and the products of these machines are used successfully in the manufacture of various goods.

In order to obtain a sufficient casting output with small size billets, high casting speeds have to be maintained, causing high operational risks. Porosity and gravitational segregation particularly with high-alloyed steels — often reduce the economic advantages of continuous casting. With the new BSR-Process, developed by Messrs. Böhler & Co. AG., Kapfen-

berg, depending on the types of steel, the liquid sump is totally shortened by rolling and the billet considerably reduced in length. This includes a decisive improvement of the billet-quality. Vertical and horizontal pairs of rolls give any desired cross-section. The BSR-process has its greatest potential in a complete lack of porosity, highly reduced gravitational segregation, and a surface of the cast billet corresponding to a surface of a rolled billet and a small final cross-section obtained by rolling.

Résumé

On édifie à l'heure actuelle dans le monde entier des installations de coulée continue, et les produits obtenus avec ces machines sont transformés avec succès en produits finis.

Pour réaliser un rendement satisfaisant de la coulée de barres de petits formats, il faut appliquer de grandes vitesses de coulée, ce qui constitue un grand risque pour la bonne marche de l'installation. Les porosités centrales et les ségrégations exercent souvent une influence nuisible sur les avantages économiques de la coulée continue, surtout dans le cas des aciers fins.

Avec le procédé BSR, mis au point par la firme Gebr. Böhler & Co. AG., à Kapfenberg, suivant les

nuances d'acier, la partie liquide de la barre se trouve entièrement raccourcie par laminage et la barre est considérablement réduite. Ceci entraîne une forte amélioration de la qualité de la barre.

Les paires de cylindres verticaux et horizontaux entre lesquelles la barre passe ensuite, lui donnent la section finale désirée. On évite ainsi tout à fait la porosité centrale, réduit notablement la ségrégation dans la barre et obtient une surface identique à celle de billettes laminées puis, après laminage, de petites sections finales, avantages qui promettent le plus bel avenir au procédé BSR.

Literaturverzeichnis

1. Tanner, H., Berg- und hüttenmännische Monatshefte, 5/1966, S. 263—273.
2. Krainer, H., B. Tarmann, Extrait de la Revue Universelle des mines Liege, 1958.
3. Tarmann, B., Radex-Rundschau, 3/1961, S. 579—589.
4. Terteryan u. a., Stal, 10/1961, S. 738—739.
5. Petersen, U., K. G. Speith, A. Bungeroth, Stahl und Eisen, 86/1966, S. 333—353.

DK 620.187 : 620.193 : 669.017 : 669.13
DEC D 345 u

Der Einsatz der Elektronenstrahl-Mikroanalyse bei Korrosionsuntersuchungen

Von H. H. Arlt und H. Ch. Horn, Wien

Institut für Analytische Chemie und Mikrochemie, Technische Hochschule Wien.

(Untersuchung einer korrodierten gußeisernen Retorte mittels Elektronenstrahl-Mikroanalyse; Untersuchung der Verteilung von Aluminium, Silizium und Schwefel im perlitischen und ferritischen (korrodierte Zone) Gefüge mittels quantitativer Punktmessungen; Scanningaufnahmen zur qualitativen Untersuchung der Anreicherungen von Al, Si und S an den Phasengrenzen Eisen-Graphit; Verlauf der Mikrohärtigkeit im perlitischen und ferritischen Gefüge.)

(Investigation of a corroded cast-iron retort by means of electron-probe microanalysis; investigation of the distribution of aluminium, silicon and sulfur in the perlitic and ferritic structure (corroded zone) by means of quantitative spot measurements; scanning tests for qualitative investigation of concentrations of Al, Si and S along the phase borderlines iron-graphite; micro hardness in the perlitic and ferritic structure.)

(Etude à la microsonde électronique d'une cornue de fonte corrodée; détermination de la répartition de l'aluminium, du silicium et du soufre dans les structures perlitique et ferritique (zone corrodée) par mesures ponctuelles quantitatives; photographies par balayage pour étude qualitative de l'enrichissement en Al, Si, et S aux interfaces fer-graphite; évolution de la microdureté dans les structures perlitique et ferritique.)

Bei der Herstellung von Schwefelkohlenstoff nach dem Retortenverfahren werden Schwefel und Kohlenstoff in einer Retorte aus Gußeisen bei Temperaturen von 800 – 1000 °C zur Reaktion gebracht. Wenn zur Herstellung der Retorte eine Legierung der folgenden Zusammensetzung verwendet wird,

3,4 ‰	Kohlenstoff
1,7 ‰	Silizium
0,4 ‰	Phosphor
0,2 ‰	Schwefel
3,2 ‰	Aluminium
0,9 ‰	Chrom

kann nach 130 Betriebstagen eine Verformung der Reaktionsgefäße beobachtet werden. Schlanke zylindrische Retorten nehmen durch seitliche Ausbuchtungen eine birnenförmige Gestalt an. Ein der Wandstärke entsprechend langes Probenstück einer zerschlagenen, verformten Retorte wurde für die Korrosionsuntersuchungen verwendet.

Gußeisen besitzt die Eigenheit, bei Temperaturen über 800 °C und in Gegenwart oxidierender Agentien zu „wachsen“ (5). H. Reiningger (4) zeigte, daß die Volumenvergrößerung des Gußeisens durch Erhitzen im oxidierenden Milieu proportional dem Siliziumgehalt in der Gußlegierung ist. Er findet auch, daß Aluminium das Silizium in bezug auf die wachstumsfördernde Wirkung ersetzen kann. Nach Angaben von O. Bauer (2) bewirkt das Wachsen eine Volumenzunahme von mehreren Prozenten.

1. Metallographische Untersuchungen

1.1. Schliffherstellung und mikroskopische Untersuchungen

Das etwa 4 cm lange, 1,5 cm breite und 1 cm dicke Probenstück wurde zunächst auf Schleifbändern

verschiedener Körnung vorgeschliffen und anschließend mit Diamantpaste der Körnungen 3 µm und 1 µm poliert.

Am ungeätzten Schliff erkennt man das Gußeisen an den charakteristischen Graphitausscheidungen. Die Adern sind zum Teil langgestreckt, voneinander unabhängig, zum Teil miteinander in Verbindung stehend und ganze Nester bildend, im Grundmetall eingebettet.

Beim Ätzen des Schliffes mit 1 ‰iger alkoholischer Salpetersäure werden die Zonen, die dem Reaktionsraum nähergelegen sind, stärker angegriffen als die äußeren Gebiete. Bereits mit bloßem Auge kann ein stärker geätzter Abschnitt erkannt werden.

Das Probestück wurde so ausgewählt, daß seine Länge etwa der Wandstärke der Retorte entspricht, das eine Ende einen Teil der Innenseite, das andere

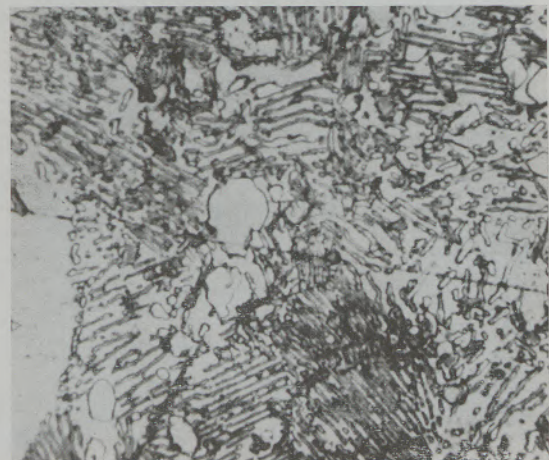


Abb. 1
Gußeisen, Perlitstruktur

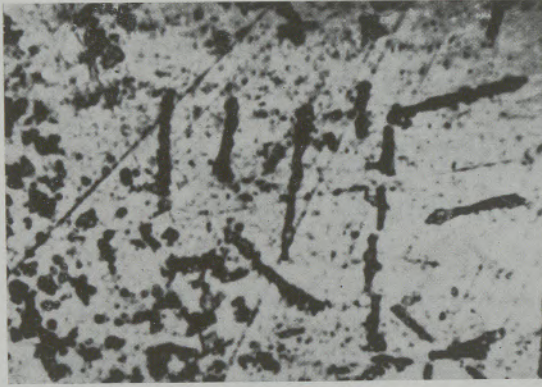


Abb. 2

Gußeisen, korrodiert, Ferritstruktur

Ende ein Stück der Außenwand darstellt. Die mehr beanspruchte Zone beträgt etwa ein Viertel der gesamten Wandstärke.

Unter dem Mikroskop findet man in den äußeren Gebieten lamellaren Perlit. Die einzelnen Perlitlamellen können schon mit einer 500-fachen Vergrößerung sehr deutlich aufgelöst werden (Abb. 1). Im korrodierten Gebiet, das an dem Reaktionsraum anschließt, beobachtet man ein ferritisches („entartetes“) Gefüge. Der Zementit hat sich zersetzt, die lamellare Struktur tritt nicht mehr in Erscheinung (Abb. 2).

1.2. Baumann-Abdruck

Auf Kopierpapier, das mit 5%iger Schwefelsäure getränkt war, wurde ein Probestück (2 x 1 cm) 30 Sekunden lang aufgepreßt. Der aus dem Sulfideinschluß entwickelte Schwefelwasserstoff bildet an den entsprechenden Stellen am Photopapier Silber-sulfid. Bei anschließender Behandlung mit einem in der Phototechnik üblichen Fixierbad löst man die Silberhalogenidschicht ab, das Silbersulfid bleibt ungelöst zurück.

Die schwefelhaltigen Stellen im Probestück sind in Abb. 3 an den dunklen Stellen zu erkennen und zeigen im entarteten Gefüge eine stärkere Schwefelanreicherung gegenüber dem normalen Gußeisengefüge.

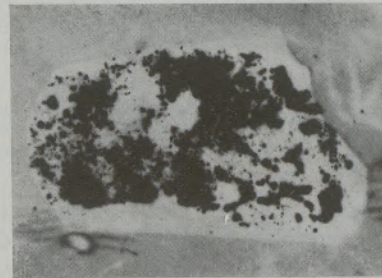


Abb. 3

Gußeisen, Reproduktion des Baumannabdruckes

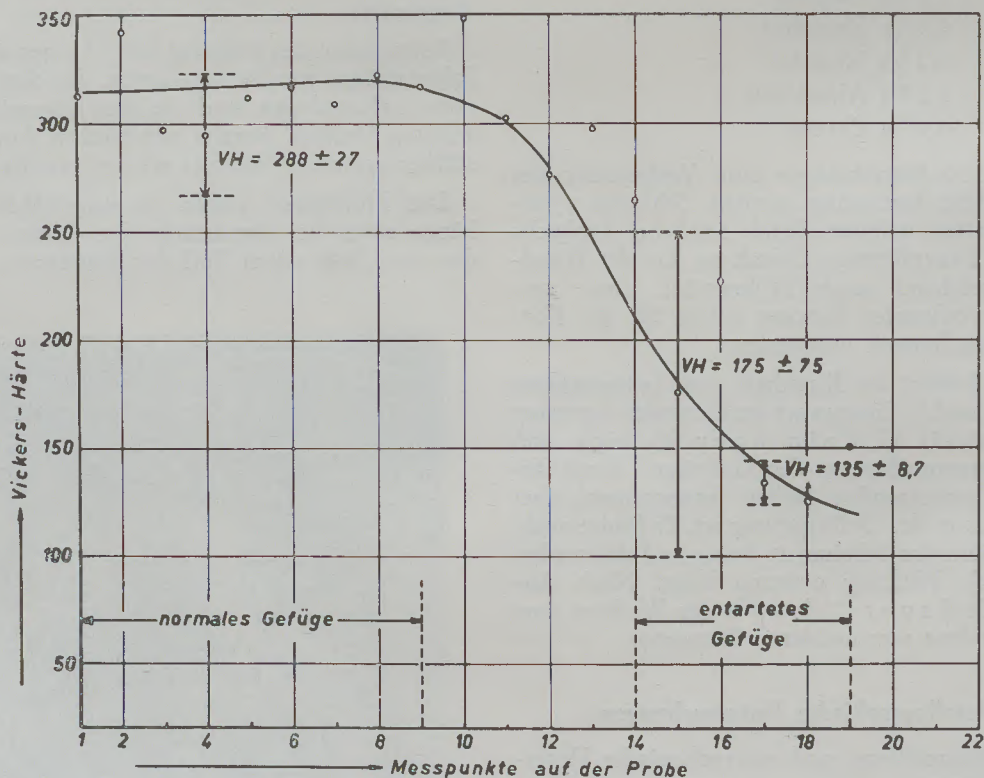


Abb. 4

Verlauf der Vickers-Härte im Probestück

1.3. Bestimmung der Mikrohärtete

Einer Linie folgend, die 6–8 mm vom Rand entfernt vom normalen Gefüge ausgehend in das entartete gezogen wird, wurde in Abständen von 2 mm die Härte bestimmt. Die Meßstellen waren so gewählt, daß die Graphitadern voneinander genügenden Abstand hatten und so nur die Härte des Grundmetalls bestimmt wurde. Die errechneten Härtewerte sind in Abb. 4 gegen den jeweiligen Meßpunkt aufgetragen. Gleichlaufend mit der Gefügeveränderung stellt man eine Abnahme der Vickers-Mikrohärtete fest.

Um mit Sicherheit von einer Härteänderung zwischen entartetem und normalem Gefüge sprechen zu können, wurde außerdem in den Meßpunkten 4, 15 und 17 aus sechs Parallelbestimmungen die Standardabweichung ermittelt. Der Bereich aus Mittelwert und 3 s-Grenze ist in Abb. 4 eingezeichnet. Da sich die

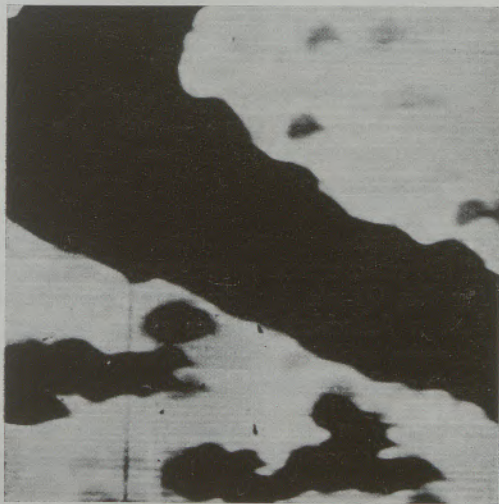
Bereiche nicht überschneiden, liegt mit 99,8 %iger Sicherheit ein Härteunterschied zwischen entartetem und normalem Gefüge vor.

2. Untersuchungen mittels Elektronenstrahl-Mikroanalyse

2.1. Elektronische Scanningaufnahmen zur qualitativen Ermittlung der Verteilung von Aluminium, Silizium und Schwefel

Die Scanningaufnahmen wurden bei 20 kV Anregungsspannung und etwa 0,2 μA Probenstrom durchgeführt. Die abgetastete Probenfläche betrug jeweils $80 \times 80 \mu\text{m}^2$.

Abb. 5 zeigt die Aufnahmen einer Graphitader im entarteten Gefüge. Im negativen Absorberbild (5a) tritt die Graphitader dunkel, die Eisenmatrix hingegen hell in Erscheinung. Diese Darstellung ent-



a) Absorberbild (neg.)

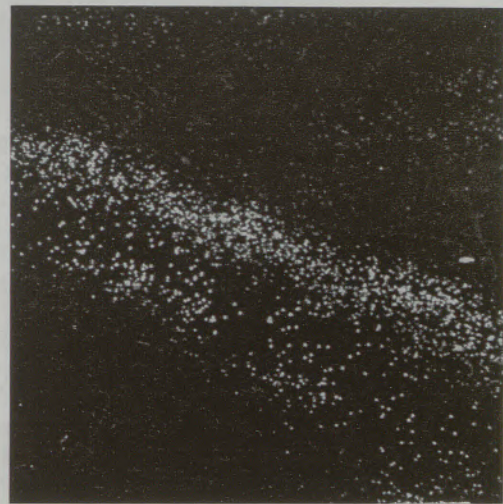
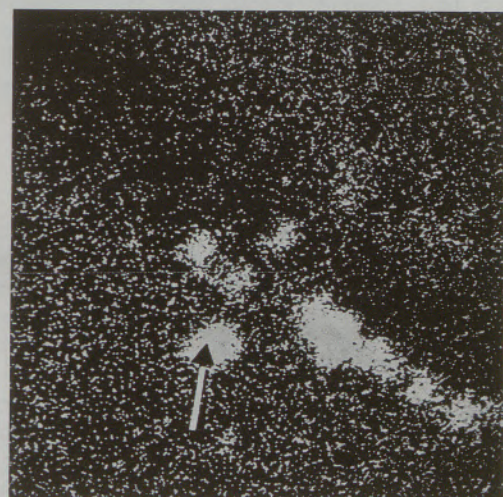
b) Al K α c) Si K α d) S K α

Abb. 5

Scanningaufnahme einer Graphitader im entarteten Gefüge
Scanningfläche $80 \times 80 \mu\text{m}^2$

spricht etwa einem mikroskopischen Bild. Beim Vergleich mit dem Absorberbild erkennt man deutlich die Anreicherungen von Aluminium (5b), Silizium (5c) und Schwefel (5d) an den Korngrenzen. Doch ist der Schwefel nicht nur hier, sondern auch als kugelige Eisensulfidausscheidungen abgelagert (s. 5d Pfeil).

2.2. Quantitative Punktmessungen

2.2.1. Meßbedingungen und Auswertung

Für die Messungen stand ein Elektronenstrahl-Mikroanalysator JEOL JXA-3 zur Verfügung. Nach Ermittlung der optimalen Analysenbedingungen für Silizium (1, 3) Aluminium sowie Schwefel in einer Eisenmatrix erfolgten alle Bestimmungen bei 20 kV Anregungsspannung und 0,2 – 0,3 μ A Probenstrom unter Verwendung von Glimmer als Monochromator. Die zur quantitativen Auswertung nötigen Messungen der Hintergrundintensitäten erfolgten unter Berücksichtigung störender Linien (zum Beispiel Fe K_{β} (IV) bei Si und Fe K_{β} (III) bei S) an ausgewählten Positionen. Die Berechnung der Elementgehalte wurde nach der I. Castaing'schen Näherung $c_A = \frac{N_A^p}{N_0^p} \cdot \frac{N_0^s}{N_s^s}$: Nettoimpulsrate auf der Probe, N_0^s : Nettoimpulsrate am Standard) ohne Anwendung weiterer Korrekturforneln vorgenommen. Als Standard dienten für Aluminium und Silizium jeweils die Reinstmetalle. Der Schwefel liegt im Gußeisen als Eisensulfid der Formel FeS vor. Es ist daher günstiger, die Verbindung FeS als Standard zu verwenden. Beim Troilit handelt es sich um ein meteoritisches Eisensulfid, dessen Schwefelgehalt ziemlich genau der stöchiometrischen Menge entspricht. Die chemische Analyse des als Standard verwendeten Minerals ergab einen Schwefelgehalt von 34,1 % an Stelle der theoretischen 36,4 %. Die Abweichung vom theoretischen Wert beträgt 6,4 Relativprozent und kann für ein „natürliches“ Produkt in diesem Fall als zufriedenstellend betrachtet werden.

Zur Bestimmung der Verteilung von Aluminium, Silizium und Schwefel wurde über das Probenstück, das für die Untersuchung in der Mikrosonde auf 2 cm Länge gekürzt werden mußte, jedoch noch die gesamte korrodierte Zone und einen Teil der nicht-

korrodierten Zone enthielt, ein Netz von Meßpunkten gelegt. Im normalen und im entarteten Gefüge sind jeweils 30 Meßpunkte in 5 Reihen zu je 6 Punkten gelegt worden. Im normalen Gefüge hatten die Reihen einen Abstand von einem mm, die dazugehörigen Punkte 2 mm. Im entarteten Gefüge betrug die Entfernung der Reihen und der entsprechenden Punkte 2 mm.

Bei den Messungen an den Korngrenzen wurde das gleiche Punktnetz verwendet; der Meßvorgang war der gleiche. An den entsprechenden Punkten wurde eine Ader herausgegriffen. Um einen Durchschnittswert von den längs der Phasengrenze angereicherten Elementen zu erhalten erfolgte die Messung an drei verschiedenen Stellen der Ader.

2.2.2. Ergebnisse

In den Tabellen 1 und 2 sind die Ergebnisse dieser Punktmessungen angeführt. Tabelle 2 zeigt, in wievielen Meßpunkten – ausgedrückt in % – die mit der Sonde ermittelten Gehalte über dem naßchemisch ermittelten Durchschnittswert lagen.

Der überaus große Wert einer derartigen Untersuchung liegt darin, daß man – ohne die tatsächlichen Absolutgehalte der einzelnen Elemente anzugeben – Aussagen darüber treffen kann, wo nun eigentlich innerhalb des untersuchten Werkstücks sich die einzelnen Legierungskomponenten befinden, während die naßchemisch gefundenen Durchschnittswerte für den Gehalt der einzelnen Elemente überhaupt keinen Aufschluß darüber geben können, wie diese Elemente wirklich verteilt sind, ob im Grundmetall oder an Korngrenzen.

Aluminium: Von 3,2 % Aluminium, die nach naßchemischen Verfahren in der Ausgangslegierung ermittelt wurden, befindet sich nur 1/10 davon im Grundmetall, der weitaus größere Teil des Aluminiums ist in den Korngrenzen abgelagert; im entarteten Gefüge sind die Anreicherungen etwas größer (s. Tabelle 1). Es konnten Anreicherungen bis zum Fünffachen des chemisch ermittelten Gehalts nachgewiesen werden.

Tabelle 1

Mittelwerte, Standardabweichung und Varianz der Aluminium-, Silizium- und Schwefelbestimmung im Grundmetall und an den Korngrenzen im normalen und im entarteten Gefüge

	Normales Gefüge Grundmetall			Entartetes Gefüge Grundmetall			Normales Gefüge Korngrenze			Entartetes Gefüge Korngrenze		
	\bar{x} %	$\pm s$	V %	\bar{x} %	$\pm s$	V %	\bar{x} %	$\pm s$	V %	\bar{x} %	$\pm s$	V %
Al	0,37	0,21	55	0,36	0,65	180	3,7	3,5	94	3,90	2,23	57
Si	0,59	0,05	8,5	0,46	0,23	50	0,45	0,27	60	1,52	2,10	138
S	0,17	0,06	36	0,16	0,08	50	1,40	3,60	257	3,59	4,54	126

Tabelle 2

Zahl der Werte, die über dem Durchschnittsanalysenwert liegen, ausgedrückt in Prozenten

Element	Normales Gefüge		Entartetes Gefüge	
	Korngrenze	Grundmetall	Korngrenze	Grundmetall
Al über 3 ‰	40	0	58	0
S über 0,2 ‰	64	17	86	28
Si über 1 ‰	6	5	47	10

Bei etwa gleichem Mittelwert im Grundmetall des normalen und entarteten Gefüges ist der Variationskoeffizient im entarteten etwa viermal größer als im normalen, d. h. mit anderen Worten: die Inhomogenität ist um etwa denselben Faktor gestiegen. Daß sich das Aluminium während des Einsatzes der Retorte im Produktionsgang in den Korngrenzen anreichert zeigt sich nicht nur an dem Ansteigen des

Gehalts von 3,7 auf 3,9 ‰, sondern ist ganz besonders am Absinken der Variationskoeffizienten um fast 40 ‰ zu ersehen.

Silizium (Abb. 6): Silizium verteilt sich im Gegensatz zum Aluminium im normalen Gefüge gleichmäßiger, wobei die Homogenität dieses Elementes im Grundmetall größer ist als an der Korngrenze. Im entarteten Gefüge ist die Siliziumverteilung um mehr

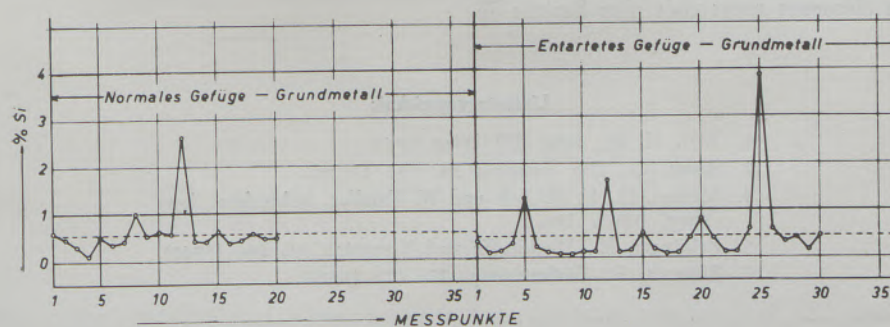
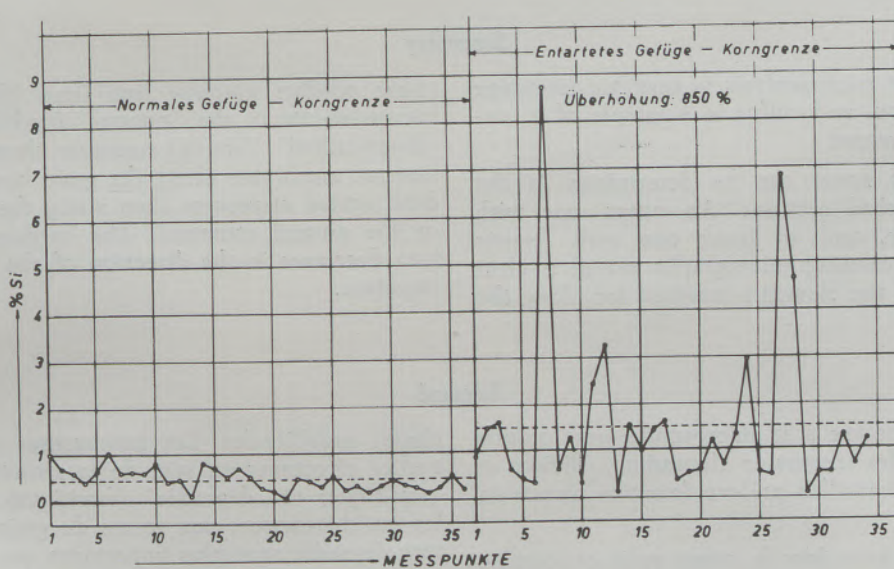


Abb. 6
Si-Verteilung

als das Dreifache zugunsten der Korngrenzen verschoben, 50 % aller Meßpunkte ergeben Gehalte über 1 %, wobei die Überhöhungen bis zu 750 % betragen. Das deutet darauf hin, daß das Silizium leichter in die Korngrenzen wandert als das Aluminium. Auf Grund dieser ausgeprägten Diffusion ist auch hier der Inhomogenitätsgrad im entarteten Gefüge größer.

Schwefel: Schwefel ist ebenfalls an den Phasengrenzen Graphit-Eisen stark angereichert. Fast 90 % aller Messungen ergeben im entarteten Gefüge einen Schwefelgehalt über 0,2 %. In der nicht korrodierten

Zone liegen nur 64 % der Messungen über dem Durchschnittswert. Im entarteten Gefüge ist der Schwefelgehalt etwas größer. Der Variationskoeffizient der Schwefelbestimmung in den Korngrenzen ist außerordentlich groß, was auf die Ausbildung von sehr kleinen Sulfidkörnern schließen läßt. Daß in den Korngrenzen des entarteten Gefüges im Verlauf des Produktionsganges nicht nur mehr, sondern auch größere Sulfide erzeugt werden, ist einerseits aus den höheren Mittelwerten, andererseits aus den niederen Variationskoeffizienten zu ersehen.

Zusammenfassung

Die Elektronenstrahl-Mikroanalyse wird dazu verwendet, um Aluminium, Silizium und Schwefel in einem Probenstück einer korrodierten gußeisernen Retorte zu bestimmen.

An dem polierten und geätzten Schliff sind zwei Zonen zu unterscheiden: eine äußere mit perlitischem Gefüge und eine innere mit ferritischem Gefüge. Die Scanningaufnahmen zeigen eine deutliche Anreiche-

rung der gefragten Elemente an den Phasengrenzen Graphit und Eisen. Die zahlreichen Punktmessungen im „normalen“ (perlitischen) und im „entarteten“ (ferritischen) Gefüge ergeben, daß an den Korngrenzen im entarteten Gefüge die Anreicherungen stärker sind als an den Phasengrenzen im normalen Gefüge. Die Härte des Gußeisens nimmt in Richtung „entartetes“ Gefüge hin ab.

Summary

Electron-probe microanalysis is used to determine aluminium, silicon, and sulfur in a sample of a corroded cast-iron retort.

Two different zones can be determined in the polished and etched section: An outer one with perlitic structure, and an inner one with ferritic structure. The scanning micrographs reveal a clear concentration of the elements searched for along the

phase borders graphite and iron. Numerous point measurements in the "normal" (perlitic) and in the "deteriorated" (ferritic) structure show that concentrations are higher along the grain boundaries in the deteriorated structures than along the phase borders in the normal structure. The hardness of the cast iron decreases in the direction of the "deteriorated" structure.

Résumé

On utilise l'analyse à la microsonde électronique pour déterminer les teneurs en aluminium, silicium et soufre dans un échantillon prélevé dans une cornue en fonte corrodée.

On peut distinguer dans la coupe polie et soumise à l'attaque, deux zones: l'une, extérieure, à structure perlitique et l'autre, intérieure, à structure ferritique. Les images obtenues par balayage indiquent un net enrichissement en éléments recherchés, des limites de

phases graphite-fer. Les nombreuses mesures ponctuelles effectuées au sein de la structure „normale“ (perlitique) et „dégradée“ (ferritique) montrent que les enrichissements aux joints de grains de la structure dégradée sont plus importants que ceux observés aux limites de phases de la structure normale. La dureté de la fonte diminue dans le sens de la structure „dégradée“.

Literaturverzeichnis

1. Arlt, H. H., Diss. TH Wien 1964.
2. Bauer, O., Die Umschau 33, 896 (1929).
3. Melissa, H., H. H. Arlt und W. Kandler, Mikrochim. Acta (Wien) 1965, 586.
4. Reiningger, H., Werkstoffe und Korrosion 11, 680 (1960).
5. Richards, E., Gießereizeitg. 22, 726 (1925).

Eigentümer, Herausgeber und Verleger: Österreichisch-Amerikanische Magnesit A. G., Radenthein, Kärnten
Verantwortlicher Schriftleiter: Direktor Dipl.-Ing. Karl Leitner, Radenthein, Kärnten
Druck: Joh. Leon sen., Klagenfurt

Zu 424, ⁴⁰
1967, H. 2

(Brille)



~~THE LIBRARIAN
GEOLOGISCHE BUNDESANSTALT
VIENNA 3
RACUNOFSKYGASSE 23
AUSTRIA~~

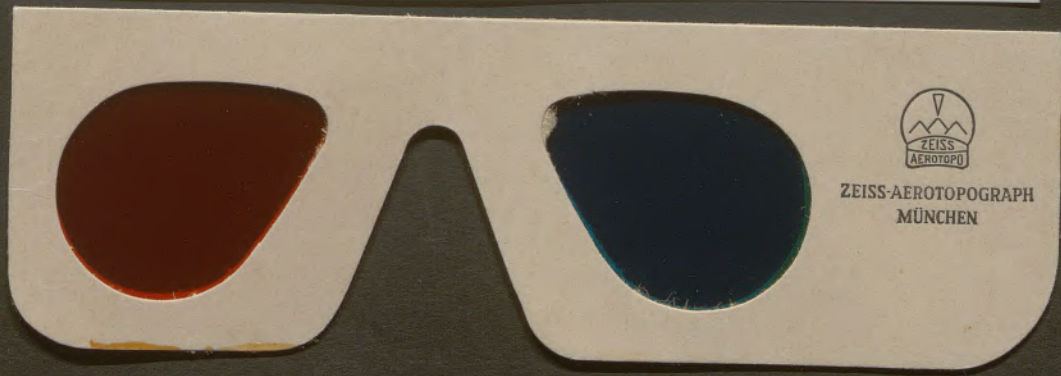
PRINTED MATTER

~~If undelivered, please return to~~

~~D. Van Nostrand and Company Ltd.~~

~~358 KENSINGTON HIGH STREET - LONDON W14~~

Brille für Anaglyphenbilder



ZEISS-AEROTOPOGRAPH
MÜNCHEN

R A D E X

R U N D S C H A U



HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 2

RADENTHEIN, IM APRIL 1967

INHALT

	Seite
Fortschritte in der elektronenmikroskopischen Untersuchungstechnik	
Einleitung	
<i>Von F. Grasenick, Graz</i>	448
Einige technische und präparative Probleme zur Untersuchung der Phasenumwandlung des Cäsiumchlorids mittels Elektronenbeugung	
<i>Von J. Tremmel und Z. Morlin, Budapest.</i>	449
Die Bedeutung der steuerbaren Zusammensetzung des Restgases im Elektronen-Emissionsmikroskop bei Hochtemperatur-Unter- suchungen an Metallen	
<i>Von R. Graber, F. Jobin, L. Wegmann, Balzers, Liechtenstein . . .</i>	454
Beobachtungen von Reineisenoberflächen im α - und γ -Gebiet mit dem Emissionselektronenmikroskop	
<i>Von P. Warbichler, Graz</i>	457
Ein Folien-Abdruckverfahren zur besseren Sichtbarmachung von Poren im Beton	
<i>Von O. W. Blümel, Graz</i>	466
Besonderheiten von Hartmetall-Gefügen im Elektronenmikroskop	
<i>Von W. Mader, Kapfenberg und J. Blaha, Graz</i>	472
Die Haftung der Bewehrung im Stahlbeton	
<i>Von H. Martin, Linz</i>	486
Eine Apparatur zur Anwendung von Hochfrequenz- und Gleich- spannungsgasentladungen	
<i>Von A. Aldrian, E. Jakopic, O. Reiter und R. Ziegelbecker, Graz .</i>	510

Fortschritte in der elektronenmikroskopischen Untersuchungstechnik

Die rasche Entwicklung vieler Arbeitsgebiete macht es dem Naturwissenschaftler und Techniker immer schwieriger sich über wesentliche Fortschritte laufend zu informieren. Es ist daher sehr verdienstvoll, daß die Redaktion der Radex-Rundschau es wiederum ermöglicht, in einem Sonderheft Arbeiten aus der Elektronenmikroskopie zusammenzufassen.

Die beiden Sonderhefte: „Fortschritte in der Oberflächenmikroskopie (1956)“ — „Isolierung von Gefügebestandteilen in metallischen Werkstoffen (1957)“ waren wertvolle Zusammenstellungen, schon in einer Zeit, in der sich die Elektronenmikroskopie noch nicht allgemein durchgesetzt hatte. Heute ist die Elektronenmikroskopie eines der unentbehrlichsten Hilfsmittel für den Naturwissenschaftler und Techniker, um Struktur und Gefüge der Materie aufzuklären. Für den Forscher und Praktiker ist es immer besonders überzeugend, wenn die Feinstruktur sichtbar gemacht werden kann und man in Vorgänge durch mikroskopische Methoden Einblick gewinnt. Die Anschaulichkeit elektronenmikroskopischer Aufnahmen — im wahrsten Sinne des Wortes — wird durch die Stereotechnik sehr gefördert. Hier hat sich die Radex-Rundschau neben der ausgezeichneten Wiedergabe mikroskopischer Aufnahmen durch die immer wieder gebrachten Anaglyphendrucke, denen sich sonst keine Zeitschrift in diesem Umfang widmen konnte, Verdienste erworben. Es kann schon hier auf weitere Arbeiten, die sich mit der Herstellung, Auswertung und Wiedergabe von Stereobildern befassen, hingewiesen werden.

Weiterhin ist geplant, über Fortschritte der elektronenmikroskopischen Präparationstechnik mit Anwendungsbeispielen zu berichten. Gerade die neueren Entwicklungen gestatten eine eingehende Untersuchung von vielen in der Technik und Wirtschaft wichtigen Produkten, deren Präparation bisher nicht oder nur schwer möglich war.

Gedankt sei Dr. Rudolf Töpfner und der Sektion Industrie der Kammer der gewerblichen Wirtschaft für die Förderung von hier referierten Arbeiten.

F. Grasenick

DK 620.187 : 537.533.73 : 536.42 : 546.36'131 : 539.234
DEC A 527/D 542

Einige technische und präparative Probleme zur Untersuchung der Phasenumwandlung des Cäsiumchlorids mittels Elektronenbeugung

Von J. Tremmel und Z. Morlin, Budapest

Forschungslabor für Chemische Strukturen der Ungarischen Akademie der Wissenschaften

(Zur Untersuchung der Phasenumwandlungsvorgänge beim CsCl mittels Elektronenbeugung wurde ein Deck-schichtverfahren zur Verhinderung des Sublimierens der Proben bei erhöhten Temperaturen ausgearbeitet; zur Herstellung der zu untersuchenden dünnen Schichten wurde ein Verdampfungszusatz konstruiert mit dessen Hilfe die Schichten unmittelbar im Elektronenmikroskop auf Substrate verschiedener Temperatur aufgedampft werden konnten; die mit der beschriebenen Methode erhaltenen Erfahrungen werden kurz besprochen.)

(In order to investigate the phase transformation of CsCl by an electron diffraction method a covering-layer technique to prevent the sublimation of the samples at elevated temperatures has been developed; a vacuum evaporating device was constructed which enabled the preparation of the samples directly in the microscope; the samples were evaporated onto substrates of various temperatures; the experimental results are briefly discussed.)

(Pour étudier les processus de transformation de phases du CsCl par diffraction électronique, on a mis au point un procédé d'application de couches de protection pour éviter la sublimation des échantillons aux températures élevées; pour obtenir les couches minces à étudier, on a construit une installation annexe de vaporisation au moyen de laquelle les couches peuvent être vaporisées directement dans le microscope électronique sur les substrats portés à différentes températures; on décrit brièvement les résultats obtenus avec la méthode proposée.)

Es wurde uns die Aufgabe gestellt, die Kinetik der Phasenumwandlung des Cäsium-Chlorids eingehend zu untersuchen. Bekanntlich kristallisiert diese Substanz in raumzentriert kubischer Form (CsCl- α), die jedoch oberhalb 460 °C in eine flächenzentrierte Form vom Typus NaCl übergeht (CsCl- β). Den Phasenübergang CsCl- α →CsCl- β haben wir unter anderem auch mittels Elektronenbeugung messend verfolgt. Unsere Zielsetzung dabei war, die kurze Expositionszeit, die die Elektronenbeugung gestattet, zu benützen, um feinere Einzelheiten des Überganges aufdecken zu können. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurde bereits berichtet (1), (2).

Hier möchten wir über jene präparativen und technischen Probleme berichten, die bei der Durchführung der Experimente zu lösen waren.

Gleich bei den ersten Versuchen zeigte es sich, daß die auf eine Kohlenträgerfolie aufgedampften Schichten gegen Wärme und Feuchtigkeit außerordentlich empfindlich waren. Die Proben waren kontrastarm. Wie es sich zeigte, hing dies damit zusammen, daß die CsCl-Schichten durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft rekristallisierten (3): die ursprünglich zusammenhängenden Schichten wurden sehr schnell in verhältnismäßig große miteinander nicht zusammenhängende Kristallite umgewandelt (Abb. 1). Teilweise wegen der Entfernung der einzelnen Kristallite voneinander, teilweise aber auch wegen der verringerten Elektronendurchlässigkeit der rekristallisierten Kristallite war der Kontrast der Beugungsringe der Schichten schlecht (Abb. 2). Der Kontrast der Aufnahmen konnte wesentlich verbessert werden, wenn die Schichten im Elektronenmikroskop selbst hergestellt wurden.

Zu diesem Zweck wurde zu unserem Hitachi HU-10A-Gerät ein spezieller Verdampfungsansatz kon-

struiert, der das unmittelbare Aufdampfen und eine darauffolgende Untersuchung der so hergestellten Schichten im Gerät gewährleistete. Abb. 3 zeigt eine schematische Zeichnung der Aufsatzverdampfungs-kammer, und Abb. 4 eine Beugungsaufnahme von einer unmittelbar im Gerät hergestellten Probe. Der Gewinn an Kontrast und an Auswertbarkeit ist durch Vergleich der Abb. 4 mit Abb. 2 leicht erkennbar.

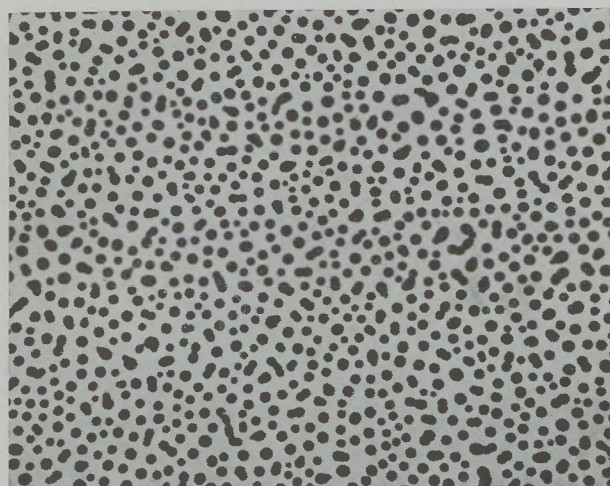


Abb. 1

Durch H₂O-Einwirkung rekristallisierte CsCl-Schicht

Es zeigte sich jedoch, daß auch diese Herstellungsweise für die geplanten Phasenumwandlungs-Experimente ungünstig war, da die CsCl-Schichten weit unterhalb der Umwandlungstemperatur sublimierten. Wir haben nun mit verschiedenen Alkali-Chloriden in einer Balzers BA-350 G-Bedampfungsanlage syste-

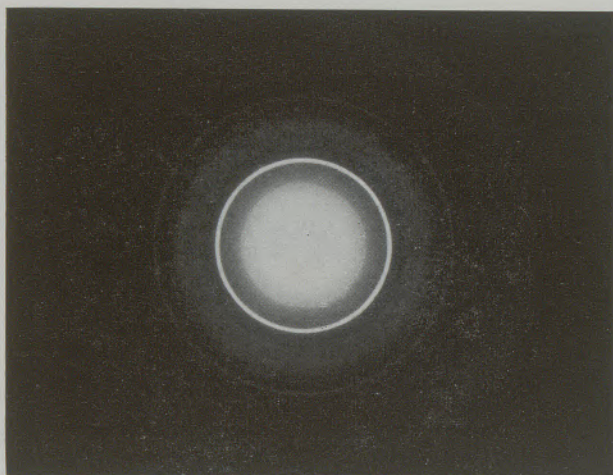


Abb. 2

Elektronenbeugungsaufnahme einer im Vakuumverdampfer hergestellten CsCl- α -Schicht

matische Versuche zur Feststellung der Druck- und Temperaturabhängigkeit des Sublimierens durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, liegen die Verhältnisse am ungünstigsten für CsCl, das schon bei dem im Hitachi-HU 10A-Gerät im Betrieb herrschenden Vakuum von $2 \cdot 10^{-4}$ Torr bei 380°C sublimiert. Die Sublimierungstemperatur liegt für NaCl und RbCl um 100°C höher (480°C bzw. 460°C), und ist auch für KCl günstiger (440°C).

Um die aus dieser Tatsache hervorgehenden Schwierigkeiten beseitigen zu können, wurden Versuche zur Herstellung sogenannter Sandwich-Präparate durchgeführt. Die Versuche wurden in der Balzers BA-350 G-Bedampfungsanlage mittels dem von Grassnick entwickelten Pendelgerät durchgeführt (4). Das

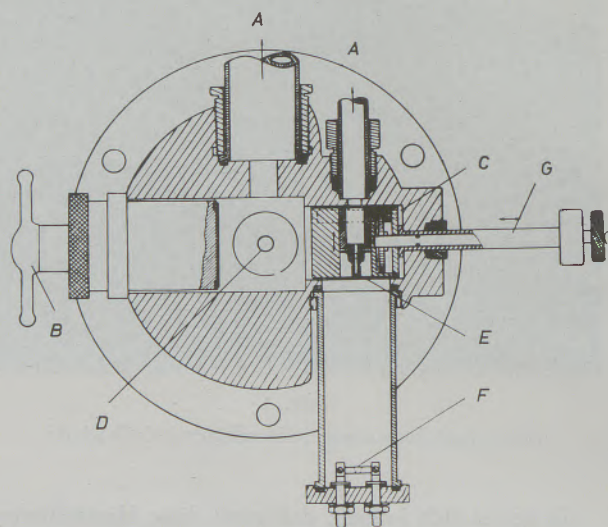


Abb. 3

Zum Hitachi HU-10A-Gerät konstruierte Aufsatzverdampfkammer. A Absaugleitungen, B Bedienungshebel zur Schleuse, C Schleusenkammer, D Objektstisch, E Präparat ausgerichtet zu Verdampfungsquelle F, G Achse zur Einstellung des Präparats

CsCl wurde auf eine am Pendelpräparathalter befestigte Kohleträgerfolie aus einem Molybdänschiffchen aus einer Entfernung von 20 cm aufgedampft und nachher mit einer etwa 200 \AA dicken Kohle- oder SiO-Schicht bedeckt. Bei einer anderen Versuchsreihe wurden die Proben — um sie von jeweiliger Einwirkung bzw. Schädigung durch Luftfeuchtigkeit zu schützen — nach der Herstellung noch im Vakuum

Tabelle 1

Verdampfungstemperatur einiger Alkalihalogeniden bei $2 \cdot 10^{-4}$ Torr Vakuum

Verbindung	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
Verdampfungstemperatur $^\circ\text{C}$	480	440	460	380
Schmelztemperatur $^\circ\text{C}$	801	768	717	638

in eine selbstkonstruierte Trägerkammer, deren schematische Zeichnung in Abb. 5 wiedergegeben ist, eingeschleust und zum Elektronenmikroskop gebracht. Auf diese Weise konnte ein Angriff der Luftfeuchtigkeit auf die Präparate praktisch ausgeschaltet werden. Als Ergebnis erhielten wir gute, kontrastreiche Aufnahmen, die wie jene in Abb. 4 gezeigte Aufnahme aussahen. Abb. 6 zeigt als Beispiel ein mit einem Zeiß'schen selbstregistrierenden Fotometer aufgenommenes Registrat einer typischen Beugungsaufnahme.

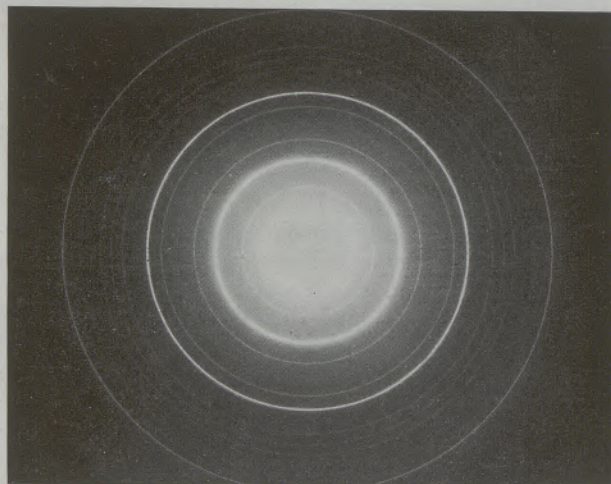


Abb. 4

Beugungsaufnahme einer im Hitachi HU-10A hergestellten CsCl- α -Probe

Bei den Versuchen stellte es sich heraus, daß die Phasenumwandlung langgezogen in einem Temperaturbereich von etwa 50°C (von 430°C bis 480°C) vor sich geht. Von der in Abb. 7 wiedergegebenen Konstruktion des Heizaufsatzes des Hitachi-HU-10A-

Gerätes geht hervor, daß die gemessene Temperatur nicht gleich der Präparattemperatur ist, ferner konnte ein Temperaturgradient entlang des Präparates festgestellt werden, dessen Größe aus Sublimierungstemperaturmessungen auf etwa 20 °C geschätzt wurde. Um die Temperaturmessungen exakter durchführen zu können, wurden zu den weiteren Versuchen anstatt Trägernetze Lochblenden mit einem Durchmesser von

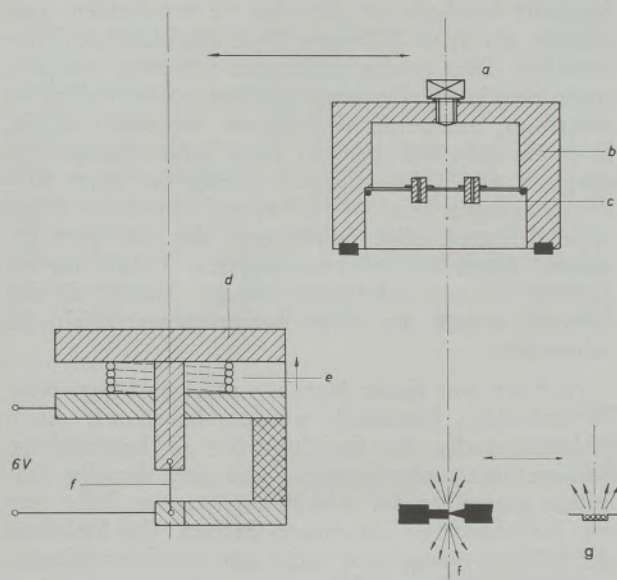


Abb. 5

Zum Balzers BA-350 G-Verdampfungsgerät konstruierte Trägerkammer, a Lufteinlaßschraube, b Kammer, c Präparat, d Absperrdeckel, e Druckfeder, f Kohlstäbe, g Mo-Schiffchen

0,1 mm verwendet. Bei dieser Arbeitsweise konnte der Temperaturgradient an der Probe auf einige Grad Celsius vermindert werden. Die Anwendung dieser Methode bestätigte jedoch jene Ergebnisse, nach denen sich die Phasenumwandlung unserer Proben durch Zustände vollzieht, die das gleichzeitige Vorhandensein beider Phasen aufweisen. Ein typisches

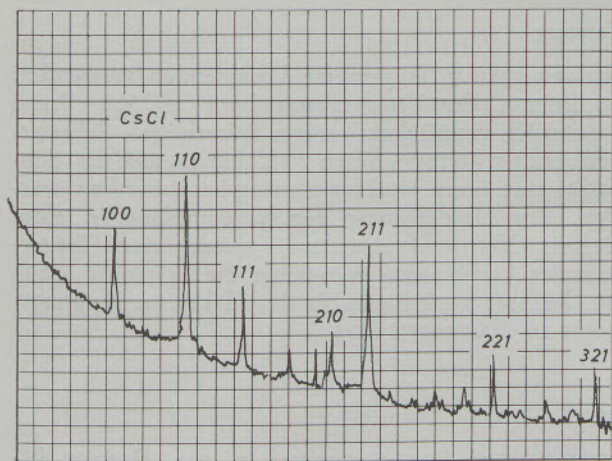


Abb. 6

Fotometerkurve einer auswertbaren Beugungsaufnahme

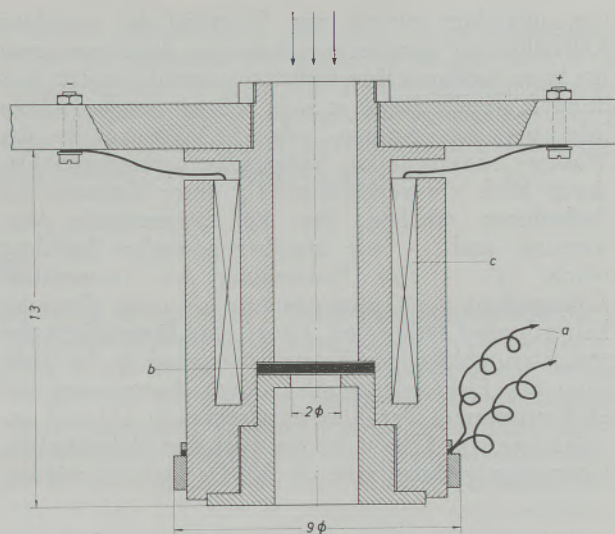


Abb. 7

Konstruktion des Heizpräparathalters zum Hitachi HU-10A-Gerät, a Thermoelement, b Präparat (Sandwich), c Heizspirale

Beugungsbild so einer Mischphase und der aus ihr hervorgegangenen reinen β -Phase ist in Abb. 8 wiedergegeben. Wenn nun die Temperatur der Präparate, die die β -Umwandlung schon vollzogen haben, weiter erhöht wurde, sublimierten die Schichten oberhalb 500 °C. Die angewandte Sandwich-Methode ermöglichte also eine bedeutende Erhöhung der Sublimierungstemperatur.

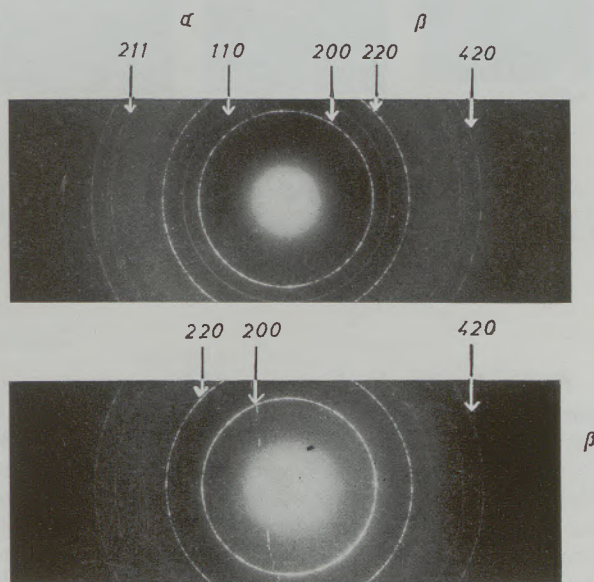


Abb. 8

Mischphase und reine β -Phase. a) Mischphase, b) β -Phase,

Es wurde beobachtet, daß die Schichten bei erhöhter Temperatur umkristallisieren: aus den zusammenhängenden Schichten entstanden große selbststehende Kristallite. Die Bedeckungsmethode wirkte

sich auch hier günstig aus. Während die einzelnen Kristallite der unbedeckten Schichten dreidimensional wuchsen, wodurch ihre Elektronendurchlässigkeit vermindert wurde, zeigte es sich, daß bei den bedeckten Schichten die Kohlen- oder SiO-Schutzdecke das Wachsen senkrecht zur Trägerfolie verhinderte. Dadurch blieb ein verhältnismäßig guter Kontrast der Aufnahmen erhalten, der die fotometrische Auswertung, und — wie hierüber gesondert berichtet wurde (2) — eine Feststellung der Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante bis einer Genauigkeit von drei Dezimalen, ferner eine Feststellung der temperaturabhängigen Kristallabmessung in der Richtung des Elektronenstrahles durch Ausmessung der Halbwertsbreite der Schwärzungskurven (5), (6) ermöglichte. In Abb. 9 ist ein typischer Rekristallisationsvorgang unter einer Kohle-Deckschicht wieder-

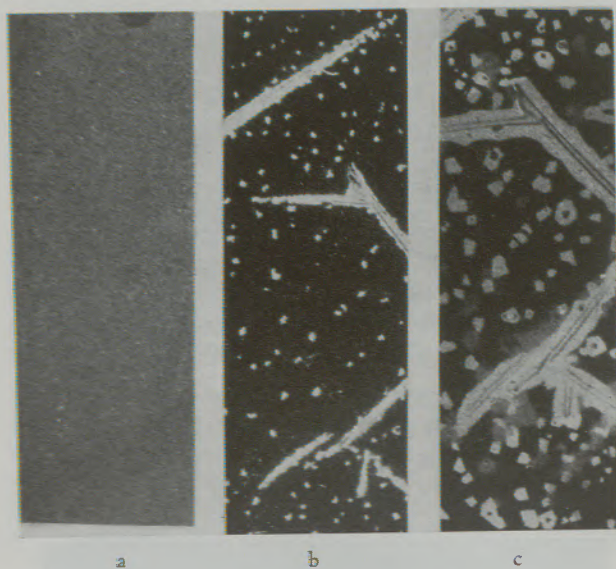


Abb. 9

Durch die Temperatur herbeigeführte Rekristallisation der CsCl-Aufdampfschichten, Vergrößerung: 6000x. a) Originale Aufdampfschichte, b) Rekristallisation bei 350 °C, c) Rekristallisation bei 480 °C

gegeben, die ursprüngliche Schichtdicke war 100 Å, die Aufheizungsgeschwindigkeit 50°/Minute.

Nach vollzogener Phasenumwandlung zeigte sich die β -Phase sehr stabil, sie konnte ohne β - α -Umwandlung auf Zimmertemperatur heruntergebracht werden, woselbst sich die Umwandlung sehr verzögert, durch mehrere Tage hindurch vollzog (1). Es lag nun auf der Hand, eingehender zu untersuchen, ob diese Unterkühlbarkeit nicht eine Folge der beschriebenen Sandwich-Methode ist. Um dies zu entscheiden, versuchten wir reine β -Phasen ohne Deckschichten herzustellen. Dies gelang, indem die Schichten mit dem schon erwähnten Verdampfungszusatz unmittelbar im Mikroskop auf erwärmte Substrate hergestellt wurde. Es zeigte sich, daß man bei einer Substrattemperatur oberhalb 150 °C Mischphasen erhält, bei einer Substrattemperatur von 300 °C konnte man in der Regel reine β -Phasen ohne Sublimieren der Schichten erhalten. Wenn die Substrattemperatur höher war als 380 °C, konnte sich keine Schicht bilden, da das Material gemäß der schon beschriebenen Erfahrung sublimierte.

Nachdem mit dieser Methode reine β -Phasen ohne Deckschichten hergestellt wurden, haben wir durch Abkühlversuche die Stabilität der so hergestellten β -Phase untersucht. Es zeigte sich ganz dieselbe Stabilität gegenüber der Abkühlung wie im Falle von mit Deckschichten versehenen Proben. Die Stabilität der β -Phase hängt also nicht mit der Herstellungsmethode zusammen. Bei weiteren Versuchen zeigte es sich jedoch, daß sich die unterkühlten β -Phasen durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit sofort in α -Phasen umwandelten. Die H₂O-Moleküle scheinen also bei der β - α -Umwandlung eine wichtige Rolle zu spielen. Diesbezügliche Untersuchungen sind im Gange.

Wir danken aufs Herzlichste Herrn Prof. S. Lengyel, Direktor unseres Laboratoriums, für vielseitige Unterstützung, Frau L. Fülöp, Frä. M. Bartha und Frä. J. Machowits für ihre hilfsbereite Mitwirkung und Durchführung der präparativen und technischen Arbeiten.

Zusammenfassung

Es wurde eine Methode zur Elektronenbeugungsuntersuchung an dünnen CsCl-Schichten ausgearbeitet. Zur Verminderung des schädlichen Einflusses der Luftfeuchtigkeit wurden die CsCl-Schichten zunächst im Elektronendiffraktograph verdampft. Da die Schichten bei etwa 350 °C sublimierten, wurden dieselben mit einer dünnen Kohlen- oder SiO-Deckschicht versehen. Auf diese Weise konnte die bei 430 °C einsetzende Phasenumwandlung der Proben verfolgt werden. Zur Ermöglichung einer exakteren Temperaturmessung

wurden anstatt Trägernetze Lochblenden verwendet; so konnte der Temperaturgradient an der Probe wesentlich vermindert werden. Bei erhöhter Substrattemperatur konnte, durch aufdampfen auf das Substrat, eine reine Hochtemperaturphase erhalten werden. Zur Ermöglichung der Verdampfung in einer Balzers Verdampfungsanlage, wurde eine Trägerkammer konstruiert, in welcher die Präparate, ohne an die Luft zu bringen, in das Elektronenbeugungsgerät zu übertragen sind.

Summary

A method has been developed to investigate the phase transformation of thin CsCl layers. To minimize the influence of the water content of the air the

samples were first evaporated in the electron-diffractograph. As the CsCl sublimates at 350 °C degrees the layers were coated with thin carbon or SiO films.

This way the polymorphic phase-transition beginning at about 430 °C degrees could have been investigated. To obtain precise temperature values 0,1 mm diameter diaphragmas were used instead of microgrids. This way the temperature gradient of the samples was considerably reduced. By evaporating onto substrates of

elevated temperatures the pure high-temperature phase was obtained. To enable the evaporation in a Balzers vacuum device a special carrying chamber was constructed in which the samples could be taken from the vacuum device into the electron diffractograph without contacting the open air.

Résumé

On a mis au point une méthode d'analyse par diffraction électronique de couches minces de CsCl. Pour éviter l'influence nuisible de l'humidité de l'air, on a d'abord vaporisé les couches de CsCl dans le diffractographe électronique. Étant donné que ces couches se sont sublimées à 350 °C, on les a pourvues d'une mince couche protectrice de carbone ou de SiO. On a pu ainsi suivre la transformation de phases des échantillons qui commence à environ 430 °C. Afin de rendre possible une mesure exacte de la température on a utilisé à la place de grilles de support des dia-

phragmes perforés; on a ainsi pu diminuer considérablement le gradient de température de l'échantillon. Dans le cas où le substrat était porté à une haute température, on a pu, en effectuant la vaporisation sur le substrat, obtenir une phase pure de haute température. Pour pouvoir effectuer la vaporisation dans une installation de Balzer, on a construit une chambre support dans laquelle les préparations sont transportées dans l'appareil de diffraction d'électrons sans être exposées à l'air.

Literaturverzeichnis

1. Morlin, Z., J. Tremmel, Nature 205, 1311, 1965.
2. Morlin, Z., J. Tremmel, Acta Phys. Hung. 21, 129, 1966.
3. Morlin, Z., J. Tremmel, 3rd Reg. Conf. on Electron microscopy, Prague 1964, 401.
4. Grasenick, F., Proc. European Reg. Conf. on Electromicr. Delft, 1960, 575. Nederl. Ver. voor Electronenmicroscopie, Delft 1961.
5. Laue, M. v., Z. Krist. 64, 116, 1926.
6. Pinsker, Z. G., Electron Diffraction, Butterworth, London, 1953.

DK 620.187 : 669.27-97C2000

Die Bedeutung der steuerbaren Zusammensetzung des Restgases im Elektronen-Emissionsmikroskop bei Hochtemperaturuntersuchungen an Metallen

Von R. Graber, F. Jobin, L. Wegmann, Balzers, Liechtenstein

(Untersuchung einer Wolframoberfläche bei 2000 °C im Oberflächen-Elektronenmikroskop.)

(Investigation of a tungsten surface at 2000 °C in the surface electron microscope.)

(Etude au microscope électronique à surfaces d'un échantillon de tungstène à 2000 °C.)

Verschiedene Autoren haben schon darauf hingewiesen, daß die Zusammensetzung der Restgasatmosphäre im Elektronen-Emissionsmikroskop insbesondere bei Temperaturuntersuchungen ihre Bedeutung hat. Bei den Experimenten von Dücker an Eisen (1) und von Trillat an Nickel (2) werden Oxydationsprozesse bei Temperaturen im Bereich von 600 °C bis 800 °C im Zusammenhang mit der Restgasatmosphäre beschrieben.

Neben dem Studium der eigentlichen Oxydationsprozesse wie Wachstum, Form und Verteilung des Oxids kann das Oxydieren einer Oberfläche, wenn das Oxid in Form einer dünnen Schicht vorliegt, auch zur besseren Erkennbarkeit des Korngefüges dienen (2). Diese sogenannte Kolorierung ist besonders dann wertvoll, wenn durch feine Dosierung des Gaseinflusses auf die Oberfläche der Effekt optimal zur Geltung gebracht werden kann, da er bei zu schwach

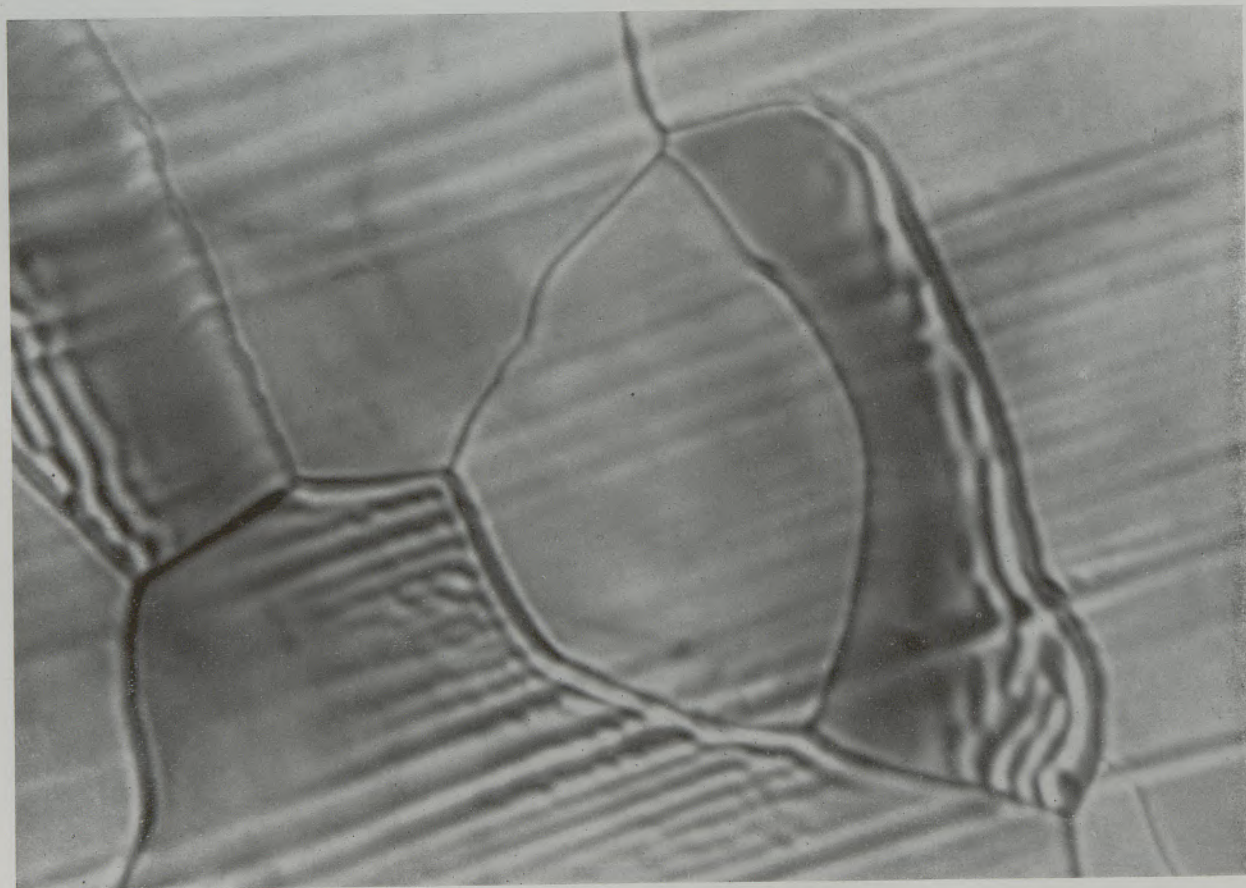


Abb. 1

Wolfram, 2000 °C, ohne Karburierung; Aufnahme im Metioskop
Vergr.: 1700 x

chem oder zu starkem Gaseinfluß im allgemeinen wieder verschwindet. Es ist also notwendig, daß die Zusammensetzung des Restgases beliebig gesteuert werden kann. Die erste Voraussetzung dafür ist ein einwandfreies Vakuum, bei welchem auch bei hohen Objekttemperaturen jede Oberflächenreaktion unterbleibt, solange keine zusätzliche Gaszufuhr erfolgt. Diese Forderung gilt natürlich nicht nur in Bezug auf Sauerstoffgehalt und Oxydation, sondern z. B. auch in Bezug auf den Anteil an Kohlenwasserstoffen. Da Elektronenmikroskope bekanntlich gerade in letzterer Hinsicht oft weit vom idealen Vakuum entfernt sind, haben wir diesen Gesichtspunkt gewählt, um die Vakuumverhältnisse im METIOSKOP BALZERS (3) zu überprüfen. Es sollte untersucht werden, einerseits, ob das Vakuum dieses Gerätes so gut ist, daß auch bei sehr hohen Objekttemperaturen keine Karburierung der Objektoberfläche auftritt, andererseits, ob es gelingt, eine Karburierung zu erzeugen und deren Umfang zu steuern. Als Testobjekt diente Wolframblech, das ab 1500 °C für Kohlenwasserstoffe eine große Affinität besitzt und bei welchem leicht eine gut sichtbare Karburierung erfolgt.

Vorerst war es notwendig, den Standard-Objekthalter für 1100 °C derart zu modifizieren, daß damit Objekttemperaturen bis 2000 °C erreicht werden konnten. Im Temperaturbereich über 1500 °C funktioniert das Metioskop nicht mehr als Sekundäremissions-Mikroskop mit Ionenauslösung, sondern als reines thermisches Emissionsmikroskop. Bei dieser Betriebsweise fällt das sonst für eindeutige Oberflächenabbildung so wichtige Problem des Reinheitsgrades des für das Kanalstrahlrohr notwendigen Gases weg. Somit sind die Vakuumverhältnisse ausschließlich durch die Konzeption des Gerätes gegeben.

Nach Aufheizen des Objektes auf 2000 °C konnte keine Karburierung festgestellt werden, womit gezeigt ist, daß das Vakuum im Metioskop den oben genannten Forderungen genügt (Abb. 1).

Bei der gleichen Temperatur wurde über das zur Standardausrüstung gehörende Gaseinlaß-Feinventil sehr wenig C_2H_2 eingelassen. Sofort bildete sich eine charakteristische nadelförmige Karburierung aus (Abb. 2), welche bei stärkerem Gaseinlaß wächst und die Oberfläche praktisch vollständig bedeckt. Größe, Lage und z. T. Form dieser Nadeln sind je nach Kornorientierung verschieden (Abb. 3).

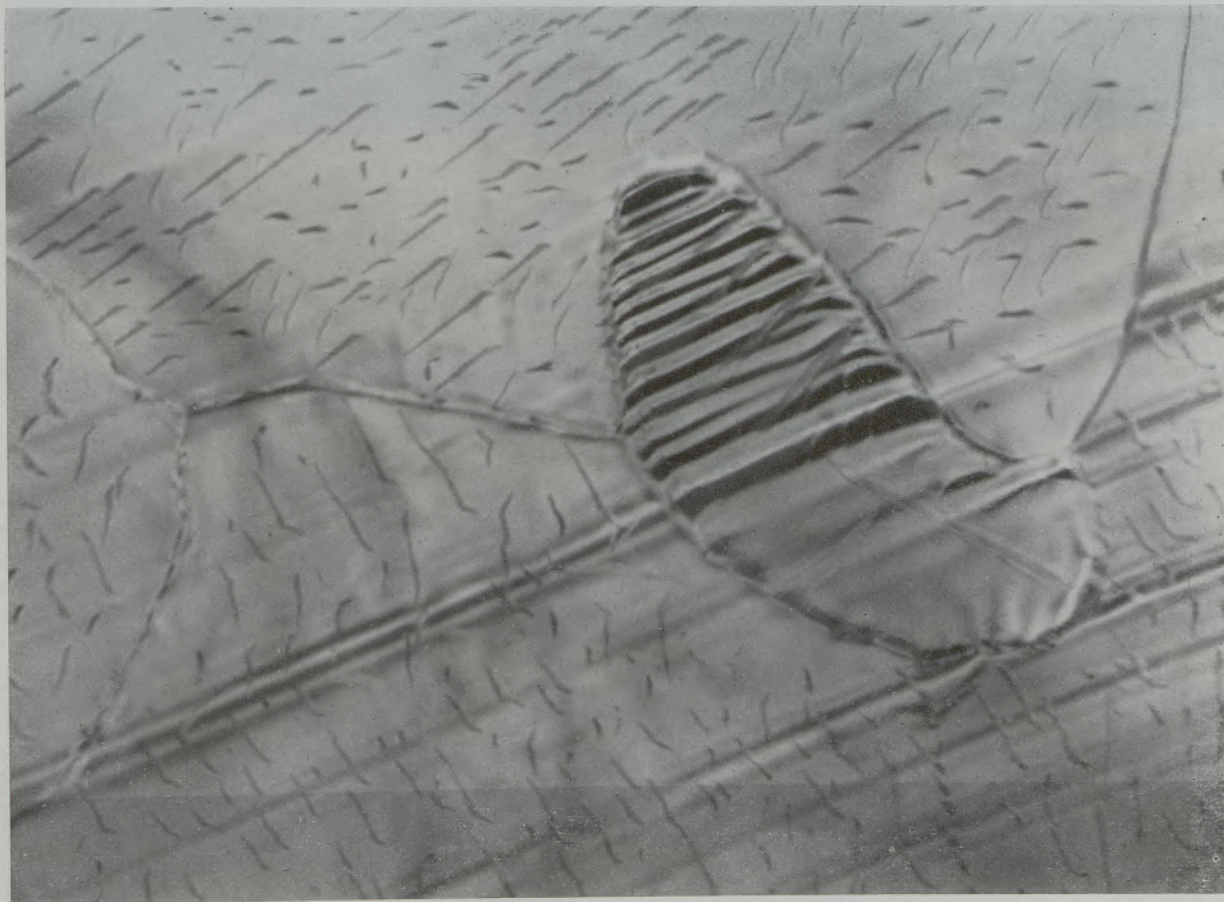


Abb. 2

Wolfram, 2000 °C, leichte nadelförmige Karburierung durch Einlaß von wenig C_2H_2 in das Vakuum des Metioskops
Vergr.: 1700 x



Abb. 3

Wolfram, 2000 °C, starke nadelförmige Karburierung durch Einlaß von mehr C_2H_2 in das Vakuum des Metioskops
Vergr.: 1560 x

Zusammenfassung

Am Beispiel einer auf 2000 °C aufgeheizten Wolframoberfläche wird gezeigt, daß im Metioskop auch bei hohen Objekttemperaturen die unveränderte Metalloberfläche abgebildet werden kann. Bei künst-

licher Anreicherung der Restgasatmosphäre mit C_2H_2 wird die Karburierung der Oberfläche eingeleitet und deren Fortschreiten im Metioskop beobachtet.

Summary

A tungsten surface at 2000 °C as an example of high temperature investigation in the Metioscope firstly shows the unchanged surface of the tungsten metal. When the residual gas atmosphere is artifi-

cially enriched with C_2H_2 , carburation of the tungsten surface is initiated and its progress can be observed in the Metioscope.

Résumé

On montre les possibilités de reproduction électronique d'une surface métallique dans le Métioscope dans le domaine de hautes températures. La démonstration se fait sur une surface de tungstène chauffée

à 2000 °C qui ne subit aucune transformation chimique. Ensuite, par addition d'acétylène dans le gaz résiduel de l'appareil on provoque une carburation contrôlée qui peut être suivie au Métioscope.

Literaturverzeichnis

1. Düker, Radex-Rundschau 6 (1960), S. 406.
2. Haymann, P., S. Maruyama, J. J. Trillat, Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences 254 (1962), p. 2483.
3. Jobin, F., M. Gribi, L. Wegmann, Schweizer Archiv für angewandte Wissenschaft und Technik 11 (1961), S. 453.

DK 620.187 : 669.12.017

Beobachtungen von Reineisenoberflächen im Alpha- und Gamma-Gebiet mit dem Emissionselektronenmikroskop

Von P. Warbichler, Graz

(Aus dem Zentrum für Elektronenmikroskopie, Graz)

(Beobachtung der α - γ Umwandlung von Reineisen im Emissionsmikroskop bei sehr kleinem Ionenauffreffwinkel; Emissionseffekte, Epitaxie und thermische Emission von Oxiden auf der γ -Eisen-Oberfläche; Stufenhöhenmessung vermittels Auswertung der „Schattenlängen“ einer durch Aufdampfen erzeugten Kante.)

(Observation of the alpha/gamma conversion of pure iron in the emission-microscope with very small ion angles of incidence; emission effects, epitaxy and thermal emission of oxides on the gamma-iron surface; measurement of the height of the steps by means of an evaluation of the "length of shadows" of an edge produced by evaporation.)

(Observation de la transformation alpha-gamma du fer pur au microscope à émission pour un très petit angle d'incidence ionique; effet d'émission, épitaxie et émission thermique d'oxyde à la surface de fer gamma; mesure de hauteur de paliers au moyen de l'interprétation „des longueurs d'ombres“ d'un bord produit par vaporisation.)

Die Beobachtung von elektrisch leitenden Oberflächen mittels durch Ionen ausgelöster Sekundärelektronen im Emissionsmikroskop ist aus der Literatur (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7) hinreichend bekannt, so daß ein näheres Eingehen darauf nicht erforderlich erscheint. Ebenso darf als bekannt vorausgesetzt werden, daß die Bildkontraste sowohl durch die Unterschiede in der Elektronenemission, als auch durch Reliefkontrast infolge der „Schattenwirkung“ der die Probenoberfläche unter flachem Winkel treffenden und die Emission bewirkenden Ionenstrahlen hervorgerufen werden (8).

Zur Verwendung gelangte das Oberflächen-Emissionsmikroskop nach G. Möllenstedt („Metioskop“ der Fa. Trüb-Täuber, Zürich). Dieses Gerät wird nunmehr von der Balzers-AG, Liechtenstein, erzeugt.

A) Korngrenzenwanderung im α -Eisen und Auftreten von gestörten Gitterbereichen im γ -Eisen

Für die Untersuchung stand eine Reineisenprobe mit 0,056 % Fremdelementen bei 0,003 % C zur Verfügung. Als Ionengas wurde Wasserstoff verwendet. Wie vorherige Versuche ergeben hatten, wird durch die Probenvorbereitung mittels Schleifen und Polieren starke Verformung in die Oberfläche eingebracht, deren Ausheilung bei Temperaturerhöhung die Beobachtung von Korngrenzenwanderung stört. Die Eisenprobe wurde daher nach dem Schleifen und Polieren 30 Sekunden mit 1 %iger alkoholischer HNO_3 geätzt. Bei allen hier wiedergegebenen Aufnahmen ist der Ioneneinschußwinkel $2-3^\circ$ (gegen die Probenoberfläche). t bedeutet die Zeit (in Minuten) seit Erhitzungsbeginn, T die Temperatur (in $^\circ\text{C}$). Es ist zu bemerken, daß die Temperaturangabe ungenau ist, da die Meßstelle nicht in der Probenoberfläche liegt.

In den Abb. 1a bis 1e wird die Wanderung des Schnittpunktes S und dreier Korngrenzen zwischen den Körnern A, B, C bei steigender Temperatur beobachtet.

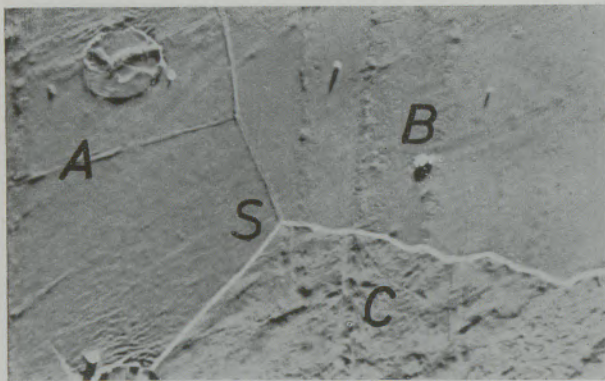
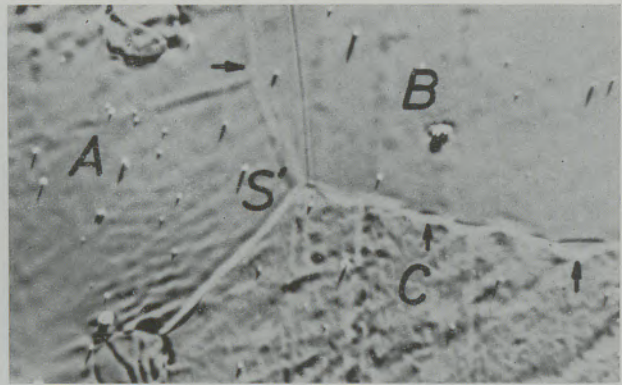
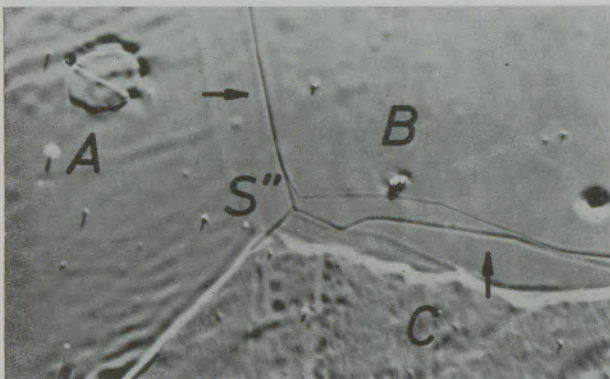
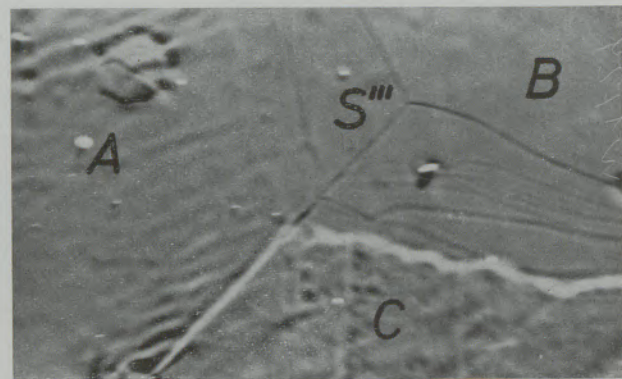
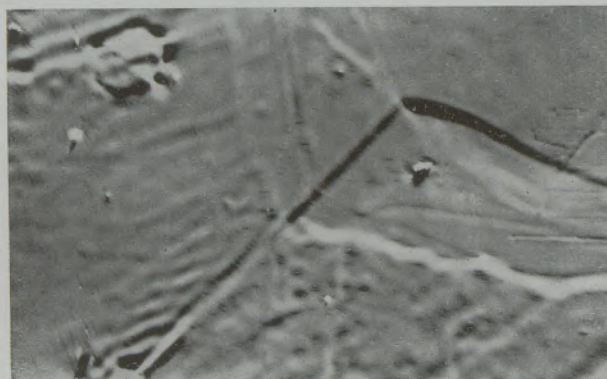
Abb. 1a läßt außer den drei Kornflächen noch deutlich in Form eines Netzwerkes die verformten Bereiche erkennen, welche beim Schleifprozeß entstanden sind.

Abb. 1b: die gerade Furche, welche in der Korngrenze AB endete (Abb. 1a) ist verschwunden, die Korngrenze zwischen A und B ist unter Streckung und Mitnahme des Schnittpunktes S nach S' gewandert, wobei die frühere Lage derselben noch als Wulst sichtbar ist. Das feine Netzwerk in den Schleifspuren ist nahezu verschwunden, was auf einen Erholungsvorgang der kaltverformten Gitterbereiche schließen läßt. Die Korngrenze B—C ist an einigen Stellen (siehe Pfeile) in das Korn B gewandert.

Abb. 1c: Die Korngrenze zwischen B und C ist in der Probenoberfläche ruckartig gewandert unter Hinterlassung der Spuren der jeweiligen Ruhelage, in welcher sie sich, wie W. W. Mullins (9) erklärt, infolge der Grenzflächenspannung bei erhöhter Temperatur Gruben ausbilden, in denen die Korngrenze solange stecken bleibt, bis sie durch die Korngrenzenwanderung im Innern der Probe von ihren Gruben weggerissen wird. Das Korn C läßt die Ausbildung einer streifigen Struktur erkennen, welche wahrscheinlich auf einen thermischen Ätzeffekt zurückzuführen ist. Diese Ansicht findet dadurch eine gewisse Bestätigung, daß die von Korn C eingenommenen neuen Bereiche ebenfalls eine streifige Ätzstruktur aufweisen, die jedoch entsprechend schwächer ist.

Abb. 1d: Die Korngrenzen sind unter Mitnahme des Schnittpunktes S nach S''' weiter in das Korn B gewandert, wobei sehr deutlich die ruckartige Bewegung derselben zwischen B und C zu verfolgen ist. Ein in der Probenoberfläche liegendes Hindernis konnte erst nach mehrmaligen „Versuchen“ (siehe Furchen) überwunden werden. Eine Wanderung der Korngrenze zwischen den Bereichen A und C findet nicht statt.

Abb. 1e: Einige Sekunden nach der Aufnahme 1d trat bei der Umwandlung eine schlagartige Strukturänderung der gesamten Probenoberfläche auf. Es wer-

Abb. 1a: $t = 25$ Min., $T = 600$ °C, Vergr.: 1050 xAbb. 1b: $t = 35$ Min., $T = 800$ °C, Vergr.: 1050 xAbb. 1c: $t = 39$ Min., $T = 850$ °C, Vergr.: 1050 xAbb. 1d: $t = 43$ Min., $T = 890$ °C, Vergr.: 1050 xAbb. 1e: $t = 45$ Min., $T = 900$ °C, Vergr.: 1050 x

den kurze, je nach neu gebildetem Korn orientierte dunkle Streifen sichtbar, besonders häufig an den Stellen der ehemaligen Korngrenzen im α -Gebiet. Diese Linien können nicht als Reliefkontrast gedeutet werden, sondern haben ihre Ursache in der unterschiedlichen Elektronenemission dieser Gebiete. Sie zeigen gestörte Gitterbereiche im γ -Gebiet an, welche bei der α - γ -Umwandlung entstanden sind. An der rechten Bildseite ist paarweises Auftreten von parallelen Furchen und Wällen zu beobachten, welche möglicherweise durch Zwillingsbildung entstanden sind.

Abb. 2a: gibt ein knapp über der Objektstelle der Aufnahme 1e liegendes Gebiet nach 30 Minuten Haltezeit bei 950 °C wieder. Das gesamte Gesichtsfeld wird von einer einzigen Kornfläche eingenom-

men. In der relativ glatten Kornfläche sind zwei verschieden tiefe Furchen sichtbar, deren Enden durch zarte, teilweise stufenartig abgesetzte Linien verbunden sind. Es handelt sich hier offensichtlich um eine Verkippung eines Kornbezirkes gegenüber der Matrix. In diesem Falle müssen die Verbindungslinien Subkorngrenzen zwischen dem Kornbezirk und der Matrix darstellen. Diese Annahme findet in der Abb. 2b ihre Bestätigung. Sie zeigt einen stärker vergrößerten Ausschnitt der Stelle nach Abkühlung auf 620 °C, wobei in diesem Korn eine orientierte Feinlamellierung auftritt, deren Richtung tatsächlich an beiden Seiten der Verbindungslinien etwas verschieden ist.



Abb. 2a: $t = 82$ Min., $T = 950$ °C, Vergr.: 1400 x

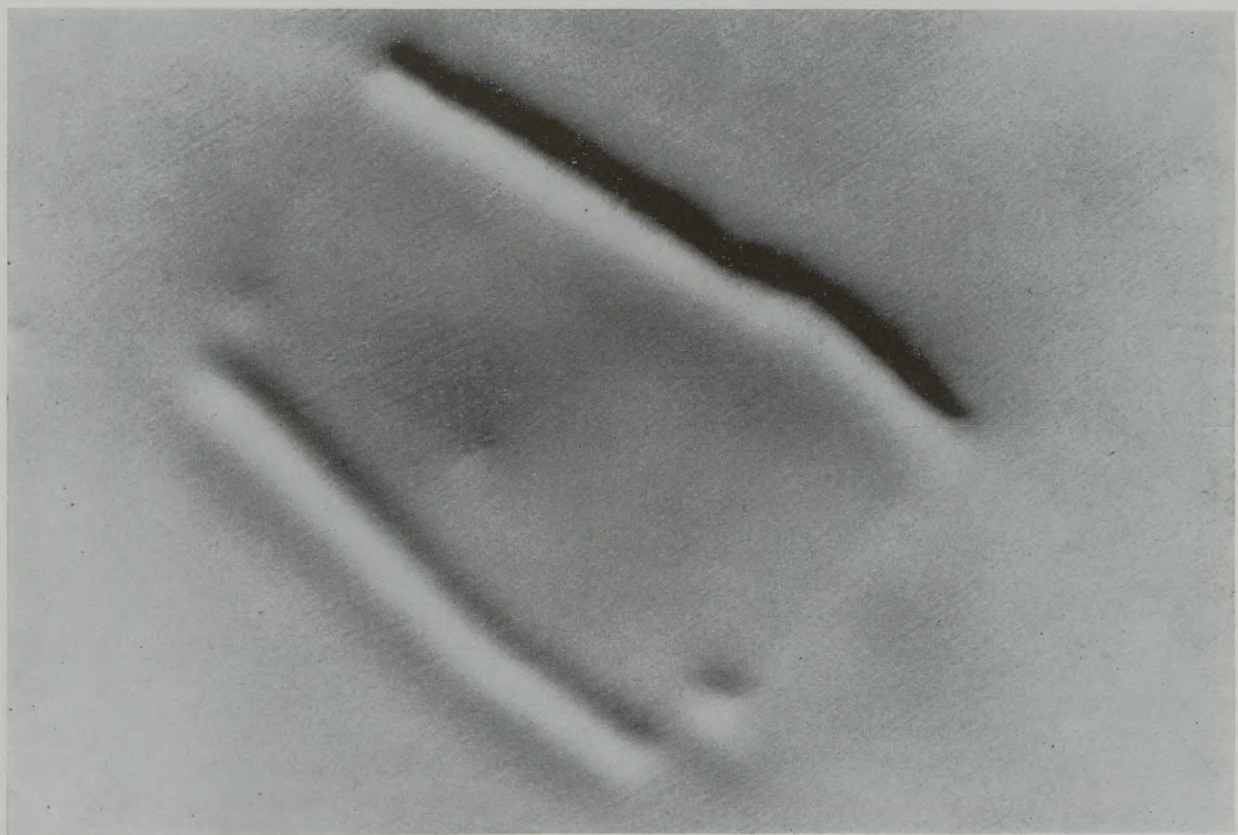


Abb. 2b: $t = 92$ Min., $T = 620$ °C, Vergr.: 5000 x

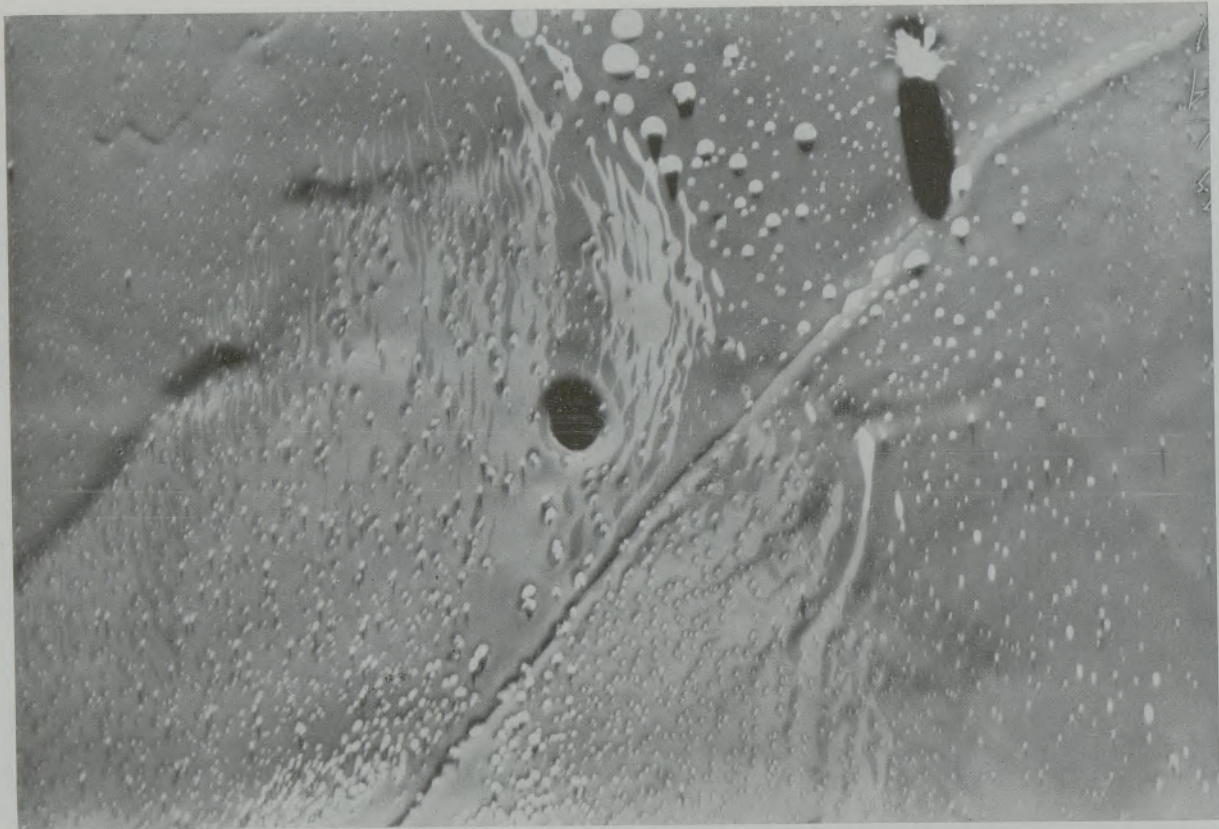


Abb. 3a: $t = 55$ Min., $T = 1000$ °C, Vergr.: 900 x

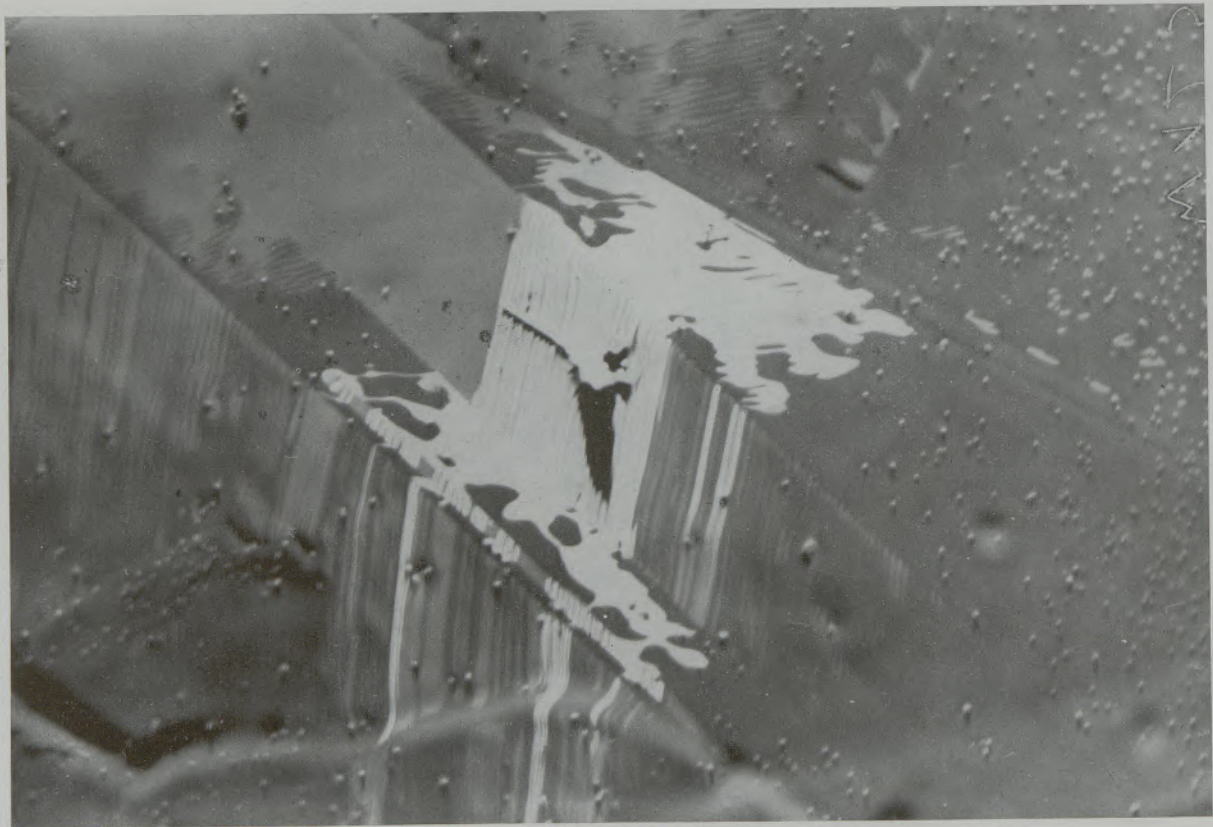


Abb. 3b: $t = 60$ Min., $T = 1000$ °C, Vergr.: 900 x

B) Beobachtung von Emissionseffekten an Fe-Oberflächen bei Verwendung von Reinst-Helium als Ionengas

Bei der Untersuchung einer anderen Reineisenprobe mit dem relativ hohen O_2 -Gehalt von 0,15 % konnten bei der Verwendung von Reinst-Helium als Ionengas an nicht dauernd vom Ionenstrahl getroffenen Stellen kurzzeitig eigenartige Emissionseffekte beobachtet werden. Es kommt (bei $T \sim 1000^\circ C$) ausgehend von einer „Quelle“ (siehe Abb. 3a und 3b) zur Emissionsänderung bestimmter Gitterbezirke, oft zu einem Fließen verschieden heller Schichten, deren Grenzen ganz unregelmäßig verlaufen (Abb. 3a), manchmal aber bestimmte Richtungen aufweisen (Abb. 3b). Es ist vorstellbar, daß es sich hierbei um noch nicht fest gebundene O-Schichten oder um das FeO-FeS-Eutektikum handelt, dessen Schmelzpunkt bei $930^\circ C$ liegt. Eine Identifizierung derselben steht noch aus. Ähnliche Effekte wurden schon von H. R e h m e (10) an Palladiumoberflächen beobachtet.

C. Epitaxe von Fe-Oxiden auf γ -Eisen bei $1000^\circ C$

Bei längerem Halten der Reineisenproben im γ -Gebiet und Verwendung von Reinst-Helium als Ionengas zeigen Stellen, welche außerhalb des kontinuierlichen Ionenbeschusses liegen, teilweise hexagonale und teilweise kubische Fe-Oxid Aufwachsungen. Unter den vorliegenden Versuchsbedingungen genügt bereits der O_2 -Gehalt des Restgases ($< 10^{-4}$ Torr), um an den vom Ionenstrahl nicht getroffenen Zonen Oxidbildung zu ermöglichen.

Abb. 4a: In der nächsten Umgebung des Oxids sind Vertiefungen in der Fe-Matrix zu beobachten, welche als Folge der Materialverarmung bei der Oxidbildung entstehen. Die Reliefwirkung bei flachem Ioneneinschuß ($2 - 3^\circ$) läßt diesen Effekt deutlich hervortreten.

In Abb. 4b, welche wegen der hier weit aus der Oberfläche herausragenden Oxidteilchen bei steilerem Ioneneinschuß aufgenommen wurde (stark störende Schattenwirkung wird damit vermieden) ist die Unterscheidung der einzelnen Kornbezirke sofort möglich, obwohl die Korngrenzen teilweise nur äußerst zart angedeutet erscheinen.

Eine Identifizierung der Aufwachsungen durch streifende Elektronenbeugung ergab:

kubisches Fe_3O_4 und
rhomboedrisches Fe_2O_3 .

Beide Kristallformen konnten durch elektronenoptische Aufnahmen (mittels Lackabdruckverfahrens) bestätigt werden. Es soll hervorgehoben werden, daß Oxidaufwachsungen auf Reineisenoberflächen im γ -Gebiet selbst bei Verwendung von H_2 als Ionengas auftreten. Dies berechtigt zur Ansicht, daß in der Umgebung des Ionenstrahls der O_2 -Gehalt des Restgases in jedem Fall ausreicht, um Oxidbildung auf Reineisen zu ermöglichen. Nur im Innern des Strahles kommt es zu keiner Oxidbildung, da dort der Sauerstoff-Partialdruck hierfür nicht ausreicht.

Die deutlich ausgeprägte Epitaxe Oxid - Matrix scheint die Auswertung einer Orientierungszuordnung zu ermöglichen.

D) Thermische Emission der Fe-Oxide

Die unter Abschnitt C beschriebenen Oxide zeigen bei erhöhter Temperatur (ab $1030 - 1040^\circ C$) sehr gut zu beobachtende thermische Emission. In Abb. 5a wurden nur thermisch emittierte Elektronen zur Aufnahme herangezogen; Abb. 5b zeigt dieselbe Stelle bei gleichzeitig erfolgtem schwachen Ionenbeschuß, so daß ein Bild der Matrix samt den Oxiden sichtbar wird. Ein Vergleich beider Aufnahmen zeigt, daß die Würfelflächen der Oxide die stärkste thermische Emission geben. Eine andere Stelle derselben Probe (Abb. 6a) weist vor allem Fe_3O_4 auf. Die Aufnahme kommt ebenfalls nur durch thermisch ausgelöste Elektronen zustande. Abb. 6b zeigt eine Stelle der Probenoberfläche, in der nur Fe_2O_3 (rhomboedrisch) aufgewachsen ist, ähnlich wie in Abb. 4a, wobei durch einen schwachen zusätzlichen Ionenbeschuß der Untergrund gleichzeitig sichtbar gemacht wurde (wie in Abb. 5b). Die Mantelflächen der offenbar etwas verkippt aufgewachsenen Oxide zeigen ebenfalls verstärkte thermische Emission. Am stärksten ist sie an den Würfelflächen des hier nur vereinzelt vorhandenen kubischen Fe_3O_4 zu beobachten. Der Schatten zeigt die Ioneneinfallrichtung. An der mit Pfeil bezeichneten Stelle liegt der „Ionenschatten“ teilweise über einer thermisch emittierenden Mantelfläche eines Oxides. Während die übrige im Schatten liegende Basisfläche des Oxides unsichtbar ist, emittiert die Mantelfläche nahezu ungeschwächt.

E) Höhenmessung einer Rh-Aufdampfschicht

Um annähernd quantitative Aussagen über die Größenordnung der bei den Gefügeumwandlungen zu beobachtenden Stufen und Wälle machen zu können, wurde auf einer mechanisch polierten Stahlfläche nach Abdeckung der halben Fläche eine Rh-Schicht aufgedampft und eine Stufe definierter Höhe erzeugt. Eine lichtoptische Vermessung derselben, nach der Interferenzmethode, ergab eine Höhe von 900 \AA . Die Beobachtung der Kante im Emissionsmikroskop unter verschiedenen Ioneneinschußwinkeln und Vermessung der Schattenlängen ergab in guter Übereinstimmung etwa 1000 \AA . Dabei ist zu beachten, daß der tatsächliche Einfallswinkel nicht mit dem durch die Stellung der Ionenquelle gegebenen Winkel übereinstimmt, sondern auf andere Weise bestimmt werden muß. Abb. 7a und 7b zeigen dieselbe Stelle der Rhodiumkante, wobei in 7a der Ionenstrahl senkrecht über die Rhodiumkante und in 7b parallel dazu auftrifft (siehe Pfeil an der Bildseite). Wie die Abb. 7a bei flachem Ioneneinschußwinkel ($2 - 3^\circ$) zeigt, können unter bestimmten günstigen Bedingungen noch Stufen bis minimal 50 \AA durch den Reliefkontrast im Emissionsmikroskop sichtbar gemacht werden, was einer indirekten Erhöhung des Auflösungsvermögens in Richtung des Ionenstrahles entspricht.

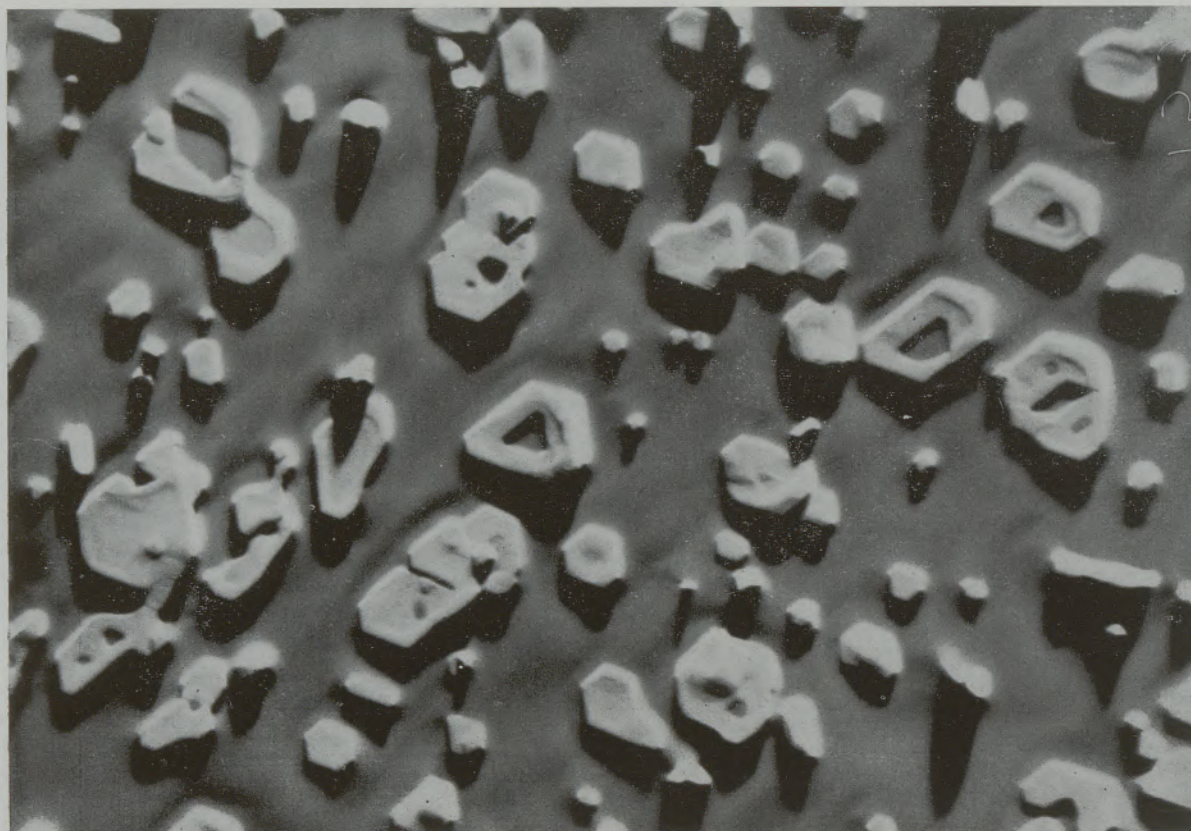


Abb. 4a: $t = 93 \text{ Min.}$, $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, Vergr.: 1400 x

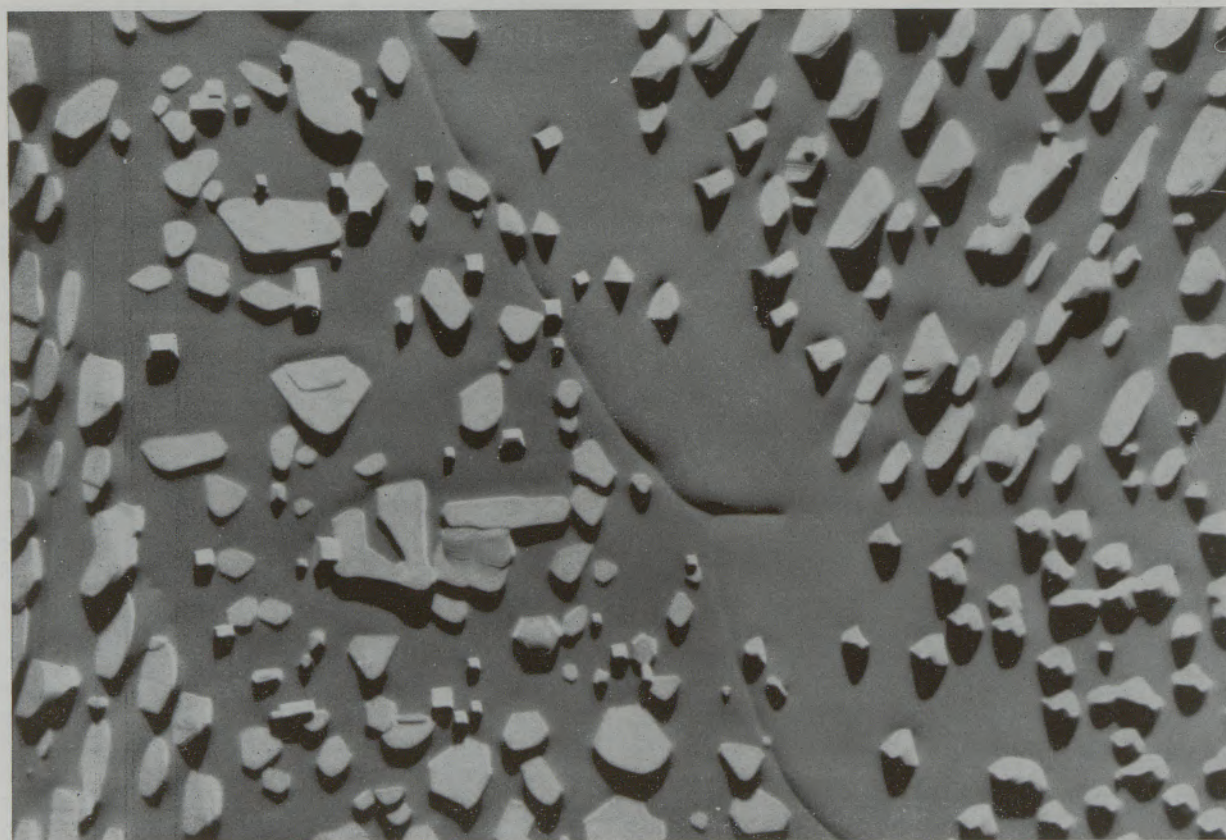


Abb. 4b: $t = 110 \text{ Min.}$, $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, Vergr.: 1400 x

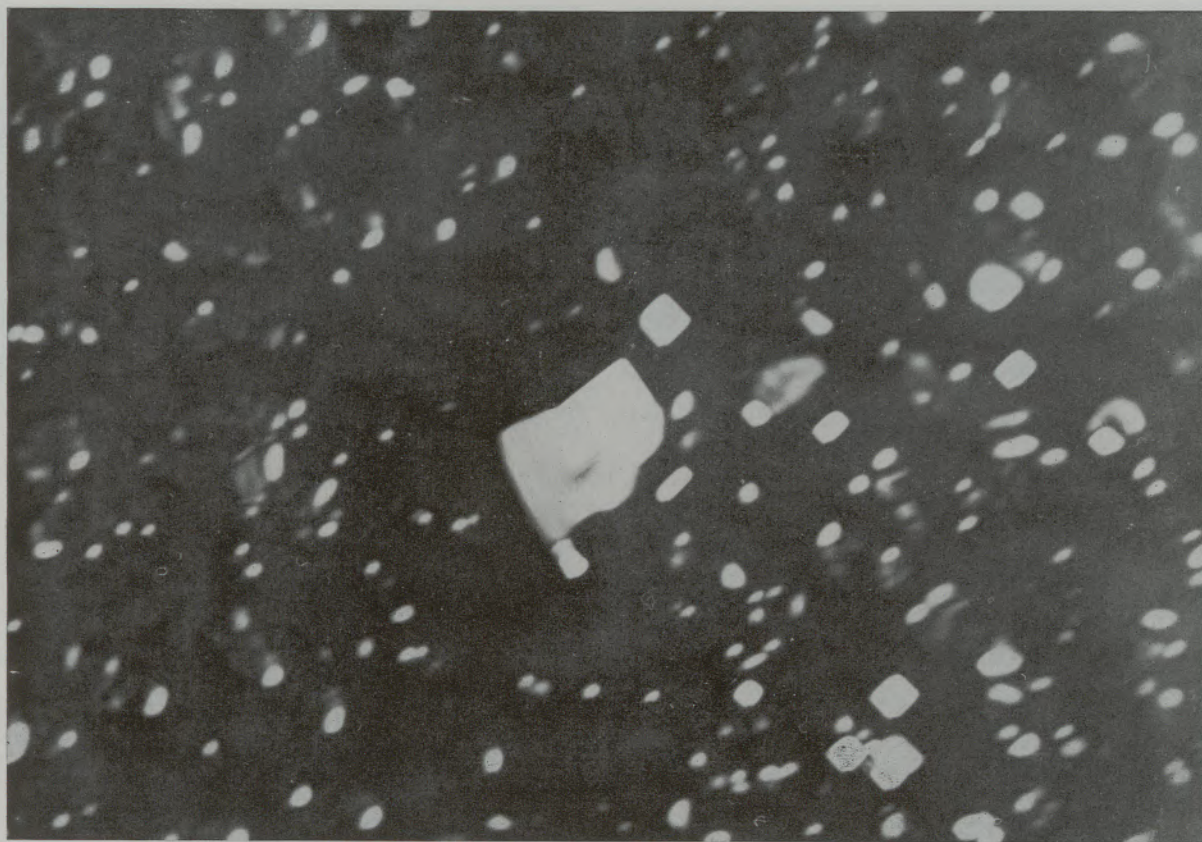


Abb. 5a: $t = 160 \text{ Min.}$, $T = 1040 \text{ }^\circ\text{C}$, Vergr.: 1400 x

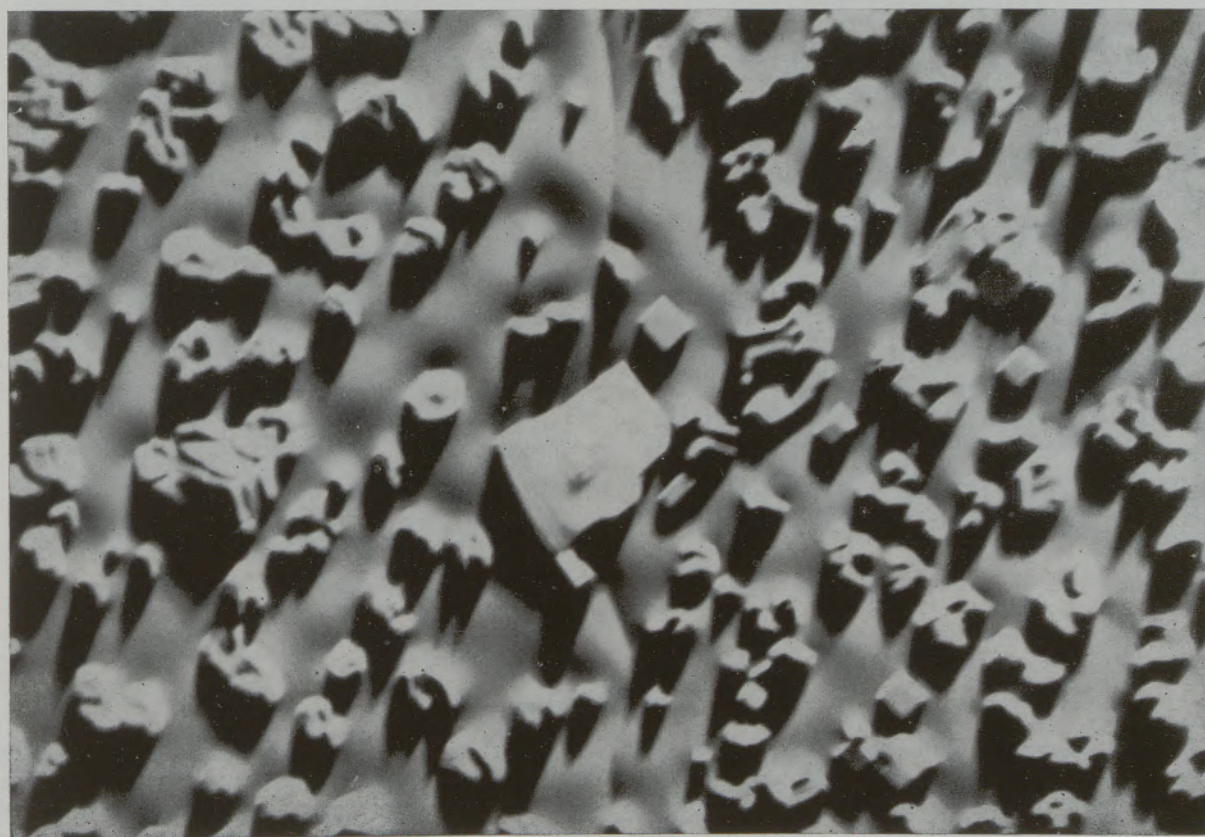
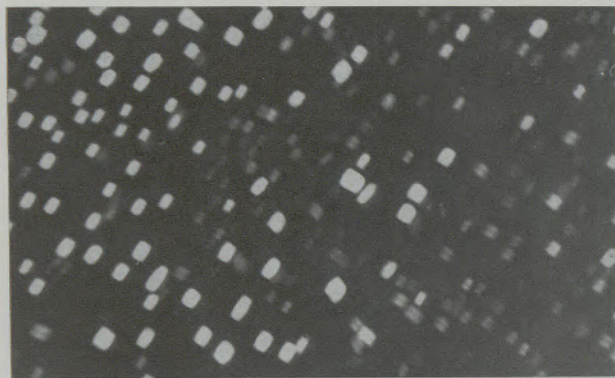
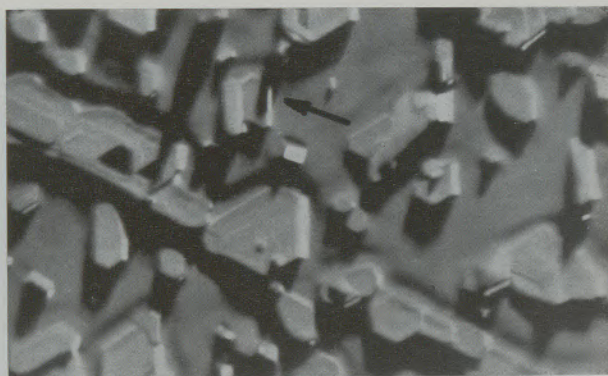
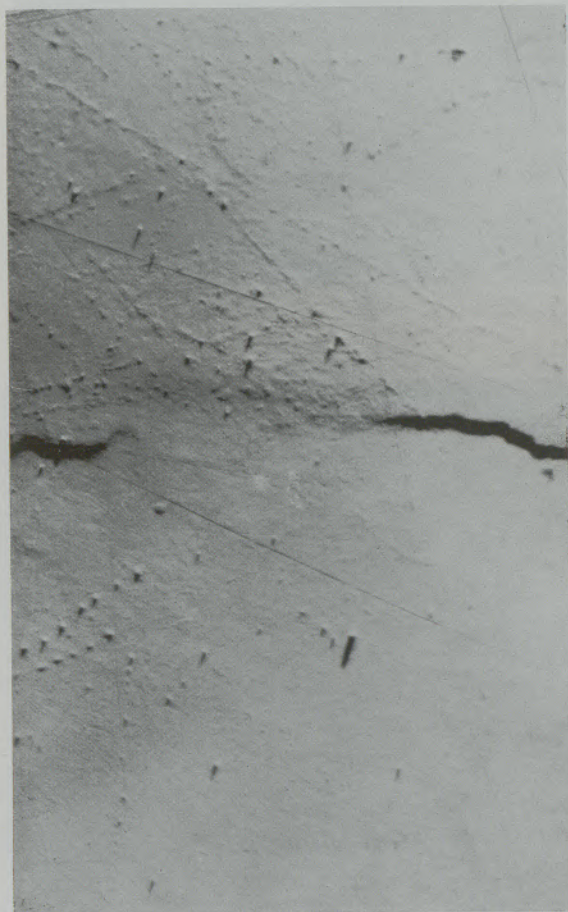
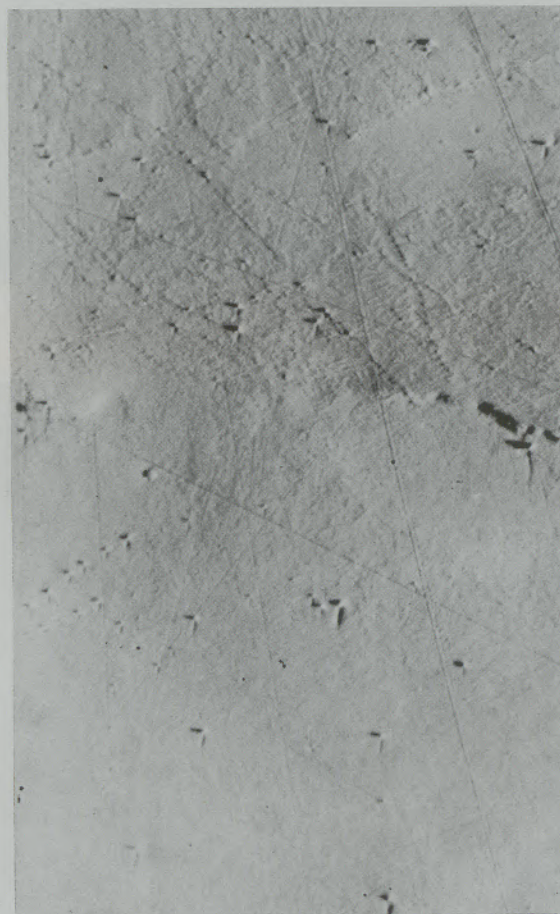


Abb. 5b: $t = 156 \text{ Min.}$, $T = 1040 \text{ }^\circ\text{C}$, Vergr.: 1400 x

Abb. 6a: $t = 150 \text{ Min.}$, $T = 1030^\circ\text{C}$, Vergr.: 1050 xAbb. 6b: $t = 165 \text{ Min.}$, $T = 1040^\circ\text{C}$, Vergr.: 1050 xAbb. 7a: \perp Rh-Kante, $2 - 3^\circ$, Vergr.: 2100 xAbb. 7b: \parallel Rh-Kante, $2 - 3^\circ$, Vergr.: 2100 x

Zusammenfassung

Die Ausnützung des Reliefkontrastes (sehr flacher Ioneneinfallswinkel) bei der Verfolgung von Rekristallisations- und Umwandlungsvorgängen und die Beobachtung von Gitterfehlstellen mittels des Emissionsmikroskopes werden aufgezeigt. Epitaxie der Fe-

Oxide im γ -Gebiet einer polykristallinen Reineisenprobe und thermische Emission bestimmter Flächen derselben wird beobachtet. Der Versuch einer quantitativen Auswertung des Reliefkontrastes wird besprochen.

Summary

The use of relief-contrast (at flat angles of incidence of ions) for observing recrystallization- and conversion processes and lattice faults by means of an emission-microscope is shown. Epitaxy of the iron-

oxides in the gamma-phase of a poly-crystalline sample of pure iron and the thermal emission of certain planes is observed. A trial of a quantitative evaluation of the relief-contrast is discussed.

Résumé

L'utilisation du contraste de relief (angle très plat d'incidence ionique) lors de l'étude des processus de recristallisation et de transformation ainsi que l'observation des points de défauts du réseau au moyen du microscope à émission viennent d'être décrites.

L'épitaxie des oxydes de fer dans le domaine gamma d'un échantillon policristallin de fer pur et l'émission thermique de certaines faces de ce dernier ont été observées. On discute la tentative d'une interprétation quantitative du contraste de relief.

Literaturverzeichnis

1. Brüche, E., H. Johannson, Naturw. 30 (1932), S. 353.
2. Mahl, H., Ann. Physik 5, Folge 31 (1938), S. 425.
3. Recknagel, A., Z. Phys. 117 (1941), S. 689.
4. Möllenstedt, G., und H. Düker, Optik 10 (1953), S. 192—205.
5. Möllenstedt, G., und M. Keller, Radex-Rundschau (1956), S. 153.
6. Düker, H., Z. Metallkunde 51 (1960), S. 314.
7. Düker, H., Radex-Rundschau (1960), S. 406.
8. Soa, E. A., Jenaer Jahrbuch (1963), 2. Teil, S. 427—485.
9. Fagot, B., et C. Fert, Journal de Microscopie 1956 u. 1966.
10. Mullins, W. W., Acta Met. (1958), S. 414.
11. Rehme, H., Z. Metallkunde 56 (1965), S. 284—292.

DK 620.183.4 : 666.97.017 : 539.217.1
DEC D 431

Ein Folien-Abdruckverfahren zur besseren Sichtbarmachung von Poren im Beton

Von O. W. Blümel, Graz

(Eigenschaftsänderung des Betons durch Feinlufteinführung; frost- und tausalzbeständige Betone sind sicher nur mit Feinlufteinführung herstellbar; Messung der Feinporen im Frisch- und Festbeton; Versuche zur besseren Kenntlichmachung von Feinluft (Feinporen) mittels Folienabdrücke; Fotografierbarkeit von Folienabdrücken und Auswertung.)

(Change of the properties of concrete through the introduction of fine air; certainly, ice-proof and salt-resistant types of concretes can only be produced by means of introduction of fine air; measurements of fine pores in fresh and hardened concrete; trials for better visualizing fine air (fine pores) by means of foil prints; possibilities of photographing foil prints and evaluation.)

(Modification des propriétés du béton par entrée d'air dans les pores fins; les bétons résistant au gel et aux sels formés au dégel ne peuvent sûrement être fabriqués qu'avec ces pénétrations; mesure des pores fins dans le béton frais et dans le béton pris; essais en vue d'une meilleure connaissance de l'air introduit (pores fins) au moyen d'empreintes sur feuilles minces; possibilité de photograhier les empreintes et de les interpréter.)

Einleitung

Die Betontechnologie befaßt sich seit etwa fünfzehen Jahren intensiv mit dem Studium der Wirkungsweise der Feinluft, die mittels Zusatzmittel in den frischen Mörtel und Beton eingeführt wird. Man stellt fest, wie sich bei Zugabe eines feinlufteinführenden Mittels die Betonkonsistenz ändert, wieviel Wasser eingespart wird, welche Festigkeitsänderungen resultieren, wie sich das Schwindmaß ändert, ob die Frostwiderstandsfähigkeit und die Tausalzbeständigkeit verbessert wird, in welchen Größen die Poren auftreten, wie ihre Verteilung ist, usw. Bei speziellen Betonentwicklungen für Bauwerke sind die Einflüsse der Zusatzmitteldosierung für einen geforderten Luftgehalt, in Hinblick auf bestimmte Frischbeton- und Festbetoneigenschaften zu studieren. Meist werden hierbei mehrere Zusatzmittel vergleichend geprüft; schließlich wird dann das Zusatzmittel für die Betonierung herangezogen, das technologische und wirtschaftliche Vorteile erwarten läßt. Diese Studien sind notwendig, denn man weiß, daß die Feinlufteinflüsse wegen der unterschiedlichen Zusammensetzung der Zusatzmittel sehr different sein können.

Die Feinluft ist, wie jeder andere Betonbestandteil für die Erreichung bestimmter Betoneigenschaften unerläßlich. Beispiel: Betone mit niederen und mittleren Zementgehalten sind nur mittels eingeführter, geeigneter Feinluft tausalz- und frostbeständig herzustellen.

Die im Labor entstandenen Versuchsansätze auf den Baustellenbeton zu übertragen, ist oft schwierig. Ist beispielsweise ein frostbeständiger Beton mit noch anderen geforderten Festbetoneigenschaften herzustellen, müssen der im Labor ermittelte Wassermengefaktor, die erprobten Zuschlagstoffe und der erforderliche Feinluftgehalt angewendet werden. Dieser Beton muß aber auch die für die Baustelle notwendige Verarbeitbarkeit haben.

Die Menge der im frischen Mörtel und Beton vorhandenen Poren bestimmt man mit dem Porenmeß-

topf. Bei Kenntnis der spezifischen Gewichte der Mörtel- bzw. Betonausgangsstoffe ist der Porenanteil auch aus der Festvolumenbeziehung Sollgewicht : Istgewicht in bekannter Weise durch Rechnung zu ermitteln. Bei solchen Untersuchungen erhält man keine qualitativen Aussagen über die Poren, hinsichtlich ihrer Größen und Verteilung.

Oft ist es erforderlich, im festen Mörtel und Beton den Porenanteil, die Porengrößen und die Porenverteilung zu bestimmen. Dies geschieht mittels mikroskopischer Methoden. Für diese Untersuchungen benötigt man Anschliffe, die ohne spezielle Präparation nur an Mörtel und Beton bestimmter Festigkeiten anzufertigen sind. Im jungen Betonstadium könnte eine für die Schliffherstellung erforderliche Festigkeit z. B. nur durch Warmbehandlung des Betons erzwungen werden. Es wäre so möglich den Porengehalt, der im Festbeton enthalten ist, frühzeitig zu bestimmen. Vorher müßte allerdings versuchsmäßig festgestellt werden, ob das so gewonnene Porenmeßergebnis mit dem Meßergebnis an einem normal gealterten Beton übereinstimmt. Solche Schliffuntersuchungen werden nach der Rosiwal'schen Integrationsmethode oder nach dem Punktezahlverfahren durchgeführt. Um einwandfreie Ergebnisse zu bekommen, ist es notwendig, den Meßaufwand dem größten Bestandteil in Mörtel und Beton anzupassen. Eine qualitative Aussage über die im festen Mörtel und Beton vorhandenen Poren, z. B. Größe und Verteilung — Abstandsfaktor — ist mit den beiden angegebenen Meßmethoden möglich. Die Sortierung der Porenkalottendurchmesser aus einer großen Anzahl Mikroskopblickfelder oder der beim Meßlinienverfahren geschnittenen Kugelkalotten erbringt Ergebnisse, die statistisch verwendet werden können (1), (2), (3), (4).

Es besteht kein Zweifel, daß die Richtigkeit solcher Meßergebnisse sehr von der Qualität der Schliffe und auch von den mikroskopischen Fähigkeiten des Untersuchenden abhängen. Einen Überblick über die im Mörtel und Beton vorhandenen Poren kann man sich

mittels Luppen und Mikroskopbetrachtungen verschaffen (5). Leider lassen sich Mörtel und Beton, zum Zwecke einer genaueren Gefügebetrachtung, schlecht fotografieren. Gille (3) hat die Fotografierbarkeit von Poren in Mörtel- und Betonschliffen so verbessert, indem er Poren mit dem Schleifmittel beim Schleifvorgang vollfüllte.

Eigene Versuche

Um die Beobachtbarkeit und die Fotografierbarkeit der Poren zu verbessern, hat der Verfasser bei anfänglichen Versuchen polierte Betonanschliffe im Hochvakuum mit Kunstharzen gefüllt. Ähnlich wie bei den elektronenoptischen Präparationsverfahren wurde dann der Beton mittels Säurebehandlung weggelöst*). Man erhielt so einen durchsichtigen Kunstharzabdruck der Betonoberfläche. Bei dieser, sehr aufwendigen Methode wurde oftmals festgestellt, daß das Kunstharz nicht immer die kleinsten Poren füllte.

In der Folge wurden einseitig beschichtete Kunststoff-Folien, die mit organischen Lösungsmitteln ätzbar sind, zur Herstellung von Abdrücken von polierten Mörtel- und Betonanschliffen angewendet. Solche Folienabdrücke waren für die Porenbeobachtung und Porenvermessung sehr geeignet und ließen sich auch gut fotografieren.

Herstellung von Abdrücken

Polierte, gut gereinigte Mörtel- und Betonanschliffe sind z. B. mit Azeton zu nassen. Auf die Schlißoberfläche legt man nun die beschichtete Folienseite (Gummiplatte als Zwischenlage), die etwa 2 Minuten lang belastet wird. Die nun auf dem Schliff klebende Folie kann rißfrei abgezogen werden. Fehlstellen im Abdruck können durch Luftblasen entstehen, wenn

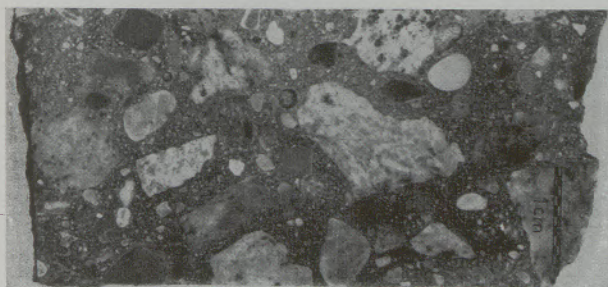


Abb. 1

Anschliffbild — Straßenbeton

der Schliff nicht sauber gereinigt, nicht plangeschliffen wurde und wenn der Anpreßdruck nicht gleichmäßig war. Die durchsichtige Folie, die das Mörtel- bzw. Betonrelief enthält, kann zwischen Glasplatten gelegt und bei normalen Raumtemperaturen für Untersuchungszwecke aufbewahrt werden.

*) Der Verfasser ist der Forschungsstelle für Elektronenmikroskopie der TH Graz, Herrn Dozent Dr. Grasenick und Frau Dipl.-Ing. Blaha für wertvolle Anregungen sehr zu Dank verpflichtet.

Folienabdrücke können im Aufricht- und Durchlichtverfahren untersucht werden; auch fotografierte Folien vermitteln einen guten Einblick in die Mörtel- und Betonoberfläche. Da Gefügedetails, insbesondere Poren, sehr deutlich gezeigt werden, ist die Beobachtung auch für weniger Geübte möglich.

Die Größe der Folienabdrücke ist von der Größe der planherzustellenden polierten Mörtel- und Betonschliffe abhängig. Es ist verständlich, daß mit der Schliffvergrößerung auch die Schwierigkeiten bei der Herstellung gleichmäßiger Abdrücke wächst. Dies kann durch Anwendung geeigneter Pressen behoben werden. Der Zeitaufwand für die Herstellung einer solchen Schliff-Abdruckfolie beträgt etwa 5 Minuten.

In Abb. 1 ist ein Anschliff eines Straßenoberbetons gezeigt. Im Mörtel sind nur große Poren erkennbar. Besonders feinere Details werden so nicht hervorgehoben.

Abb. 2 zeigt den Abdruck dieses Schliffes nach dem angegebenen Verfahren. Die Porosität im Mörtelanteil des Betons ist deutlich zu beobachten. Die großen Poren sind rund und stark schwarz um-

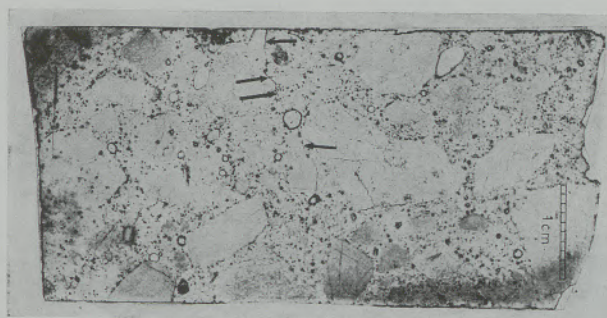


Abb. 2

Folien-Abdruck von Anschliff in Abb. 1

randet; die feinen Poren zeigen sich als schwarze Punkte. Es ist gut zu erkennen, daß die Poren sehr gleichmäßig den Mörtelanteil des Betons erfüllen und daß ihr Anteil ziemlich groß ist. Aus dem Maßstab sind etwa die vorhandenen Porengrößen zu entnehmen. Die Zuschlagstoffe sind zu erkennen. Auch Risse werden angezeigt; so ist in der Mitte der Abbildung (siehe Pfeil) längs eines Zuschlagkornes zu einer großen Pore hin ein solcher Riß gut zu verfolgen.

In Abb. 3 ist aus Abb. 2 durch weitere Vergrößerung ein Detail herausgenommen worden.

In Abb. 4 ist ein anderer Betonanschliff fotografiert worden. Abb. 5 zeigt den Folienabdruck von Anschliffbild 4. Man erkennt im Mörtel dieses Betons weniger aber feinere Poren. Der Anteil dieser ist, verglichen mit Abb. 2, gering. Abb. 6 zeigt ein Detail von Abb. 5. Dort ist entlang eines Zuschlagkornes eine Anhäufung von Poren festzustellen. Diese kranzförmige Porenumsäumung von Zuschlagstoffen ist oftmals anzutreffen.

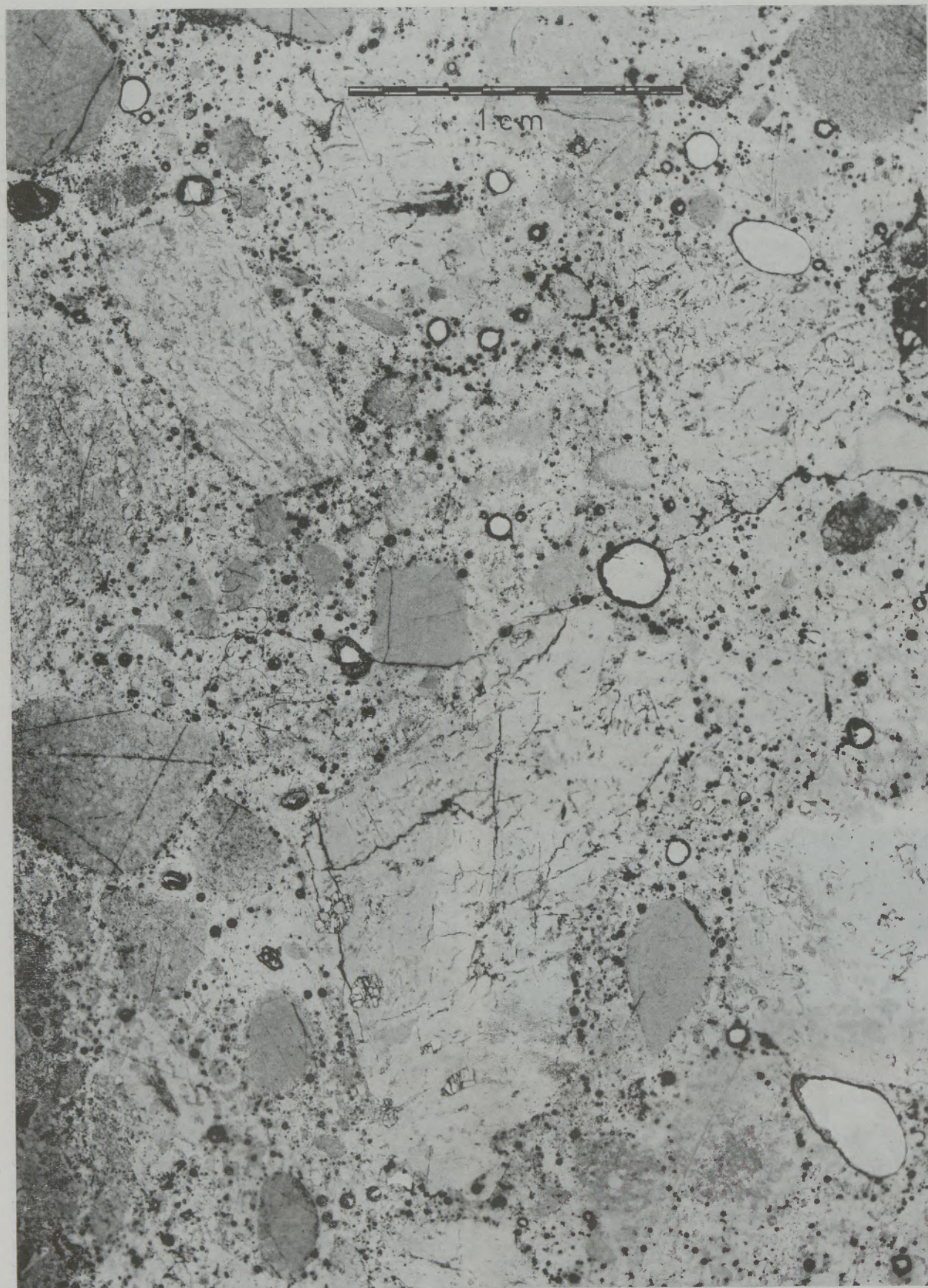


Abb. 3

Folien-Abdruck — Detail aus Abb. 2

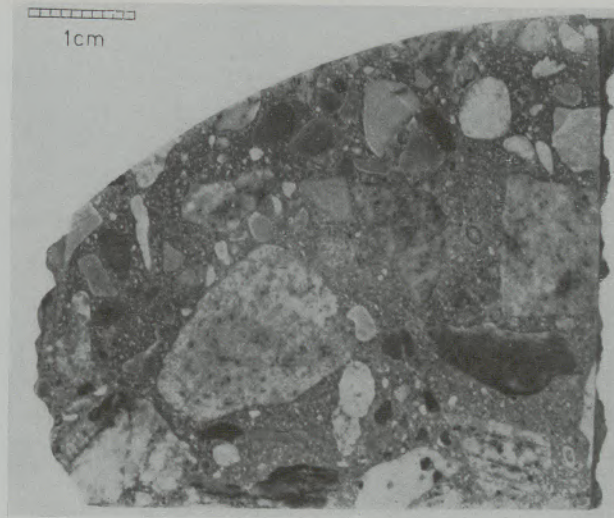


Abb. 4

Anschliffbild — Straßenoberbeton

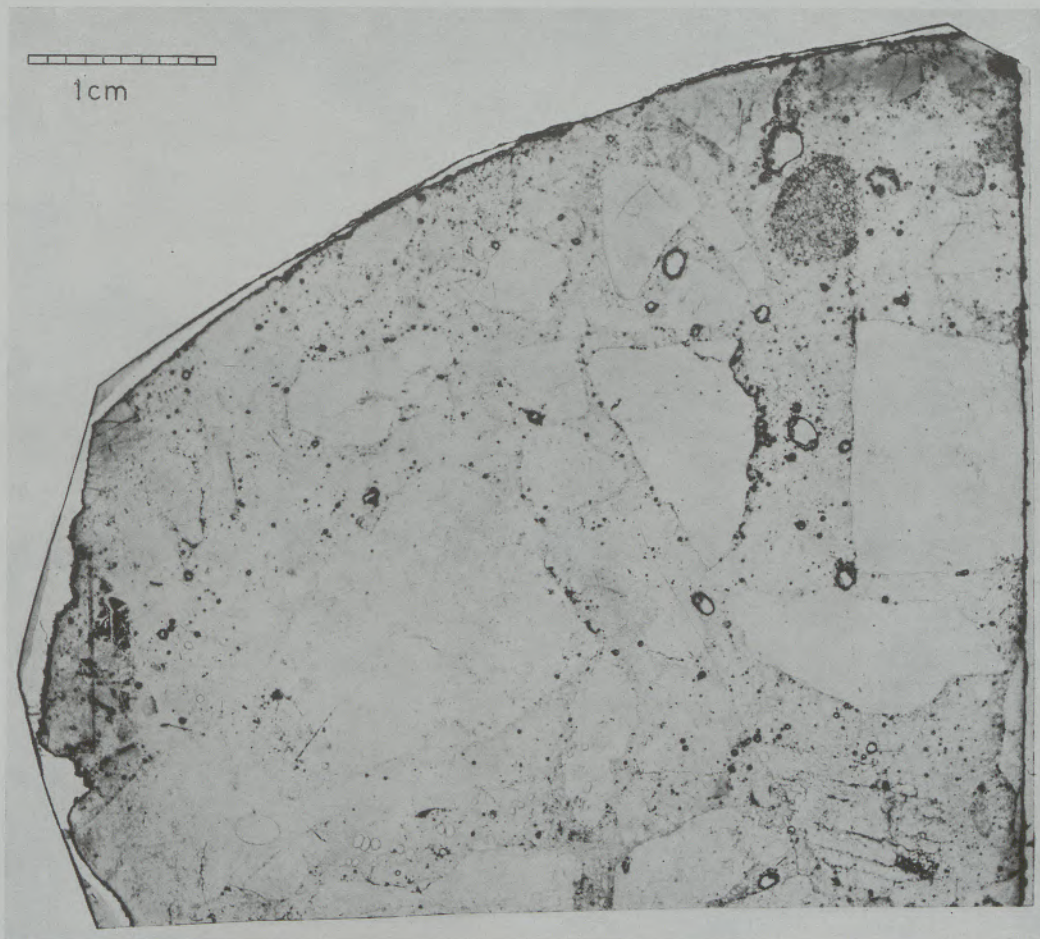


Abb. 5

Folien-Abdruck von Anschliff in Abb. 4

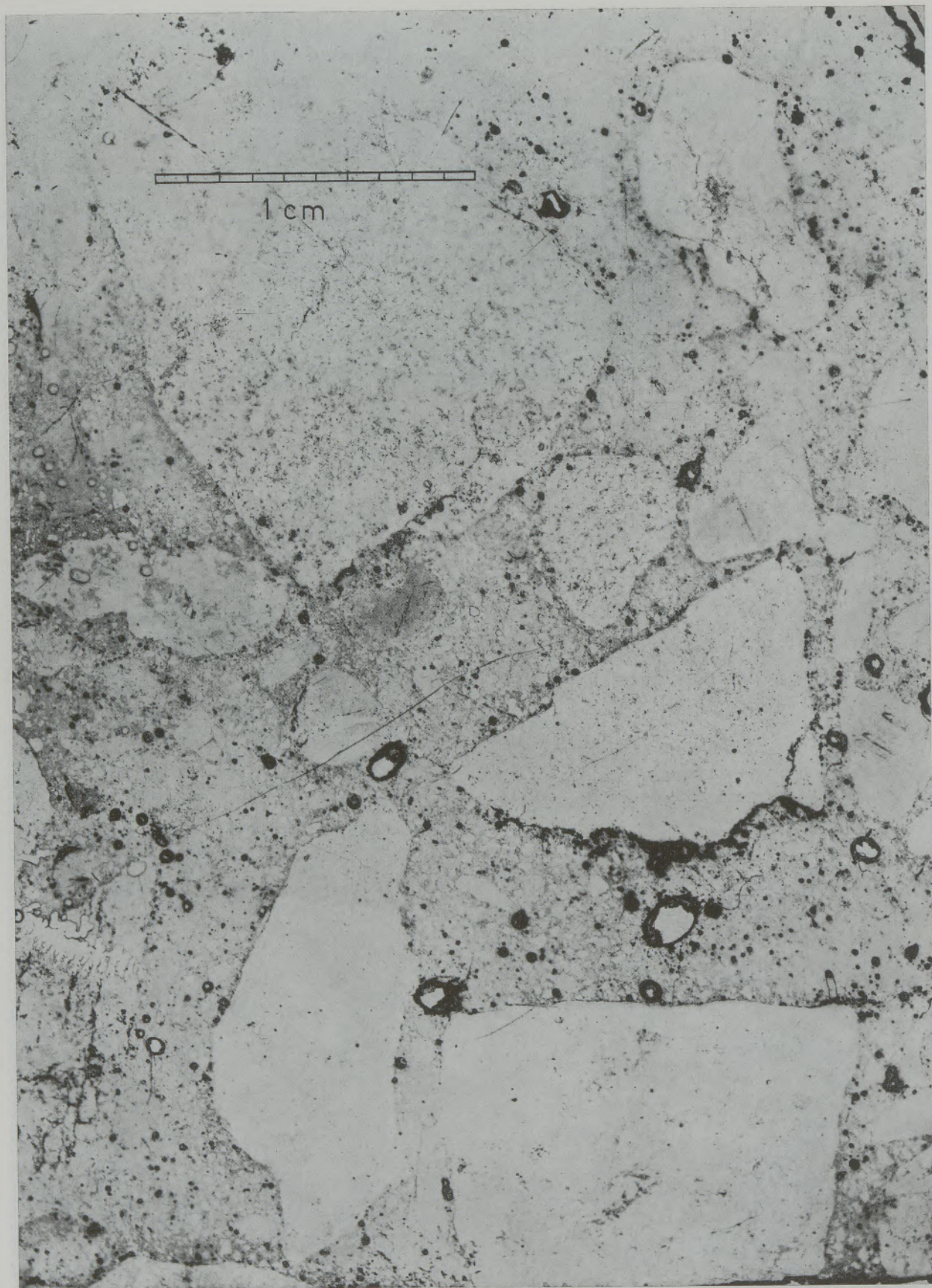


Abb. 6

Folien-Abdruck — Detail aus Abb. 5

Zusammenfassung

Folien-Abdrücke von Mörtel- und Betonanschliffen, nach einem bestimmten Verfahren hergestellt, können wegen ihrer leichten und einfachen Beobachtbarkeit für Untersuchungen nach den gebräuchlichen Verfahren verwendet werden. Da diese Folienabdrücke gut fotografiert werden können, ist mittels Fotos sowohl eine Porenübersicht, wie eine Porenauswertung

möglich. Aus vergrößerten Betondetails können Schlüsse betreffend Porendifferenzierung und Porenverteilung gezogen werden. Die Methode kann auch bei anderen Produkten, u. a. beim Studium gebrannter Steine angewendet werden. Auch die Untersuchung von Rissen in verschiedenen Materialien kann durch das Folien-Abdruckverfahren erleichtert werden.

Summary

Foil prints of mortar and concrete polished sections produced according to a conventional method can be used because of their easy and simple usability. Since these foil-prints can be photographed easily it is possible to observe the pores generally and evaluate them by means of this photograph. Out of

enlarged sections of concrete conclusions are possible with respect to pore-differentiation and -distribution. This method can also be applied to other products, such as burned refractory brick. The investigation of crack in various materials can be made easier by means of the foil-print method.

Résumé

Les empreintes sur feuilles minces de ciments et bétons en coupes polies préparées d'après un procédé déterminé, peuvent être utilisées d'après la méthode courante en raison de leur facilité et de leur simplicité d'observation. Etant donné que ces empreintes se prêtent bien à la photographie, on peut obtenir au moyen de photographies aussi bien une vue d'ensemble des pores qu'un moyen de calcul de ces der-

niers. D'après des agrandissements de pièces de béton, on peut tirer des conclusions sur la différenciation et la répartition des pores. Cette méthode peut aussi être utilisée pour d'autres produits, entre autres pour l'étude des briques cuites. L'étude des fissures dans différents matériaux peut également être facilitée par l'application de ce procédé.

Literaturverzeichnis

1. Powers, T. C., Characteristics of Air Void Systems, Journal of the PCA, 1965.
2. ASTM - DESIGNATION: C 457 — 60 T.
3. Schäfer, A., Frostwiderstand und Porengefüge des Betons, Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, H. 167, 1964.
4. Blümel, O. W., Baustofftechnologische Aufgaben bei der Herstellung frostbeständiger Betone (Vortrag T. H. Karlsruhe, 1965).
5. Springenschmid, R., Die qualitative Prüfung der Luftporen im erhärteten Beton mit einem Taschenmikroskop; Straße und Autobahn, H. 6/1966.

DK 620.187.5 : 620.186 : 669.018.25
DEC U 4

Besonderheiten von Hartmetall-Gefügen im Elektronenmikroskop

Von W. M a d e r, Kapfenberg, und J. B l a h a, Graz

(Darstellung von Hartmetallgefügen an polierten und präparierten Schliffen, elektronen- und lichtmikroskopisch; Gefügevergleich an Schliffen der Sorte P 10; Versuche zur Darstellung von Hartmetallschliffgefügen im Metall-Ionen-Mikroskop.)

(Hard metal structures in polished and prepared sections under light- and electron microscope; comparison of structures of brand P 10; trials to prepare hard metal polished structures in the metal-ion-microscope.)

(Détermination au moyen du microscope électronique et du microscope optique de structures de métaux durs sous forme de coupes polies et préparées; comparaison de structure de coupes du type P 10; essais de détermination de structure de coupes de métaux durs au microscope métallographique ionique.)

Durch die Präparationsmethoden und die Aufnahmetechnik in der Elektronenmikroskopie ist es möglich geworden, einen viel weitergehenden Einblick als bisher in die Gefügeausbildung der verschiedenen Hartmetall-Legierungen zu erhalten. Dies ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil gerade die Heranziehung von sauerstofffreien Mischphasen zur Entwicklung von Hochleistungs-Hartmetallsorten zu dem heute erreichten hohen Qualitätsstandard beigetragen haben.

Die rein lichtmikroskopische Betrachtung der Gefüge im Schliffbild erlaubt nur teilweise Rückschlüsse

auf die Beschaffenheit und Qualitätseigenschaft der Sorte. Daher sind die Beobachtungsmöglichkeiten im Elektronenmikroskop unter Anwendung verschiedener Präparationsmethoden ein weiterer Schritt in der Erkenntnis gewisser Relationen zwischen Schliff und Bruchbild, sowie den physikalischen und technologischen Eigenschaften.

Die folgenden Ausführungen sollen einen kurzen Einblick in den heutigen Stand dieser Beobachtungsmöglichkeiten vermitteln.

Beim Abdruckverfahren wird zur Darstellung der Schliff- oder Bruchoberfläche eine Triafolmatrize her-

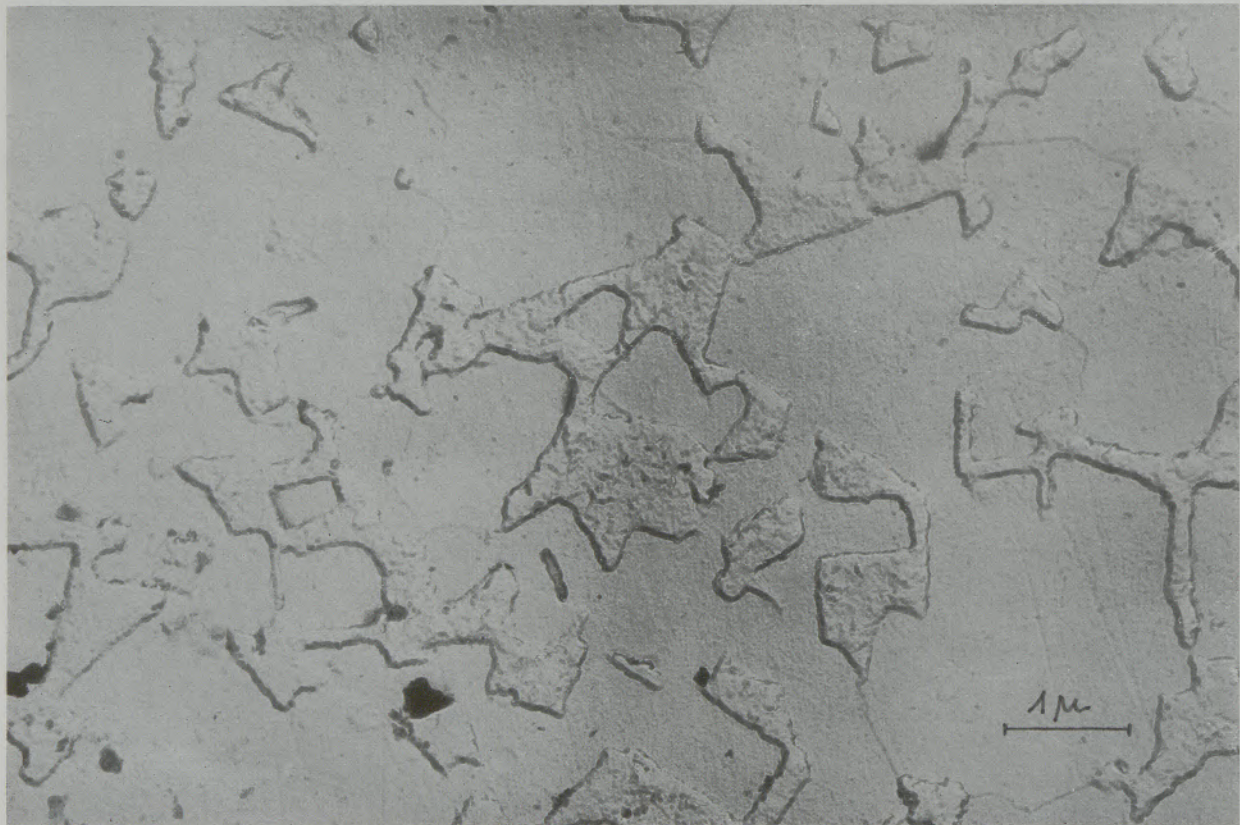


Abb. 1

Elmiskop-Aufnahme

P 25 Polierte Oberfläche angelassen

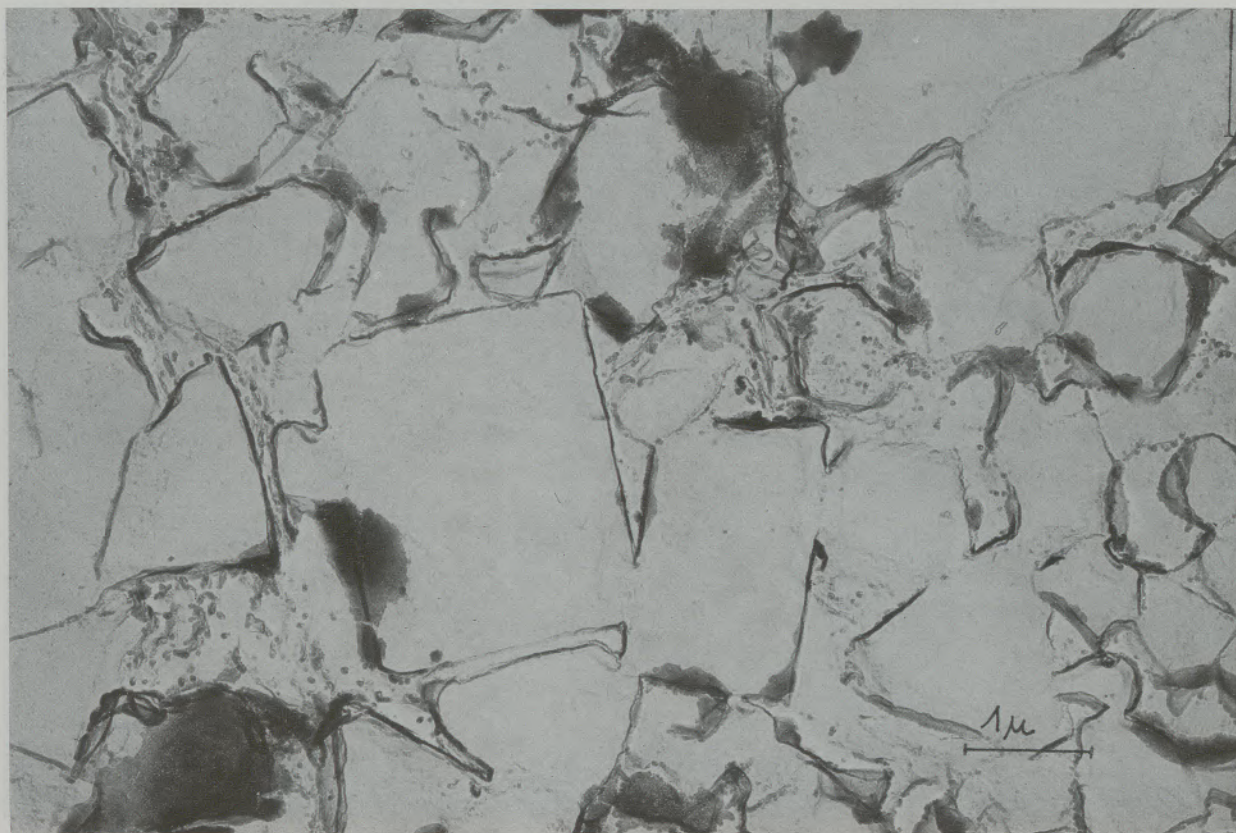


Abb. 2

Elmiskop-Aufnahme

BB 20 10% Co 90% WC, Murakami elektrolytisch geätzt

gestellt, diese im Vakuum mit Kohlenstoff bedampft und nachträglich mit Paraffin verstärkt. Sodann löst man die Triafolfolie mit Methylazetat von der Kohlenstoff-Paraffinmatrize ab und entfernt schließlich die Paraffinverstärkung durch Lösen in Xylol. Das Kohlenstoffabbild kann nun, weil es durchstrahlbar ist, im Elektronenmikroskop fotografiert werden.

Bei den erhaltenen Hartmetall-, Bruchgefüge- und Schlibbildern war eine wirklichkeitsgetreue Erfassung der Kornverteilung, Korngröße, Kornform und deren Oberfläche gut möglich, wobei die große Tiefenschärfe der elektronenmikroskopischen Aufnahmen von entscheidender Bedeutung war (1), (2), (3).

Aus diesem Grunde war es naheliegend, die Elektronenmikroskopie zur Ergänzung der üblichen Metallographie bei Hartmetallen heranzuziehen.

Wir haben daher den Versuch unternommen, einen Matrizenabdruck, sowohl von einer Murakami-, als auch feuergeätzten Oberfläche herzustellen.

Während nun in den Abbildungen der feuergeätzten Oberfläche nur die Co-Verteilung festgestellt werden konnte, erwiesen sich die Abdrucke der Murakami-elektrolytisch geätzten Oberfläche als sehr aufschlußreich (Abb. 1 und 2).

Es wurde in früheren Veröffentlichungen bereits darauf hingewiesen, daß es nach dem Ätzen einer Oberfläche, beim Abziehen der Lackmatrize vor-

kommen kann, daß z. B. WC-Teilchen, an deren Korngrenzen das Bindemetall Co durch die Ätzung gelöst worden war und diese daher im Gefüge locker sitzen, sich in die Lackmatrize einlagern und dann auch noch nach der Bedampfung in der Hülle verbleiben. Dadurch erscheinen im elektronenmikroskopischen Bild schwarze Flecken, deren Konturen jenen der WC- α_2 -Kristalle gleichen (4), (5).

Dieses Loslösen von Teilchen war bei WC Co-Hartmetallsorten am häufigsten festzustellen, wenn es sich um Gefüge mit labilem WC-Gerüst handelte; d. h. daß der Zusammenhalt des Gefüges vor allem durch das Bindemetall gegeben war und nicht durch die an den Korngrenzen durch Sinterung verbundenen Hartstoffteilchen. Man hat es ja bekanntlich in der Hand, durch Veränderung der Kornzusammensetzung einerseits und auch Variation des Co-Gehaltes andererseits, den Gefügecharakter in dieser Hinsicht zu beeinflussen.

Wir haben nun in diese Untersuchungen auch Hartmetall-Legierungen eingeschlossen, die neben WC und Co, Carbide des Ti, Ta, Nb, sowohl einzeln, als auch als Mischphasen mit dem WC enthielten.

Die Schlibbe wurden auf die übliche Art und Weise hergestellt, vorgeschliffen auf einer Bronze-gebundenen Dia-Scheibe, Korn 100 μ und 70 μ , geläpft mit Dia-Läppkorn 70, 50, 16, 7, 3 und schließlich 1 μ und nachträglich mit Murakamilösung elektrolytisch

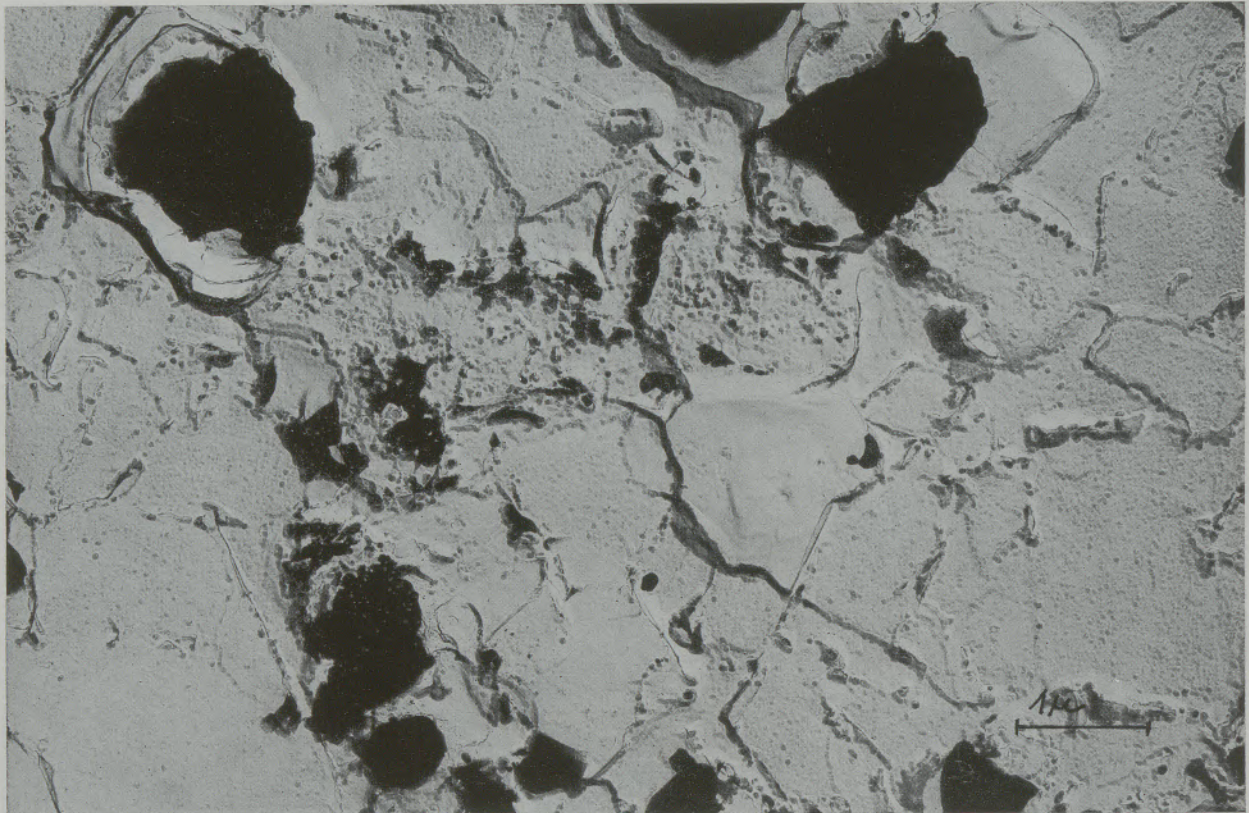


Abb. 3

Elmiskop-Aufnahme

P 25 Murakami elektrolytisch geätzt

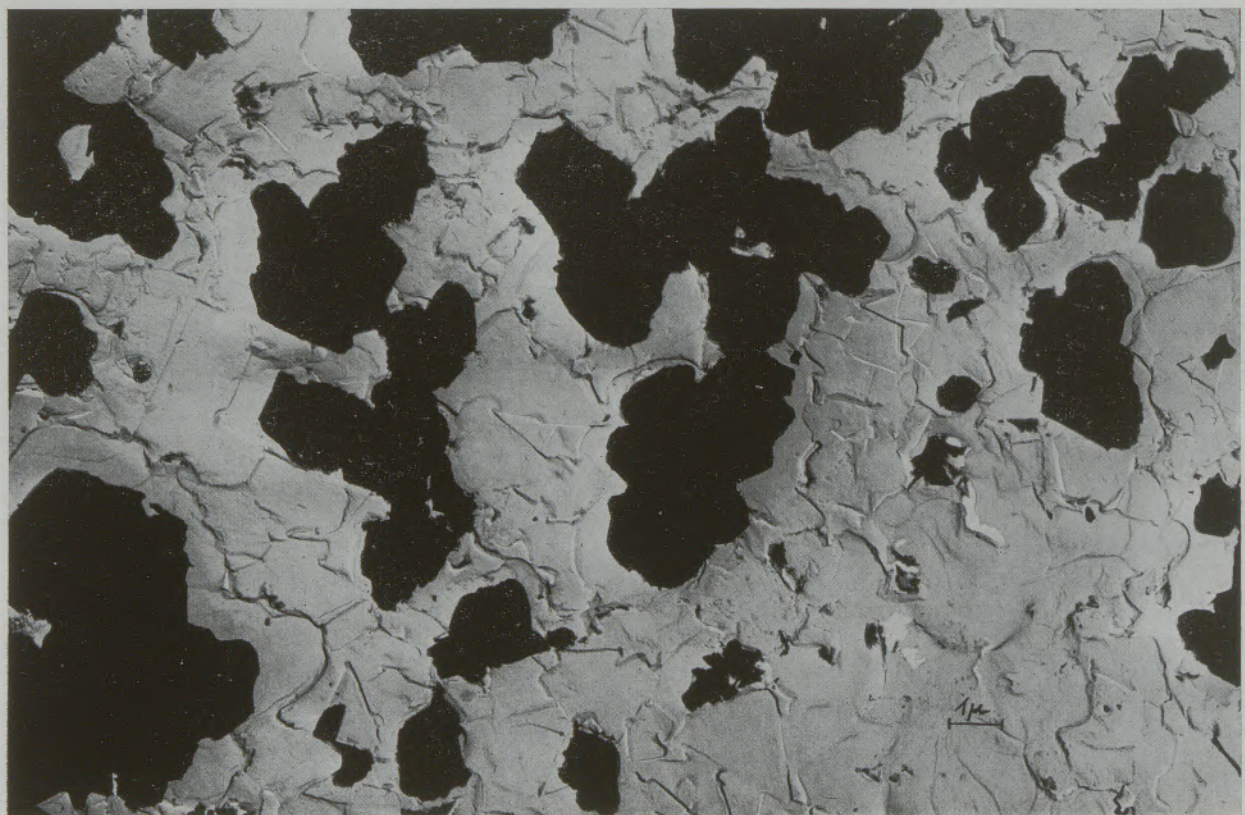


Abb. 4

Elmiskop-Aufnahme

P 25 Murakami elektrolytisch geätzt

geätzt. Dabei ergab sich nun, daß eine sehr große Anzahl von Teilchen mit typischer Form beim Abziehen der Matrize in ihr hängen blieben und die im Bild aufscheinenden schwarzen Flecken in Einzelfällen mit einer Art Kraterwall umgeben waren (Abb. 3 u. 4).

Zum Vergleich sei hier das Bild eines Bruchgefüges der gleichen Hartmetall-Type P 25 gezeigt, wobei beim Abheben der Matrize diese typischen Teilchen nicht herausgerissen wurden (Abb. 5).

Um sicher zu sein, daß diese Erscheinung nicht nur auf eine Hartmetallsorte bestimmter Provenienz beschränkt und daher vom Erzeugungsverfahren abhängig ist, haben wir von drei verschiedenen Hartmetall-Herstellern die analogen Legierungen in gleicher Weise geprüft und in der folgenden Bildreihe unserer Sorte gegenübergestellt.

Aus dem in (Abb. 6a, 6b, 6c, 6d und 7a, 7b, 7c, 7d) in der Bildgegenüberstellung ersichtlichen Ergebnis ist zu erkennen, daß ein gewisser Gefügeanteil immer unter den beschriebenen Vorbedingungen herausgerissen wird, vorausgesetzt, daß die Gefügeoberfläche Murakami-geätzt worden war.

In Tabelle 1 sind die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Hartmetall-Sorten aufgezeichnet.

In der Zeitschrift „Praktische Metallographie“ wird von Exner und Fischmeister für die Vorbehandlung

Tabelle 1

HV 50- und HC-Werte der verglichenen Proben

Physikalische Werte der HM-Sorten P 10				
	A	B	C	D
HV 50	1610	1610	1637	1557
Hc Oe	135	136	119	107

von Schliffen für die Elektronenmikroskopie, bei WC Co-Hartmetall-Legierungen das elektrolytische Ätzen mit einer Lösung von 2% Na_2CO_3 in 25% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Rest H_2O bei 1,5 V beschrieben und dabei festgestellt, daß diese Methode der üblichen Murakamiätzung überlegen wäre (6). Dies wird auch durch die Strukturdarstellung der Bilder in dieser Veröffentlichung bestätigt.

Wir haben nun versuchsweise diese Schliffvorbehandlung bei P 10, also einer Hartmetall-Legierung, mit verhältnismäßig viel TiC, TaC und NbC angewandt. Das Elmi-Bild unterscheidet sich deutlich von jenem, bei welchem man den polierten Schliff Mura-

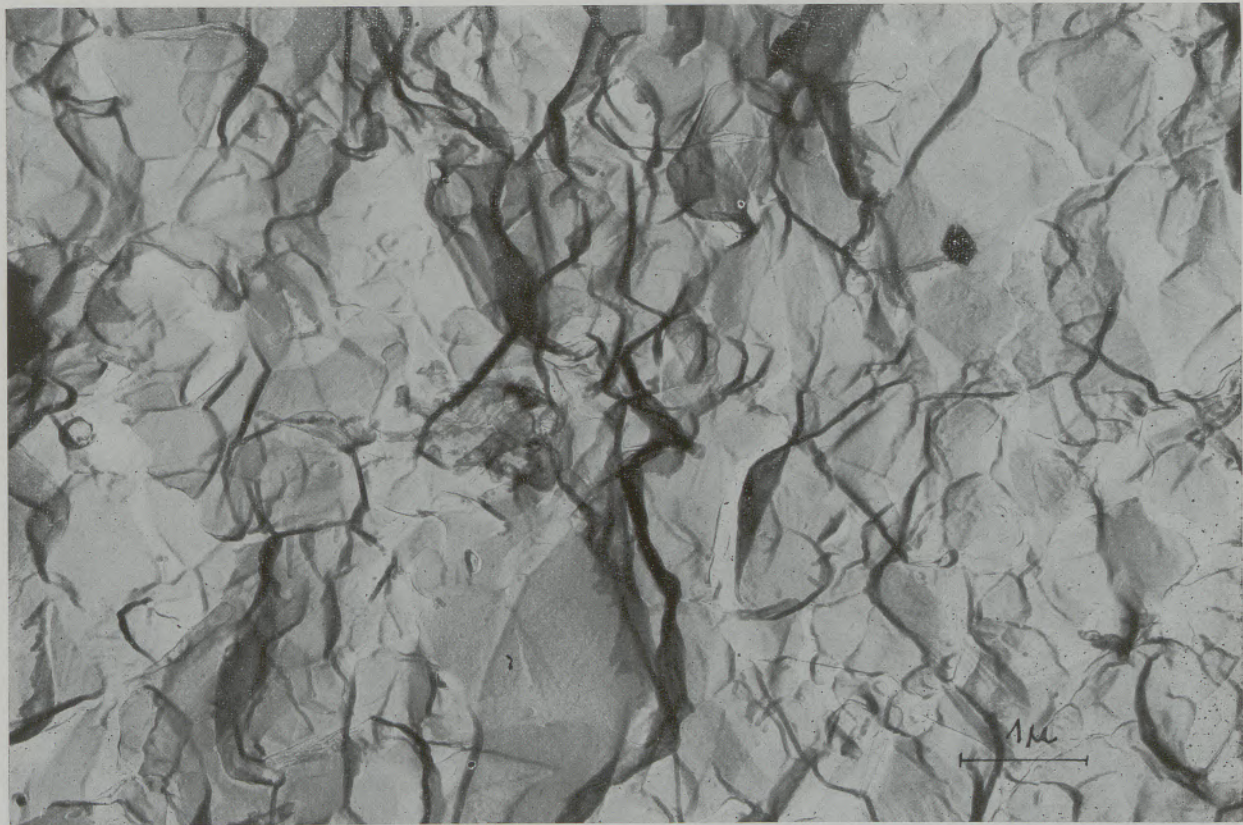


Abb. 5

Elmiskop-Aufnahme

P 25 Bruchoberfläche ungeätzt

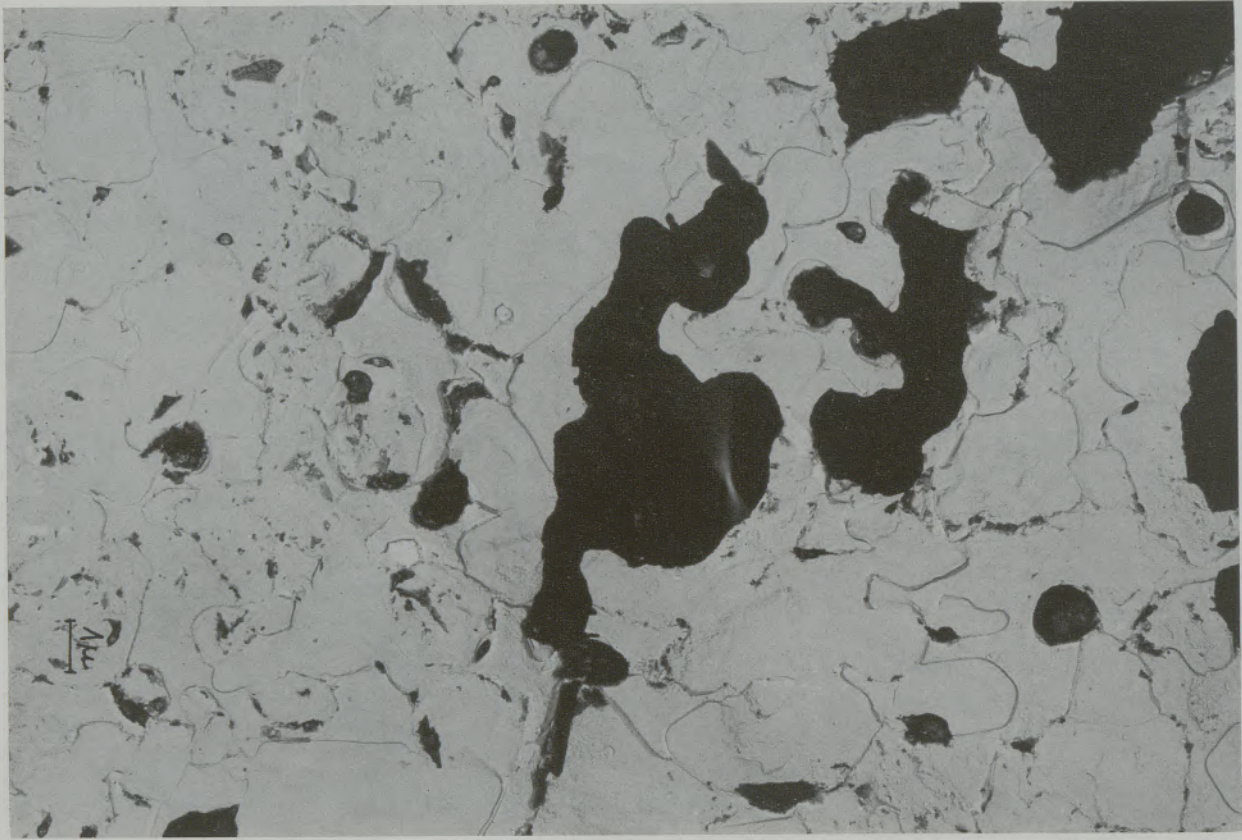


Abb. 6a

Elmiskop-Aufnahme

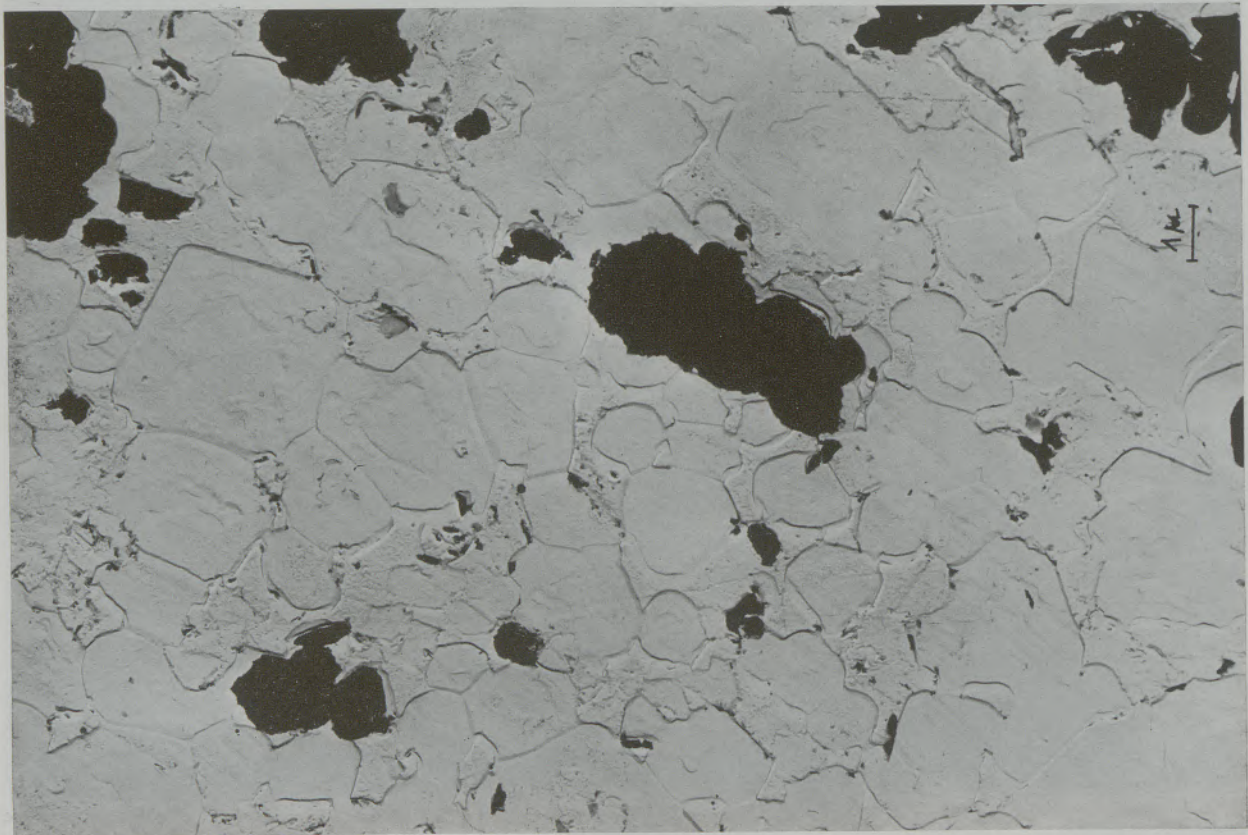


Abb. 6b

Elmiskop-Aufnahme

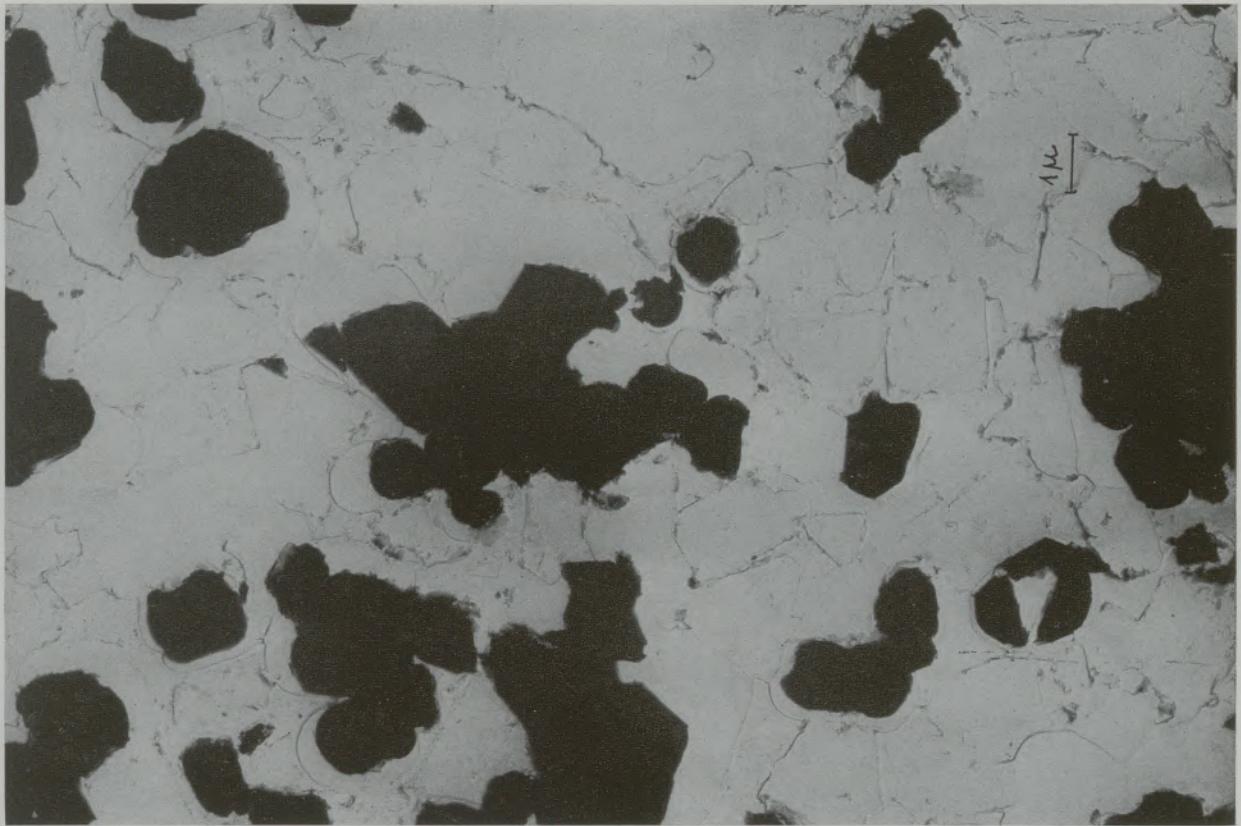


Abb. 6c

Elmiskop-Aufnahme

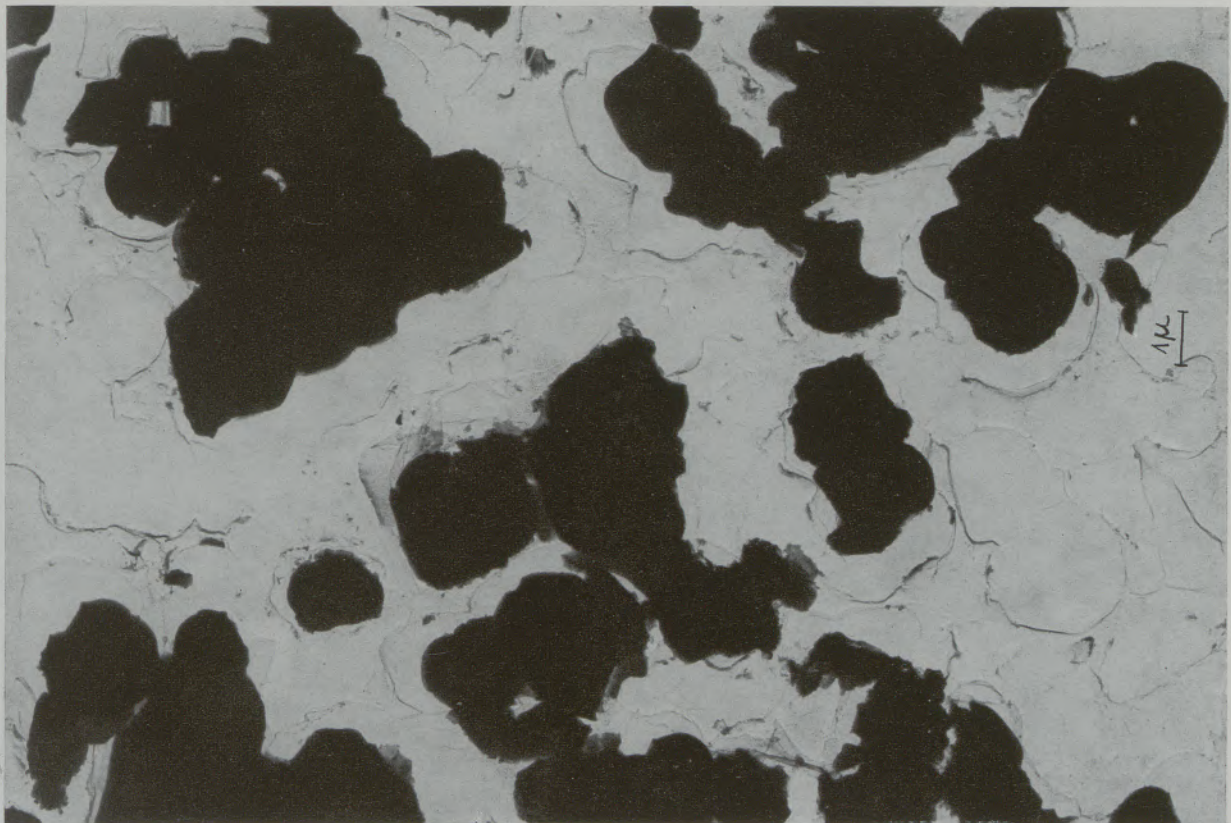
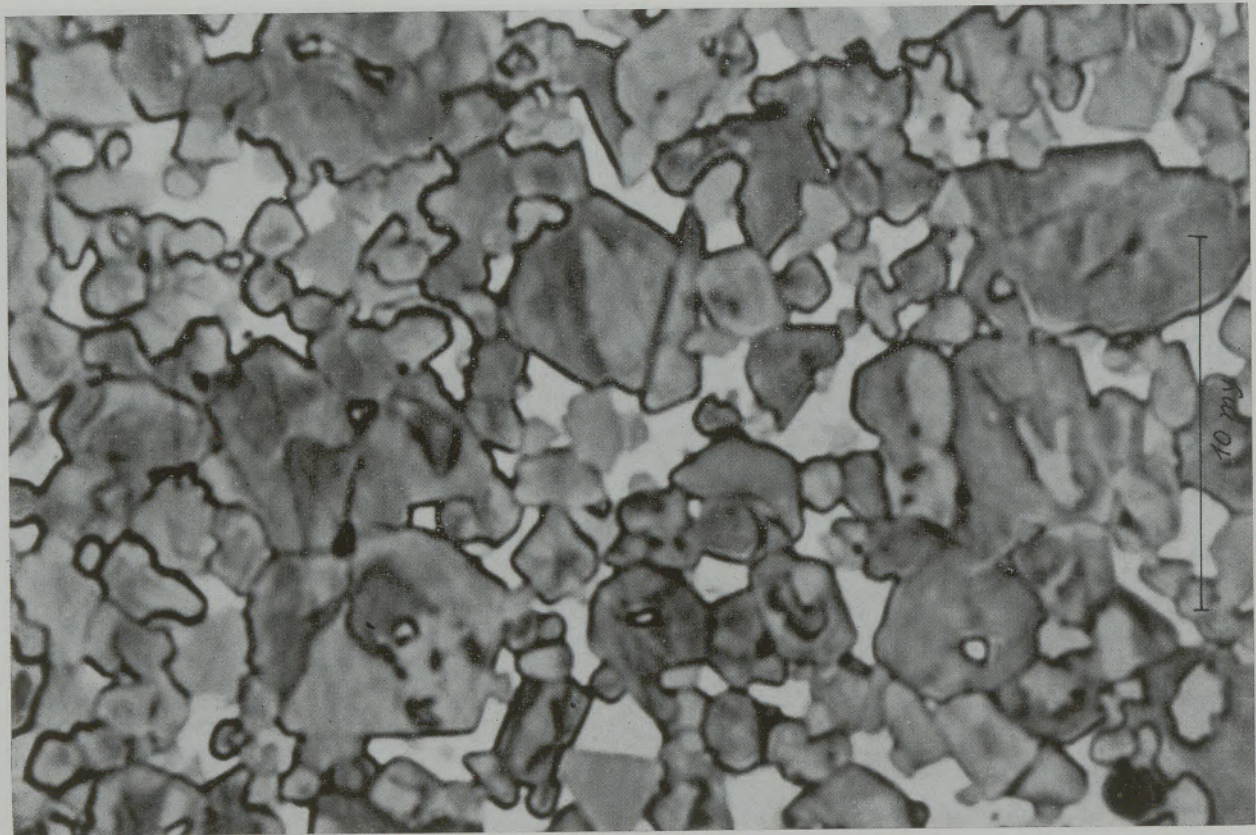


Abb. 6d

Elmiskop-Aufnahme

P 10 Murakami elektrolytisch geätzt



Ab. 7a

Lichtmikroskopische Aufnahme

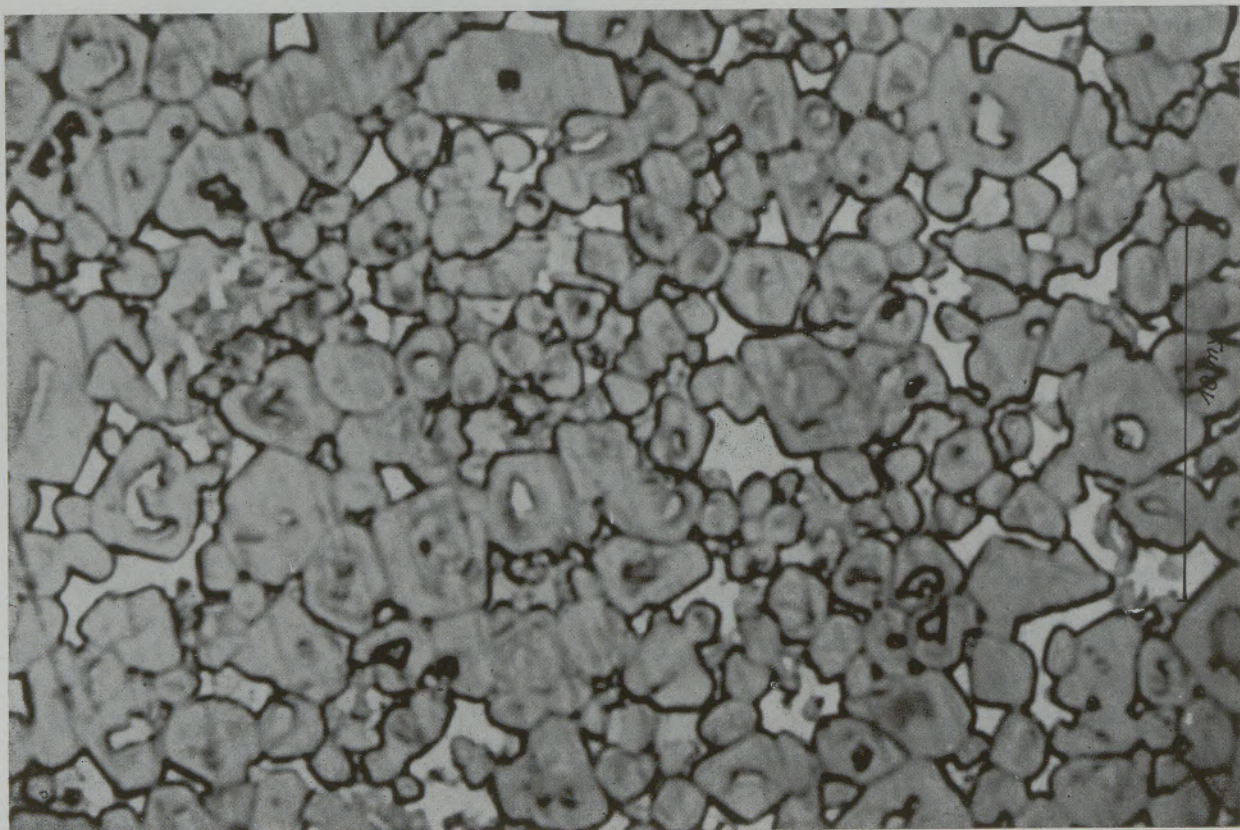


Abb. 7b

Lichtmikroskopische Aufnahme

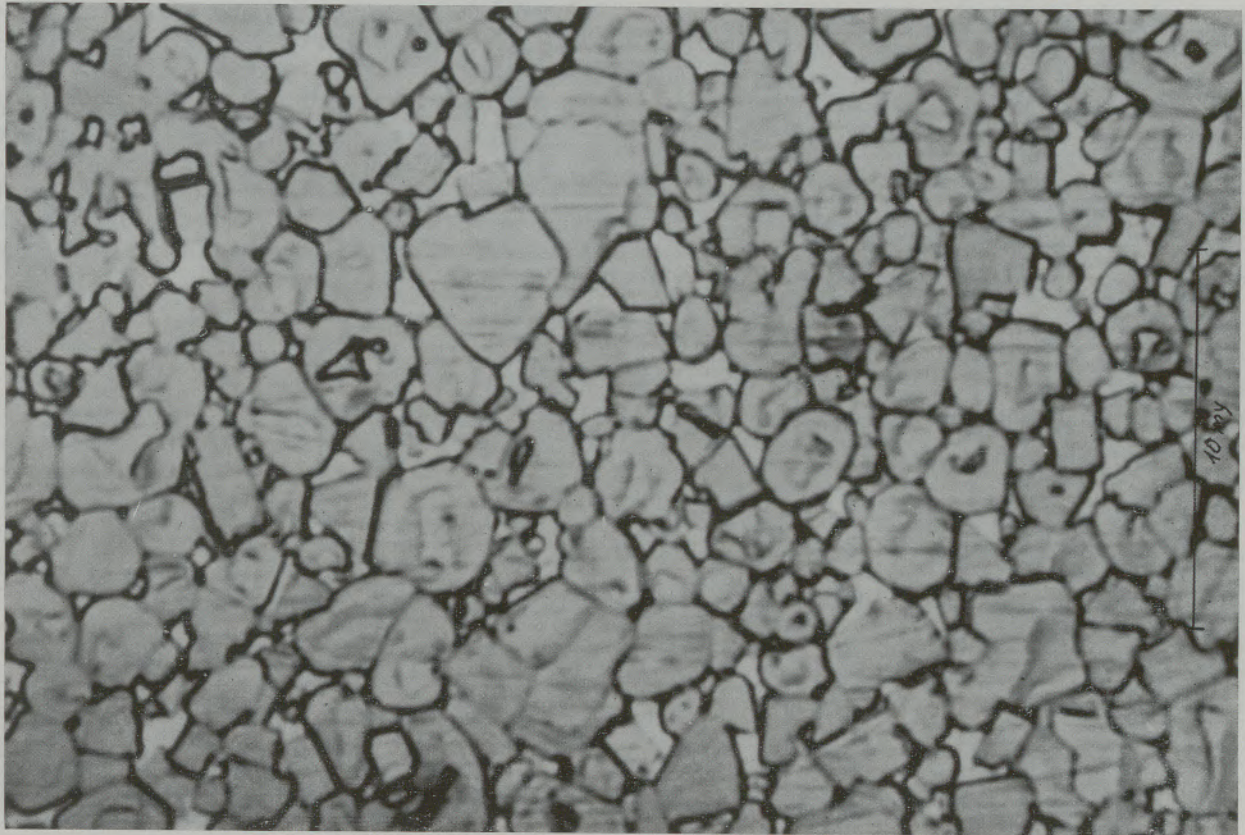


Abb. 7c

Lichtmikroskopische Aufnahme

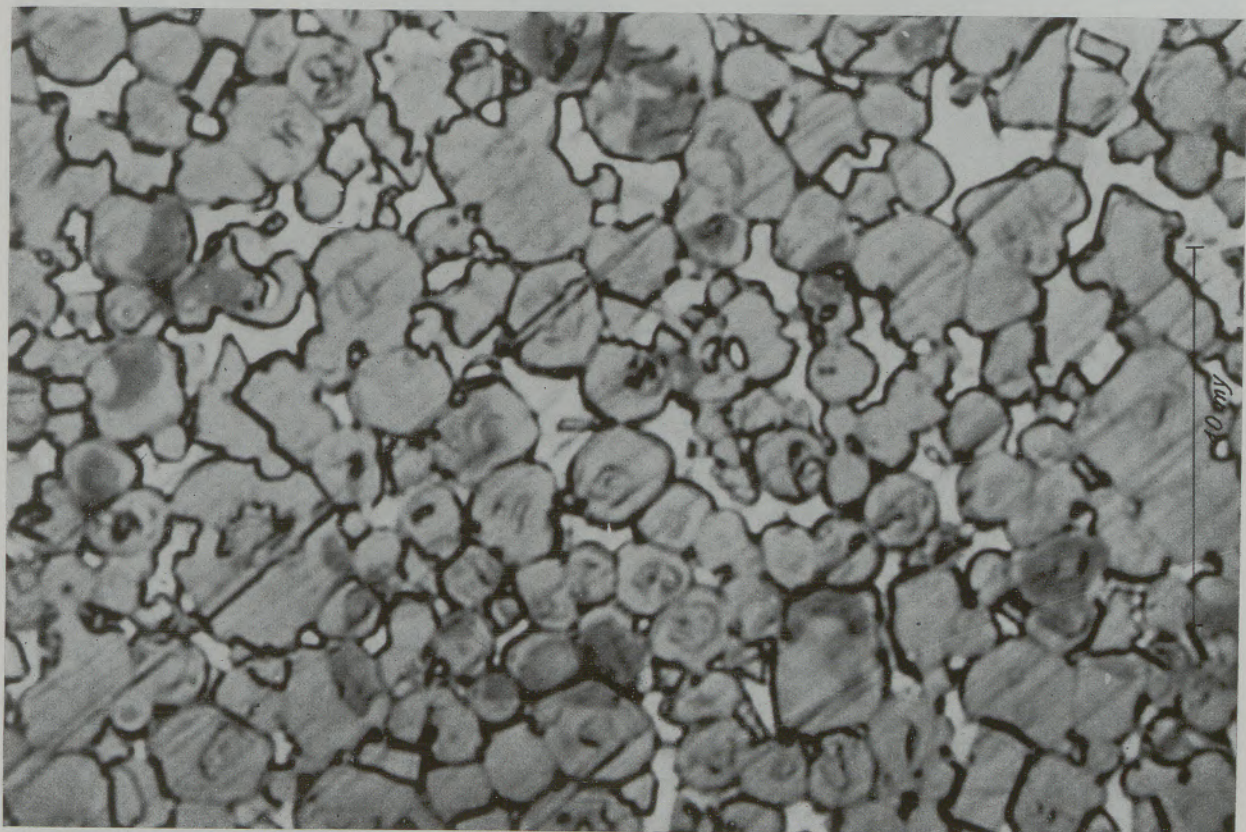


Abb. 7d

Lichtmikroskopische Aufnahme

P 10 Murakami elektrolytisch geätzt

kami-geätzt hatte; vor allem haben sich die schwarzen Flecken in ihrer Form geändert. Dies bedeutet, daß, was ja auch zu erwarten war, diese Ätzung eine andere Gefügephase mehr angreift (Abb. 8).

Sehr eindrucksvoll sind die lichtmikroskopischen Aufnahmen mit dieser Vorbehandlung an polierten Schlifflinien, bei welchen in einer Matrix von Mischkristallen die $WC\alpha_2$ -Phase eingelagert ist (7) (Abbildungen 9a, 9b, 9c, 9d).

Versuche, Bruchoberflächen verschiedener Hartmetall-Sorten im Metioskop zu fotografieren, scheiterten daran, daß bei eingeschalteter Hochspannung im Gerät Spitzenentladungen auftraten. Hingegen waren Aufnahmen bei polierten und präparierten Schlifflinien gut möglich.

Bei Legierungen mit hohem Mischphasenanteil war der Ätzrückstand so dick, daß selbst bei steilem Ionenbeschuß, bei einem Winkel von $18-20^\circ$, die Probenoberfläche nicht erfaßt werden konnte. Aus diesem Grunde entfernte man den Murakami-Ätzrückstand mit Watte, die in Alkohol getränkt worden war (Abb. 10 und 11).

Bei WC Co-Legierungen konnten solche Reaktionsrückstände nicht im oben beschriebenen Ausmaß festgestellt werden (Abb. 12).

Wir finden in dieser Aufnahme sowohl helle, als auch dunkel erscheinende $WC\alpha_2$ -Kristalle. Dies läßt sich dadurch erklären, daß die verschiedenen Gitterebenen der $WC\alpha_2$ -Phase unterschiedlich emittieren. Abgesehen davon spielt das Höhenniveau der durch die Ätzung rauh gewordenen Schliffoberfläche eine Rolle.

Die letzte Abb. Nr. 13 zeigt die gleiche Hartmetall-Oberfläche, jedoch nach einer Anlaßbehandlung (Feuerätzung).

Weitere Untersuchungen sollen nun dazu führen, festzustellen, welche Gefügebestandteile sich beim Abheben des Lackmatrizenabdruckes bei unterschiedlichen Ätzbehandlungen in diesen einlagern.

Um diese Untersuchungen durchführen zu können wird es jedoch notwendig sein, zur Identifizierung der Teilchen über die Mikrosondenanalyse diese durch langes Sintern anwachsen zu lassen. Dabei ist allerdings nicht auszuschließen, daß durch diese Behandlung die Kristalle in ihrer Zusammensetzung Veränderungen erleiden.

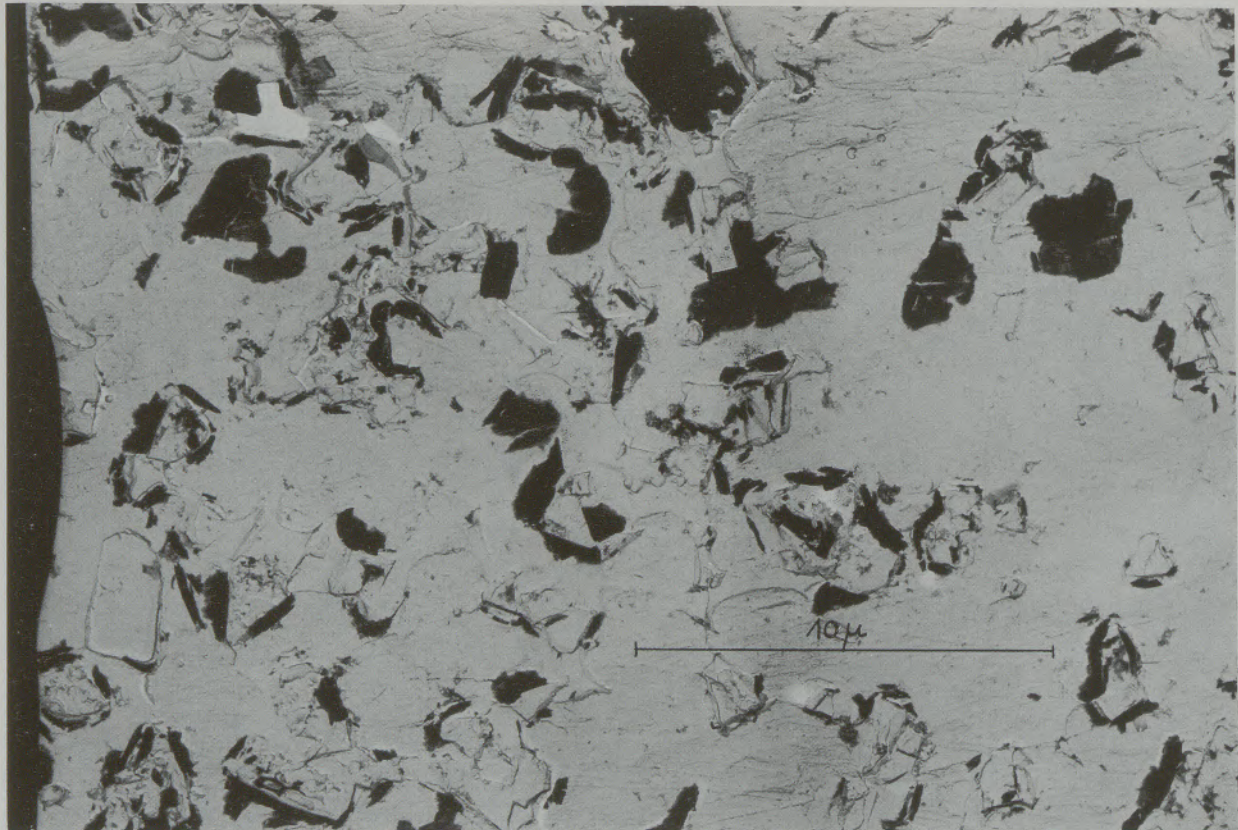


Abb. 8

Elmiskop-Aufnahme

P 10, elektrolytisch geätzt mit 2% Na_2CO_3 in 25% C_2H_5OH ,
Rest- H_2O

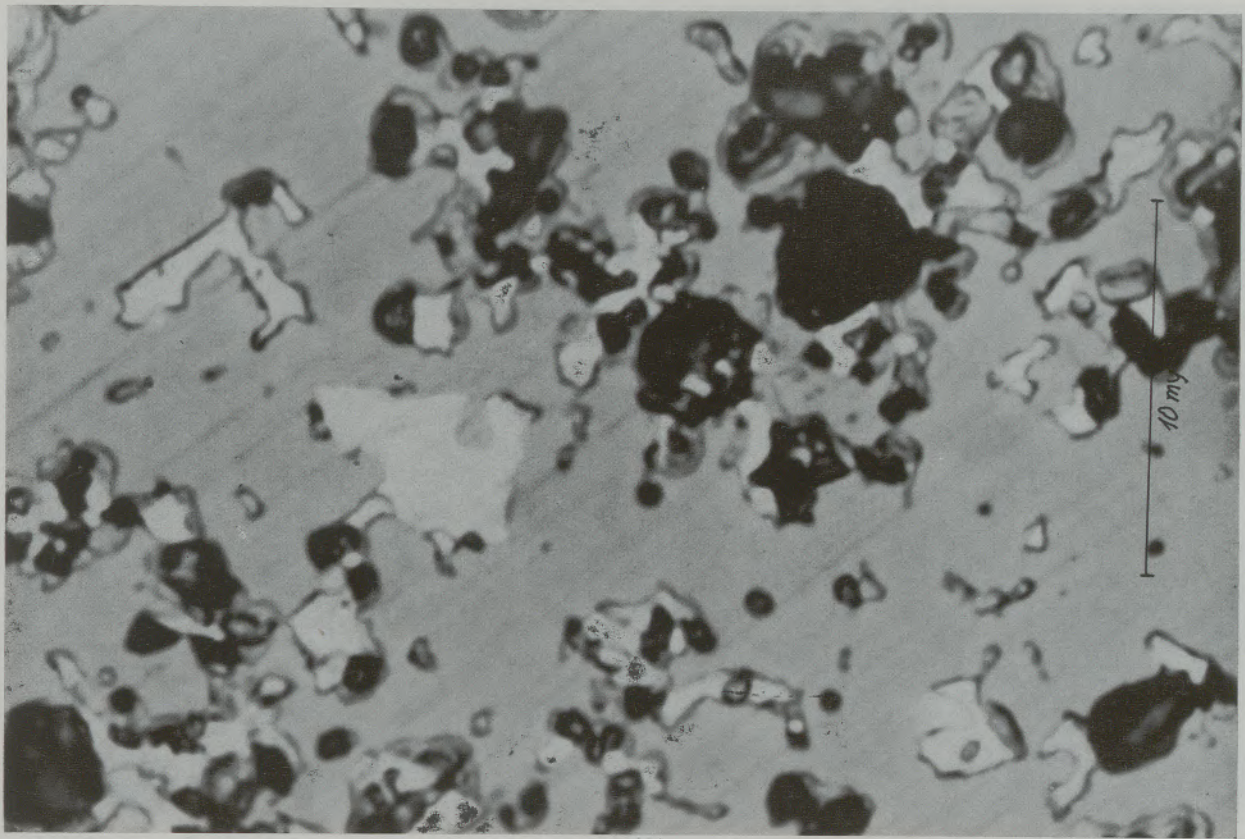


Abb. 9a

Lichtmikroskopische Aufnahme

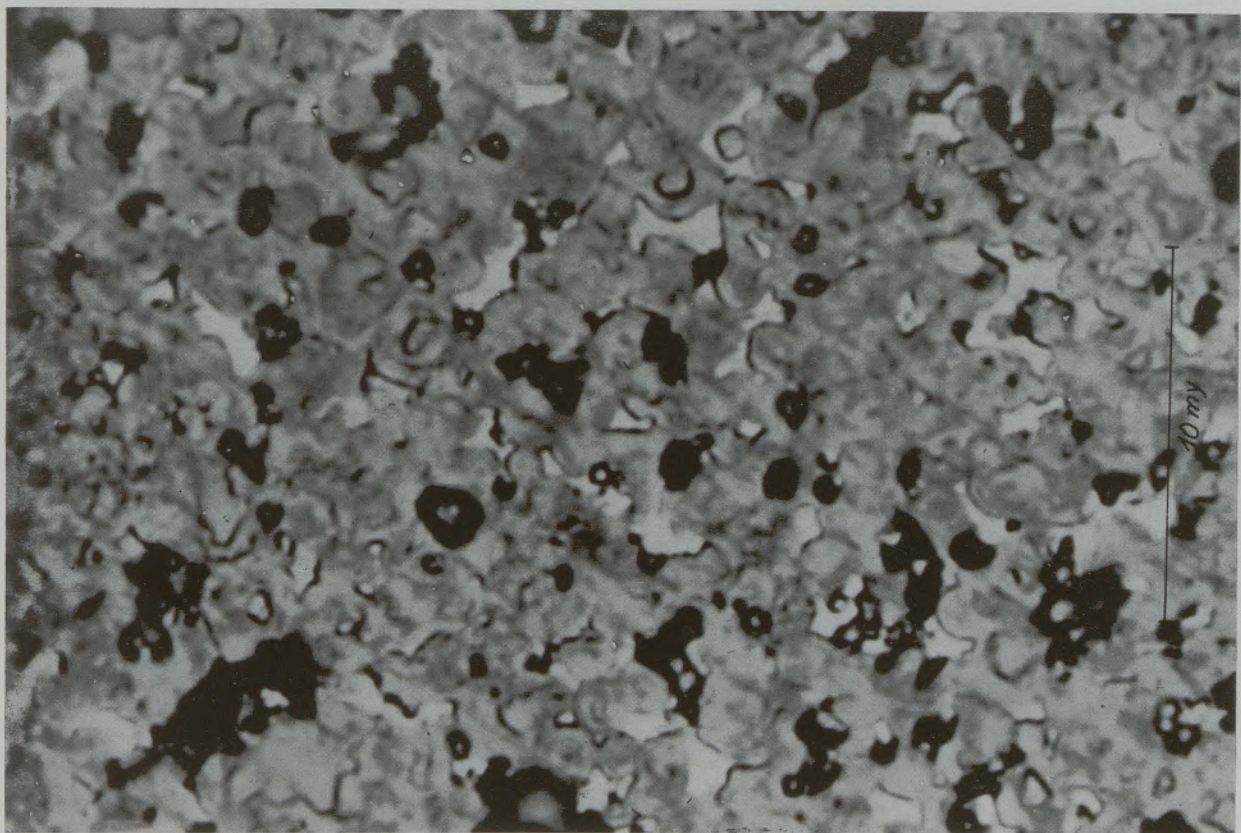


Abb. 9b

Lichtmikroskopische Aufnahme

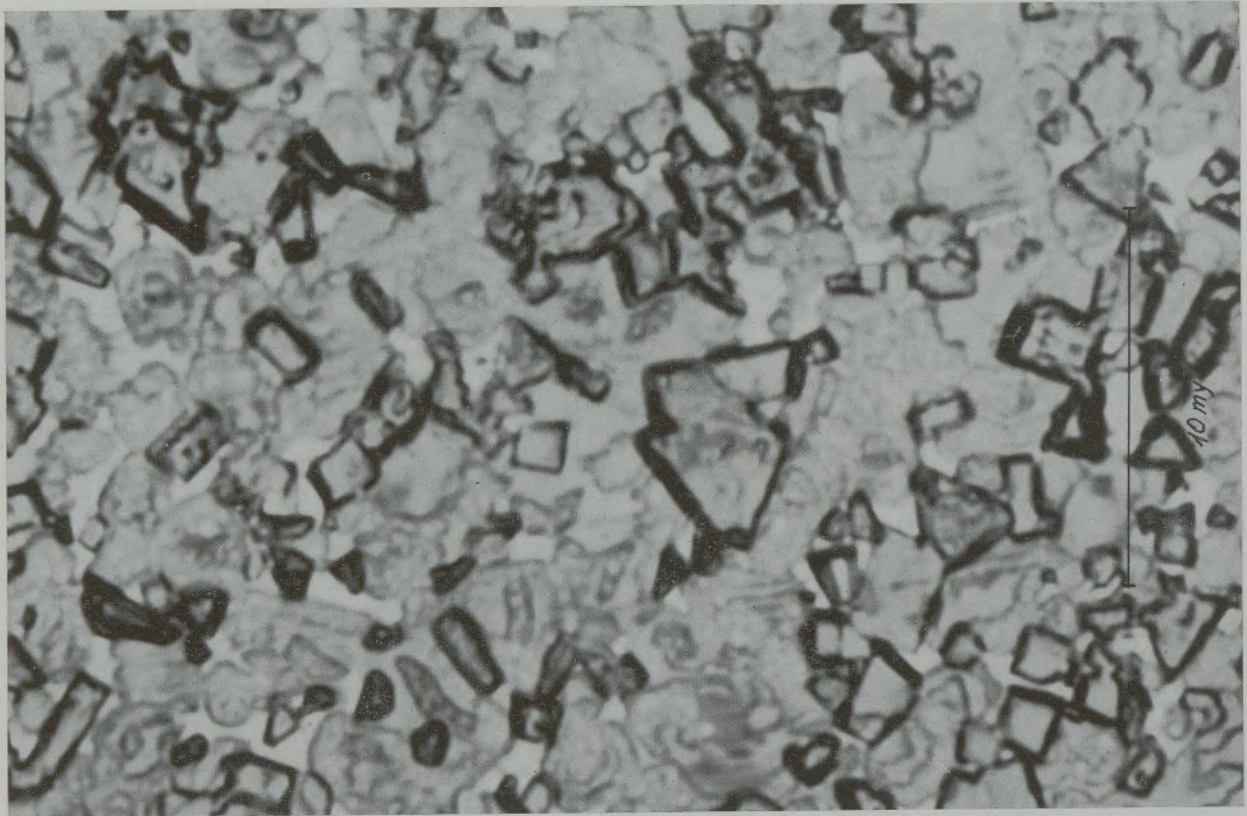


Abb. 9c

Lichtmikroskopische Aufnahme

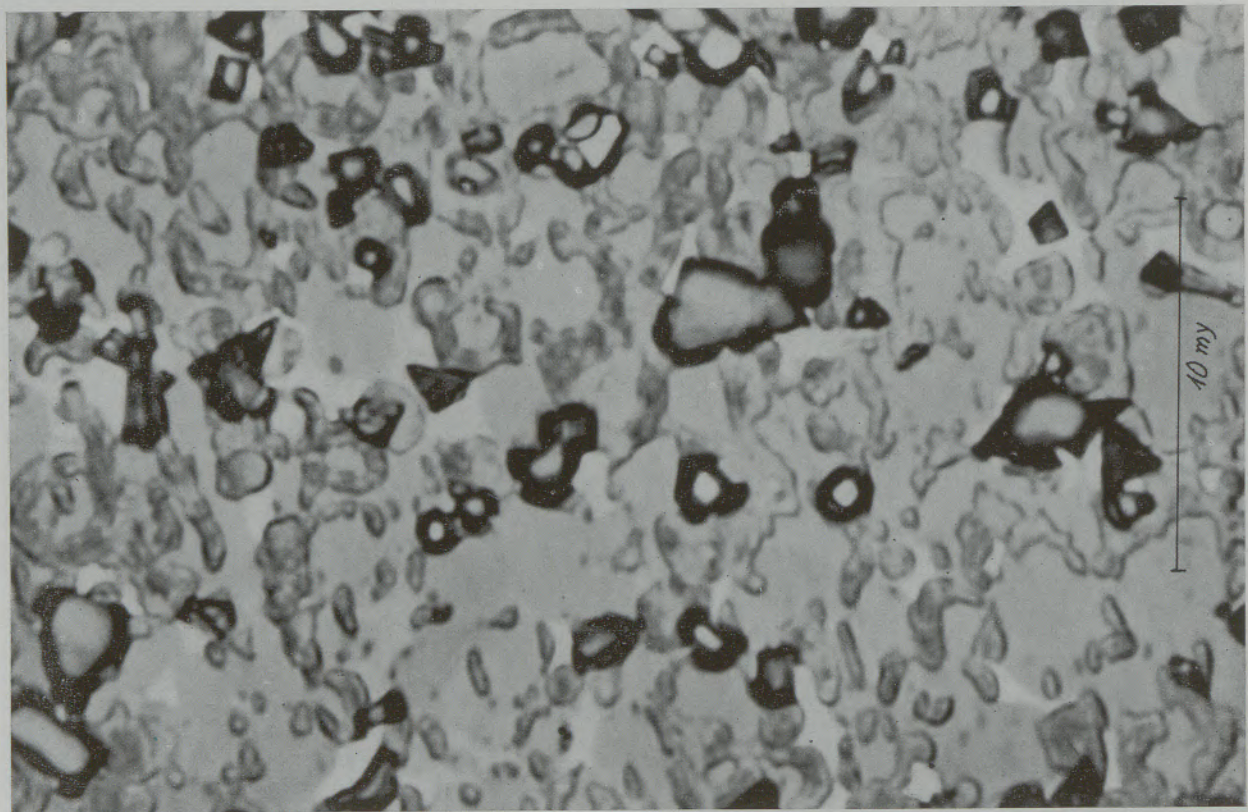


Abb. 9d

Lichtmikroskopische Aufnahme

P 1c, elektrolytisch geätzt mit 2% Na_2CO_3 in 25% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,
Rest- H_2O

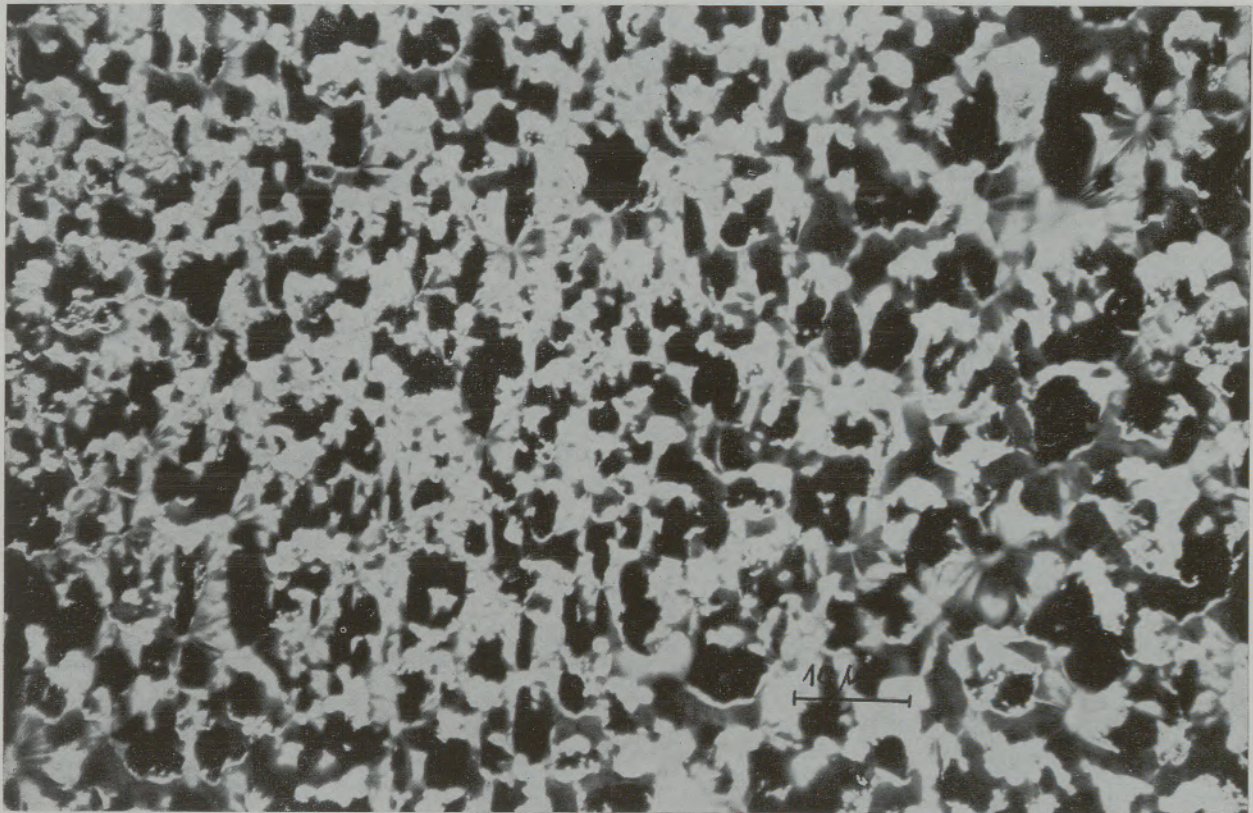


Abb. 10

Metioskop-Aufnahme

P 10, Murakamiätzung, Rückstand nicht entfernt



Abb. 11

Metioskop-Aufnahme

P 10, Murakamiätzung, Rückstand entfernt

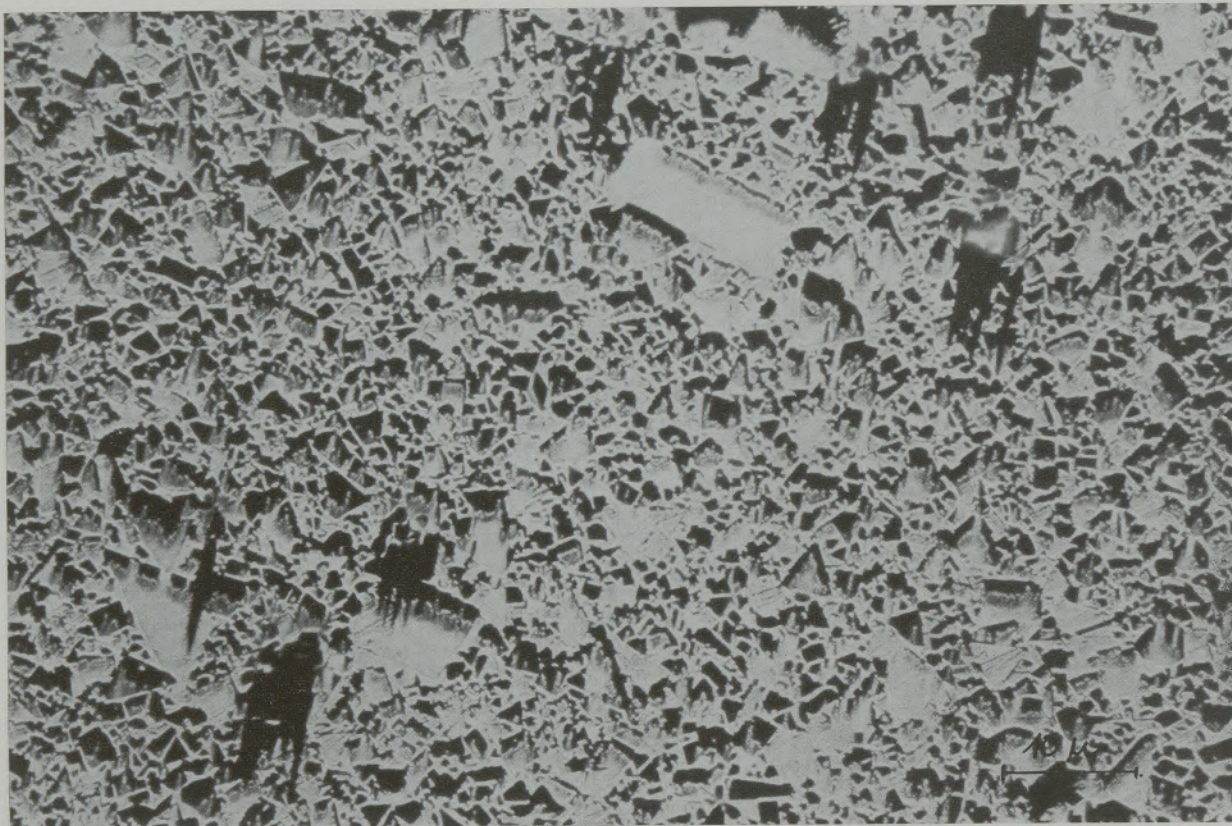


Abb. 12
BB 25, Murakamiätzung, 91 WC, Rest Co

Metioskop-Aufnahme

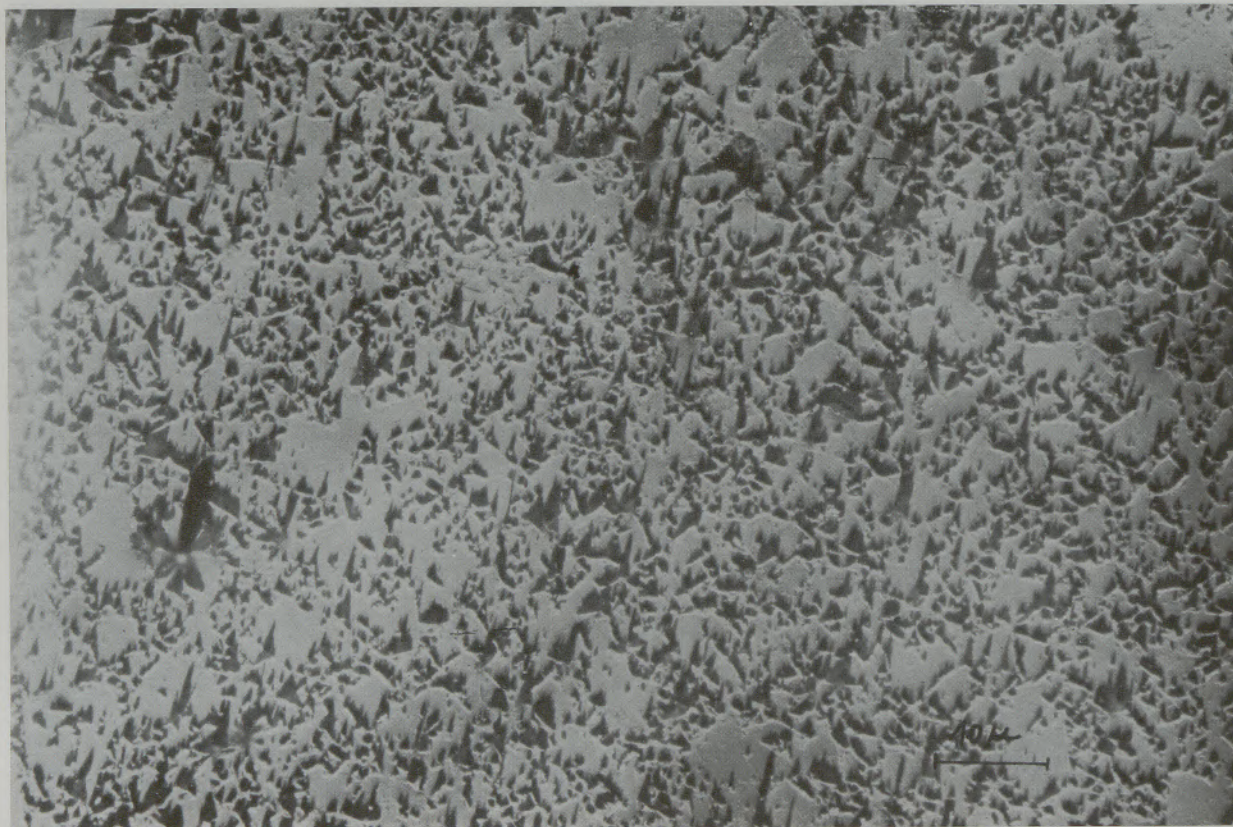


Abb. 13
BB 25, 91 WC, Rest Co, polierte Oberfläche angelassen

Metioskop-Aufnahme

Zusammenfassung

Durch die Präparation von Hartmetallschliffen zur Gefügedarstellung im Elektronenmikroskop wurden bei bestimmten Hartmetallsorten beim Abziehen der Lackmatrize Gefügeteilchen aus der Oberfläche gerissen, die dann bei der Fotografie der vom Lackabdruck hergestellten Kohlenstoffmatrize besonders

geformte Konturen im Bild hinterlassen. Diese Feststellung führte sodann zu weiteren Untersuchungen bei Anwendung unterschiedlicher Schlißpräparationen. Auch die durch das Metioskop aufgenommenen Schlißoberflächen brachten aufschlußreiche Gefügebilder.

Summary

When hard metal polished sections were prepared for structure analysis with the electron-microscope, with certain types of hard metals particles were pulled out of the surface when the lacquer-matrix was pulled away. Specially formed contours in the

carbon-matrix micrographs could be observed. This discovery led to further investigations using various methods for the preparation of the polished sections. The micrographs produced with the metioscope gave highly instructive pictures of the structures.

Résumé

Au cours de la préparation de coupes de métaux durs pour l'étude au microscope électronique de leur structure, il s'est produit pour certaines sortes de métaux durs un arrachement de particules de structure de la surface au cours de l'enlèvement de la réplique de vernis, qui ont ensuite laissé dans l'image des contours de forme spéciale, lorsqu'on a photographié

les répliques de carbone préparées à partir des empreintes de vernis. Cette constatation a conduit à d'autres essais comportant l'utilisation de différentes préparations pour coupes. Les surfaces de coupe polies qui ont été examinées au Métioscope ont également donné des images de structure intéressante.

Literaturverzeichnis

1. Pfisterer, H., Bruchgefügeuntersuchungen in der Werkstoff-Forschung, Ref. f. Physikalische Verhandlungen, Jahrg. 6, 1955, Heft 1, S. 41.
Ein Abdruckverfahren zur Abbildung rauher Oberflächen im Elektronenmikroskop. Naturwiss. 40, Heft 3 (1953).
 2. Mader, W., Hartmetall im Bergbau, Montan-Rundschau 1955, Heft 3.
 3. Mader, W., Radex-Rundschau, Heft 4/5, 1956, Über-Anwendung der Elektronenmikroskopie zur Untersuchung von Hartstoffen.
 4. Mader, W., und J. Blaha, Radex-Rundschau, 1962, Heft 1, Elektronenmikroskopische Untersuchungen über die Zermahlung von grobkörnigem Wolframkarbid für einen Hartmetallansatz.
 5. Mader, W., H. Horn und R. Ziegelbecker, Radex-Rundschau, 1965, Heft 4, Interessante Feststellungen bei der Untersuchung von Wolfram- und Wolframkarbidpulvern mit dem Elektronenmikroskop.
 6. Exner, H., und H. F. Fischmeister, Praktische Metallographie, Band 3, Heft 1, 1966. Die Anwendung der Linearanalyse zur quantitativen Gefügebeschreibung von Wolframkarbid-Kobalt-Legierungen, S. 18.
 7. Kieffer-Schwarzkopf, Springer-Verlag, Wien, 1953, S. 437 bis 445. Hartstoffe und Hartmetalle.
- Feuerätzung:** Polierte Probe 60 Min. auf 350 °C an Luft erwärmt.
- Murakamiätzung:** Polierter Schliff wird in einer Lösung von 1 : 1 Kalilauge und Kaliumferrizyanid, beides 10 %, bei 4 V und 1 A, elektrolytisch geätzt.

DK 539.61 : 548.53 : 666.982.2.017 : 669.018.25

Die Haftung der Bewehrung im Stahlbeton

Von H. Martin, Linz

(Es ist bekannt, daß die Verbindung zwischen Baustahl und Beton außerordentlich fest ist und daß der Baustahl dabei korrosionsgeschützt ist; die Festigkeit der Verbindung wird an Hand von technologischen Versuchen und die Art der Verbindung, nämlich die Durchwachsung der Oxidschichte durch Rekrystallisationen, in Stereobildern aus dem Elektronenmikroskop gezeigt.)

(It is well known that the connection between concrete and steel used for reinforcement is extraordinarily strong and that the steel hereby is protected from corrosion; the strength of this connection is shown by means of technological tests, and the type of this connection — the penetration of the oxide layer by recrystallisations — is shown by stereo-micrographs with the electron microscope.)

(On sait que la liaison entre l'acier de construction et le béton est extrêmement robuste et que cet acier est protégé contre la corrosion; la résistance de cette liaison est démontrée d'après des essais technologiques et la nature de la liaison, notamment, pénétration des produits de recristallisation dans les couches d'oxydes, visible sur des stéréographies prises au microscope électronique.)

Die Festigkeiten in Beton werden von den Zuschlagstoffen getragen, der erhärtete Zementstein übernimmt die Bindung zwischen diesen. Dieser Verband ist geeignet, große Druckfestigkeiten zu übertragen, aber Zugfestigkeiten können nur in geringerem Maß aufgenommen werden. Die für unser heutiges Baugeschehen wichtigste Erfindung war die Idee Moniers, den Beton mit Stahl zu bewehren. Das System wirkt nun so, daß im Stahlbeton die Druckfestigkeiten und ein Teil der Schubspannungen durch die Komponenten Zuschlagstoff — Zementstein übernommen werden, die Zugspannungen und der restliche Teil der Schubspannungen durch die eingelegte Bewehrung. Die Bindung des Stahls mit dem Beton übernimmt der erhärtete Zement.

In den vielen Jahrzehnten, in denen der Stahlbeton nun schon verwendet wird, erkannte man, daß die Bindung zwischen Zement und Stahl außerordentlich fest ist. Besonders beim Abtragen von Stahlbetonteilen konnte dies immer wieder beobachtet werden. Wenn es auch manchem Betonbauer im ersten Moment unwichtig erscheint, wie diese Bindung zwischen Zement und Stahl zustande kommt, so kann die Bedeutung dieser Beziehung doch nicht übersehen werden. Die Zusammenarbeit des Verbundkörpers Stahlbeton hängt nicht nur von den seit etwa 40 Jahren angewandten Vergrößerungen der Oberfläche der Bewehrung durch Rippen, Nocken usw. ab, die die makroskopische Kraftübertragung übernehmen, sondern vor allem von der im mikrokristallinen Bereich liegenden Bindung zwischen Stahl und Zement. Auch heute stehen noch Bauwerke deren Bewehrung glatter Rundstahl ohne Bügel und Querverbindung ist.

A. Der Zement

Im Rahmen dieses Berichtes wurden nur die Beziehungen zwischen Stahl und reinem Portlandzement untersucht, weil Portlandzement das mit Abstand am häufigsten verwendete Bindemittel ist und weil sein

Verhalten zu Stahl zu klären daher in erster Linie interessant erschien.

Kalkstein ist das Ausgangsprodukt für Portlandzement. In bestimmtem Verhältnis wird er zusammen mit Mergel oder ähnlich zusammengesetzten Gesteinen, gemischt, gemahlen und bis zur Sinterung gebrannt. Der so entstandene Klinker wird unter Zugabe von Rohgips — zur Regelung der Abbindezeit — zu Portlandzement vermahlen. Die durch den Brand gebildeten Klinkerminerale werden im allgemeinen vereinfacht durch die Verbindungen Trikalziumsilikat, Dikalziumsilikat, Trikalziumaluminat und Tetra-kalziumaluminatferrit dargestellt. In letzter Zeit ist man aber wieder auf die alten Bezeichnungen Alit, Belit usw. zurückgegangen; man hat erkannt, daß durch Einlagerungen Mischkristalle gebildet werden, die nicht mit einer exakten chemischen Formel beschrieben werden können.

Abb. 1 zeigt das Anschliffbild eines Klinkers, mit dem Lichtmikroskop aufgenommen, das die typischen Klinkerminerale zeigt: den Alit mit seinen großen deutlich geradlinig abgegrenzten Kristallen, den Belit in runden, streifig durchzogenen Kristallen, sowie die glasige hell reflektierende Zwischenmasse, bestehend aus Schmelzphasen von hauptsächlich Kalzium, Eisen und Aluminium, mit dunklen Einlagerungen von Kalziumaluminaten.

Gibt man Portlandzement Wasser zu, so tritt eine Umwandlung in seiner Konstitution ein. Der Vorgang ist exotherm und temperaturabhängig und führt zur Bildung eines Körpers mit hohen Festigkeiten, des Zementsteines.

Zu Beginn werden aus den hochkalziumhaltigen Verbindungen rasch Ca-Ionen in das Anmachwasser abgegeben und in und über die entstandene Kalziumhydroxidlösung spielen sich die weiteren Prozesse ab. Die Verbindungen von Kalzium, Silizium und Sauerstoff sind nach Hydrolyse und Hydratation die Träger der Festigkeit im Zementstein und daher ist anzunehmen, daß sie auch die Träger der Bindung zwischen Zement und Stahl darstellen werden.

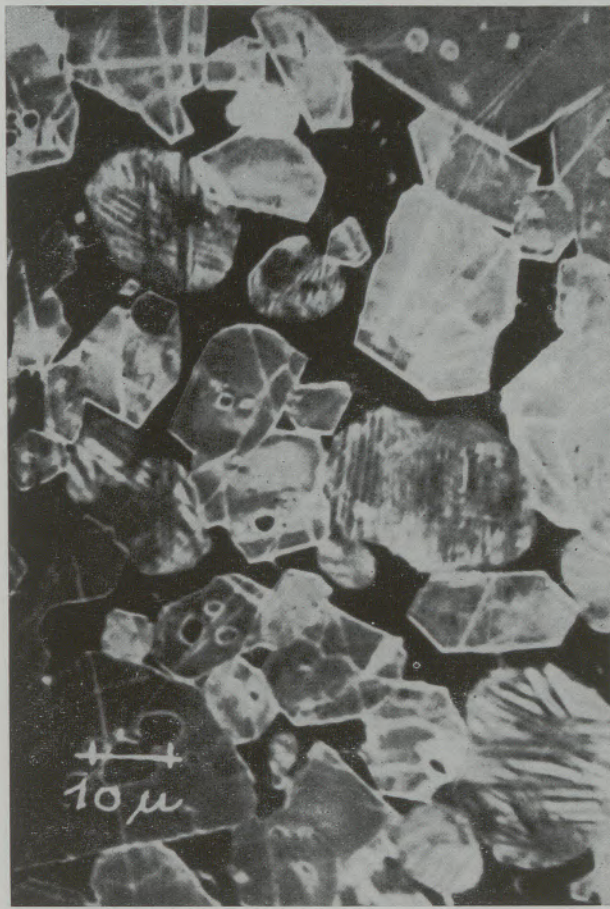


Abb. 1
Klinkeranschliff

B. Der Baustahl

Bei den durchgeführten Versuchen interessierte der Stahl weniger in metallurgischer Hinsicht, sondern beim gegenwärtigen Problem ist seine chemische und physikalische Zusammensetzung und das chemisch-physikalische Verhalten seiner Bestandteile maßgebend.

Der Hauptbestandteil im Baustahl ist Eisen, das fast ausschließlich als α -Eisen mit kubisch-raumzentriertem Gitter vorhanden ist. Der zweite wesentliche Bestandteil ist der Kohlenstoff in Form von Eisenkarbid, Fe_3C .

Die übrigen Bestandteile des Stahls, Mangan, Schwefel, Phosphor usw. sind für die Untersuchungen nicht von besonderer Bedeutung, weil die Hauptreaktionen auch ohne sie stattfinden. Die Bindung im Stahl ist für das Eisen metallisch, mit sechs Valenzelektronen ist sie hoch.

Aus der Mannigfaltigkeit der Bindungsarten und der Kristallformen im Stahl ergibt sich, daß die statistischen Möglichkeiten für Bindungsglieder groß sind. Entsprechend diesen Möglichkeiten sind auch die Wahrscheinlichkeiten der Fehlbildungen groß. Diese Fehlordnungen können atomar sein, sich auf Bindungen oder Kristallbildungen beziehen, sie kön-

nen eine Fehlordnung, eine Fehlstelle oder eine Leerstelle bedeuten. Über diese Fehl- oder Leerstellen im Gitter können nun an der Außenseite des Stahls die verschiedensten Veränderungen eintreten.

C. Die Oxidschichten

Die Oberfläche des Stahls kommt mit Luft in Berührung; negativ zweiwertig geladener Sauerstoff lagert sich an und wird adsorptiv gebunden. Sauerstoff und Eisen gehen miteinander eine chemische Verbindung ein. In diese Schicht diffundiert von innen nach außen Eisen und die Oxidschicht wird stärker ausgebaut. (Der umgekehrte Weg einer Diffusion des Sauerstoffes in das Eisen ist nicht möglich, weil der Atomradius des Sauerstoffes wesentlich größer ist als der Atomradius des Eisens und außerdem die Packungsdichte des Eisens größer.)

Exakt ausgedrückt wandern positiv zweiwertig geladene Eisenionen durch die FeO -Zone (Wüstit) zur Fe_3O_4 (Magnetit)-Phase. So weitet sich die FeO -Zone aus. An der Phasengrenze wird ein Teil der zweiwertigen Fe -Ionen aufgeladen und in dreiwertige umgewandelt und diese wandern durch die Fe_3O_4 -Zone an die Fe_2O_3 -Grenze. Damit wird auch die Fe_3O_4 -Zone ständig stärker, jedoch wird die Fe_3O_2 -Zone nicht abgebaut, weil ständig neuer Sauerstoff zugeführt wird. So wird eine ständig stärker werdende Oxidschicht aufgebaut, deren größter Anteil beim FeO liegt und deren geringsten Schichtanteil die Fe_2O_3 -Schicht darstellt.

Den Aufbau des Baustahls muß man sich daher so vorstellen, daß auf einen Kern von metallisch gebundenem Eisen ionengebundene Schichten von Wüstit, Magnetit und Hämatit folgen. Abb. 2 zeigt das Schema der Oxidbildung.

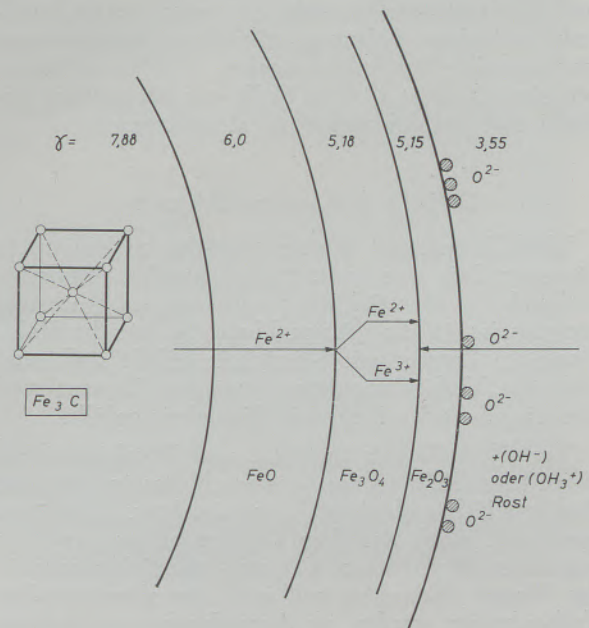


Abb. 2
Schema der Oxidbildung

Wie jeder chemische Vorgang ist auch der Vorgang der Oxidbildung temperaturabhängig und da Baustähle bei hohen Temperaturen ausgewalzt werden, bilden sich recht kräftige Oxidschichten aus. An verschiedenen Baustellen wurden Stahlproben entnommen und als charakteristisch konnten folgende Werte festgehalten werden:

Stahl einer Großbaustelle mit schnellem Durchsatz der Bewehrung:

bei ϕ 24 mm	Dicke der Zunderschicht	28 μ
bei ϕ 17 mm	„ „ „	24 μ
bei ϕ 8 mm	„ „ „	4 μ

Stahl, der in einer sauren Atmosphäre (Papierfabrik), gelagert war und starke Spuren von Hydroxidbildung in der Randschicht zeigte:

bei ϕ 20 mm	Stärke der Oxidschicht	70 μ
bei ϕ 17 mm	„ „ „	72 μ
bei ϕ 8 mm	„ „ „	85 μ

Aus dem ersten Vergleich sieht man deutlich, daß der stärkere Stahl, der eine höhere Wärmekapazität hat, zufolge der höheren Wärmespeicherung auch stärkere Oxidschichten ausbildet als der dünne Stahl. Im zweiten Fall sieht man, daß, wenn in der sauren Atmosphäre eine Aufblähung der Oxidschichten durch Aufnahme von Hydronium- bzw. Hydroxid-Ionen eintritt, die Stärke dieser Schichten beträchtlich ansteigt.

Diffusionen von Ionen und von Metallen in Metall sind sowohl als Selbst- als auch als Fremddiffusion bekannt (Kirkendalleffekt). Es soll jedoch festgehalten werden, daß diese Diffusionen bei Raumtemperatur gering sind und für die Bindung nicht in Betracht gezogen werden können.

In den folgenden vier Aufnahmen (Abb. 3, 4, 5, 6) sind die Randzonen von schrägangeschnittenem Rundstahl mit dem Elektronenmikroskop aufgenommen und stereoskopisch wiedergegeben. Alle Vergrößerungen sind 25.000 : 1. (Die Brille zur Betrachtung befindet sich auf der vorletzten Umschlagseite.)

D. Die flüssige Phase

Wird Zement mit Wasser gemischt, so beginnt in kürzester Zeit eine äußerst rege Abgabe von Ionen und anderem Material, das zu Abtrag und Wachstum geeignet ist, in die flüssige Phase. So wie die Hohlräume im Zement mit Flüssigkeit gefüllt sind, sind auch die Verbindungsräume zwischen Zement und dem eingebetteten Stahl mit Flüssigkeit gefüllt.

Vor allem Trikalziumsilikat und Dikalziumsilikat geben rasch Kalk in das Wasser ab, das in kürzester Zeit mit Kalziumhydroxid gesättigt bzw. übersättigt sein wird. Auch der dem Zement beigesetzte Gips beginnt zu dissoziieren, Kalzium- und Sulfationen in das Wasser abzugeben und auch die aluminatischen Verbindungen werden im Anmachwasser erscheinen.

Durch das Ansteigen der Temperatur entsteht Übersättigung der flüssigen Phase, der Wachstums-

druck steigt, die Neigung zur Keimbildung wird gefördert. Wie schon in früheren Versuchen (8), (9) gezeigt wurde, wandern Ionen und Moleküle auch über Räume von Zentimetern in verhältnismäßig kurzen Zeiträumen. Es wandern $^{14}\text{Si}^{31}$ Ionen, die in Quarz aktiviert wurden, über die Kalziumhydroxidlösung sowohl auf Quarz, als auch auf Kalk als auch auf Magnesiumkarbonat und auch auf Eisen, ebenso wandern $^{20}\text{Ca}^{45}$ Ionen durch die Kalziumhydroxidlösung auf Quarz, auf Kalk, auf Magnesit und auf Eisen. Es scheinen alle Bewegungen innerhalb dieser flüssigen Phase möglich zu sein. Ob dieses Aufwandern von Ionen und anderen Bausteinen auf der anderen Seite der flüssigen Phase nun zu Adsorptionen führt oder ob diese Teile in die Oberfläche der Gegenseite diffundieren oder ob sie dort in der Elementarzelle gebunden werden, ist nicht wichtig, wichtig ist die Tatsache, daß durch die entstandene Bindung wirkliche Kräfte übertragen werden können.

Dem in der flüssigen Phase gelösten Kalziumhydroxid kommt eine besondere Bedeutung insofern zu, als durch die ständig steigende Übersättigung der Lösung aus der ansteigenden Temperatur und aus dem ständig weiter abgegebenen Kalzium der C_3S - und C_2S -Verbindungen ein stetig ansteigender Überschuß an Kalzium-Ionen zu jeder Zeit an jeder Stelle vorhanden ist. Diese Kalzium-Ionen sind zusammen mit ihren Lösungsgeossen Si, Al, Fe usw. für den Ablauf der Reaktion, den Übersättigungsdruck und die Festigkeiten der Neubildungen von Bedeutung.

Wenn bei zunehmender Alterung des Betons der Wassergehalt abnimmt und die Poren im Beton anfangen auszutrocknen, dann schlägt sich der Rest des Kalziumhydroxids in Form von hexagonalen Tafeln von Kalziumhydroxidhydrat an den Oberflächen dieser Poren nieder. Bricht man Beton, dann erkennt man am weißen Niederschlag ehemals mit Wasser gefüllte Poren.

E. Makroskopische Versuche

Es war ein schwieriger Weg, Versuchsordnungen zu finden, die einwandfreie Rückschlüsse auf übertragene Festigkeiten zwischen Stahl und Zementstein zuließen. Da sich schon bald ergab, daß die Oxidschichten von Einfluß auf die Bindung sein müßten, wurden sie in verschiedenen Stärken in alle Versuche miteinbezogen.

Erste Versuchsgruppe: Haftfestigkeiten

10 mm starker, abgedrehter und polierter Maschinenbaustahl wurde in 4x4 cm starke und 8 cm lange Prismen eingebettet. In Abb. 7 sieht man die Festigkeiten und zugleich den Unterschied, der durch die Oxidschicht bedingt ist. Abb. 8 zeigt im Schlifflinien-Diagramm die Oberfläche eines hochfein polierten Maschinenbaustahls. Die Berg- und Tal-Differenz bewegt sich noch immer im Bereich von 1200 Å und die damit gegebene gegenseitige Eingriffsfläche verhindert eine Beurteilung, welche Anteile auf Bindung und welche auf Verzahnung entfallen (Größenvergleich mit den Abb. 3 — 6).

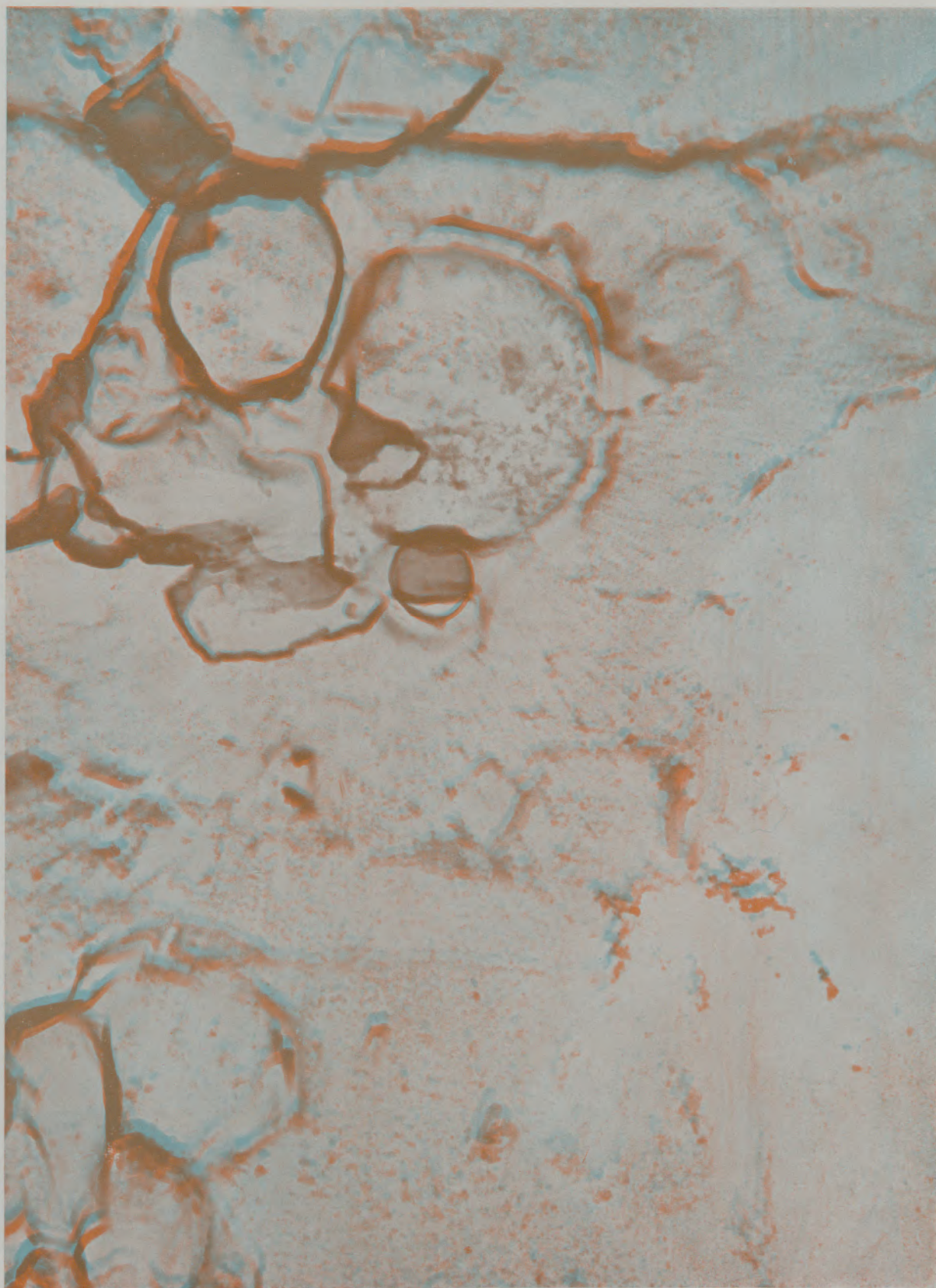


Abb. 3

Rundstahl ϕ 10 mm, hochglanzpoliert, Oxidschichte entfernt, schräg angeschnitten.
Rechts unten der Schräganschnitt, der reine Stahl. Links und oben Eisenoxidkugeln, die sich in der kurzen Zeit gebildet haben in der der Stahl zwischen den einzelnen Arbeitsgängen nach Entfernen der Oxidschichte an Luft war

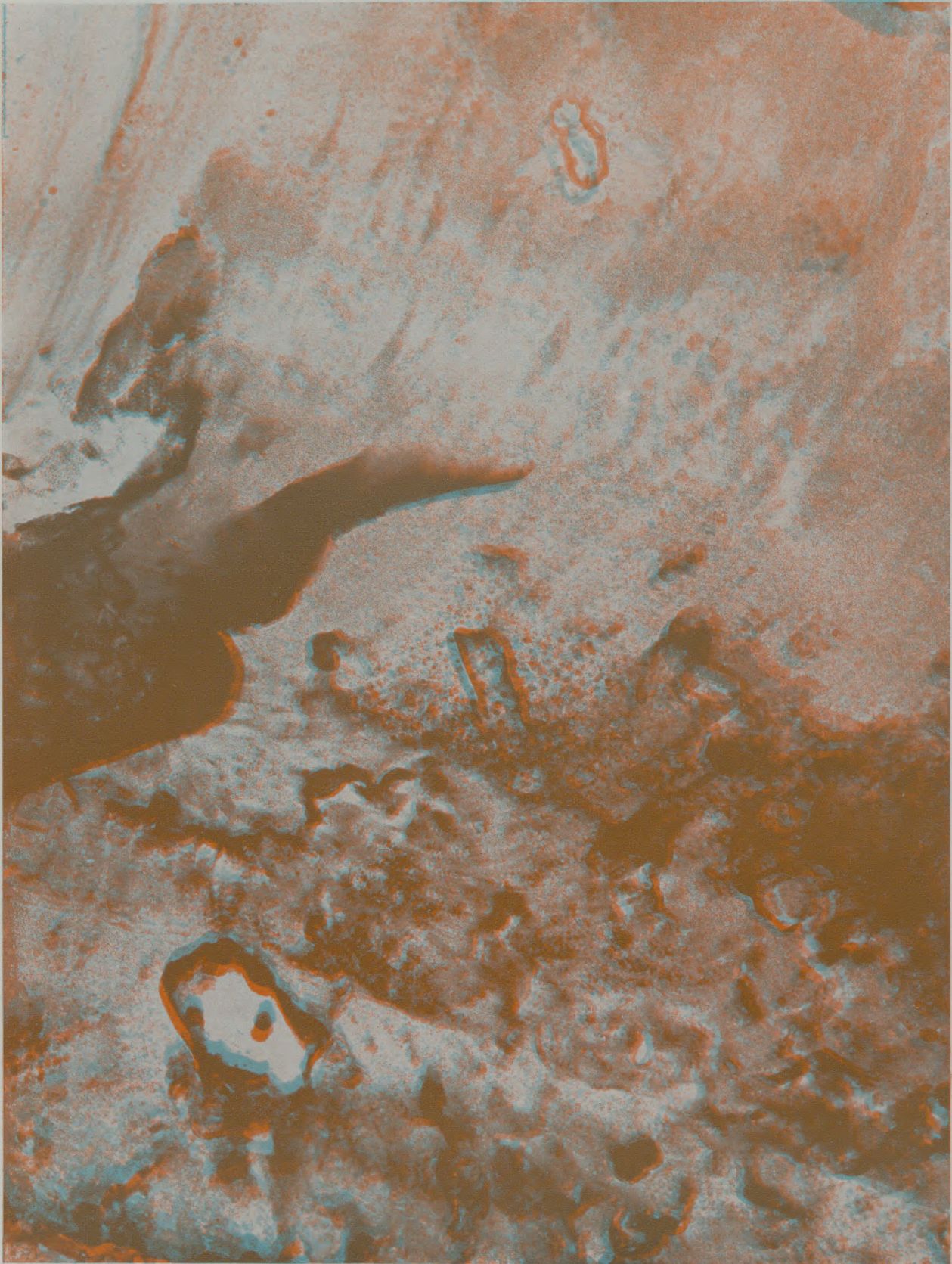


Abb. 4

Rundstahl \varnothing 10 mm, mit kräftiger Oxidschichte, schräg angeschnitten.
Links oben der Schräganschnitt, reiner Stahl mit Ioneneinschlägen. Rechts oben der Übergang in die Oxidschichte, unten die stark zerklüftete Oxidschichte

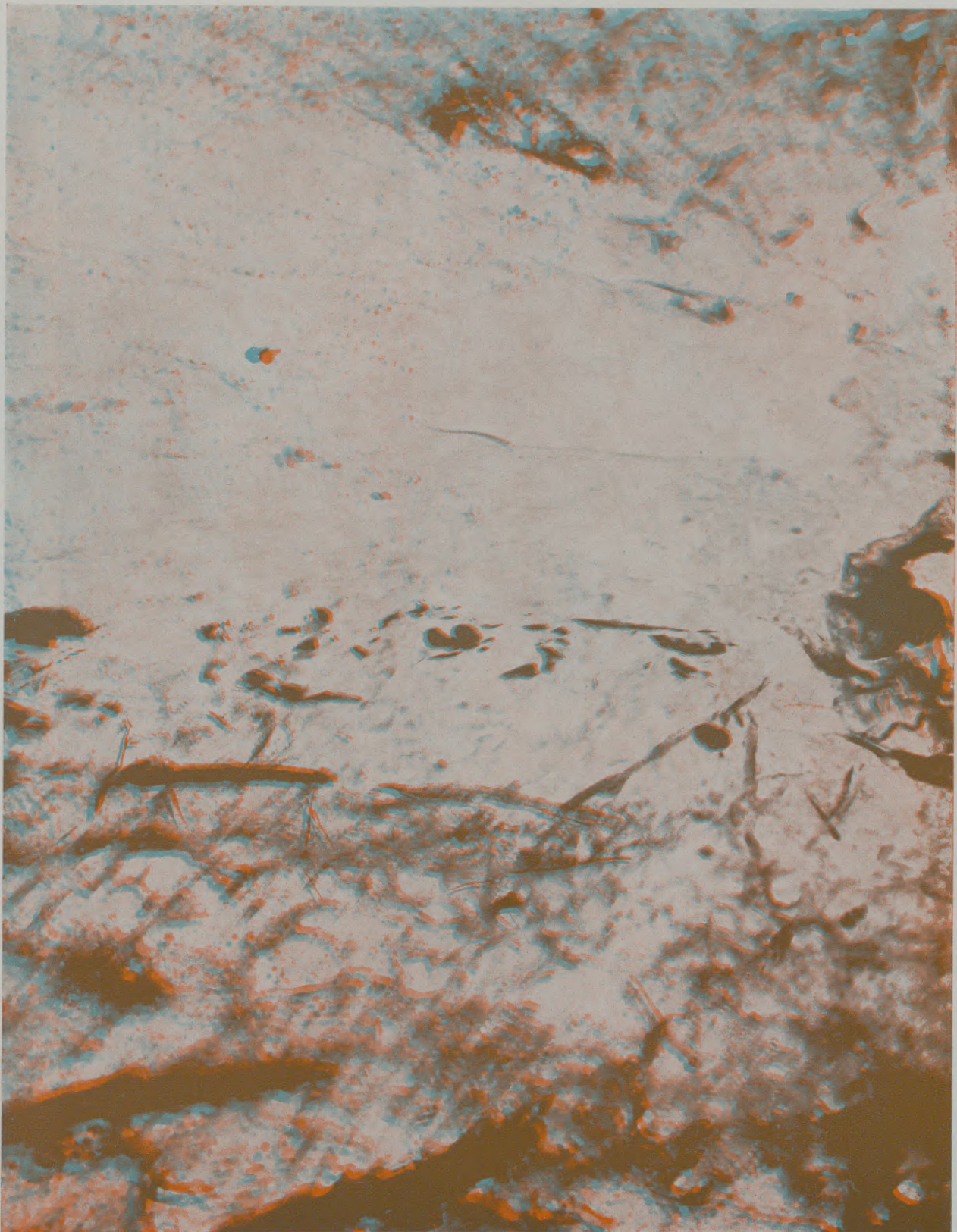


Abb. 5

Rundstahl ϕ 5 mm (Vorspannstahl Δ 100 von Felten und Guilleaume über die Streckgrenze vorgespannt mit kräftiger Oxidschichte. Schräg angeschnitten
Oben der Schräganschnitt — die Bearbeitungsrichtung ist etwa parallel zur Grundlinie. Bildmitte der Übergang zur Oxidschichte.
Unten die durch das Strecken mosaikartig aufgerissene Oxidschichte

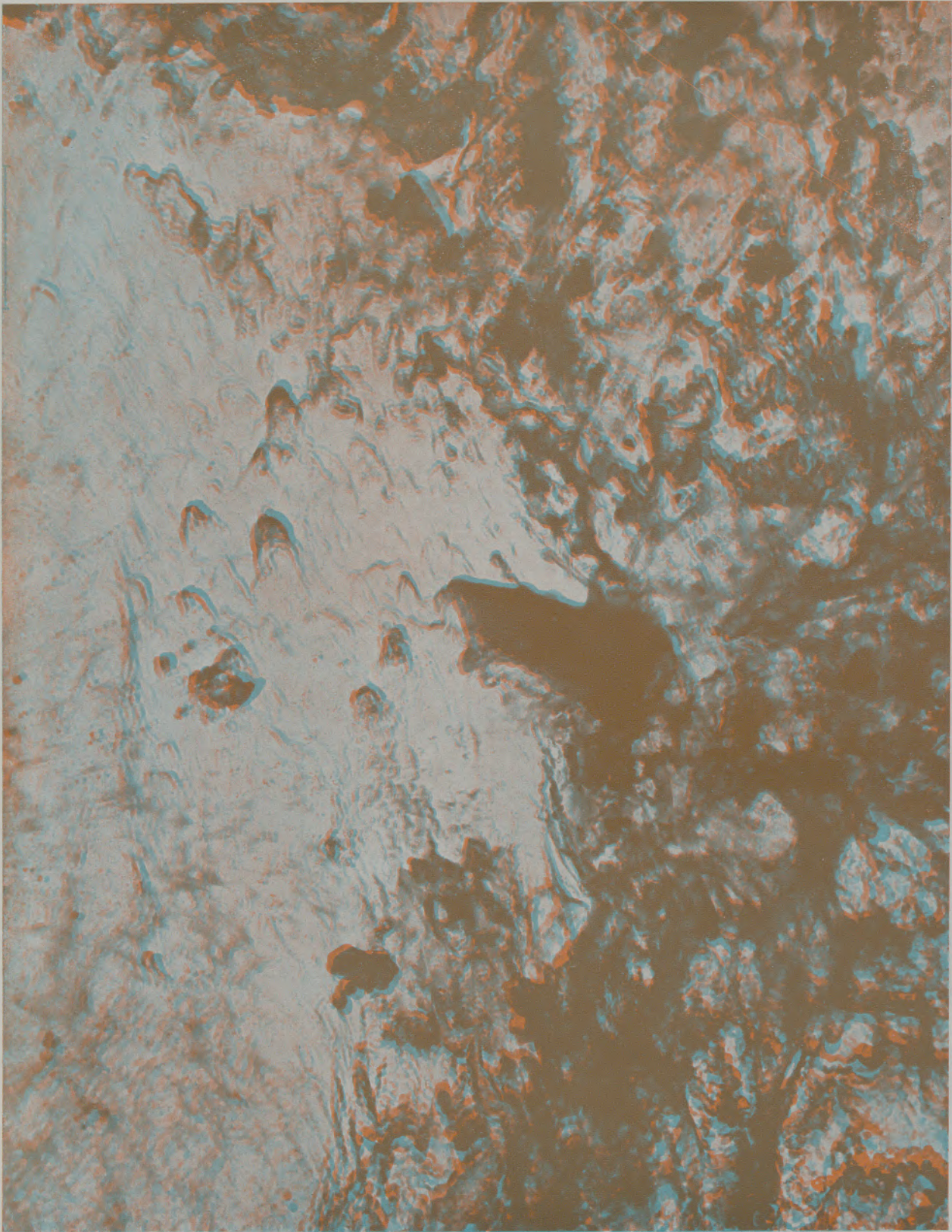
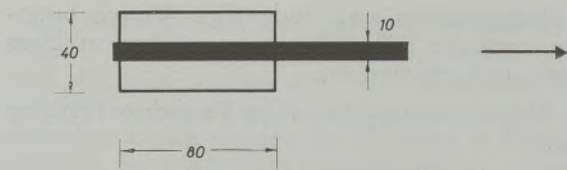


Abb. 6

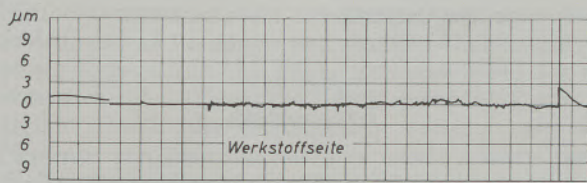
Vorspannstahl ϕ 5 mm (Δ 100), Oxidschichte entfernt, schräg angeschnitten.

Links der Schräganschnitt, rechts eine Oxidschichte, die sich in der kurzen Zeit zwischen den Bearbeitungsvorgängen gebildet hat. Der Stahl war dann in nicht wasserfreiem Alkohol gelagert und so bildeten sich Oxidhydrate. Selbst eine so dünne Oxidschichte ist noch stark zerklüftet und aufgelockert und in ihr ist viel freier Raum für Reaktionen verschiedenster Art vorhanden



	Haftfestigkeit
1962: (fast) ohne Oxidhaut	6,1 kg/cm ²
bei 700 °C 3 min. ox.	20,9 "
bei 700 °C 7 min. ox.	22,3 "
1964: (fast) ohne Oxidhaut	6,5 "
mit 10 μ Oxidhaut	11,4 "

Abb. 7
Haftfestigkeiten



Oberflächendiagramme ohne Körner, elektronisch aufgenommen

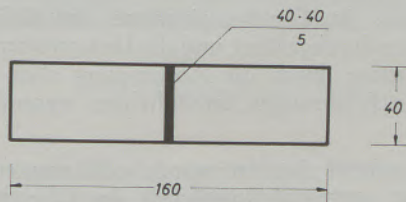
Abb. 8

Schliffdiagramm eines polierten Stahls

Zweite Versuchsgruppe: Biegezugfestigkeiten

Prismen, 4x4x16 cm groß, wurden aus reinem Zementleim angefertigt und in ihrer Mitte ein Plättchen 4x4x0,4 cm groß aus Baustahl eingebettet. Nach 28 Tagen wurden sie abgedrückt. Die Biegezugfestigkeiten sind überraschend hoch, und wie man aus den folgenden Bildern sieht, überschreiten sie vielfach die Biegezugfestigkeiten des Zementes (Abb. 9, 10).

Auch die Biegezugfestigkeit gibt noch keinen eindeutigen Wert, die Bindung zwischen Stahl und Zement zu definieren. Neben der Unkenntnis über die wirkliche Spannungsverteilung innerhalb des Biegequerschnittes, besteht immer noch die Möglichkeit einer mikroskopischen Verzahnung der Stahloberfläche mit dem Zement.



Je 6 Prismen, gebrochen — geklebt — wieder gebrochen

(fast) ohne Oxidhaut	33,6 kg/cm ²
sehr schwache Oxidhaut	37,8 "
1,5 μ Oxidhaut	55,1 "
höchster Wert über 100 kg/cm ²	

Abb. 9
Biegezug

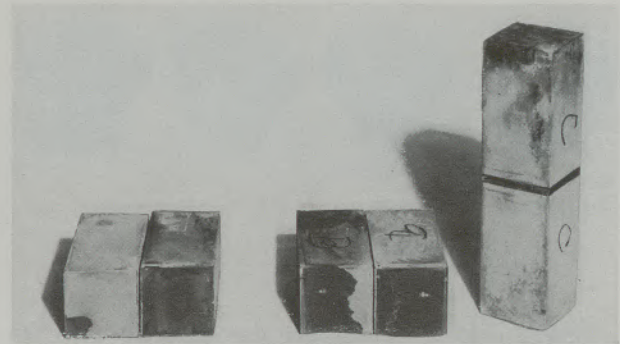


Abb. 10
Biegezug

Dritte Versuchsgruppe: Zugfestigkeiten

Schließlich wurden Serien von Testkörpern in Achterform hergestellt, in deren Mitte ein Plättchen von Baustahl eingebaut war. Bei diesen Körpern können beim Zerreiβversuch nur reine Zugkräfte auftreten. Abb. 11 zeigt das Bruchbild von solchen Körpern, man sieht, daß in einigen Teilen die Zement-

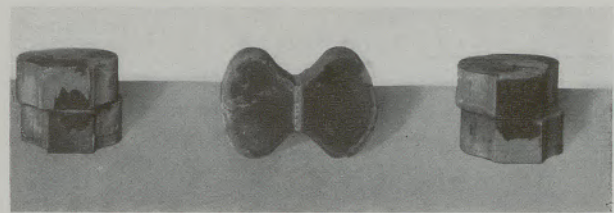
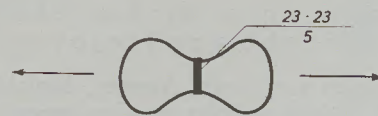


Abb. 11
Bruchbild

zugfestigkeit überschritten wurde. In Abb. 12 sind die Festigkeitsergebnisse aufgetragen. Der starke Einfluß der Oxidhaut ist sichtbar und aus Abb. 13 wird klar, wie hoch die Bindungskräfte zwischen Zement



Je 6 Zugkörper, gezogen — geklebt — wieder gezogen

(fast) ohne Oxidhaut	(11 Werte)	17,9 kg/cm ²
sehr schwache Oxidhaut	(7 Werte)	14,6 "
4,4 μ Oxidhaut	(12 Werte)	34,2 "

höchster Wert 42,4 kg/cm²

Abb. 12
Festigkeiten

und Stahl wirklich sein müssen, denn ohne eine Bindung zwischen Stahl und Zement, die über Adhäsion und Adsorption hinausgeht, wären Festigkeiten in dieser Höhe unmöglich.

Das in der flüssigen Phase gelöste Kalziumhydroxid spielt bei der Bindung zwischen Zement und Zuschlagstoffen eine besondere Rolle und so ist anzu-

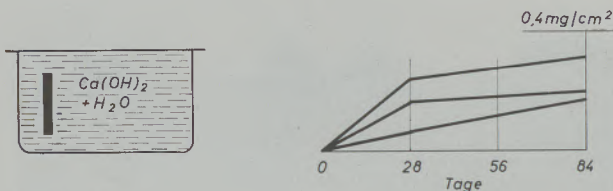


Zugfestigkeit

Abb. 13

Bruchbild

nehmen, daß es auch bei der Bindung zwischen Zement und Stahl von Bedeutung ist. Um den Ansatz von Kalziumhydroxid auf Stahlplättchen mit verschieden starker Oxidhaut zu messen, wurden solche Plättchen in gesättigte Lösung von Kalziumhydroxid eingehängt und nach bestimmten Zeiten gewogen. In Abb. 14 sieht man den Einfluß der Oxidhaut sehr deutlich nach 28 Tagen. Die spätere Gewichtszunahme, gemessen nach 56 und nach 84 Tagen, ist bei allen Proben ungefähr gleich. Diese Gewichtszunahme ist sicherlich nur auf den Aufbau einer Kalziumhydroxidhydratschichte auf der vorhergehenden zurückzuführen.



Stärke der Oxidhaut	Gewichtszunahme nach		
μ	28	56	84 Tagen
3,9	0,25	0,28	0,32
0,8	0,17	0,18	0,20
0,—	0,07	0,12	0,18

Abb. 14

Kalk auf Stahloberfläche

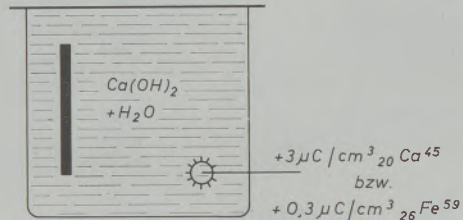
F. Versuche unter Einbeziehung von radioaktiven Isotopen

Wanderungen von Ionen, Atomen, Molekülen usw. können am besten verfolgt werden, wenn man ihre radioaktiven Isotopen beobachtet. In Kalziumhydroxid, das mit $^{45}_{20}\text{Ca}$ aktiviert wurde, wurden Stahlplättchen ohne, mit schwacher und mit starker Oxidhaut eingebracht. Diese Plättchen wurden bestimmte Zeit in der aktivierten Lösung belassen, herausgenommen, im Zählgerät wurde ihre Aktivität gemessen, den Plättchen wurde die Oxidschicht abgenommen und sie wurden nachgemessen.

Die Versuche wurden wiederholt durchgeführt und in jeder Versuchsreihe ergab sich, daß das aktive $^{45}_{20}\text{Ca}$ bis mindestens an das reine Eisen, also durch die ganze Oxidschicht, durchgedrungen war. Durch neuerliches Lagern an Luft wurden die Plättchen wieder aufoxidiert, die Oxidschicht wurde wieder abgelöst und auch hier wurde noch radioaktives $^{45}_{20}\text{Ca}$ festgestellt. Dieselben Versuche wurden unter Verwendung von $^{59}_{26}\text{Fe}$ durchgeführt, doch wurde

das Nachoxydieren und nochmalige Messen unterlassen, weil die Selbstdiffusion von Eisen in Eisen bekannt und gesichert ist.

In Abb. 15 ist das Schema der Versuchsordnung zu sehen.



1. (fast) ohne Oxidschicht a./ca. 20 Std.
b./28 Tage
2. mit Oxidschicht a./ca. 20 Std.
b./28 Tage

Abb. 15

Isotopenversuch

Die bis jetzt beschriebenen Untersuchungen ließen erkennen, daß sich alle wichtigen Vorgänge in den Oxidschichten abspielen. Es zeigte sich, daß es notwendig ist, die Grenzschichten chemisch oder physikalisch zu untersuchen und nach Möglichkeit auch sichtbar zu machen, damit die Vorgänge in ihnen genauer verfolgt werden können.

G. Darstellungen mit der Elektronenstrahl-Mikroanalyse

Zur Analyse auf kleinem Raum gibt es ein Gerät, das abgekürzt Mikrosonde heißt. Es arbeitet über einen Elektronenstrahl, der fein gebündelt mit einem Durchmesser von etwa 1μ im Analysenpunkt auftrifft und dort in den K- und L-Schalen, also den innersten Elektronenschalen der Atome abgelenkt wird. In einem Röntgenspektrographen kann aus dem Ablenkwinkel die Art des Atoms abgelesen werden. Auf diese Art kann eine Analyse durchgeführt werden, die sich auf eine Größe von etwa 1 Kubikmikron bzw. bei den vorliegenden Versuchen also auf eine Menge von 2 bis 8×10^{-12} g bezieht. Die Vorarbeiten und die Versuche wurden auf einer Castaing'schen Mikrosonde im Forschungsinstitut der Böhlerwerke Kapfenberg durchgeführt und die Unterstützung durch dieses Institut durch die Anwendung aller dort gesammelten Erfahrungen ermöglichten wesentliche Ergebnisse.

Für sämtliche Proben wurde vollkommene Ebenflächigkeit, geringste Rauigkeit der Oberfläche und vor allem ein einwandfreier Übergang von Stahl auf Zement verlangt. Stahl hat Härte 7, Zement liegt bei 4, dadurch ist die Präparation der Übergangszone erschwert. Alle Proben durften außerdem nur mit Diamantsäge geschnitten und mit Diamantpulver geschliffen werden, um eine Verunreinigung der Oberfläche durch Fremdelemente, die in der Mikrosonde reagieren konnten, zu verhindern.

Zur Elektronenstrahlmikroanalyse bereitete man die Proben so vor, daß Stahlplättchen feinst poliert und abgebeizt wurden und ihnen dann eine Oxidschichte von etwa 3μ Stärke aufgetragen wurde. Unmittelbar danach wurden die Plättchen in Kunstharz gebettet. Sie wurden mit Diamantscheiben zerkleinert und immer wieder in Kunstharz gebettet, damit die Probe nicht durch die Bearbeitungsenergie getrennt wurde. Die Probe wurde so schließlich auf eine Größe unter $7 \times 7 \times 7$ mm gebracht. Eine Fläche wurde dann aufgeschnitten und in Diamantpulver auf höchste metallurgische Feinheit geschliffen. Besondere Sorgfalt wurde der Übergangszone zwischen Stahl und Zement gewidmet, die immer nur in der Richtung von Zement auf Stahl bearbeitet wurde.

Die Verwendung von Diamantscheibe und Diamantpulver hat zwei Gründe: Einmal wurde dadurch die Härte­differenz von Stahl auf Zement gegenüber dem Schleifmaterial verringert und dann ist Diamantpulver reiner Kohlenstoff, der keine Verunreinigung der zu untersuchenden Oberfläche durch chemische Einflüsse ergibt. Durch die Mikrosonde können nur die Elemente von Natrium aufwärts erfaßt werden, weil Wellenlängen über 12 \AA nicht mehr gemessen werden können. Diamant hat als Schleifmittel so wenig Einfluß auf die Probe wie der in der Luft vorhandene Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. Man kann damit rechnen, ungestörte Proben zu erhalten.

In Abb. 16 und 17 sind die Analysenergebnisse aufgetragen. In der Richtung der Profile 1 und 2 glitt die Probe mit einer Geschwindigkeit von $2,5 \mu \text{ sec.}$ unter dem Elektronenstrahl durch. Jedes Profil wird

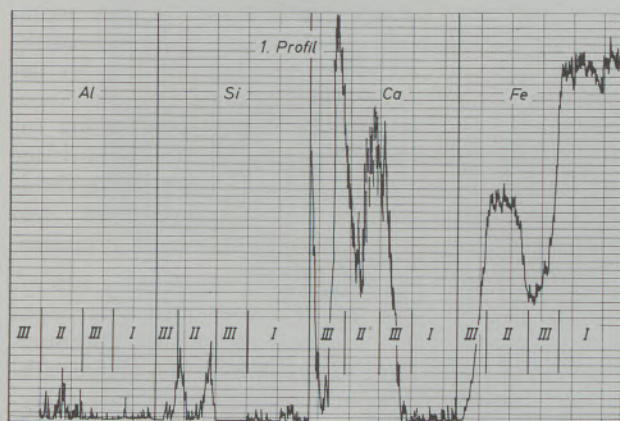
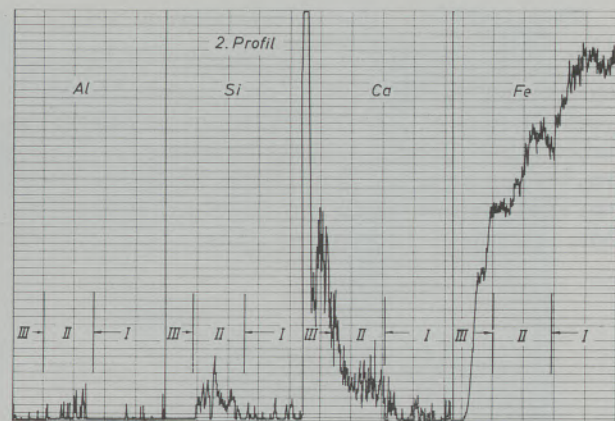


Abb. 16
Analysenergebnisse

der Reihe nach auf die wesentlichen Bestandteile des Zementes: Kalzium, Silizium, Aluminium untersucht und auf Eisen. Ein elektronisches Zählgerät erfaßt im Durchgang in jedem Punkt die Meßzahl der vorhandenen gesuchten Elemente. Die Schwankungen ergeben sich durch Schwankungen der Mikrosonde, der Zählvorrichtung und durch Verunreinigung durch andere Elemente am jeweiligen Ort.

Am Übergang zwischen Stahl und Zement nimmt der Eisengehalt gleichmäßig ab, der Kalziumgehalt



Mikrosonde

Abb. 17
Analysenergebnisse

laufend zu und Aluminium und Silizium sind als Bestandteile des Zementes ebenfalls vertreten. Eine Punktmessung in der Übergangszone hat als Maximalgehalt bei Kalk 2% CaO, bei SiO_2 $1,2 \%$, bei Al_2O_3 $2,5 \%$ ergeben. Der Rest der Probe ist Eisenoxid.

H. Lichtmikroskopie

Die Arbeiten mit dem Lichtmikroskop brachten nur unbefriedigende Ergebnisse, denn einerseits gelang es nicht, Präparate herzustellen, die die entsprechende Oberflächenbeschaffenheit mitbrachten, andererseits reicht das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops für die vorhandenen Probleme nicht mehr aus.

Eine Aufnahme, ausgeführt von einem hervorragenden Fachmann, zeigt in Abb. 18 Grenzschichten zwischen Stahl und Zementstein.



Abb. 18
Lichtmikroskop

J. Elektronenmikroskopie

In einjähriger Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum für Elektronenmikroskopie an der Technischen Hochschule Graz gelangen über 200 Aufnahmen der Grenzzone Zementstein - Stahl. H. Blaha führte die Aufnahmen durch und sie überwachte die Präparation.

Im wesentlichen sah die Präparation so aus:

Einem Baustahl wurde eine definierte Oxidschicht aufgetragen, d. h. die Stärke der Oxidschicht wurde vorher festgelegt. Der Baustahl wurde in Zementleim gebettet und 28 Tage nach der Erhärtung des Zementes, wurden Stahl und Zementstein schräg angeschnitten (Abb. 19). So waren von innen nach außen sichtbar: metallisch gebundenes Eisen, Oxidschicht,

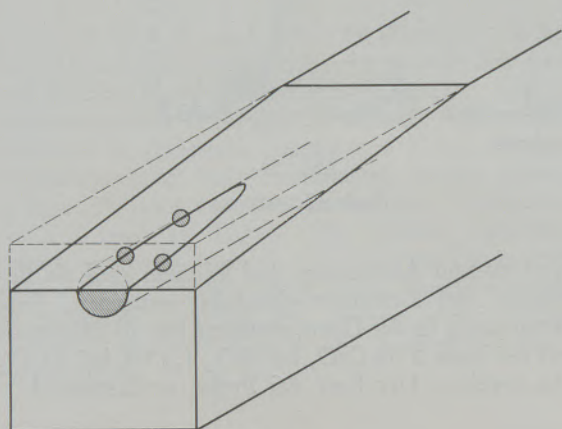


Abb. 19
Probesschnitt

Zementstein. Im Hochvakuum wurde durch Argon-Ionen, bei einem Einfallswinkel von 60° , 30 Minuten geätzt und somit die durch das Schneiden bedingte Oxidschicht abgetragen. Nach Abtragung der Oxidschicht wurde in der in Graz entwickelten Anlage (Dr. Grasenick hat darüber berichtet) auf der Oberfläche der Stahl-Zementschicht ein Kohle-Film unmittelbar aufgedampft. Ein Lackabdruck wäre für diese Untersuchung schlecht gewesen, da aus den Vorversuchen erkenntlich war, daß Aufnahmen in Verbindung mit Zementleim oder Zementstein nur deutlich sind, wenn die Wiedergabe der Aufnahmen bei einer Vergrößerung von mindestens 25.000fach erfolgt und wenn Stereo-Aufnahmen gemacht werden. Einäugige Aufnahmen können als Ergänzung erst dann dienen, wenn durch Stereo-Aufnahmen die Lage der Einzelobjekte geklärt ist.

Es mußte die Übergangszone von sehr unterschiedlichen Medien elektronenmikroskopisch erfaßt werden, daher setzte die Herstellung der Zielpräparate eine exakt ausgeführte Präparation voraus. In den Argon-Ionen hatte man ein gemeinsames Ätzmittel für beide Medien gefunden und in der Apparatur konnten in einem Vorgang die Präparate geätzt und bedampft werden.

In den folgenden 11 Anaglyphen sieht man die Anordnung und den Aufbau von Oxidschichten und das Verhalten des Zementes im Zusammenwirken mit diesen Oxidschichten.

Man sieht Rekristallisationen und heterogene Verwachsungen verschiedenster Art. Die ganze Oxid-

schicht ist durchsetzt und zu einem verfestigten Gebilde geworden.

Unter den allgemeinen Begriff Heterotaxie fallen Zwillingsbildung, Adsorptionsmischkristalle, Epitaxie, Topotaxie und alle diese Formen sind in den Abbildungen zu erkennen. Epitaxien (orientierte Aufwachsungen auf fremder Matrix) und Topotaxien (Aufwachsungen durch chemische Oberflächenreaktion) bilden den Anschluß an das metallische Eisen.

Vorbemerkungen zu den Abbildungen aus dem Elektronenmikroskop.

Die folgenden Abb. 20 — 30 zeigen Rundstahl verschiedener Typen, in Zementmörtel eingebettet, schräg angeschnitten und in seiner Grenzzone (Stahl-Zementstein) in den Abbildungen wiedergegeben. Durch den Schräganschnitt wurde die Grenzzone etwas verquetscht, durch Ionenätzung der größte Teil der verquetschten Oberfläche aber wieder abgetragen. Die Orientierung auf den Abbildungen erfolgt durch die Bearbeitungsvorgänge. Durch den Schräganschnitt bedingt, zeigen sich in der Achsenrichtung des Baustahls Riefen, und senkrecht dazu in den Oxidschichten und damit auch in den Teilen des Zementsteines, die in diesen aufgebaut sind, Rillen, die aus dem Poliervorgang entstammen und dadurch die Querrichtung des Stahls anzeigen. Wenn auch der Poliervorgang so exakt erfolgte, wie er im Schliffdiagrammbild 8 angegeben ist, so ist doch die gezeigte Vergrößerung so stark, daß auch so kleine Unebenheiten deutlich zum Vorschein kommen.

Die Abb. 20 bis 23 zeigen Rundstahl ϕ 10 mm, hochglanzpoliert und mit nachträglich aufgebrachter Oxidhaut, am Übergang zu Zementstein. Der aufgeschnittene oxidfreie Stahl sieht an und für sich strukturlos aus, das Gefüge ist zu klein um bei der gegebenen Vergrößerung erkannt zu werden, die eingetragene Struktur ist auf die Bearbeitungsenergie zurückzuführen. Sichtbare Punkte sind Ioneneinschläge aus dem Ätzvorgang. Durch die (relativ) starke Oxidhaut bedingt, sind die Aufwachsungen aus dem Zement kräftig und Details nur schwer zu erkennen.

Abb. 24 und 25 zeigen Vorspannstahl Δ 100 ϕ 5 mm, der über die Streckgrenze hinaus gezogen wurde; anschließend wurde die Oxidhaut abgenommen. Hier sind schon mehr Details von aufgewachsenem Zementstein zu erkennen. Die sichtbare Oberfläche ist sehr zerklüftet — beim Streckvorgang reißt die Walzhaut auf (Abb. 5) und wenn sie entfernt wird, zeigt auch die metallisch gebundene Oberfläche die Spuren.

In den Abb. 26 bis 30 ist derselbe Stahl wie in Abb. 20 — 23 wiedergegeben, jedoch wurde die Oxidschicht entfernt. Es hat sich wohl in der kurzen Zeit, in der der Stahl zwischen den einzelnen Arbeitsvorgängen an der Luft war, eine neue Oxidschicht gebildet — doch ist diese sehr dünn, da die Oxidbildung bei Raumtemperatur gering ist. Dadurch sind die Bilder durchsichtig und die Kristallbildungen deutlich zu erkennen. Man sieht im Untergrund den metallisch gebundenen Stahl und zahlreiche Epitaxien.

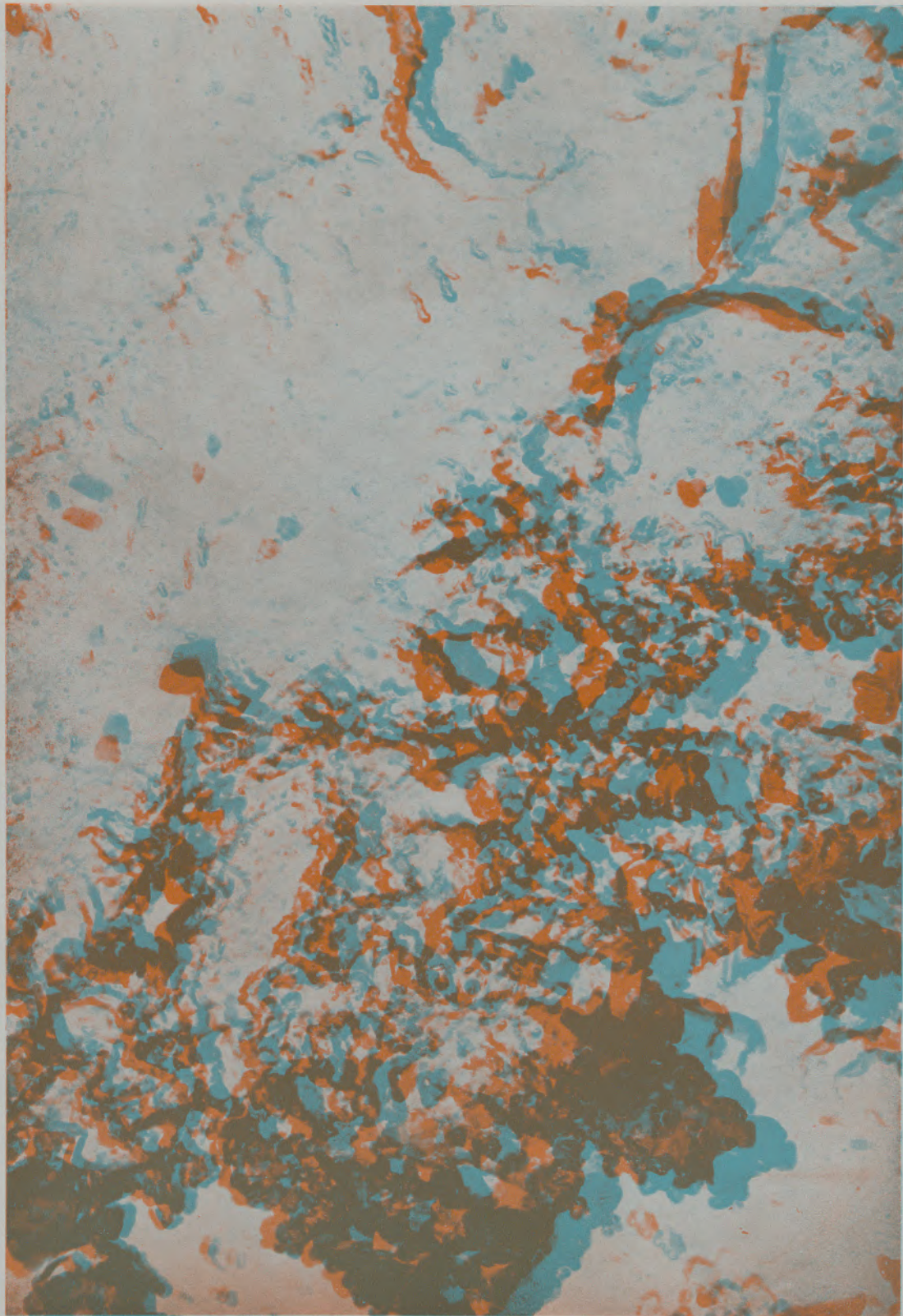


Abb. 20

Rundstahl ϕ 10 mm mit kräftiger Oxidschichte, in Zementleim gebettet und nach dem Erhärten des Zementes schräg angeschnitten.

Links oben der Schräganschnitt, die Bearbeitungsrichtung ist deutlich zu erkennen. Die kleinen Punkte stammen aus Ioneneinschlägen, die Querrisse und Strukturfehler sind durch die Bearbeitung entstanden und konnten durch die Ionennätzung nicht mehr ganz abgetragen werden. Der Übergang in die Oxidschichte läuft in der Diagonale links unten — rechts oben. Rechts unten die Oxidschichte mit Zementstein durchwachsen. Im Drittel rechts unten sind Kristallbildungen zu sehen

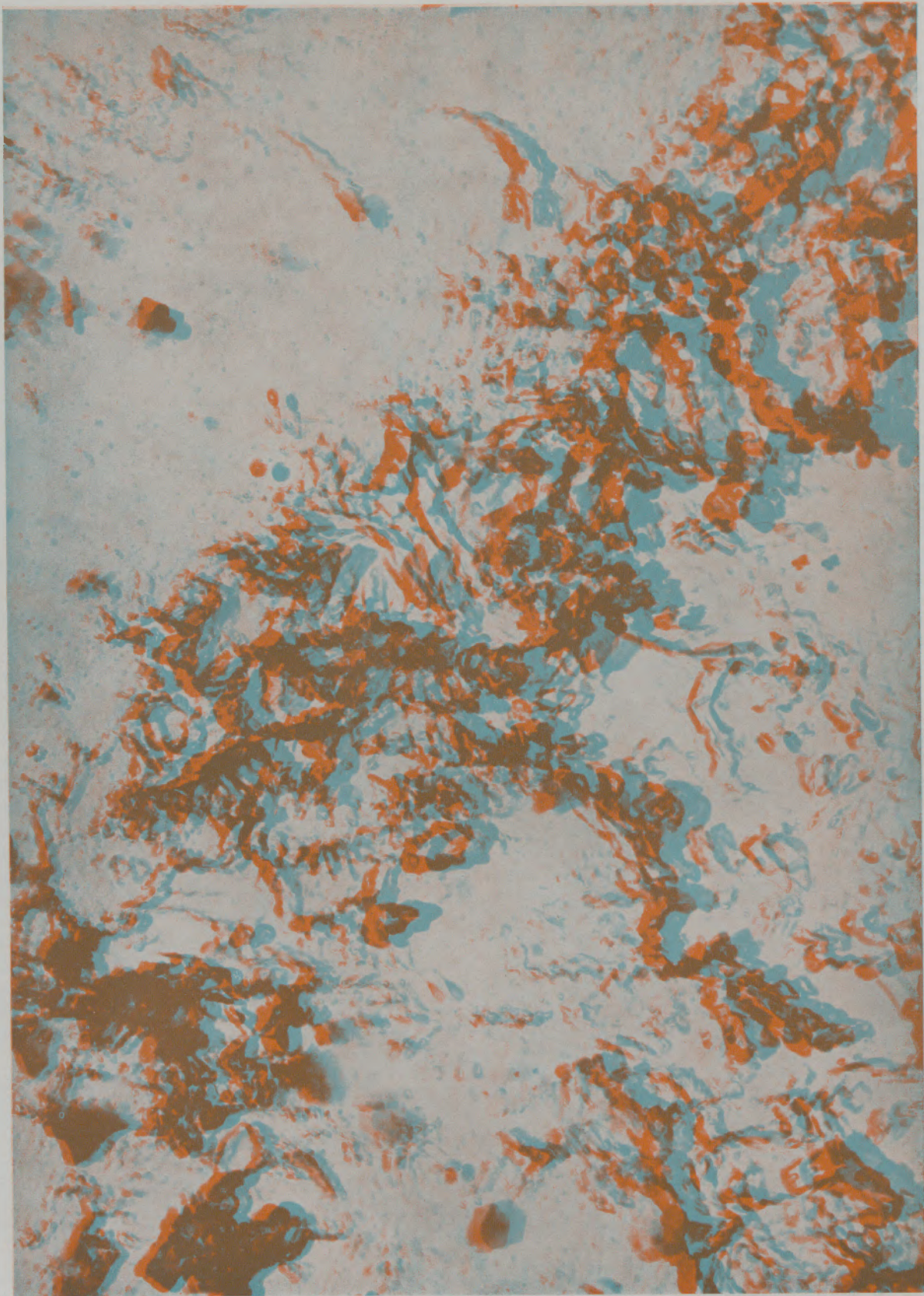


Abb. 21

Rundstahl ϕ 10 mm mit kräftiger Oxidschichte, in Zementleim gebettet und nach dem Erhärten des Zementes schräg abgeschnitten.

Beschreibung wie Abb. 20

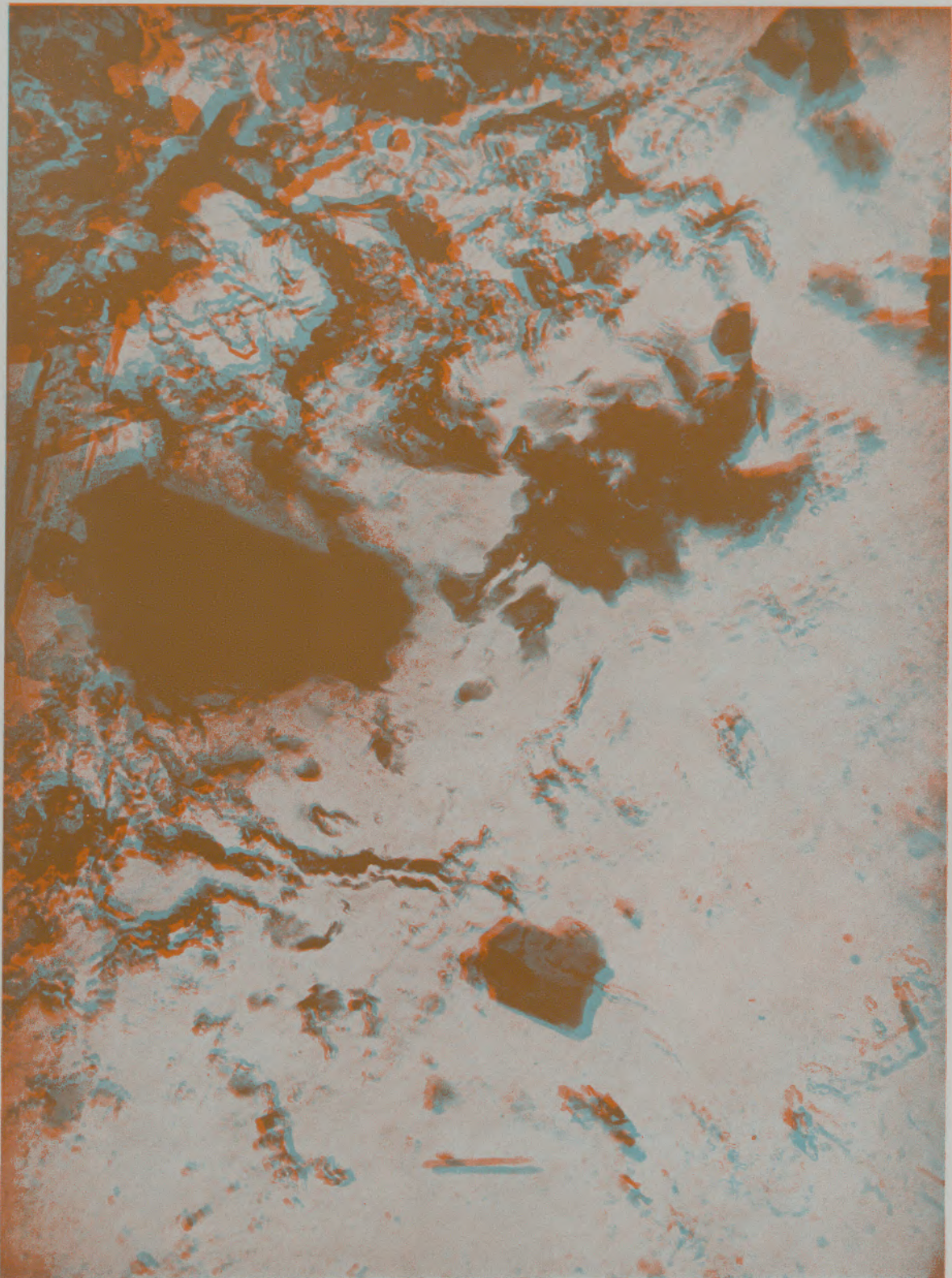


Abb. 22

Rundstahl ϕ 10 mm mit kräftiger Oxidschichte, in Zementleim gebettet und nach dem Erhärten des Zementes schräg angeschnitten.
Beschreibung wie Abb. 20, nur ist hier der Schräganschnitt rechts unten, die Oxid-Zement-Schichte links oben. Die großen dunklen Flecken sind Bildfehler, die sich dadurch ergeben haben, daß sich Stahl oder Zementstein nicht ganz von der Folie gelöst haben

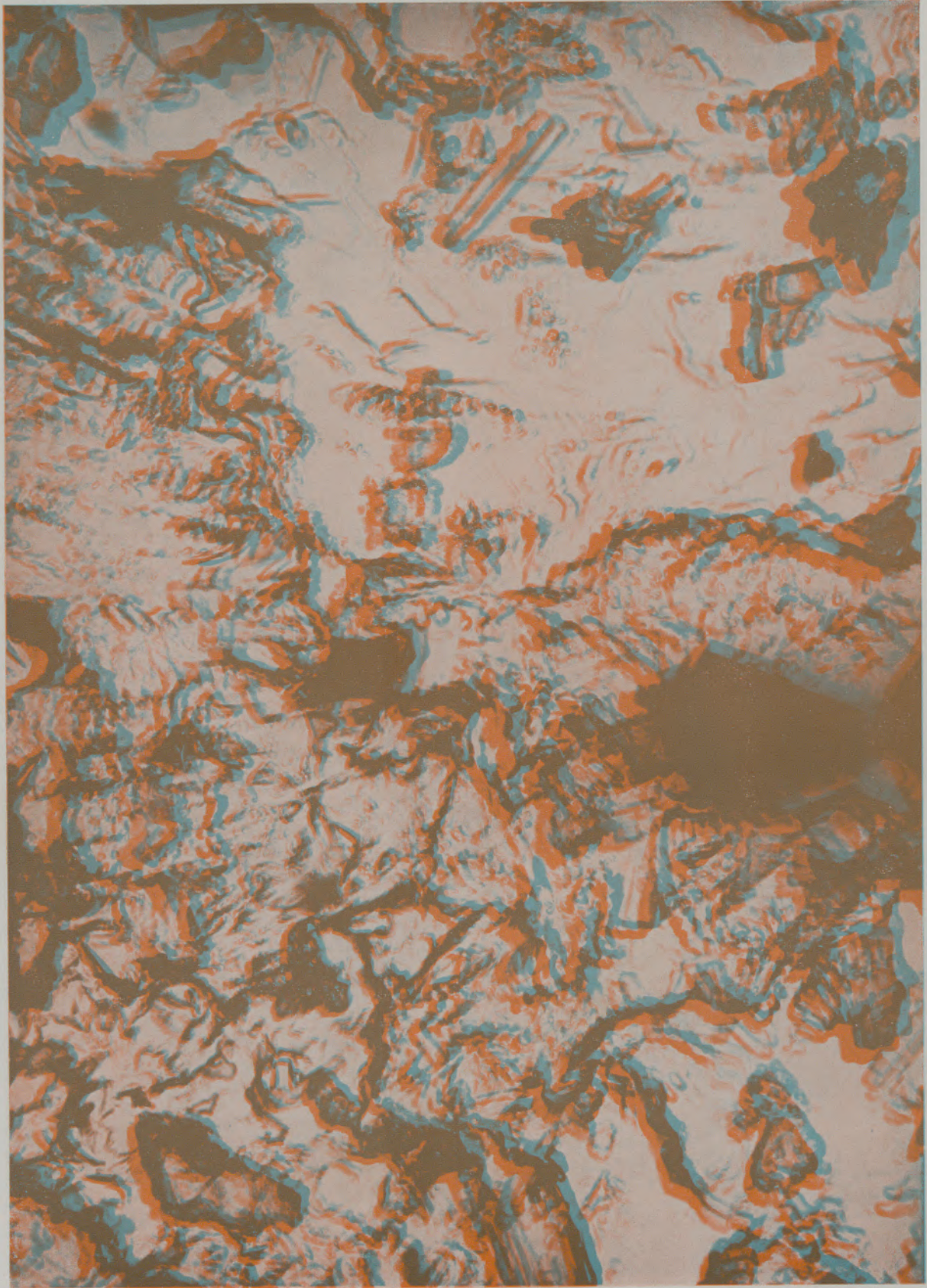


Abb. 23

Rundstahl ϕ 10 mm mit kräftiger Oxidschichte, in Zementleim gebettet und nach dem Erhärten des Zementes schräg angeschnitten. Rechts, oben und unten, die Übergangzone zwischen Schräganschnitt und Oxid-Zementschichte. Diese Schichte ist deutlich mit Kristallen durchwachsen

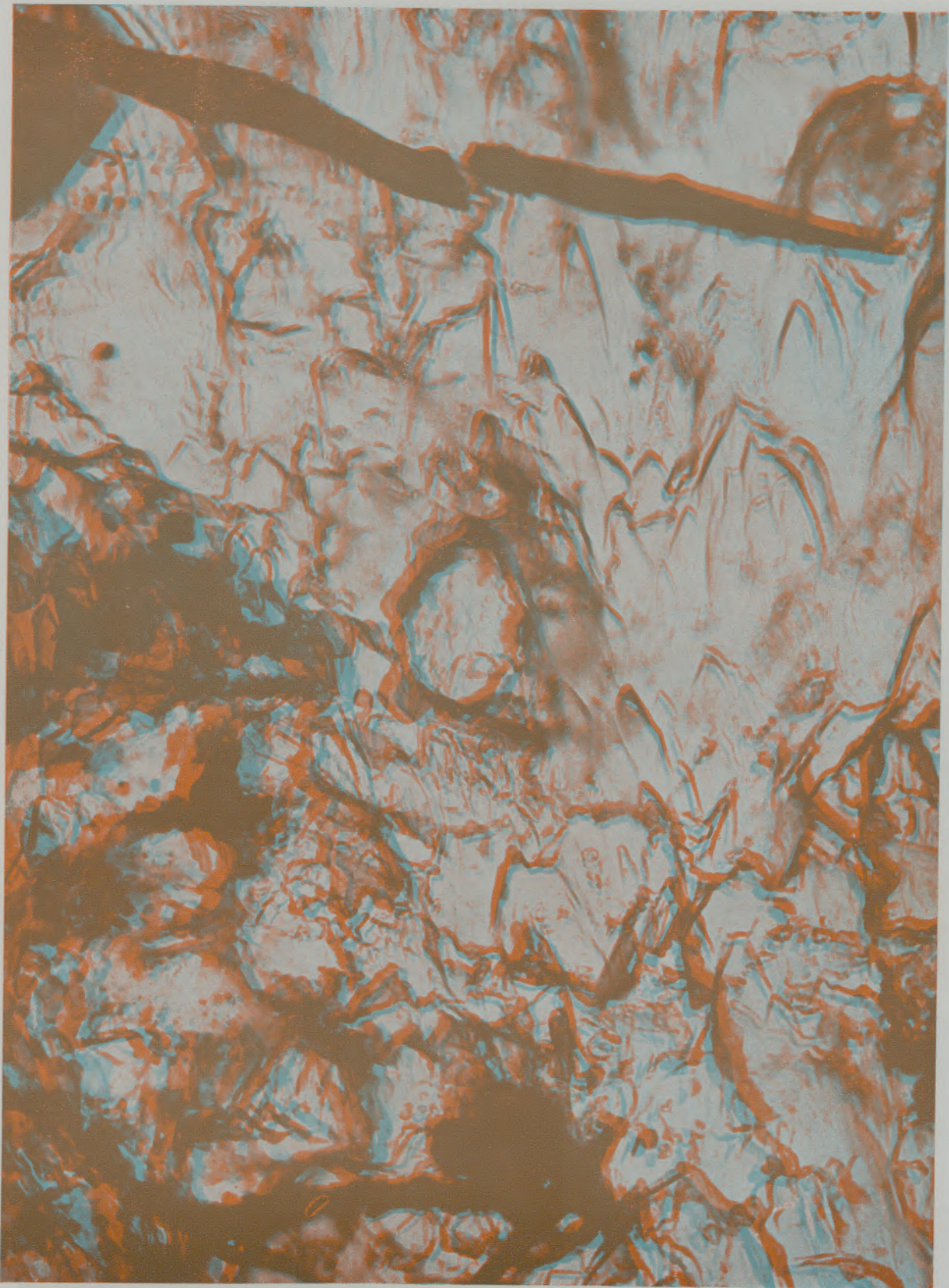


Abb. 24

Vorspannstahl ϕ 5 mm mit ganz dünner Oxidschichte, in Zementleim gebettet und nach dem Erhärten des Zementes schräg angeschnitten. Die sehr zerklüftete Oxidschichte ist stark durchwachsen von Zementstein

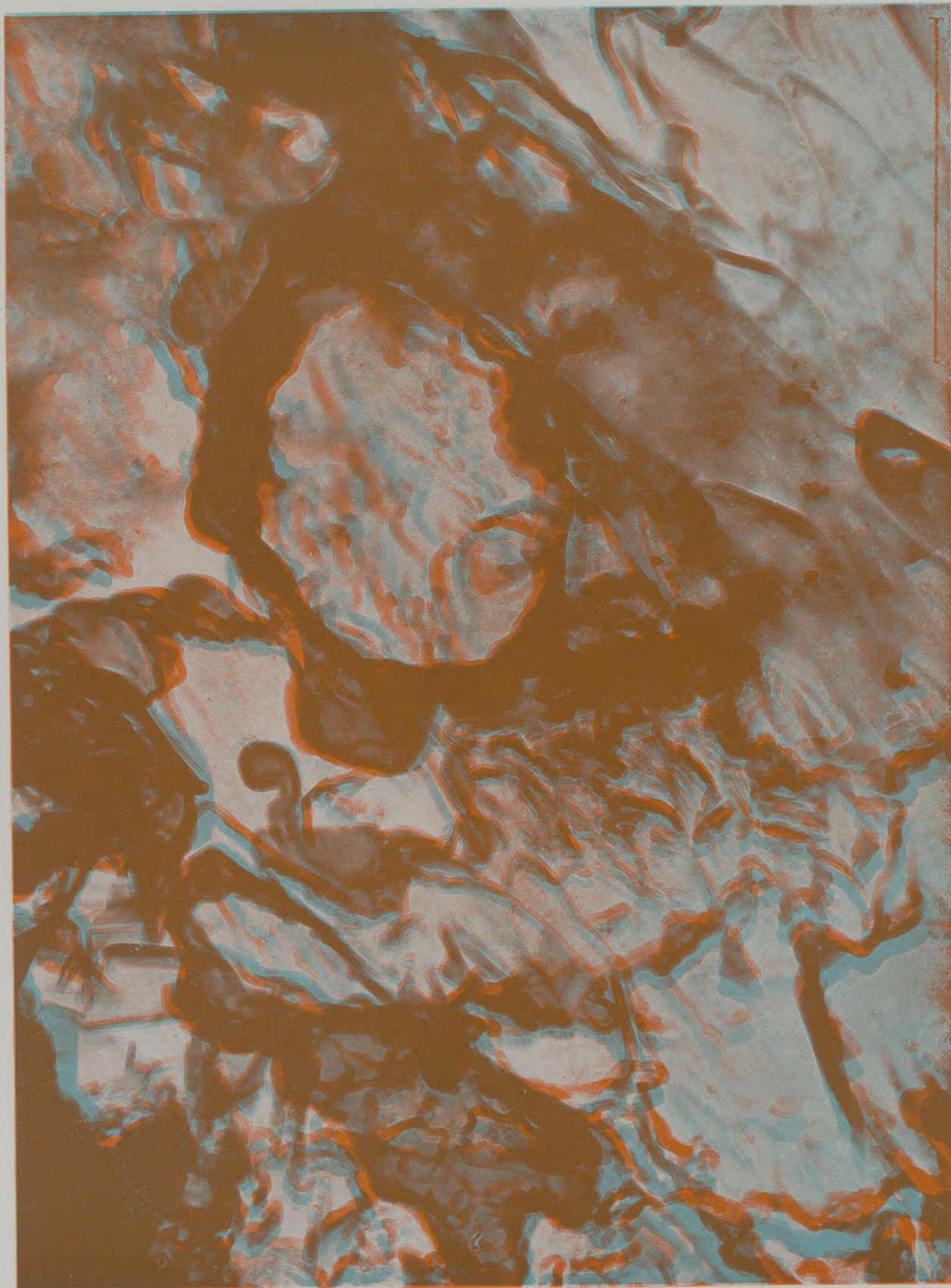


Abb. 25
Detail aus Abb. 29

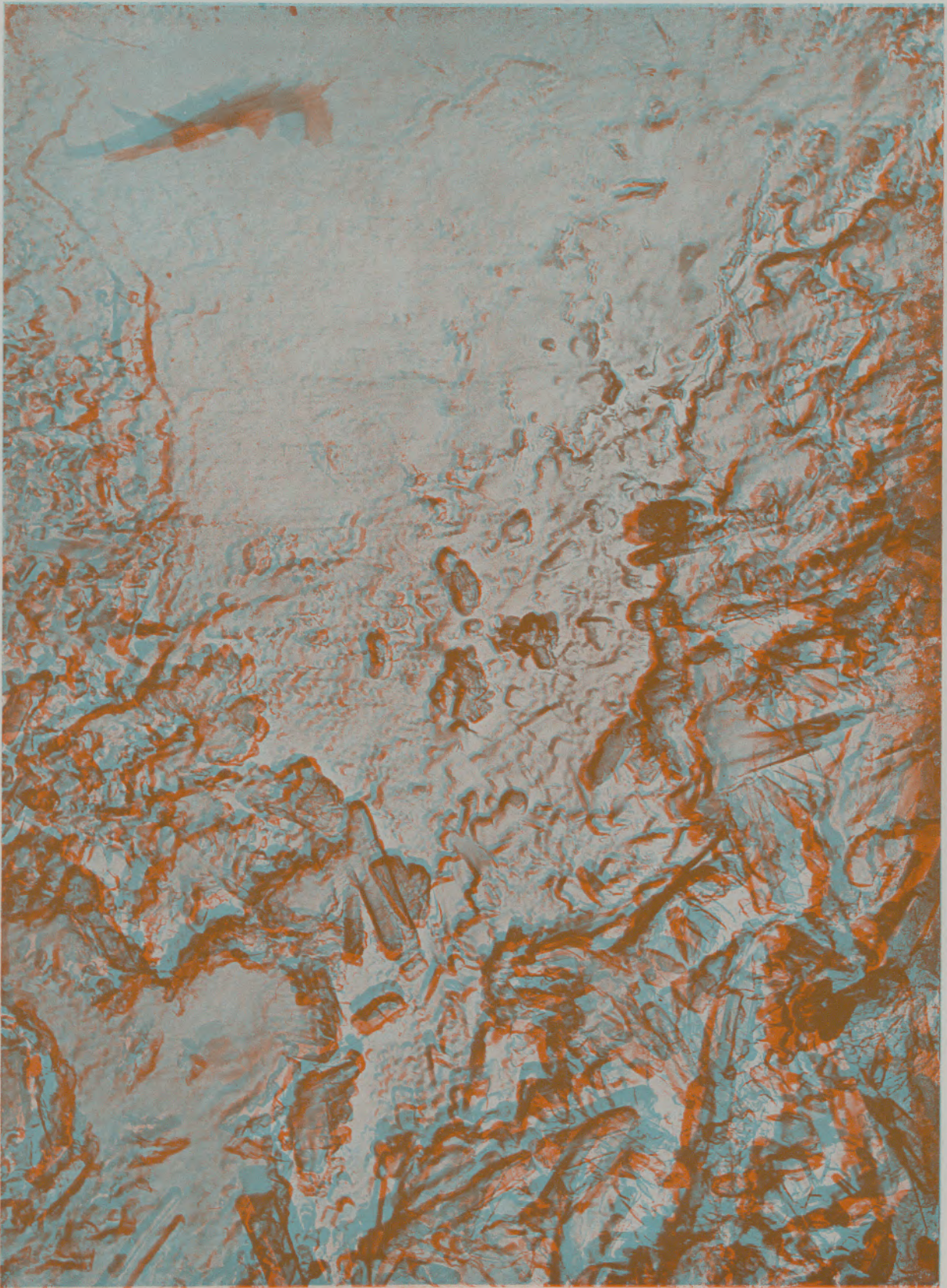


Abb. 26

Rundstahl \varnothing 10 mm mit ganz dünner Oxidschichte, in Zementleim gebettet und nach dem Erhärten des Zementes schräg angeschnitten. Oben der Schräganschnitt. Die Oxidschichte ist stark mit Kristallen aus dem Zementstein durchsetzt

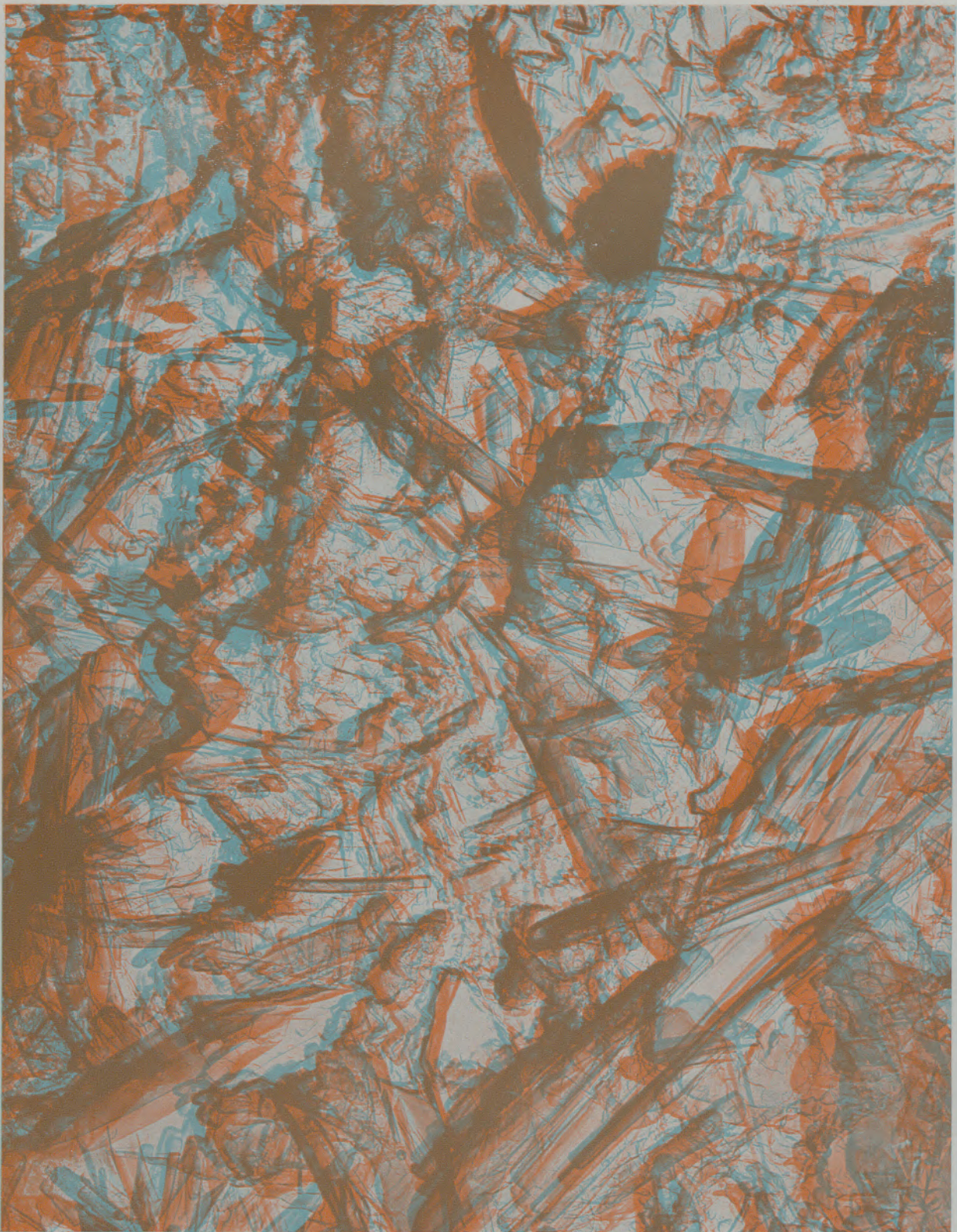


Abb. 27

Rundstahl \varnothing 10 mm mit ganz dünner Oxidschicht, in Zementleim gebettet und nach dem Erhärten des Zementes schräg angeschnitten. Die Oxidschicht ist ganz mit Kristallen aus dem Zementstein durchwachsen. Im Untergrund sieht man den reinen Stahl

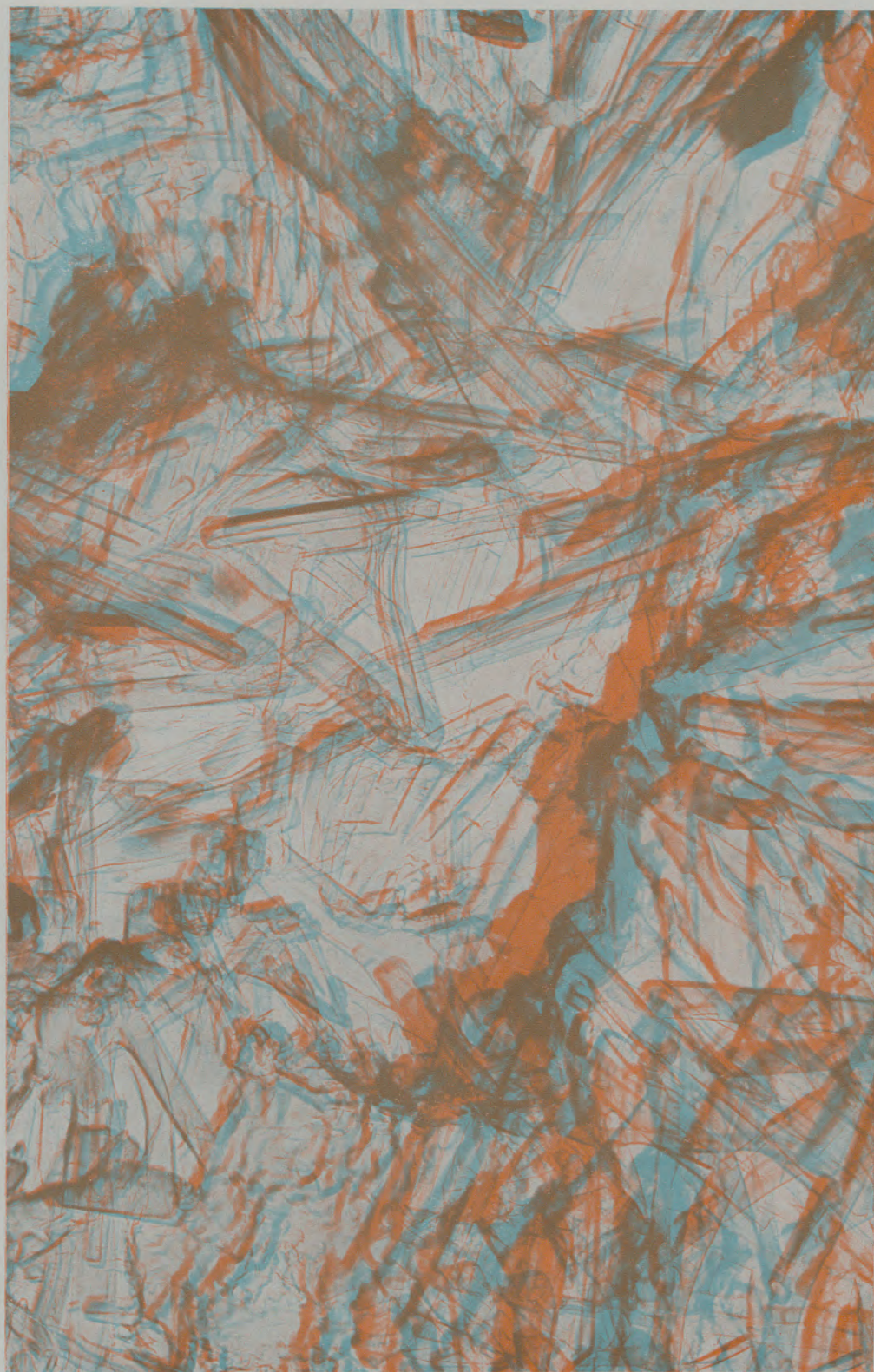


Abb. 28
Beschreibung wie Abb. 27

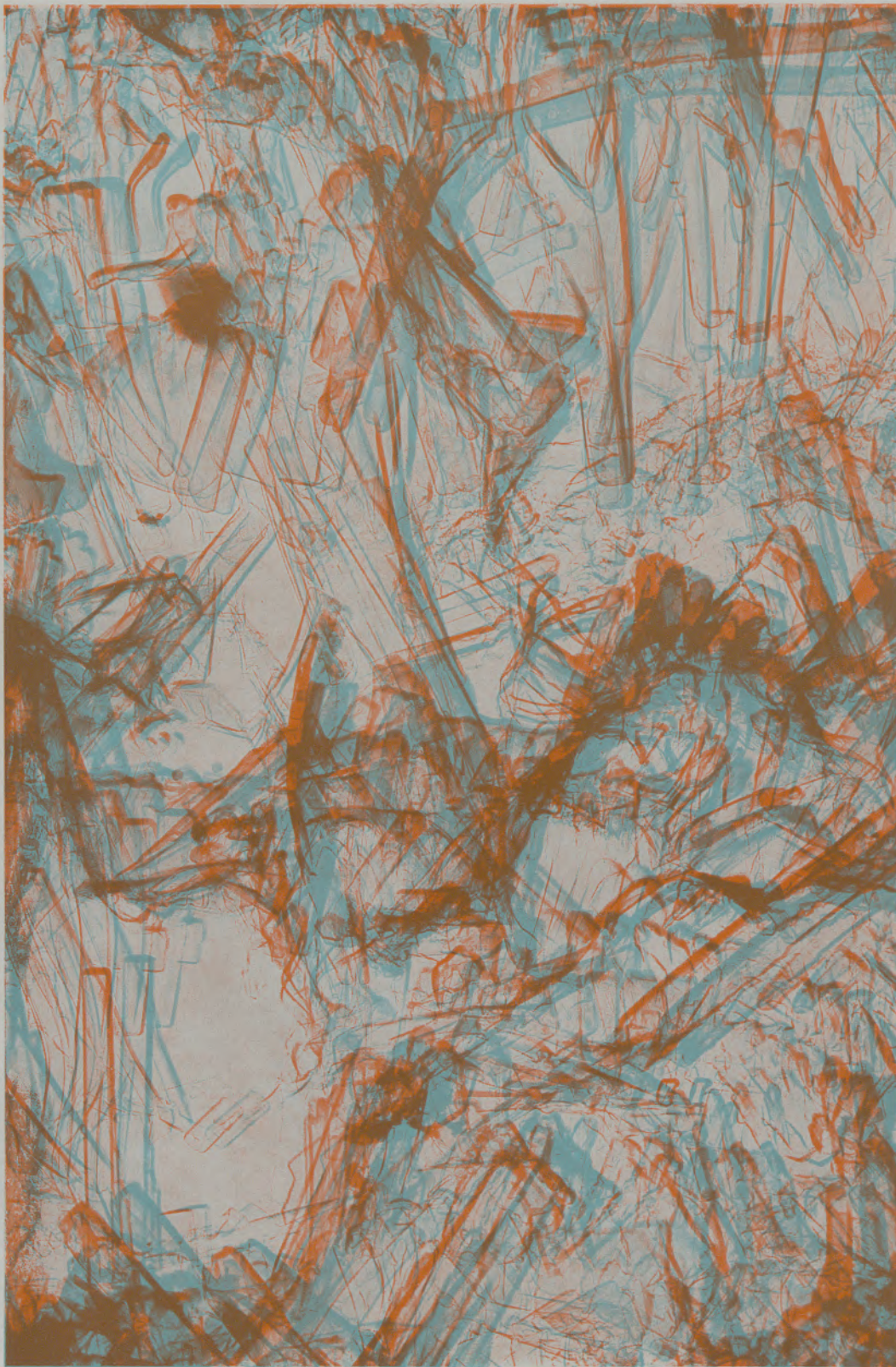
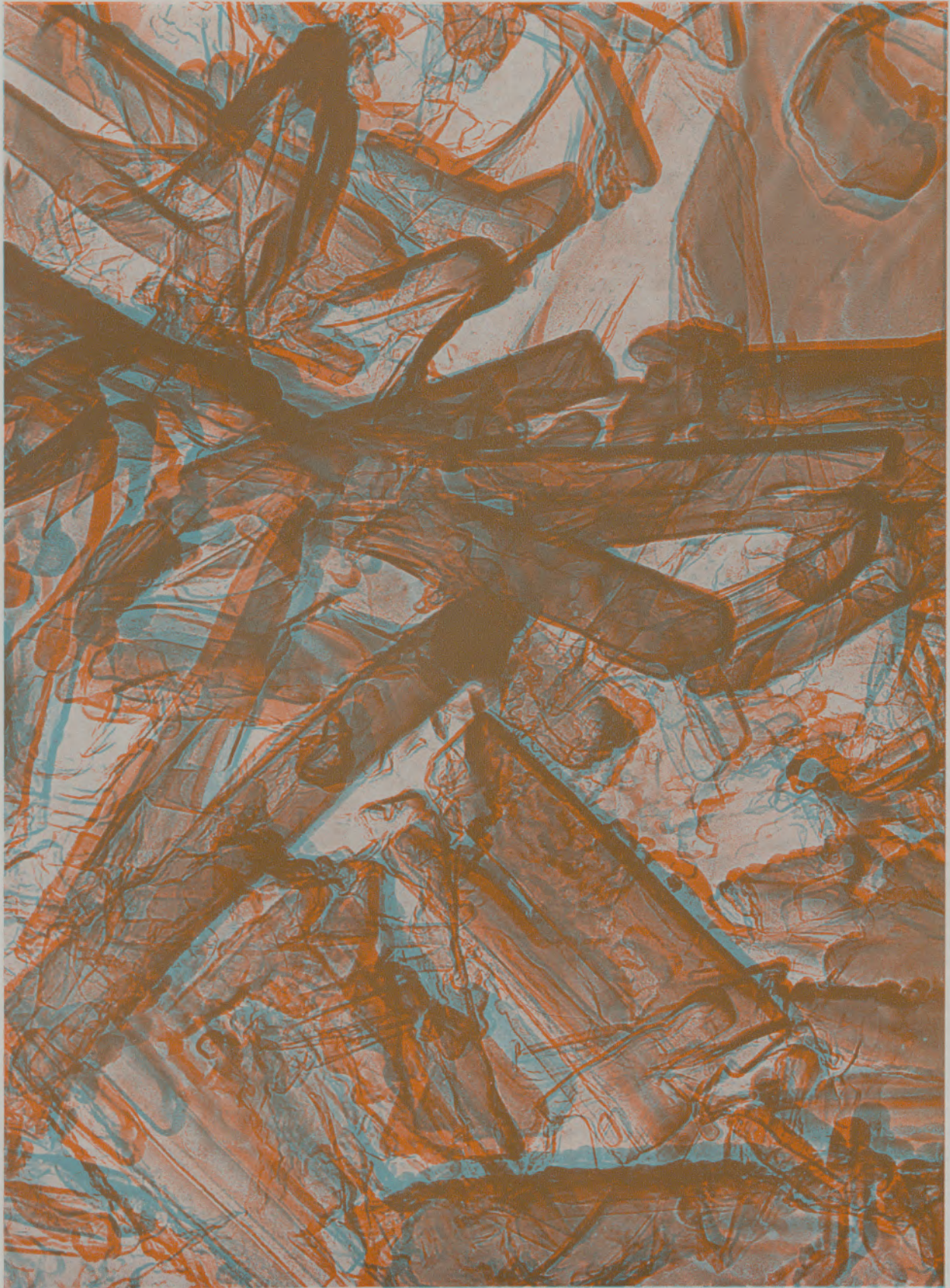


Abb. 29

Beschreibung wie Abb. 27

Hier sieht man besonders deutlich das Aufwachsen von Kristallen auf dem Stahl (Orientierte Substanzabscheidung auf fremder Matrix)



Bitte in dieser Richtung betrachten



Abb. 30
Beschreibung wie Abb. 27
Epitaxie und Rekristallisation in vergrößertem Maßstab

Zusammenfassung

In Versuchen und Bildern wurde eine Auffassung vermittelt mit der das Problem der Verbindung zwischen Stahl und Zement erklärt werden kann und es konnte gezeigt werden, daß es sich um eine echte Bindung handelt, die sich im Bereich der mikrokristallinen Sphäre bewegt.

Das dem Zement zum Abbinden zugegebene Wasser durchdringt zusammen mit dem in ihm gelösten Kalziumhydroxid und den Lösungsgenossen die ganze Oxidschicht des Stahls. Diese Durchdringung ist wahrscheinlich eine einfache Diffusion, denn an Hand der gezeigten Bilder kann man sehen, daß zu dieser Durchdringung keine Gitterfehler oder Leerstellen oder ähnliche Fehlkonstruktionen im Mikrobau nötig sind. Die Oxidschicht ist so grob aufgebaut und so porös, daß eine Durchdringung ohne weiteres möglich ist. Man weiß, daß das Metall Eisen in der Lage ist, Silizium und in geringerem Maß auch Kalzium einzuordnen, d. h., daß sich Silizium und Kalzium, sicherlich auch Aluminium, nicht nur durch die Oxidschicht bewegen, sondern auch in der Oberfläche des metallischen Eisens einbauen.

Die im Anmachwasser hydrolysierten, gelösten oder aufgespaltenen Teile des Zementes bewegen sich durch die Oxidschichten und führen zu heterotaktischen Reaktionen verschiedener Formen. Einfache Adsorptionen in den Grenzflächen, Rekristallisationen in den Zwischenschichten, und am reinen Metall Epitaxien bauen einen dichten, außerordentlich verzahnten

Übergang vom Stahl zum Zementstein auf, der, wie die vorgezeigten Versuche bewiesen haben, geeignet ist, relativ große Kräfte zu übertragen und außerdem den Stahl vor Korrosion zu schützen.

Die chemische und mineralogische Zusammensetzung dieser Neubildungen zu untersuchen, dürfte schwierig sein und könnte wohl nur statistisch ausgewertet werden. Allein vom Ausgangsprodukt Trikalziumsilikat abgeleitet, konnten schon fast 100 Hydratationsprodukte zwischen $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erzeugt und untersucht werden (2). Dazu kommen — abgesehen von den reinen Hydratationsprodukten der Aluminat- und der Ferritphase — die eingelagerten Aluminate, Ferrite und sonstigen Bestandteile des Zementes als Variationen.

Bei allen Versuchen konnte festgestellt werden, daß die Bindungen zwischen Stahl und dem erhärtenden Zementstein langsamer vor sich gehen, als die Bindungen zwischen Zuschlagstoffen und Zement. Die Begründung ist an und für sich nicht schwierig, denn Heterotaxien aus den abbindenden Teilen des Zementes auf die Zuschlagstoffe sind leichter und direkter herzustellen, weil die Oberfläche der Zuschlagstoffe unmittelbar reagieren kann. Im Fall des Stahls müssen aber erst alle Diffusionen in der Oxidschicht durchgeführt sein und es muß eine genügende Anreicherung mit Aufbaumaterial vorhanden sein, damit der Wachstumsdruck genügend groß wird.

Summary

By means of tests and micrographs a theory is presented by which the problem of the connection between steel and cement can be explained and it was possible to prove that there is a true bonding in the area of microcrystalline structures.

The water which is added to the cement for binding purposes penetrates, together with the dissolved calcium-hydroxide and other dissolved substances the complete oxide layer of the steel. This penetration is most probably a simple diffusion. By means of the micrographs it can be seen that for this penetration no lattice faults or empty places or similar faults of the micro-structure are necessary. The oxide layer is so porous and coarse in its structure that penetration is very easy. It is known that the metal iron is capable of aligning silicon and, to a smaller extent, calcium also; i.e. silicon and calcium, as well as aluminum do not only move through the oxide layer but are built into the surface of the metallic iron.

The dissolved, hydrolyzed or disintegrated components of the cement move through the oxide layers and result into various heterotactic reactions. Along bordering surfaces there are adsorptions, there are recrystallizations in intermediate layers and epitaxies at the pure metal build a dense, extremely interlocked transgression from steel to cement, which, as

has been proven by the trials, is capable of relaying relatively strong forces and also protects the steel from corrosion.

It may be quite difficult to investigate the chemical and mineralogical composition of these new formations and only a statistical evaluation seems feasible. Beginning only with the initial product tricalcium-silicate almost 100 hydration products between $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ may be derived and investigated (2). In addition to this, there are the enclosed aluminates, ferrites and other cement components as variations, not counting the pure hydration products of the aluminate and ferrite phase.

With all tests it was possible to prove that the binding between steel and hardening concrete is slower than the binding between the cement and the aggregate. This is not too difficult to explain since heterotaxies of the binding components of the cement and the aggregate can be easier and more directly, produced since the surface of the aggregate may react directly. In the case of steel, first all the diffusions through the oxide layer have to be performed and a sufficient concentration of material for building up has to be reached to obtain a sufficiently high pressure of growth.

Résumé

On a exposé au moyen d'essais et de photographies une interprétation du problème de la liaison entre l'acier et le ciment et l'on a pu montrer qu'il s'agit d'une liaison vraie qui évolue dans le domaine micro-cristallin.

L'eau ajoutée pour lier le ciment pénètre, avec l'hydroxyde de calcium dissous et d'autres matières dissoutes dans l'ensemble de la couche d'oxyde de l'acier. Cette pénétration n'est probablement qu'une simple diffusion car d'après les photographies annexées, on peut voir que pour que cette pénétration se produise il n'est pas nécessaire qu'il existe des défauts de réseau ou des vides ou encore d'autres défauts analogues d'édification dans la microstructure. La couche d'oxydes est si grossièrement édifiée et tellement poreuse, qu'une pénétration est tout à fait possible sans qu'il y ait de difficultés. On sait que le fer métallique possède la propriété d'agir sur les mouvements d'ordre du silicium et dans une faible mesure du calcium; cela veut dire que le silicium et le calcium, et aussi certainement l'aluminium, circulent non seulement à travers la couche d'oxyde mais aussi à la surface du fer métallique.

Les parties du ciment qui sont hydrolysées, dissoutes ou décomposées dans l'eau de préparation, circulent à travers les couches d'oxyde et conduisent à des réactions hétérotactiques de différentes formes. Les simples adsorptions aux interfaces, les recrystallisations dans les couches intermédiaires et les épita-

xies dans le métal pur forment une transition dense et extrêmement indentée entre l'acier et le ciment solide, qui, comme l'ont montré les essais ci-dessus, a tendance à transférer des forces relativement grandes et de plus à protéger l'acier contre la corrosion. Il doit être difficile de déterminer la composition chimique et minéralogique de ces nouvelles formations et l'on ne peut probablement les déterminer que par voie statistique. En partant uniquement d'un produit de départ tel que le silicate tricalcique, on a pu préparer et analyser près de 100 produits d'hydratation situés entre $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (2). A ceux-ci s'ajoutent, en plus, en dehors des produits d'hydratation purs, des phases aluminates et ferrite, les inclusions d'aluminates et ferrites et les autres constituants du ciment en tant que variations. Dans tous les essais on a pu constater que les liaisons entre l'acier et le ciment en cours de durcissement se forment plus lentement que les liaisons entre les matières d'addition et le ciment. Il n'est pas difficile d'en trouver la raison, car les hétérotaxies à partir des substances liées du ciment sur les matières d'addition se forment plus directement et plus facilement parce que la surface des matières d'addition peut réagir d'une manière directe. Dans le cas de l'acier, toutes les diffusions dans les couches d'oxydes doivent être d'abord accomplies et il doit exister un enrichissement suffisant en matière de construction afin que la pression de croissance soit suffisamment forte.

Literaturverzeichnis

1. Bryson, J. O., and R. G. Mathey, Surface condition Effect on Bond. Strength of Steel Beams Embedded in Concrete J. Am. Concr. Inst. 59 (1961), No. 3.
2. Butt, J. M., L. M. Raschkowitsch, D. M. Heiker, A. A. Maier, O. I. Goratschewa, Die Bedingungen für die Bildung von Kalziumhydroxysilikaten und deren Eigenschaften. Silikatechnik 12 (1961), Heft 6.
3. Grigorjan, W. A., und W. B. Ratinow, Über die Rolle der Diffusion in den Erhärtungsvorgängen der Bindemittel. Silikatechnik 12 (1961), Heft 8.
4. Honigmann, B., Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen. Fortschritte der physikalischen Chemie, Bd. 4.
5. Ickert, L., Epitaxie und Heterotaxie — Ein Überblick zur technischen Bedeutung und theoretischen Interpretation. Silikatechnik 15 (1964), Heft 8.
6. Kleber, W., Keimbildung und Kristallwachstum in Gläsern. Silikatechnik 13 (1962), Heft 1.
7. Kleber, W., Mineralogische Forschung und Silikathütten-technik. Einführungsvortrag zum Symposium „Probleme der Mineralogie in der Technik“. Silikatechnik 14 (1963), Heft 7.
8. Martin, H., Il fenomeno della presa nel calcestruzzo L'industria Italiana del cemento (1963) 6 bzw. Die Bindung im Beton Betonstein-Zeitung (1963), Heft 11.
9. Martin, H., Ionenbewegung im Frischbeton. Wissenschaftl. Zeitschrift d. Hochschule f. Bauwesen, Leipzig, 1/2/1966.
10. Neuhaus, A., Orientierte Substanzabscheidung (Epitaxie). Fortschritte d. Mineralogie, Jg. 1950 u. 1951, Bd. 29 u. 30.
11. Patschke, Der Einfluß der verschiedenen Zemente auf die Druckfestigkeit warmbehandelter Betone und die Haftfestigkeit der Stahleinlagen. Bauplanung, Bautechnik, 9. Jahrg., Heft 5 (1955).
12. Peattie, K. R., I. A. Pope, Effect of age of concrete on bond resistance. Journal of the American Concrete Institute 6 (Febr.) (1956).
13. Schikorr, G., Über den Angriff wäßriger Zementauszüge auf Stahl. Werkstoffe und Korrosion, Jahrg. 1964, Heft 1.
14. Vulté, J. v., Die orientierten Verwachsungen der Mineralien. Fortschritte der Mineralogie, Jg. 1950 und 1951, Bd. 29 und 30.

DK 587.52.084.876 : 620.187 : 620.183

Eine Apparatur zur Anwendung von Hochfrequenz- und Gleichspannungsgasentladungen^{*})

Von A. Aldrian, E. Jakopič, O. Reiter und R. Ziegelbecker, Graz

(Zentrum für Elektronenmikroskopie Graz)

(Beschreibung einer Gasentladungsapparatur zur Herstellung von licht- und elektronenmikroskopischen Präparaten; Besprechung einiger Anwendungen dieser Apparatur an Hand von Aufnahmen: Ätzung organischer Substanzen, Kathodisches Vakuumätzen, Herstellung von Hüllabdrücken und anderes mehr.)

(Description of a gaseous discharge apparatus for producing light- and electron-microscopic specimen; discussion of the application of this apparatus by means of various micrographs: etching of organic substances, cathodic vacuum etching, replicas, etc.)

(Description d'un appareillage à décharge en milieu gazeux pour la préparation de substances destinées à être examinées au microscope électronique, discussion de certaines applications de cet appareillage d'après des exemples de micrographies; attaque de substances organiques, attaque cathodique sous vide, préparation de répliques, etc.)

Die Apparatur gestattet unter anderem die Ausführung folgender Operationen bei einem Arbeitsvakuum von einigen 10^{-1} bis zu etwa 10^{-3} Torr:

Ätzung und Abbau organischer Substanzen mit ionisiertem Sauerstoff bei niedrigen Temperaturen.

Herstellung von elektronenmikroskopischen Abdrücken aus Kohlenwasserstoffen wie z. B. Methan, Acetylen, Benzol und anderen Gasen und Dämpfen (z. B. Siliziumverbindungen).

Hydrophilierung von Trägerfolien und Membranen (Verteilungen von Suspensionen, z. B. Pulverstatistiken); Erhöhung der Benetzbarkeit einzubettender Stoffe in der Ultradünnschnitttechnik.

Kathodisches Vakuumätzen von Metallen mit Gasen wie Argon, Krypton, Stickstoff usw., bei Spannungen von einigen Kilovolt (Kathodenzerstäubung).

Kathodische Vakuumoxydation (Erzeugung farbiger epitaxer Oxidschichten auf Metallen).

1. Einleitung

Die Anwendung von Gasentladungen, insbesondere zur elektronenmikroskopischen Präparation, ist seit vielen Jahren bekannt. Es sei erinnert an die Herstellung von Oberflächenabdrücken seit Mahl (1) (Oxidabdruckfilme von Metallen in Sauerstoff-Gasentladungen), an die Erzeugung von Kohlehüllen in einer Benzoldampf-Glimmentladung durch König und Helwig (2), ausgebaut durch Grasenick und Haefner (3), (4), (5) (Schichten mit verschiedenen Gasen und Dämpfen z. B. Acetylen, Methan, Benzol, auch bei tiefen Drucken durch Anwendung eines Magnetfeldes) und an Arbeiten anderer Autoren (6), (7). Ferner sei hingewiesen auf die Herstellung von Schichten durch Kathodenstäubung (3), (8) mit

neutralen Gasen oder Zusätzen von Kohlenwasserstoffen (6), vorzugsweise zur Schrägbeschattung mit Schwermetallen.

Die **Kathodenzerstäubung (kathodisches Vakuumätzen)** stellt ein geeignetes Verfahren zur Entwicklung metallographischer Gefüge in einer Gasentladung dar. Über gelungene Gefügebilder durch kathodisches Ätzen berichtet W. Feitknecht (9) im Jahre 1924. In neuerer Zeit sind viele Arbeiten über diesen Gegenstand publiziert worden (siehe die zusammenfassende Arbeit von F. Hilbert (10)). Läßt man die Gasentladung nach dem Vakuumätzen einer metallographischen Probe (mit z. B. Argon) mit Luft oder Sauerstoff brennen, so gelingt bei vielen Stoffen eine **Entwicklung farbiger Gefügebilder** durch Aufwachsen einer epitaxen Oxidschicht (10), (11). Damit erhält man eine ausgezeichnete Differenzierung der Kristallite und ihrer Orientierung.

Es sei noch erwähnt, daß die von den meisten Autoren benutzten Apparaturen zur Erzeugung der Gasentladung hauptsächlich mit Gleichspannung arbeiten, eventuell unter gleichzeitiger Anwendung eines Magnetfeldes zur Erhöhung der Ionenstromdichte bzw. um den Arbeitspunkt nach tieferen Drucken hin zu verschieben. Bierlein und Mastel (12) verwenden zum gleichen Zweck eine zusätzliche Ultrahochfrequenz-Erregung des Plasmas.

Die Existenz reaktionsfähiger Teilchen im Entladungsraum bei Verwendung von Sauerstoff, Wasserstoff und anderen Gasen bietet die Möglichkeit, chemische **Reaktionen mit festen Stoffen** hervorzurufen (13). So erreicht Kassenbeck (14) eine Ätzung von Zellulosefasern in einer mit Luft betriebenen Wechselladungsgasentladung. Einige Arbeiten von Spit (15) setzen diese Versuche mit verschiedenen Gasen fort. Die Anregung des Gases mit Hochfrequenz jedoch erlaubt die Ätzung vorteilhaft bei geringen Drucken mit kleinen Energien möglichst schonend vorzunehmen (16). Die Temperatur der Stoffe kann dabei durch eine Kühlung in-

^{*}) Ein Vorabdruck dieser Arbeit erschien im August 1964, anlässlich der 3. Europäischen Konferenz für Elektronenmikroskopie in Prag.

nerhalb bestimmter Grenzen eingestellt werden. Auf diese Weise lassen sich temperaturempfindliche Stoffe behandeln.

Die **Ätzung von organischen Stoffen** in einer Gasentladung führt in vielen Fällen zur Freilegung der Struktur und erlaubt Rückschlüsse auf ihren inneren Aufbau (14), (15), (16), (17), vgl. auch (18). Bei heterogenen Stoffen gewinnt man z. B. eine lagerichtige Isolierung von Füllstoffen (z. B. Ruß in Kautschuk, Farbartikel in Kunststoffen) (16), (19), (20), (21).

Die Reaktion von z. B. Sauerstoff mit organ. Stoffen, selbst bei kleiner Energie des einwirkenden HF-Plasmas und kurzer Einwirkungsdauer führt zu einer **Hydrophilierung** der Oberfläche. Durch ein besonderes Verfahren gelingt es damit, eine dünne Oberflächenschicht des Stoffes abzuheben und direkt im Elektronenmikroskop zu durchstrahlen (19), (20), (16), (21).

Die **Benetzbarkeit** von Objektträgerfolien (Formvar, Kollodium usw.) oder Kunststoffolien nach Behandlung mit aktivem Sauerstoff kann ausgenutzt werden, um Eintrocknungsfiguren beim Verteilen suspendierter Partikel (siehe hierzu (22), (23) zu vermeiden (24), sowie zur Einbettung biologisch-medizinischen Schnittmaterials und zum besseren Aufsuchen von Ultradünnschnitten.

Eine weitere Anwendung von aktiviertem Sauerstoff stellt das Verbrennen von organischen Stoffen aus anorganischen Hüllen bei niedriger Temperatur dar. Dies ist von Vorteil, wenn eine wesentliche Temperaturerhöhung oder ein chemischer Abbau (Quellung) die Hülle schädigen würde (16).

Ebenso wie sich durch Ionenbeschub eine **Dünnätzung** von Metallfolien bis zur elektronenmikroskopischen Durchstrahlbarkeit erreichen läßt (25), (26), kann bei organischen Stoffen der gleiche Effekt mit aktivem Sauerstoff erreicht werden (16), (27), nur daß dabei nicht die kinetische Energie der Ionen, sondern ihre chemische Wirkung maßgebend ist.

2. Beschreibung der Gasentladungsapparatur**)

Die Gasentladungsapparatur ist mit zwei Anregungsmöglichkeiten ausgestattet: das Arbeitsgas kann mit pulsierender Gleichspannung bis 5 kV (Scheitelwert) und mit Hochfrequenz von 27,12 MHz und einer Ausgangsspannung bis zu etwa 500 Volt (regelbar von einigen Volt an) angeregt bzw. ionisiert werden. Gleichspannungsquelle und Hochfrequenzgenerator können einzeln und auch gemeinsam betrieben werden. Im gemeinsamen Betrieb erreicht man einen unteren Grenzdruck von etwa 10^{-3} Torr, bei dem die Entladung noch brennt.

Abb. 1 zeigt schematisch den Aufbau der Apparatur. Das Präparat 5 wird auf einem wassergekühlten Tisch 6 befestigt (Wasserzuführung 11.). Der Re-

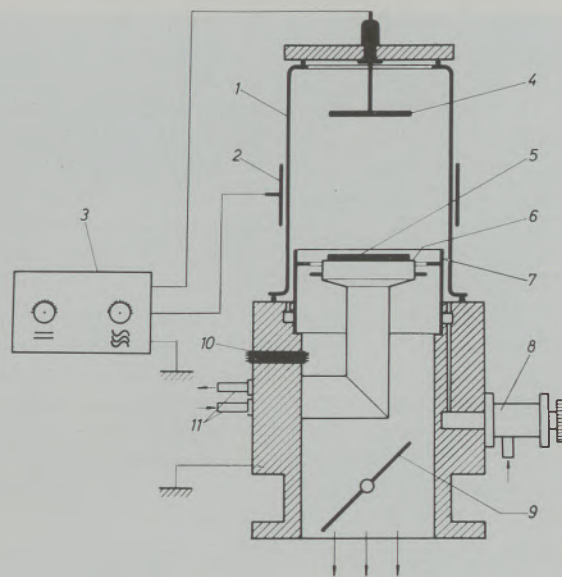


Abb. 1
Schema der Apparatur

zipient 1 aus Pyrexglas ist 15 cm hoch und hat einen Durchmesser von 10 cm; er ist mit einem Glasdeckel verschlossen, der eine Hochspannungsdurchführung für die Elektrode 4 trägt. Das Gas strömt über ein Dosierventil 8 an einem Zylinder 7 vorbei in den Rezipienten und wird zwischen den Schirmblechen des Zylinders und des Tisches nach unten abgesaugt. Die Feinregulierung des Druckes erfolgt nicht mit dem Dosierventil, sondern mit der Klappe 9. Die erwähnten Schirmbleche verhindern ein Durchzünden der Entladung in den unteren Raum der Apparatur und bewirken ein gleichmäßiges Brennen der Entladung. Eine photograph. Ansicht des Gerätes zeigt Abb. 2.

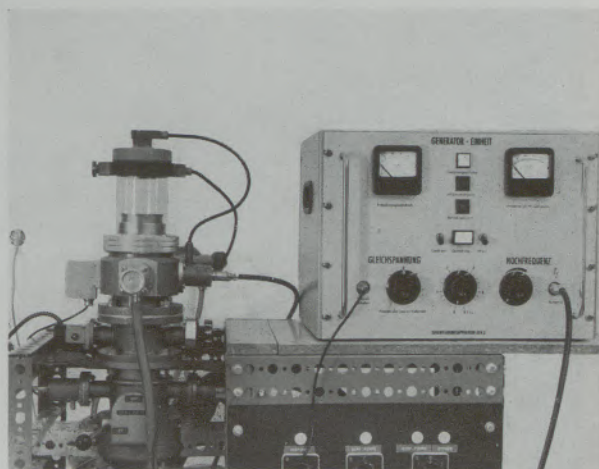


Abb. 2

***) Diese Apparatur wurde am Zentrum für Elektronenmikroskopie in Graz entwickelt und ist von der Fa. Balzers, Liechtenstein, unter der Bezeichnung Gasentladungsapparatur GEA 003 erhältlich.

Ansicht des Gerätes mit Pumpstand. Gasentladungsapparatur GEA 003, wie sie von der Fa. BALZERS, Liechtenstein, geliefert wird (Pumpstand mit BALZERS-Pumpen in Laboratoriumsausführung des Zentrums für Elektronenmikroskopie)

In den Grundkörper der Apparatur, der aus einer Aluminiumlegierung besteht, sind vakuumdicht elektrische Durchführungen 10 eingefügt: Sie gestatten, ein Thermoelement zur Messung der Präparatetemperatur einzuführen. Zwei weitere Durchführungen dienen als Stromzuführung für den etwaigen Betrieb eines thermoelektrischen Kühlelementes (Peltierelement), mit dessen Hilfe die Präparatetemperatur noch weiter gesenkt werden kann. Das Kühlelement wird hierzu auf dem Tisch 6 befestigt.

Bei Verwendung beispielsweise eines Sirigor-Kühlblockes (SIEMENS) läßt sich bei einer Temperatur von 20°C der warmen Seite des Kühlblockes eine Temperaturdifferenz von ca. 40° erzielen, d. h. man erreicht dann eine Arbeitstemperatur von -20°C . Die zulässige Wärmezufuhr (Kälteleistung) beträgt dabei bei einer Stromstärke von 18 Amp. im Element etwa 2 Watt (s. Literaturverzeichnis (28), (29)).

Das kathodische Vakuumätzen erfordert Stromdichten am Objekt von einigen zehntel mA/cm^2 bis zu etwa $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ und darüber. Zur Erreichung dieser Werte ist es notwendig, eine Konzentrierung des Ionenstromes auf das Objekt zu erzielen. Hierzu dient ein Metallring, der die Probe ringförmig umgibt und isoliert gegen die Kathode aufgesetzt wird (GÜNTHERSCHULZE). Dieser Ring läßt sich auf und wirkt dann wie eine Ionenlinse mit Bündelungseigenschaften.

Die Gleichspannung wird mit einem Hochspannungskabel und gesichertem Stecker zugeführt. Zur Erhöhung der Sicherheit beim Arbeiten mit Hochspannung ist ein Vakuumschalter vorgesehen, der diese bei einem Druck > 50 Torr unterbricht. Damit wird die Möglichkeit ausgeschaltet, hochspannungsführende Teile (etwa die Elektrode 4) bei offenem Rezipienten zufällig zu berühren.

Die Erzeugung der Hochspannung erfolgt mittels Doppelweggleichrichtung ohne zusätzliche Siebung. Dies hat den Vorteil, daß Bogenentladungen infolge Gasausbrüchen selten auftreten.

Die Ankoppelung der Hochfrequenz erfolgt kapazitiv mit der Außenelektrode 2 (Abb. 1). Die Ausgangsspannung des Generators ist, wie erwähnt, regelbar. Die Steuereinheit 3 der Apparatur enthält Hochspannungserzeuger, Hochfrequenzgenerator, sowie die nötigen Schalt-, Meß- und Regelgeräte.

3. Einige Ergebnisse

Es können hier nur einige Ergebnisse an Hand von Aufnahmen mitgeteilt werden, die die vielseitige Verwendbarkeit der Gasentladungsapparatur aufzeigen. Weitere Arbeiten werden in der nächsten Zeit veröffentlicht.

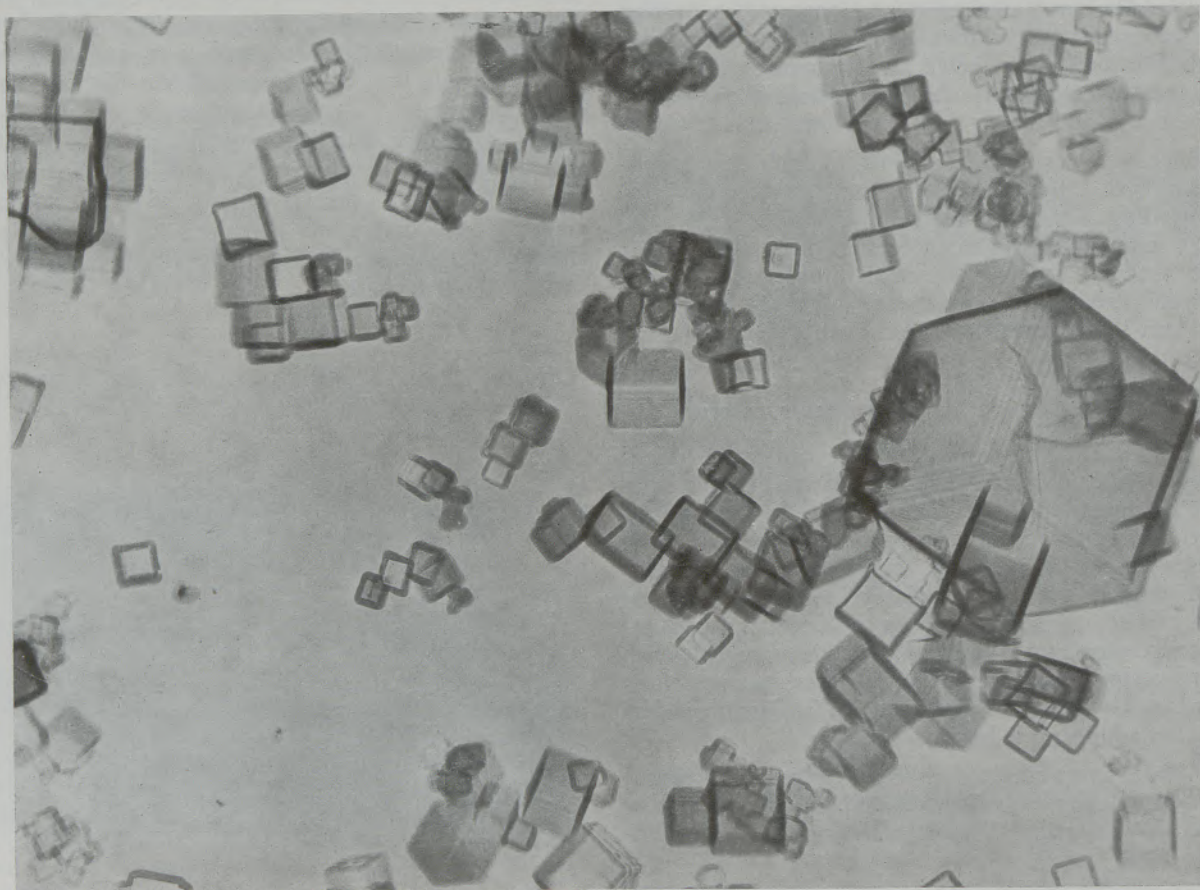


Abb. 3

MgO-Kristalle. In Gleichspannungsgasentladung mit Benzol-Alkoholdampf erzeugter Abdruck. Kristalle durch Salzsäure herausgelöst. $V = 42.500 \times$



Abb. 4

Technisches Kupfer. Kathodisches Vakuumätzen (Argon), farbige Oxidschicht anschließend in Sauerstoffgasentladung erzeugt. Lichtmikroskopische Aufnahme. $V = 320 \times$

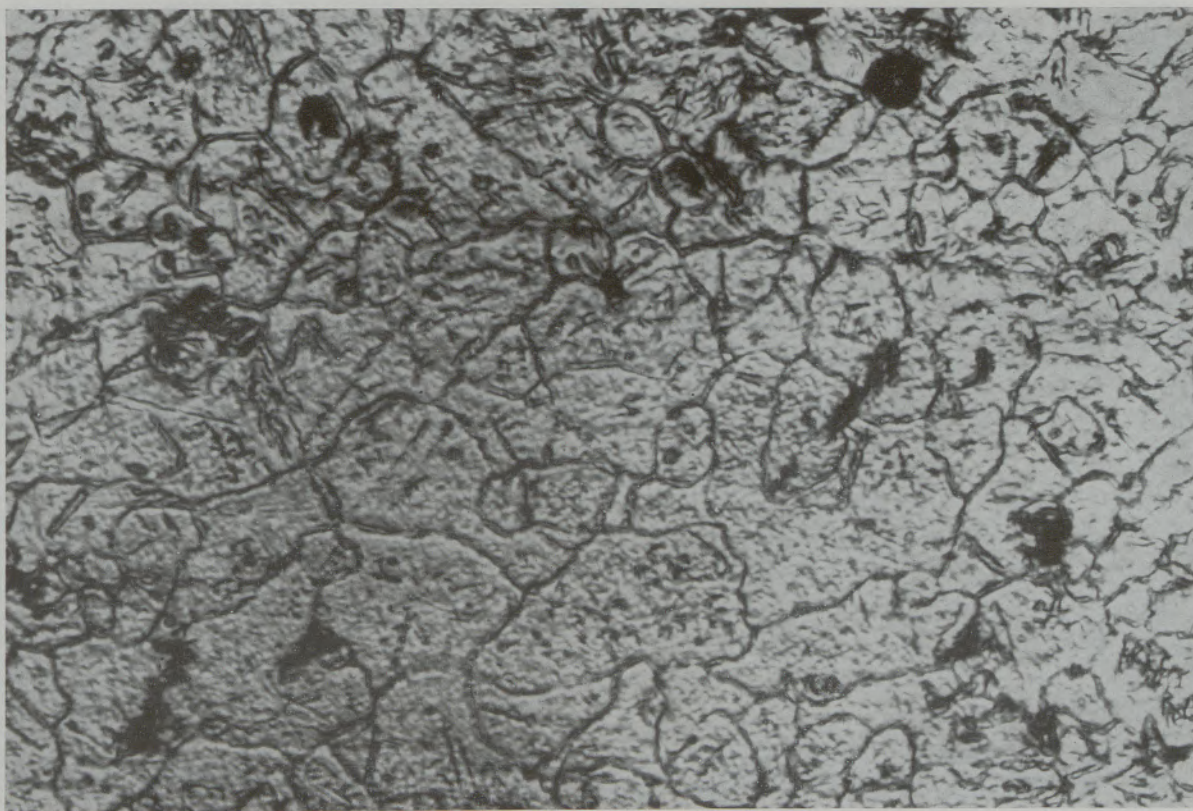


Abb. 5

Aluminium. Kathodisches Vakuumätzen (Argon). Lichtmikroskopische Aufnahme. $V = 480 \times$

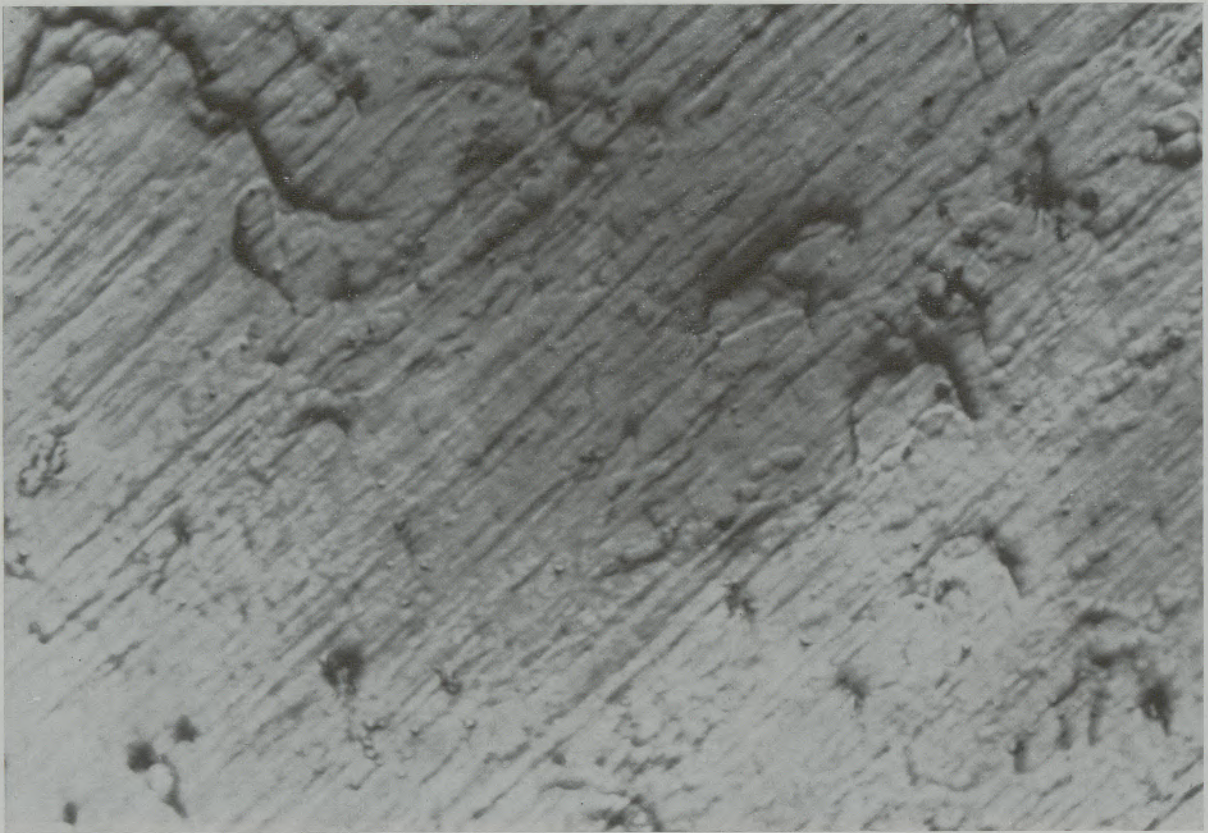


Abb. 6

Wolframblech. Kathodisches Vakuumätzen (Argon). Lichtmikroskopische Aufnahme. $V = 1340 \times$

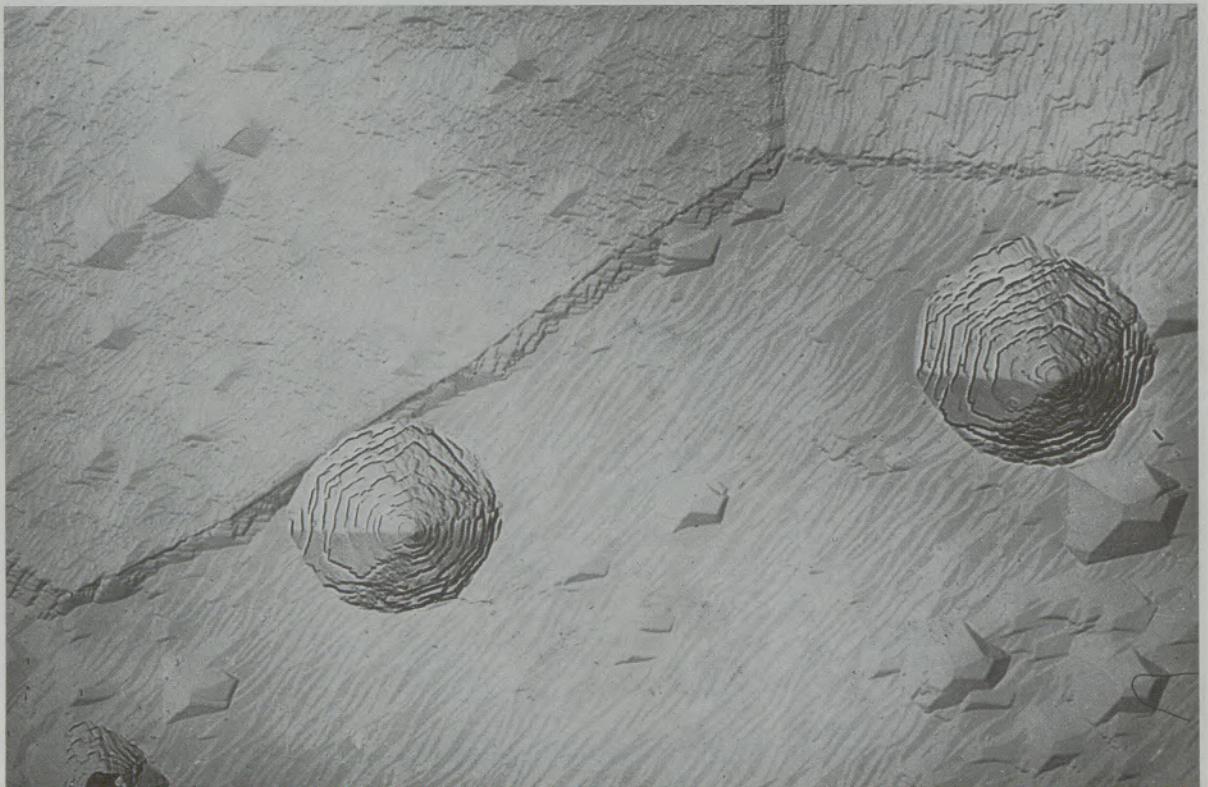


Abb. 7

Goldfolie, geätzt mit Argonionen, Kohlenstoffabdruck. $V = 13.000 \times$



Abb. 8

Goldfolie, geätzt mit Argonionen, Hüllabdruck in einem Arbeitsgang anschließend in Benzol-Alkohol-Dampf-Glimmentladung erzeugt. $V = 14.200 \times$

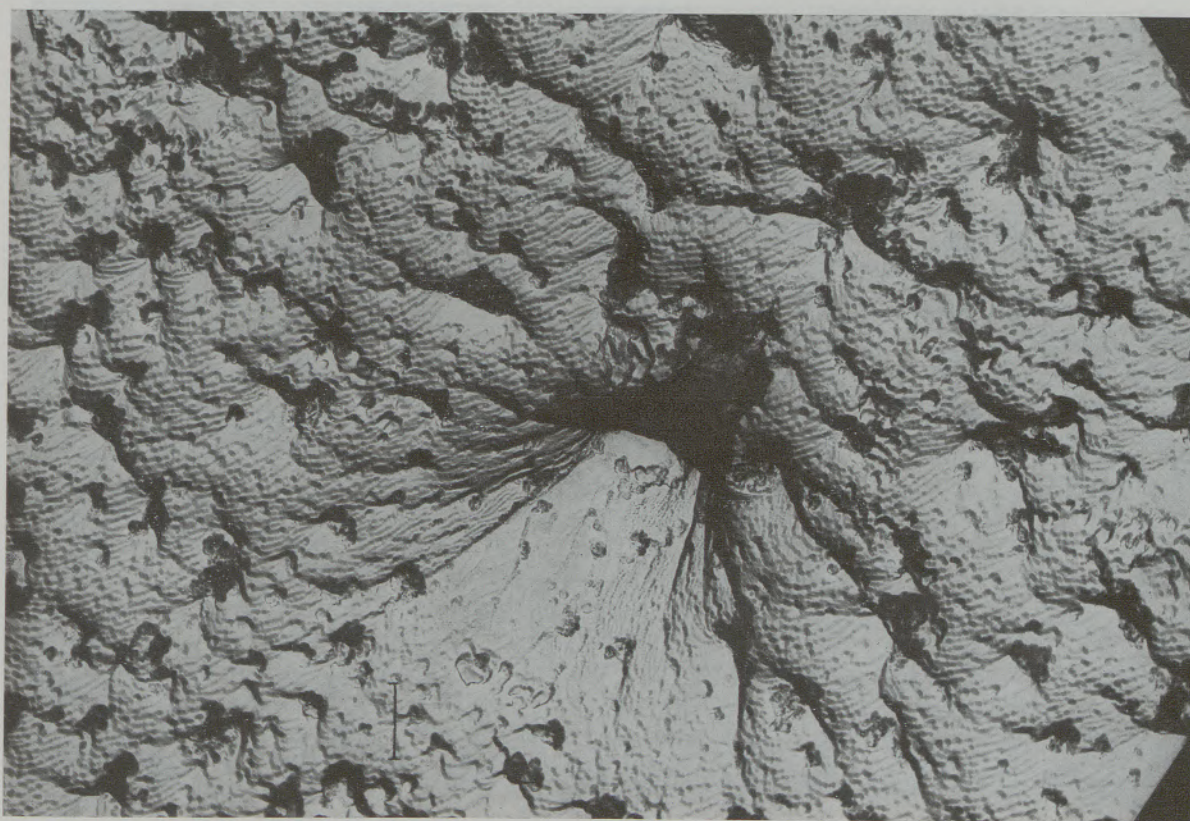


Abb. 9

Kunststoff-Folie (Nylon) mit aktivem Sauerstoff (Hochfrequenzentladung) geätzt Kohlenstoff-Abdruck. $V = 10.000 \times$

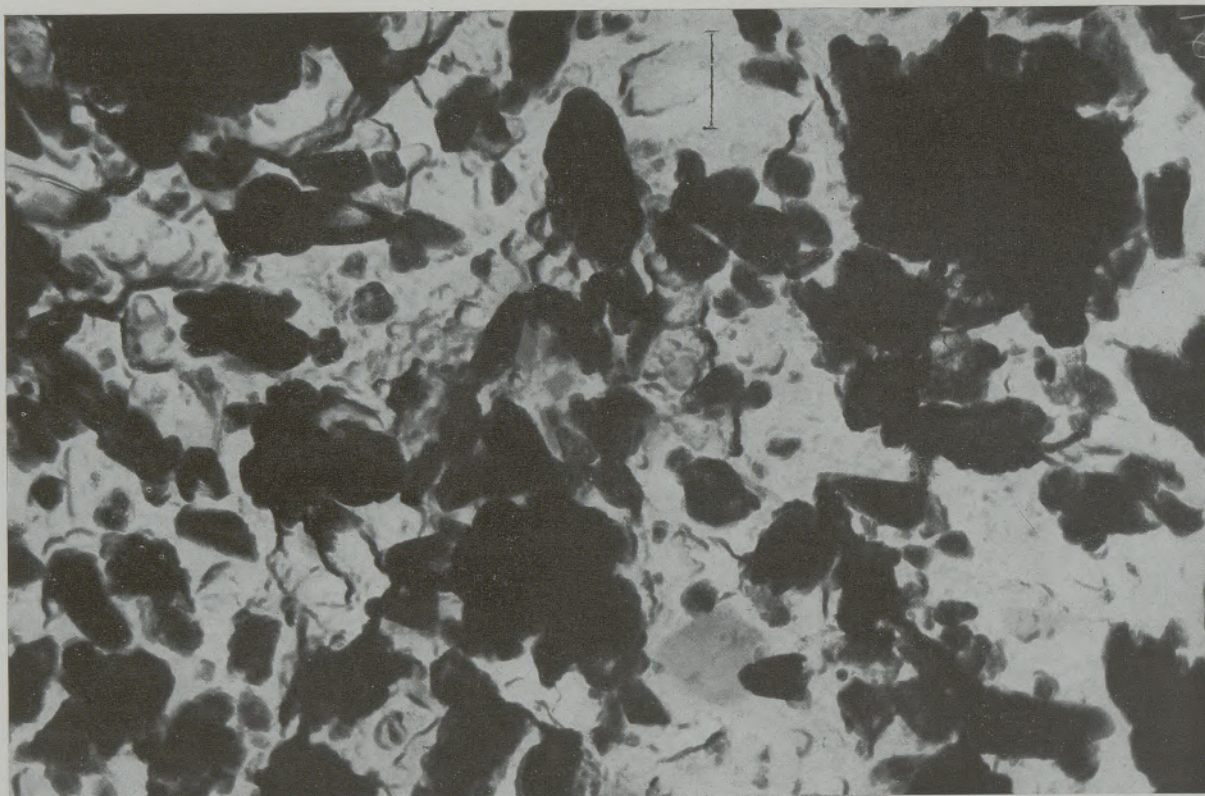


Abb. 10

Kohlensaurer Kalk in Kautschuk. Siliziumoxid-Hülle mit darin haftenden CaCO_3 -Teilchen (lagerichtig isoliert). Kautschukoberfläche angeätzt mit aktivem Sauerstoff (HF-Gasentladung). $V = 13.000 \times$

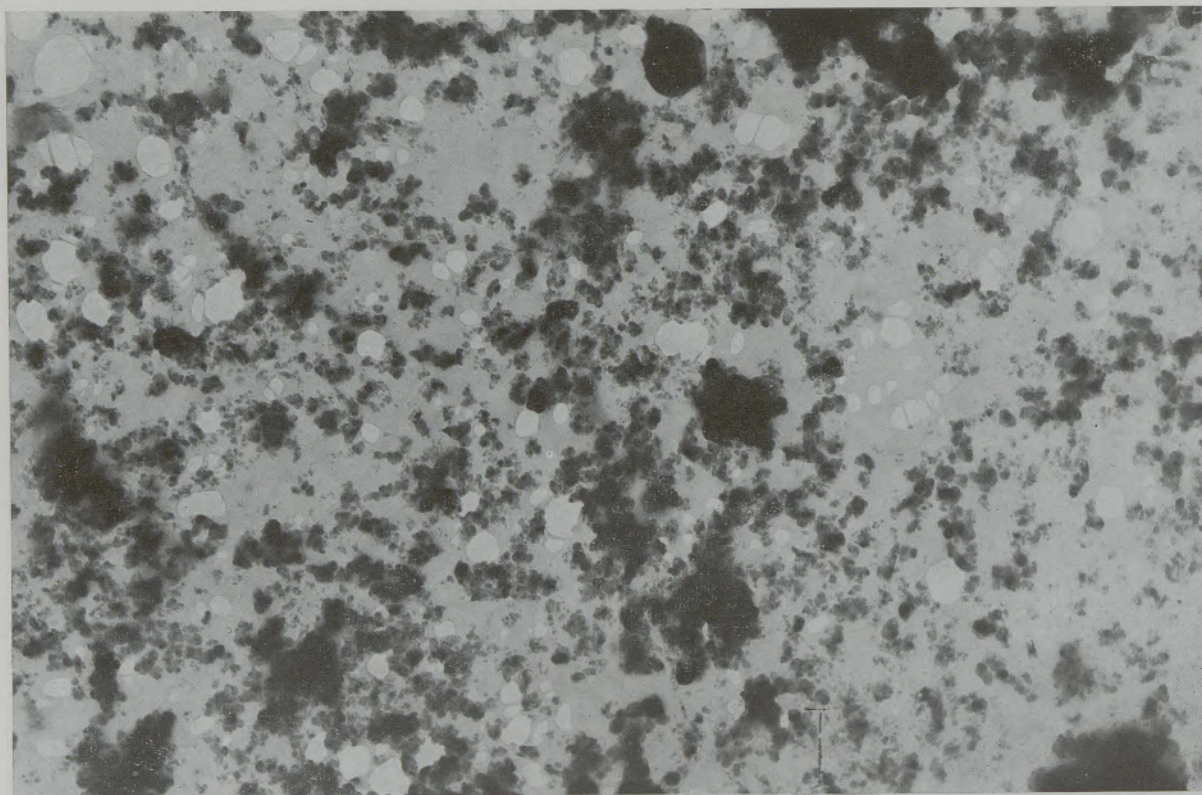


Abb. 11

Dünnschicht-Abzug: Kautschuk mit Füllstoff (Ruß), Kautschukbruchfläche mit aktivem Sauerstoff (HF-Gasentladung) angeätzt.
 $V = 10.000 \times$

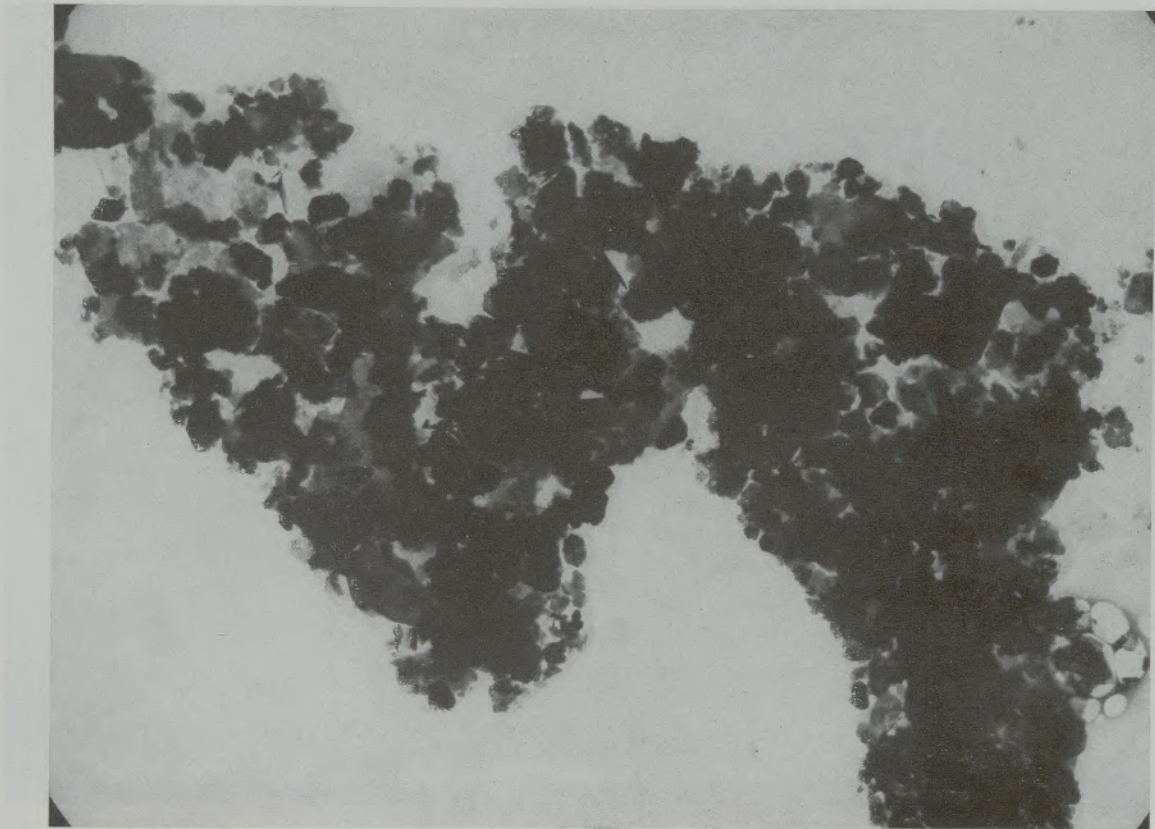


Abb. 12

Kaolinit, aufgetrocknet, normale Folie. V = 2150 x

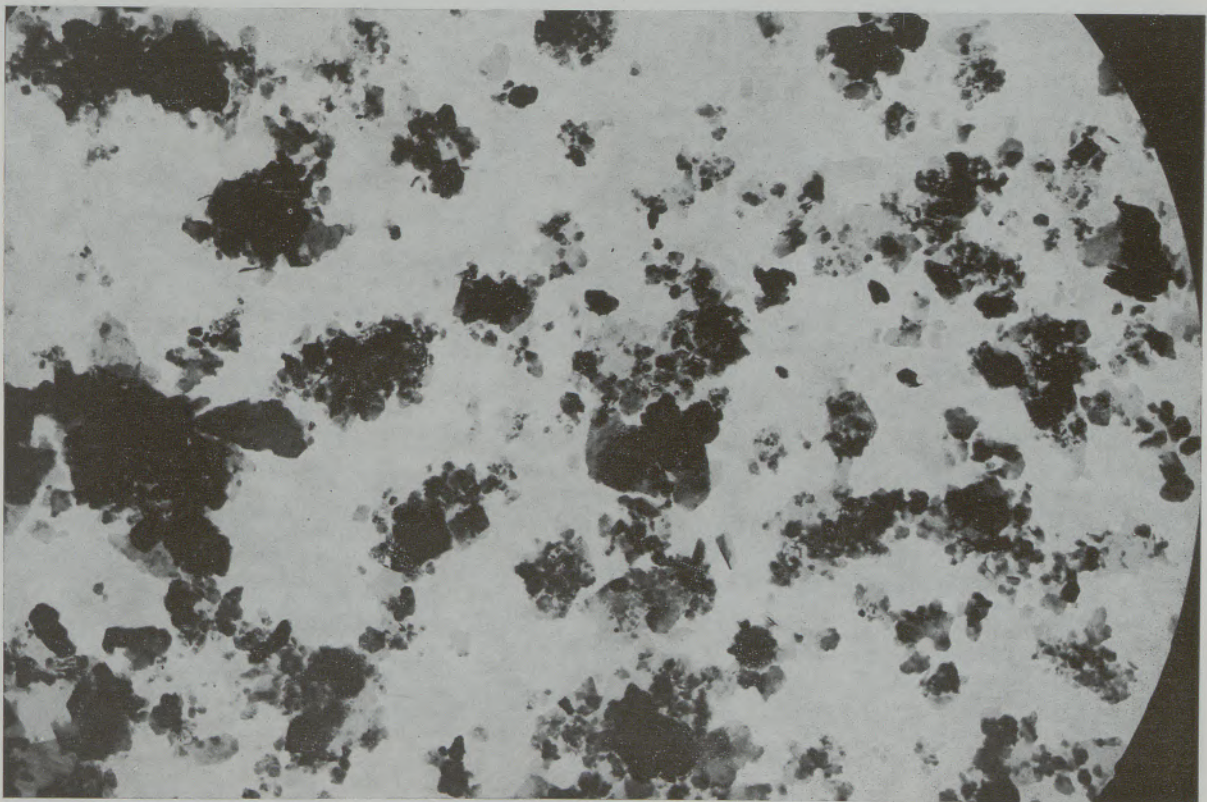


Abb. 13

Kaolinit, aufgetrocknet, hydrophilierte Folie (Feuerstoff-HF-Gasentladung). V = 2150 x



Abb. 14

Aragonit, aufgetrocknet, normale Folie. $V = 2150 \times$



Abb. 15

Aragonit, aufgetrocknet, hydrophilisierte Folie. $V = 2150 \times$

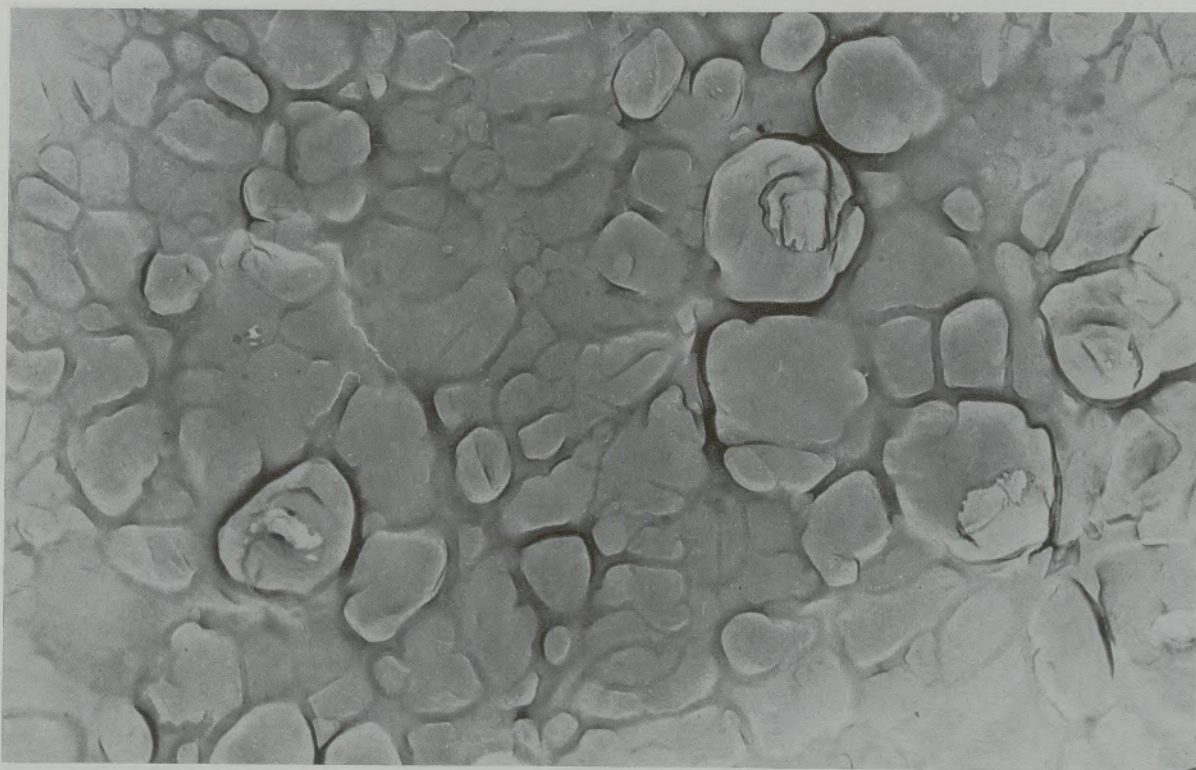


Abb. 16

Gelatine, gefriergetrocknet, SiO-Abdruck. $V = 14.200 \times$

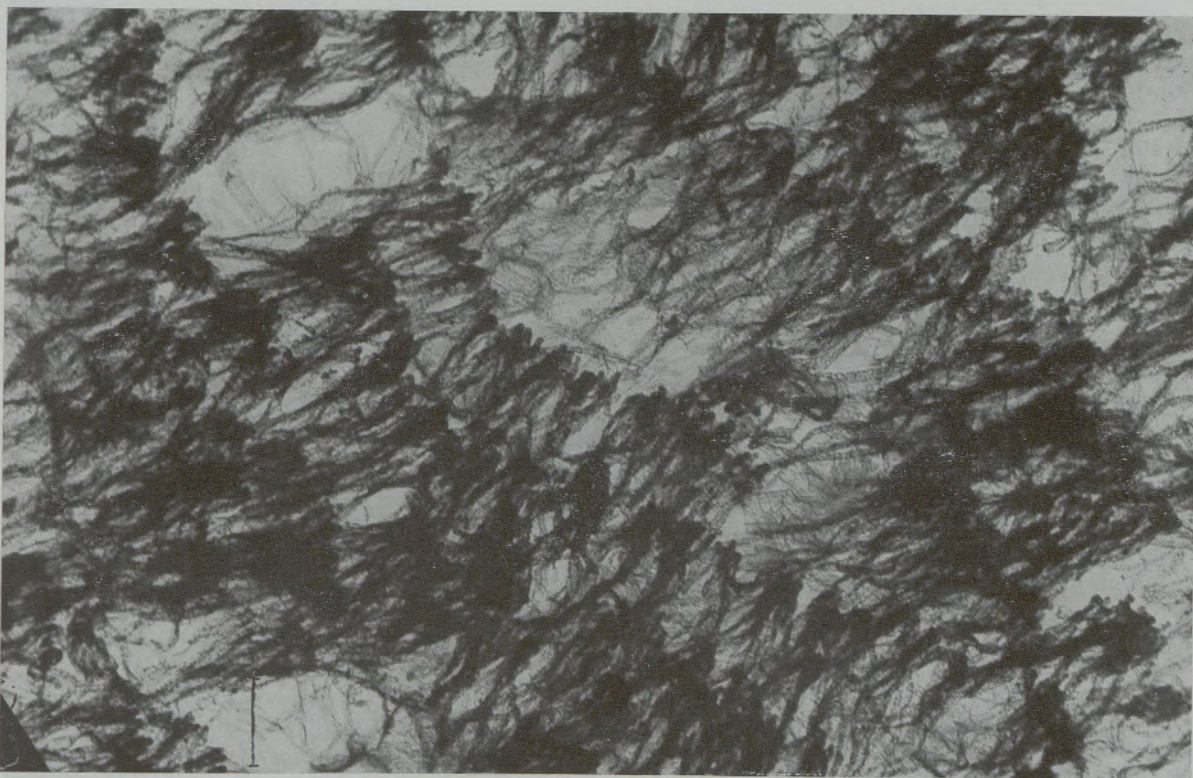


Abb. 17

Gelatine, luftgetrocknet, mit aktivem Sauerstoff angeätzt (tieferliegende Bereiche durch Abbau der Oberflächenschicht freigelegt. Kollagenfibrillen und Zellenstruktur werden sichtbar. Bei starker Vergrößerung ist die Querstreifung der Kollagenfibrillen noch erkennbar). $V = 17.000 \times$

Diese 2 Aufnahmen stammen aus einem unveröffentl. Vortrag von Dr. F. Grasenick in Kiel 1961 und in Bad Oenhausen 1964

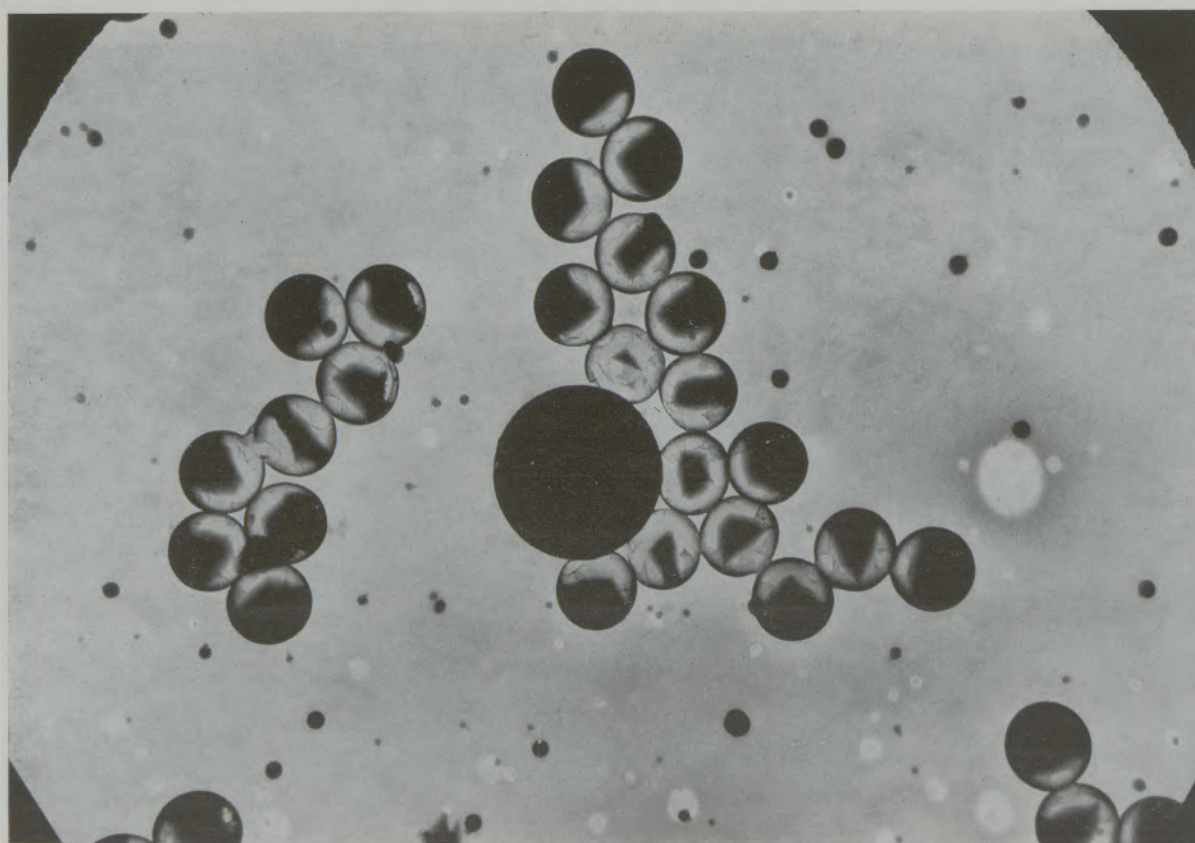
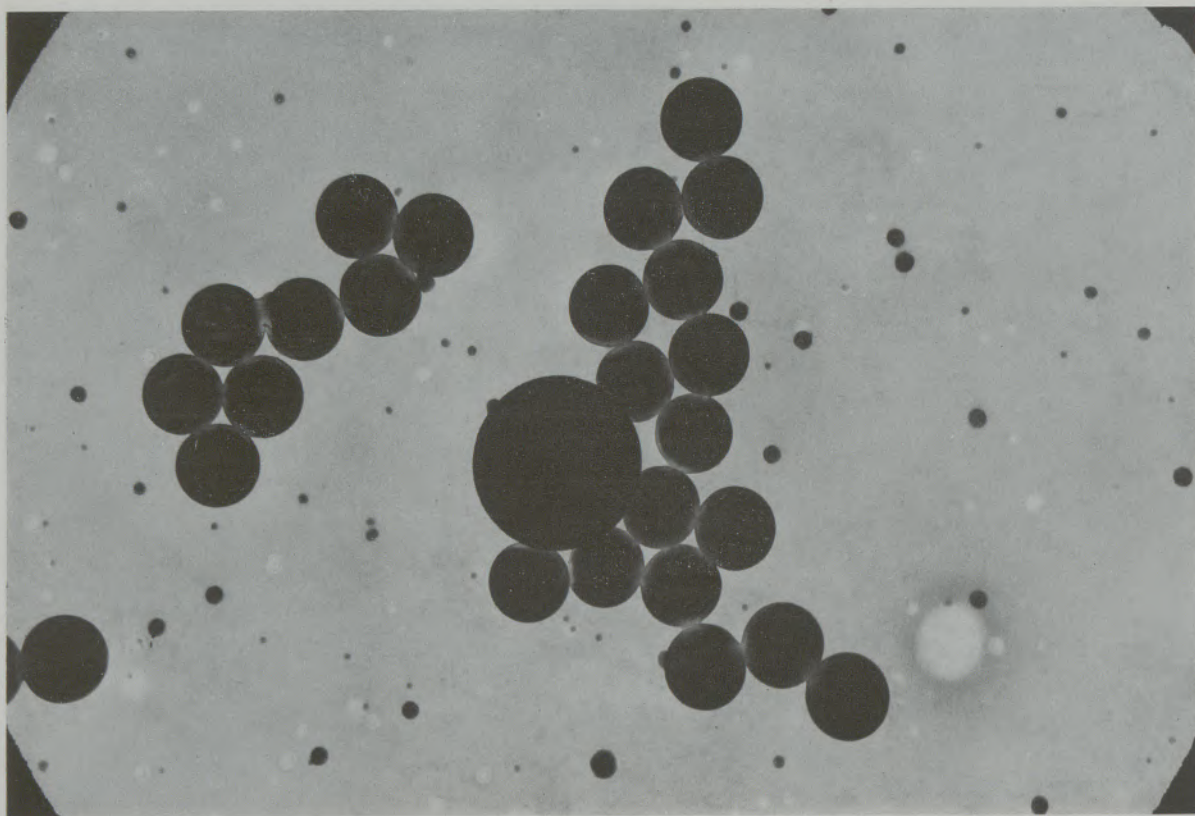


Abb. 18 und 19

Zwei Stadien des Herausbrennens von Polystyrol-Latexteilchen aus einer Siliziumoxidhülle mit aktiviertem Sauerstoff (HF-Gasentladung). $V = 22.000 \times$

Zusammenfassung

Es wird eine Apparatur zur Anwendung von Gasentladungen in der licht- und elektronenmikroskopischen Präparationstechnik beschrieben. Die Apparatur gestattet die Ätzung und den Abbau organischer Substanzen bei normaler und tiefer Temperatur mit aktiviertem Sauerstoff, kathodisches Vakuumätzen (Kathodenzerstäubung) mit Spannungen bis zu 5 kV_s und Stromdichten bis zu 2 mA/cm² durch eine Konzentrierungseinrichtung, sowie kathodische

Vakuumoxydation von Metallen, Herstellung von Umhüllungen (Abdrücke, replica) aus Kohlenwasserstoffen oder Siliziumverbindungen direkt oder nach vorhergehender Vakuumätzung ohne Unterbrechung des Vakuums, Hydrophilierung von Trägerfolien und Membranen und anders mehr. An Hand von Aufnahmen werden einige der vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten der Apparatur besprochen.

Summary

An apparatus is described for the application of gas discharges for light- and electronmicroscopy. The apparatus permits etching and dissembling of organic substances at normal or reduced temperatures using active oxygen, cathodic vacuum etching (cathodic sputtering) with tensions up to 5 kV_s and current densities up to 2 mA/cm² by means of a concentra-

ting unit, as well as cathodic vacuum oxidation of metals, the production of replicas out of hydrocarbons or silicon compounds directly or after previous vacuumetching without interruption of the vacuum, hydrophilating of foils and membranes, and others. By means of various micrographs the manifold possibilities for application are discussed.

Résumé

On décrit un appareillage destiné à l'emploi de décharges en milieu gazeux pour la préparation des substances examinées au microscope optique ou au microscope électronique. Cet appareillage permet de réaliser l'attaque et la décomposition de substances organiques à température normale ou basse avec de l'oxygène activé, l'attaque cathodique sous vide (pulvérisation cathodique) avec des tensions allant jusqu'à 5 kV_s et des densités de courant atteignant 2 mA/cm², au moyen d'un dispositif de concentra-

tion, ainsi que l'oxydation cathodique sous vide de métaux, la préparation de répliques et d'empreintes en hydrocarbures ou en composés du silicium directement ou après attaque préalable sous vide sans interruption de ce dernier, l'hydrophilisation des feuilles-supports et des membranes et encore d'autres opérations. On discute, d'après les micrographies ainsi obtenues, les nombreuses possibilités d'application de cet appareillage.

Literaturverzeichnis

- Mahl, H., *Naturwissenschaften* 30 (1942), S. 207.
- König, H., u. G. Helwig, *Z. Phys.* 129 (1951), S. 491.
- Grasenick, F., u. R. Haefel, *Monatshefte f. Chemie* 83 (1952), S. 1069.
- Haefel, R., *Acta Physica Austriaca*, Bd. 9 (1954), S. 1.
- Grasenick, F., *Radex-Rundschau*, Heft 4/5 (1956), S. 226.
- Bauer, E., B. Fritz u. E. Kinder, 4. Internat. Kongr. f. Elektronenmikroskopie, Berlin 1958, *Verhandl. Bd. 1*, S. 430, Springer Verlag, Berlin 1960.
- Grasenick, F., u. O. Reiter, 4. Internat. Kongr. f. Elektronenmikroskopie, Berlin 1958, *Verhandl. Bd. 1*, S. 427, Springer Verlag, Berlin 1960.
- Helwig, G., u. H. König, *Optik* 7 (1950), S. 294.
- Feitknecht, W., *Helv. Chim. Acta*, Vol. VII (1924), S. 825.
- Hilbert, F., *Neue Hütte* 7 (1962), S. 368, ferner ebd. S. 416.
- Hilbert, F., u. H. Lorenz, *Jenaer Rundschau* 8 (1963), H. 5, S. 218.
- Bierlein, T. K., u. B. Mastel, *Rev. Sci. Instr.* 30 (1959), S. 832.
- Grasenick, F., *Radex-Rundschau*, Heft 5/6 (1957), S. 843 (849).
- Kassenbeck, P., *Melliand Textilberichte* 39 (1958), S. 55.
- Spit, B. J., *Proc. Europ. Conf. Electr. Microscopy*, Delft 1960, Bd. 1, S. 564; Isings, J., u. B. J. Spit, 3rd Reg. Conf. on Electr. Microscopy, Prag 1964, Bd. 1, S. 407; B. J. Spit, *Polymer* 4 (1963), S. 109.
- Jakopic, E., *Proc. Europ. Conf. Electr. Microscopy*, Delft 1960, Bd. 1, S. 559.
- Blaha, J., F. Grasenick, H. Horn u. E. Jakopic, *Radex-Rundschau*, Heft 6 (1960), S. 429.
- Holland, L., *Nature*, Vol. 181 (1958), S. 1727.
- Grasenick, F., *Naturkautschuk-Kolloquium*, Graz 1959, siehe *Technische Rundschau* (Bern), Sonderdruck aus Nr. 21 v. 12. 5. 1961.
- Grasenick, F., *Proc. Natural Rubber Res. Conf. Kuala Lumpur* 1960, S. 619.
- Geymayer, W., *Dissertation Techn. Hochschule Graz* 1966.
- Fuhs, G. W., *Proc. Europ. Conf. Electr. Microscopy*, Delft 1960, Bd. 1, S. 588.
- Kirste, E., u. H. Mahl, 4. Intern. Kongr. f. Elektronenmikroskopie, Berlin 1958, *Verhandlungen Bd. 1*, S. 381, Springer Verlag, Berlin 1960.
- Horn, H., u. E. Jakopic, 10. Jahrestagung der Deutschen Ges. f. Elektronenmikroskopie, Kiel 1961, siehe *Mikroskopie* 17 (1962), S. 30 und *Physik. Verhandl.* 12. Jahrg. (1961), S. 138.
- Castaing, R., *Proc. III. Intern. Conf. Electr. Microscopy London* 1954, S. 379 (erschienen 1956) und *Rev. Met.* 52 (1955), S. 669.
- Grasenick, F., et al. 4. Intern. Kongress f. Elektronenmikroskopie, Berlin 1958, *Verhandlungen*, Bd. 1, S. 427 u. *Proc. Europ. Conf. Electron Microscopy*, Delft 1960, Bd. 1, S. 575.
- Moscou, L., *Proc. V. Intern. Conf. Electr. Microscopy, Philadelphia* 1962, Bd. 1, S. 5.
- Steiger, O., *Kältetechnik* 14 (1962), S. 69 (Das Betriebsverhalten thermoelektr. Kühlelemente).
- Hänlein, W., *Kältetechnik* 14 (1963), S. 81 (Technische Anwendungsmöglichkeiten des Peltiereffektes).

Weitere zusammenfassende Literatur:

- Mahl, H., Die elektronenmikroskopische Untersuchung von Oberflächen, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 21 (1945), S. 262—312.
- Rummel, Th., Hochspannungsentladungschemie und ihre industrielle Anwendung. R. Oldenbourg, München 1951.
- König, H., Präparative Methoden der Elektronenmikroskopie und ihre Ergebnisse. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 27 (1953), S. 188—247.
- Reimer, L., Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden, Springer Verlag, Berlin 1959 und 1967.
- Mahl, H., Entwicklung und heutiger Stand des Abdruckverfahrens, Physikal. Blätter 16 (1960), S. 199—202.
- Müller, H., Präparation von technisch-physikalischen Objekten für die elektronenmikroskopische Untersuchung, Akademische Verlagsges., Leipzig 1962.
- Wegmann, L., Die Ionenätzung als Mittel zur Oberflächenuntersuchung, Schweizer Archiv für angewandte Wissenschaft und Technik 30 (1964), Heft 5, S. 143—153.
- Behrisch, R., Festkörperzerstäubung durch Ionenbeschuß, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 35 (1964), S. 295—443.

R A D E X

R U N D S C H A U



HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 3/4

RADENTHEIN, IM AUGUST 1967

INHALT

	Seite
II. Internationale Tagung „Fortschritte in der Metallographie“	
Einleitung	
<i>Von R. Mitsche und H. Trenkler, Leoben</i>	528
Eutektoidische Gefüge im Stahl	
<i>Von A. Rose und H. P. Hougardy, Düsseldorf</i>	529
Zur Kenntnis peritektischer Umwandlungen	
<i>Von G. Petzow und H. E. Exner, Stuttgart</i>	534
Abschreck- und Anlaßzwischenstufe licht- und elektronenmikroskopisch betrachtet	
<i>Von K. L. Maurer und F. Jeglitsch, Leoben</i>	539
Einige Folgerungen aus der metallographischen Untersuchung von antiken Werkstoffen	
<i>Von O. Schaaber, Bremen</i>	547
Über die Bildung und Identifizierung schwefelreicher Phasen unter der Zunderschicht bei Verzunderung von Automatenstählen	
<i>Von H. Trenkler und J. Langerweger, Leoben</i>	554
Beitrag zur Gefügebestimmung in gegossenen Fe-Ni-Mn-haltigen Al-Bronzen	
<i>Von P. Brezina, Winterthur</i>	561
Metallographische Orientierungsbestimmung	
<i>Von W. Schatt, Magdeburg</i>	567

INHALT

	Seite
Metallographische Methoden in der Metallforschung <i>Von P. Rys und J. Skarek, Brünn</i>	575
Ein neues praktisches Routinemikroskop <i>Von R. Mitsche, Leoben, F. Gabler und F. Dertina, Wien</i>	581
Das große, umgekehrte Auflichtkammermikroskop „Neophot 2“ — seine Konstruktion und seine optische Leistung <i>Von W. Oettel, Jena</i>	583
Die Anwendung optischer Kontrastmethoden in der Metallographie <i>Von F. Jeglitsch und R. Mitsche, Leoben</i>	587
Neue Beispiele aus der Mikroreflexionsmessung <i>Von H. Scheidl, Kapfenberg und R. Mitsche, Leoben</i>	596
Einige Anwendungsbeispiele der Differential-Thermoanalyse (DTA) in der Metallkunde <i>Von H. J. Dichtl, Leoben</i>	608
Photographische Aufzeichnung von Polfiguren zur röntgenographischen Texturbestimmung <i>Von H. Ebel und B. Ortner, Wien</i>	615
Erfahrungen mit einer neuen Hochtemperaturkammer für röntgeno- graphische Feinstrukturuntersuchungen <i>Von H. Ebel, Wien</i>	619
Versuche zum Ersatz des Schleifens und Polierens von Edelmetall- Schliffen durch Mikrotom-Schneiden mit Diamant-Messern <i>Von G. Reinacher, Hanau</i>	623
Zur Frage der Güte elektrolytisch polierter Stähle <i>Von H.-J. Eckstein, Freiberg/Sachsen</i>	629
Über die Kometenbildung beim Polieren von Blechen aus korrosions- beständigem austenitischem Stahl <i>Von F. Bauer und J. Riedl, Ternitz</i>	635
Erfahrungen mit Brommethylazetat als Ätzmittel für Sonderstähle <i>Von H. Sauer und H. Enöckl, Ternitz</i>	641

INHALT

	Seite
Die Entwicklung des Primärgefüges bei Gußeisen, eine Weiterentwicklung des W-2 Ätzmittels <i>Von F. Riedl, Sulzau-Werfen</i>	646
Das elektrolytisch-potentiostatische Ätzen <i>Von H. Lüdering, Duisburg</i>	650
Neuere Untersuchungen zur Schraffurätzung <i>Von W. Schatt, Magdeburg</i>	657
Polarisationsmikroskopie mit Hilfe aufgedampfter Interferenzschichten <i>Von W. Pepperhoff und H.-H. Ettwig, Duisburg</i>	667
Ein Beitrag zur Gefügeentwicklung durch Interferenz-Aufdampfschichten <i>Von H.-E. Bühler, Duisburg-Hamborn</i>	672
Körner und Korngrenzen im Hochtemperaturmikroskop <i>Von F. Jeglitsch, Leoben</i>	679
Über die direkte Bestimmung der Korngröße mit dem Hochtemperaturmikroskop <i>Von A. Kulmburg, Kapfenberg</i>	685
Über die direkte Bestimmung der Korngröße mit dem Hochtemperaturmikroskop Diskussionsbeitrag <i>Von F. Jeglitsch, Leoben</i>	691
Die Austenitkorngröße von Stählen bei Wärmebehandlungen im Temperaturwechselfeld <i>Von R. Mitsche und A. Legat, Leoben</i>	695
Untersuchungen über das Aufschmelzverhalten von Schnellarbeitsstählen mit Hilfe des Hochtemperaturmikroskops <i>Von A. Kulmburg und R. Blöchl, Kapfenberg</i>	699
Hochfrequenzkinematographie von Martensitumwandlungen <i>Von R. Mitsche, Leoben, F. Gabler, Wien, F. Jeglitsch, Leoben und D. G. Burkert, Wien</i>	705
Kombination des Hochtemperaturmikroskops mit einer Magnetsonde <i>Von F. Brandstaetter, Wien, R. Mitsche, Leoben und F. Gabler, Wien</i>	710

Die Verfasser der Arbeit

„Metallographische Methoden in der Metallforschung“

sind P. RYŠ^ˇ und J. ŠKAREK^ˇ, Brünn

INHALT

	Seite
Kombination der Hochtemperaturmikroskopie mit der Differentialthermoanalyse	
<i>Von H. J. Dichtl und F. Jeglitsch, Leoben</i>	716
Zusatzeinrichtungen für die Hochtemperaturmikroskopie und praktische Anwendung	
<i>Von A. Kulmburg, Kapfenberg, F. Gabler, Wien und F. Korntheuer, Kapfenberg</i>	723
Die Metallographie interkristalliner Hohlräume in Metallen	
<i>Von D. M. R. Taplin, L. J. Barker, G. J. Cocks, A. L. Wingrove und R. C. Gifkins, Melbourne</i>	727
Einige Beispiele angewandter Elektronenmikroskopie in der Metallographie	
<i>Von K. L. Maurer, Leoben</i>	733
Die Anwendung der Ionenätzung in der Metallographie	
<i>Von P. Schwaab und H.-J. Schüller, Duisburg</i>	742
Einige elektronenmikroskopische Beobachtungen über das Auftreten von Dekorationseffekten an Einkristalloberflächen	
<i>Von H. Horn, E. Jakopic und P. Warbichler, Graz</i>	750
Beobachtungen von Reineisenoberflächen im Alpha- und Gamma-Gebiet mit dem Emissionselektronenmikroskop	
<i>Von P. Warbichler, Graz</i>	750
Ausscheidung von Karbiden kubisch-flächenzentrierter Struktur im Austenit	
<i>Von D. H. Warrington, Sheffield</i>	751
Elektronenmikroskopisch homogener Austenit	
<i>Von R. Mitsche und K. L. Maurer, Leoben</i>	757
Vergleichende Untersuchung von Umwandlungsgefügen im Licht- und Elektronenmikroskop	
<i>Von H.-J. Schüller, P. Schwaab und H. Nilsson, Duisburg</i>	763
Untersuchung stickstofflegierter Chrom-Nickel-Stähle mittels Isolierung und Elektronenmikroskop	
<i>Von H. Weingerl und H. Zitter, Kapfenberg</i>	770
Moderne Verfahren der stereometrischen Analyse	
<i>Von E. Plöckinger, Kapfenberg und G. Dörfler, Wien</i>	777

INHALT

	Seite
Sequenzanalyse, ein neues Analysenverfahren zur quantitativen Ermittlung der Phasenverteilung von Festkörpern <i>Von G. Dörfler, Wien</i>	781
Bestimmung der Durchschnitts-Zusammensetzung von Schlacken mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikroanalyse <i>Von R. Blöchl, Kapfenberg</i>	785
Die Anwendung des Quantimet in der Metallographie <i>Von M. B. Dudek, Bodrum</i>	790
Erfahrungen beim Einsatz eines Fernsehmikroskopes in einem Stahlwerk <i>Von F. Hofer, Hagfors</i>	794
Metallographische Untersuchungen an elektronenstrahlgeschmolzenen Nioblegierungen <i>Von M. Malli, Essen</i>	805
Untersuchungen über das Umwandlungsverhalten legierter Stähle mit dem Hochtemperaturmikroskop <i>Von A. Kulmburg und K. Swoboda, Kapfenberg</i>	811
Untersuchungen über das Umwandlungsverhalten legierter Stähle mit dem Hochtemperaturmikroskop Diskussionsbeitrag <i>Von F. Jeglitsch, Leoben</i>	816
Beitrag zur Frage des Einflusses der Austenitkorngröße auf das Umwandlungsverhalten in der Martensitstufe <i>Von K. Swoboda, A. Kulmburg und L. Schwarz, Kapfenberg</i>	819
Zur Beurteilung der Graphitform in Gußeisen <i>Von G. Sperl, Solbad-Hall</i>	824

II. Internationale Tagung „Fortschritte in der Metallographie“

Montanistische Hochschule, Leoben

vom 26. bis 28. Oktober 1966

Mehr denn je bilden die Methoden und Verfahren der Metallographie das wichtigste Rüstzeug zur Entwicklung und Prüfung metallischer Werkstoffe. Dies gilt in gleicher Weise für die Grundlagenforschung der Metallkunde, wie für die laufende Überwachung der industriellen Fertigung und Gütekontrolle und ebenso für die Lösung der vielfältigen Fragen, die sich bei der Entwicklung neuer metallischer Werkstoffe ergeben.

Die metallographischen Arbeitsmethoden werden durch die Erweiterung der Erkenntnisse in allen Gebieten der Naturwissenschaften, insbesondere der Physik und Chemie ständig modifiziert, vertieft und in vielen Fällen auf neue Grundlagen gestellt. Dadurch werden vielfach Probleme, welche gestern noch unlösbar schienen, heute durchaus in den Bereich einer aussichtsreichen Behandlung gerückt.

Die Breite und Tiefe der naturwissenschaftlichen Entwicklung gestattet es aber dem Metallographen in der Regel nicht, in allen Gebieten ständig auf dem Laufenden zu sein, und so für sein Arbeiten von sich aus alle neuen Möglichkeiten auszuschöpfen. Andererseits sind aber alle neuen Erkenntnisse, seien sie grundsätzlicher Natur oder mögen sie apparative Fragen betreffen, ein unbedingtes Erfordernis für ein erfolgreiches metallographisches Arbeiten.

Von dieser Sachlage ausgehend, haben das Institut für Metallkunde an der Montanistischen Hochschule Leoben und der Technisch-Wissenschaftliche Verein „Eisenhütte Österreich“ zum ersten Mal im Jahre 1963 durch die Veranstaltung der ersten Internationalen Tagung über Fortschritte in der Metallographie ein Forum gebildet, in welchem durch berufene Fachleute eine Übersicht über den jeweiligen modernsten Stand gegeben wurde. In der Zwischenzeit ist auf verschiedenen Gebieten so viel Neues geschaffen und entwickelt worden, daß es erforderlich schien, über die Fortschritte in der Metallographie Rechenschaft zu geben.

Im vorliegenden Band der Radex-Rundschau sind alle Vorträge der II. Internationalen Tagung „Fortschritte in der Metallographie“, 26. — 28. Oktober 1966 in Leoben, enthalten. Damit ist jedem Metallographen die Möglichkeit gegeben, sich schnell und vollständig über den letzten Entwicklungsstand der Metallographie zu unterrichten. Die beiden veranstaltenden Institutionen sind den Herausgebern dafür zu großem Dank verpflichtet.

R. Mitsche und H. Trenkler

DK 669.15-194.53

Eutektoidische Gefüge im Stahl

Von A. Rose und H. P. Hougardy, Düsseldorf

Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf

(Die Koppelreaktion der Perlitbildung; Einfluß der Umwandlungsbedingungen auf den Bildungsmechanismus; Ausbildung und Art der Karbidphasen in den Eutektoiden „P“ und „F + K“ einiger einfach und komplex zusammengesetzter Stähle.)

(The coupled reaction of pearlite formation; influence of the transformation conditions on the formation mechanism; formation and type of the carbide phases in the eutectoids „P“ and „F + K“ of some simple and complex compound steels.)

(La réaction de couplage de formation de la perlite; influence des conditions de transformation sur le mécanisme de formation; structure et type des phases de carbures dans les eutectoïdes „P“ et „F + K“ de quelques aciers de composition simple ou complexe.)

Dem Begriff der eutektischen Erstarrung einer Schmelze entsprechend, werden als eutektoidisch die Gefüge bezeichnet, die durch gleichzeitige Ausscheidung zweier oder mehrerer Phasen aus einem übersättigten Mischkristall entstehen. Diese Definition bezieht sich nicht nur auf Aussagen aus den Zustandsschaubildern, die für den Gleichgewichtszustand gelten, sondern auch auf den Bildungsmechanismus. Zwei- und Mehrstoffsysteme geben lediglich Auskunft über das Ergebnis einer Reaktion in Form von Angaben über die entstandenen Phasen und ihr Mengenverhältnis. Verläßt man jedoch die Versuchsbedingungen, die den Zustandsschaubildern zugrunde liegen, so läßt sich nur noch die Richtung einer Reaktion aus ihnen ablesen, nicht jedoch mit Sicherheit die Art der zu irgend einem Zeitpunkt vorliegenden Phasen und mit Sicherheit nicht ihr Mengenverhältnis. Die Anordnung von Phasengemengen, d. h. die Gefügeausbildung, kann selbst für das Gleichgewicht den Zustandsschaubildern nicht entnommen werden. Die Vorstellung lamellarer oder streifiger Gefüge findet hier keine Stütze.

Im folgenden sollen einige Gefügeausbildungen von Stählen beschrieben werden, die durch gleichzeitige Ausscheidung von α -Eisen und Karbid aus einer doppelt übersättigten Lösung des Austenits, d. h. eine eutektoidische Reaktion, entstanden sind.

Als „typisch“ eutektoidisches Gefüge der Stähle wird der Perlit angesehen, der über eine Koppelreaktion zwischen Ferrit und Karbid entsteht (1), wobei eine Phase die Bildung der anderen erleichtert. Dieser Ausscheidungsmechanismus entspricht jedoch nicht dem Gleichgewicht, da die für die Bildung der Lamellen erforderliche Oberflächenenergie bei einer Umwandlung nahe der Gleichgewichtstemperatur nicht aufgebracht werden kann (2). Abb. 1 zeigt die Änderung der Gefügeausbildung einer reinen Eisen-Kohlenstoff-Legierung mit 0,5 % Kohlenstoff bei zunehmender Unterkühlung der Umwandlung. Wird nach der Austenitisierung von 850 °C 10 min bei 725 °C isothermisch umgewandelt, so entsteht neben Ferrit bandförmiger Zementit. Nur vereinzelt sind Ansätze zur Bildung von Perlit zu erkennen. Wird

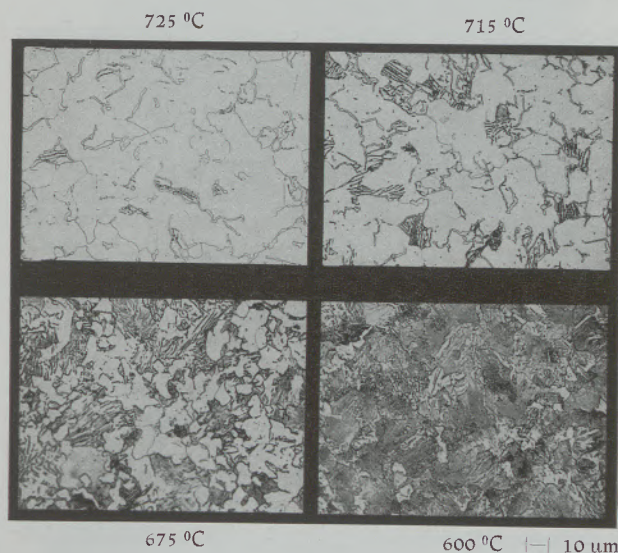
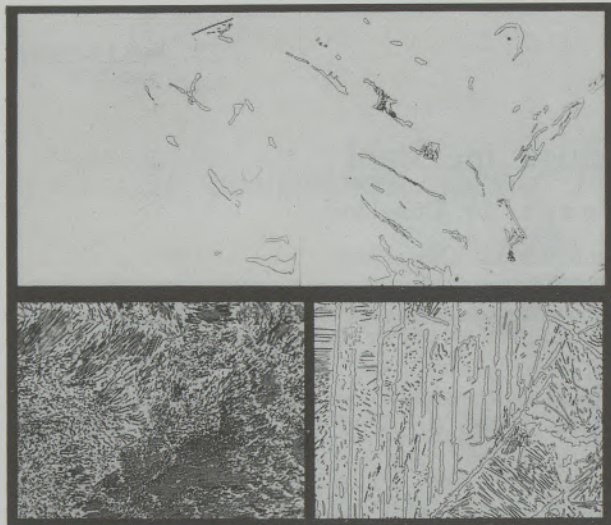


Abb. 1

Fe-C-Legierung mit 0,5 % C. Austenitisierung 850 °C 10 min. Einfluß der Umwandlungstemperatur auf die Gefügeausbildung

die Umwandlung bei größerer Unterkühlung erzwungen, so steigt der Perlitanteil am Gefüge. Gleichzeitig geht der Anteil an voreutektoidischem Ferrit zurück. Das bei 725 °C entstandene Gefüge wird häufig als „entartet“ bezeichnet, entsprechende Gefüge bei übereutektoidischen Stählen als „anomal“, weil man den Perlit als „normale“ Ausbildungsform ansieht.

Die Entartung bzw. Anomalie des Perlits ist nicht nur von der Umwandlungstemperatur, sondern auch von der Austenitisierung und dem Kohlenstoffgehalt der Legierung abhängig. Je unvollständiger die Austenitisierung, um so mehr Keime liegen vor, die die Einzelkristallisation gegenüber der Koppelreaktion begünstigen. Je größer die Differenz zwischen dem Kohlenstoffgehalt der Legierung und dem des eutektoidischen Punktes des Zustandsschaubildes ist, um so mehr stören voreutektoidisch ausgeschiedene Phasen durch die Möglichkeit des Ankrystallisierens die Per-

10 μm |—| Abb. 2

Fe-C-Legierung mit 1,5 % C, entkohlt. Wärmebehandlung: 1200 °C 10 min/715 °C. Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Gefügeausbildung

litbildung und um so ausgeprägter ist die Entartung. Abb. 2 zeigt den Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Gefügeausbildung einer reinen Eisen-Kohlenstoff-Legierung mit 1,5 % Kohlenstoff. Die Probe wurde an der Oberfläche entkohlt und nach einer Austenitisierung bei 1200 °C bei 715 °C isothermisch umgewandelt. Im oberen Teilbild ist der Ausschnitt vom Rand mit 0 % Kohlenstoff bis etwa 0,4 % C wiedergegeben. Soweit der Kohlenstoffgehalt zur Bildung von Karbiden ausreicht, ist ein ausgeprägt entartetes Gefüge entstanden. Das linke untere Teilbild zeigt den Bereich mit 0,8 % C, der perlitisch umgewandelt ist, das rechte untere Bild einen Bereich mit rund 1,4 % C, der nur wenig Perlit neben anomalem Gefüge enthält.

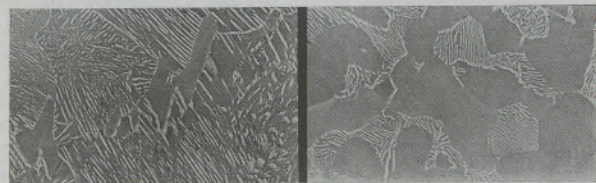
10 μm |—| Abb. 3

Raumbild des Karbids einer „Perlit“-Insel. Fe-C-Legierung mit 0,5 % C. Wärmebehandlung: 850 °C 10 min./715 °C

Die Untersuchung der Gefügeentartung führte zu dem Schluß, daß die Bildung des Perlits eine eigene Keimbildung erfordert, da weder der Ferrit noch das Karbid in der Lage sind, die Perlitbildung einzuleiten (2). Es ist eine Frage, ob die in Abb. 1 für eine Umwandlung bei 715 °C gezeigten perlitähnlichen Bereiche durch eine Koppelreaktion entstanden sind. Zur Überprüfung wurde aus dieser Probe durch stufenweises Abpolieren ein Raummodell eines Karbides angefertigt. Einen Ausschnitt dieses Modells zeigt Abb. 3, und zwar ein wasserpflanzenähnliches, großes, zusammenhängendes Karbid mit vielen Seitenarmen und Verzweigungen, das lediglich in einigen Teilbereichen eine perlitähnliche Ausbildung hat. Es scheint sicher, daß ein derartiges Gebilde nicht einheitlich nach dem Mechanismus der Koppelreaktion entstanden sein kann.

Das Mengenverhältnis von Ferrit zu Karbid beträgt im eutektoidischen Punkt des Systems Eisen-Kohlenstoff rd. 7 : 1. Wird die Umwandlung über- oder untereutektoidischer Stähle bei großen Unterkühlungen erzwungen, so wird die Ausscheidung der voreutektoidischen Phasen unterdrückt, das Gefüge enthält nur Perlit. In übereutektoidischen Stählen wird dadurch der Karbidanteil des Perlits größer, sein Lamellenabstand nimmt ab. Bei untereutektoidischen Stählen nimmt ebenfalls der Lamellenabstand mit zunehmender Unterkühlung ab, obwohl der Karbidgehalt des Perlits durch die zunehmende Unterdrückung der voreutektoidischen Ferritausscheidung immer geringer werden muß. Zunächst wird ein Ausgleich dadurch geschaffen, daß die Karbidplatten große Löcher enthalten (3). Wird die Verdünnung jedoch zu groß, so tritt ein neuer Mechanismus auf. Abb. 4 zeigt die Gefüge von zwei Stählen Ck 35, deren Analysen bis

Austenitisierung: 10 min 950 °
Abkühlungszeit von 950 ° — 500 °: 120 s
Reliefabdruck 5000 : 1

10 μm |—|

Al lösl. 0,025 %	Al lösl. 0,030 %
N ₂ 0,003 %	N ₂ 0,009 %
O ₂ 0,002 %	O ₂ 0,011 %

Schmelze vakuumbehandelt

HV 10 = 186

HV 10 = 159

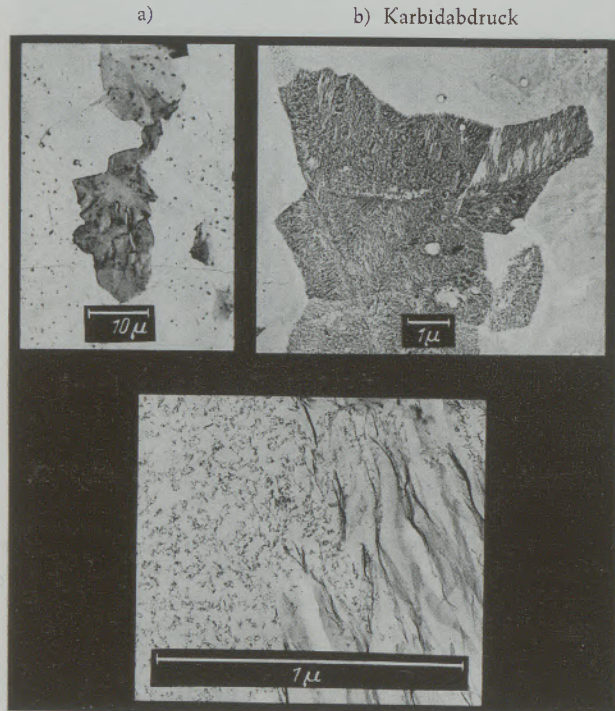
Abb. 4

Gefügeausbildung zweier Schmelzen des Stahles Ck 35 mit unterschiedlicher Korngröße

auf die Gehalte an Al, N₂ und O₂ gleich sind. Bei der angegebenen Wärmebehandlung hat der vakuumbehandelte Stahl ein sehr grobes Austenitkorn erreicht; der normal erschmolzene Stahl dagegen ist feinkörnig geblieben. Die elektronenoptischen Abziehdrucke lassen erkennen, daß der feinkörnige Stahl (rechtes Teilbild) neben dem Perlit rund 60 % voreutektoidi-

din-Karbid VC ist. In den Abb. 8a und 8b ist die unterschiedliche Anordnung der Phasen in diesen beiden verschiedenen Eutektoiden gut zu erkennen. Die Karbidformen des lamellaren Anteils zeigt Abb. 8c, die des VC-Karbids Abb. 8d.

Die Umwandlung des Stahles 45 CrVMoW 58 beginnt mit der Ausscheidung eines Eutektoides F + K mit der Karbidphase VC. Dieses Karbid ist so fein verteilt, daß das Eutektoid lichtoptisch in Abb. 9a lediglich an einer braunen Färbung zu vermuten ist. Ein Ausziehabdruck, Abb. 9b und 9c, läßt deutlich die feinfaserige Struktur des VC-Karbids erkennen. Im Anschluß an dieses Eutektoid F + K scheidet sich



c) Karbidabdruck

Abb. 9

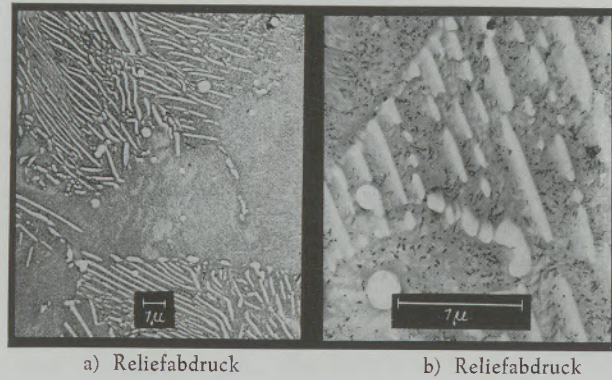
Stahl 45 CrVMoW 58

Wärmebehandlung: 1050 °C 15 min/685 °C 13 min/H₂O
Ausbildung des Eutektoids F + K mit VC

ein zweites mit P bezeichnetes aus, dessen M₃C-Karbid wie im Perlit lamellar angeordnet sind. Abb. 10 zeigt beide Eutektoiden. Wahrscheinlich ist die mit P bezeichnete Anordnung ein ternäres Eutektoid aus α, M₃C und VC.

Die Ausscheidung F + K des Stahles X 30 WCrV 9 3 enthält die Karbidphase M₆C, M₂C und MC. Sie ist trotz ausreichender Unterkühlung nicht lamellar. Innerhalb der bisher beschriebenen Stähle sind die Eutektoiden mit M₃C, M₇C₃ und M₂₃C₆ lamellar, die mit anderen Karbidphasen nicht.

Einen Übergang in dieser Einteilung bildet der Stahl 10 CrMo 9 10, der in der oberen Perlitstufe ein lamellares Eutektoid mit dem Karbid M₂₃C₆ bildet, in der unteren Perlitstufe dagegen ein Eutektoid F + K mit den Karbidphasen M₂C und M₂₃C₆. Abb. 11 zeigt die Karbidform dieses F + K-Eutek-



a) Reliefabdruck

b) Reliefabdruck

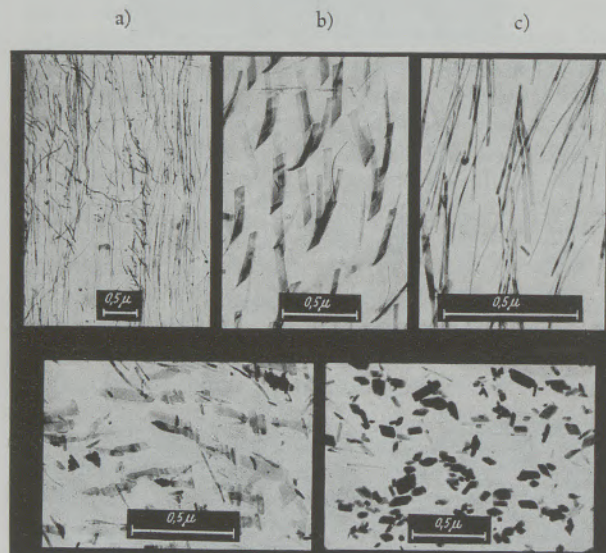
Abb. 10

Stahl 45 CrVMoW 58

Wärmebehandlung: 1050 °C 15 min/685 °C 50 min/H₂O.

Anordnung der Phasen in dem Eutektoid F + K mit VC und dem lamellaren Eutektoid mit dem Karbid M₃C

toids. Die M₂C-Phase ist band- bis fadenförmig (Abb. 11a, 11b und 11c), die M₂₃C₆-Phase körnig (Abb. 11e). In Abb. 11d ist ein Bereich dargestellt, in dem die bandförmigen Mo₂C-Karbid sich in stabförmige M₆C-Karbid umwandeln.



a)

b)

c)

d) Ausziehabdruck e)

Abb. 11

Stahl 10 CrMo 9 10

Wärmebehandlung: 980 °C 10 min/685 °C 830 min/H₂O
Wachstumsformen der Karbidphasen des Eutektoids F + K

a), b), c) Mo₂C-Karbidd) Mo₂C- und M₆C-Karbide) M₂₃C₆-Karbid

Diese kurze Übersicht zeigt, daß aus der Ausbildung eines Eutektoides leider nicht auf die Art der beteiligten Phasen geschlossen werden kann. Auch die Wachstumsform der Karbidphase selbst, wie sie in Ausziehabzügen sichtbar gemacht werden kann, läßt keinen sicheren Schluß auf die Art der Karbidphase zu.

Die Frage nach dem Bildungsmechanismus dieser Gefüge in Abhängigkeit von der Unterkühlungstem-

peratur ist noch nicht völlig geklärt. Als kennzeichnend für den Perlit wird die Entstehung über eine Koppelreaktion angenommen. Es wäre denkbar, daß ein ähnlicher Mechanismus zu den nicht lamellaren Gefügen $F + K$ führt. Die entarteten eutektoidischen

Gefüge sind dagegen durch eine gleichzeitige, aber unabhängige Kristallisation der Phasen entstanden. Es hat den Anschein, als ob es zwischen dieser und einer voneinander abhängigen Kristallisation Übergangsformen gäbe.

Zusammenfassung

Die Bildung des Perlits, des als „normal“ angesehenen eutektoidischen Gefüges in Kohlenstoffstählen, erfolgt nur bei ausreichender Unterkühlung über eine Koppelreaktion, bei der eine Phase die Bildung der anderen begünstigt. Während einer Umwandlung nahe der Gleichgewichtstemperatur und unter dem Einfluß voreutektoidischer Ausscheidungen kristallisieren Zementit und Ferrit unabhängig voneinander. Es entstehen die als entartet oder anomal bezeichneten Gefüge.

Bei legierten Stählen werden Eutektoide mit perlitähnlicher Anordnung gebildet, deren Karbidphase ein M_3C -, $M_{23}C_6$ - oder M_7C_3 -Karbid sein kann. Daneben entstehen, vor allem mit den MC - und M_2C -Karbiden, auch Eutektoide mit nicht lamellarer Anordnung der Phasen. Einen Übergang zwischen diesen Ausbildungen und dem Perlit bilden die aufgefaseren Karbide in kohlenstoffarmen unlegierten Stählen. Bei welchen dieser Gefüge die Grenze zwischen dem Mechanismus der Koppelreaktion und einer unabhängigen Kristallisation zu ziehen ist, ist noch nicht geklärt.

Summary

The formation of pearlite of the eutectoid structure considered as "normal" in C-Steels only occurs at sufficient undercooling by a coupled reaction whereby one phase favours the formation of the other. During a transformation in close proximity of the equilibrium temperature and influenced by pre-eutectoid precipitates cementite and ferrite crystallize independent of each other. There nucleate the structures marked as degenerated or abnormal.

In alloyed steels eutectoids of a configuration similar to pearlite are formed, the carbide phase of which

can be a M_3C -, $M_{23}C_6$ - or M_7C_3 -carbide. Besides there form eutectoids with non-lamellar arrangement of the phases too, above all with the MC - and M_2C -carbides. The carbides fiberlike separated in unalloyed steels poor in C form a transition between these formations and the pearlite. It could not be detected which of these structures represent the boundary between the mechanism of the coupled reaction and an independent crystallization.

Résumé

La formation de la perlite ayant la structure eutectoïde considérée comme normale dans les aciers au carbone, a lieu seulement pour une surfusion suffisante par une réaction de couplage, où l'une des phases favorise la formation de l'autre. Pendant une transformation au voisinage de la température d'équilibre et sous l'influence des précipités hypoeutectoïdes, la cémentite et la ferrite cristallisent indépendamment l'une de l'autre. Il se forme la structure dite dégénérée ou anormale.

Dans les aciers alliés il se forme des eutectoïdes de structure analogue à celle de la perlite et dont la phase carbure peut être un carbure M_3C , $M_{23}C_6$ ou M_7C_3 . En outre il se forme aussi, surtout avec les carbures MC et M_2C , des eutectoïdes à structure de phases non lamellaire. Les carbures en lignes forment dans les aciers non alliés à bas carbone une transition entre ces structures et la perlite. On n'a pas encore éclairci laquelle de ces structures correspond à la limite entre le mécanisme de la réaction de couplage et une cristallisation indépendante.

Literaturverzeichnis

1. Krisement, O., Archiv Eisenhüttenwesen 26 (1955), S. 55/57.
2. Rose, A., und H. P. Hougardy, Archiv Eisenhüttenwesen 34 (1963), S. 259/67 und 369/76.
3. Modin, H., Jernkontorets Annaler 143 (1959), S. 76/116.
4. Schrader, A., A. Rose, L. Rademacher und W. Pitsch, Archiv Eisenhüttenwesen 28 (1957), S. 461/68.
5. Rose, A., und L. Rademacher, Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1819.

DK 541.123.24.017 : 541.127 : 669.35'73.017

Zur Kenntnis peritektischer Umwandlungen

Von G. Petzow und H. E. Exner, Stuttgart

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Sondermetalle, Stuttgart

(Grundlagen der Umwandlungsmechanismen; Untersuchungen einer Legierung mit 15 At.-% Kupfer und 85 At.-% Kadmium; Linearanalyse zur Messung der umgewandelten Menge; Temperatur- und Zeitabhängigkeit; Ausbildungsformen der Umhüllung; Geschwindigkeitsbestimmende Schritte.)

(Mechanism of peritectic transformations; studies of a 15 at% copper — 85 at% cadmium alloy; lineal analysis for measurement of transformed volume; dependence on time and temperature, different shapes; rate determining processes.)

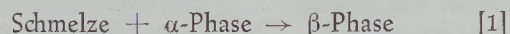
(Bases du mécanisme de transformation; études sur un alliage à 15 atomes % de cuivre et à 85 atomes % de cadmium; analyse linéaire pour évaluation de la masse transformée, relation avec la température et le temps, formes caractéristiques de l'entourage du milieu environnant; processus commandant la vitesse.)

Einleitung

Im Gegensatz zu eutektischen und eutektoiden Umwandlungen ist über die Mechanismen peritektischer Reaktionen nur wenig bekannt. Bisher liegt neben einer Untersuchung aus dem Jahre 1934 über Orientierungsbeziehungen in peritektisch gebildeten Kupfer-Zink-Legierungen (1) nur eine einzige Arbeit über den Umwandlungsmechanismus vor (2). Diese beschränkt sich weitgehend auf qualitative Aussagen. Im Zusammenhang mit Werkstoffentwicklungen finden immer mehr Legierungen aus peritektischen Systemen Anwendung. Es ist daher von Interesse, quantitative Auskünfte über die Mechanismen und die Kinetik peritektischer Reaktionen sowie über die resultierenden Gefüge zu erhalten.

Theoretische Grundlagen

Peritektische Umwandlungen sind dadurch gekennzeichnet, daß sich eine feste Phase mit Schmelze zu einer anderen festen Phase umsetzt. Formal ist die peritektische Umsetzung durch folgende Beziehung zu beschreiben:



In binären Zustandsschaubildern sind peritektische Gleichgewichte durch horizontale Geraden der in Abb. 1 gezeigten Art gekennzeichnet.

Die direkte Umwandlung ist an die Grenzfläche zwischen der Schmelze und den Primärkristallen gebunden. Wenn an dieser Grenzfläche nur wenige Keime vorhanden sind, dann wachsen einige Kristalle der peritektisch gebildeten Phase in das Innere der Primärkristalle, an anderen Stellen steht die Schmelze jedoch weiterhin mit Primärphase in direktem Kontakt. Dieser Fall liegt z. B. bei der UAl_4 -Bildung in Uran-Aluminium-Legierungen vor (Abb. 2).

Häufig treten bei peritektischen Systemen aber Primärkristalle auf, die von der peritektisch gebildeten Phase völlig umhüllt sind (Abb. 3). Gehemmte Keimbildung beschränkt die Umwandlung hier nicht.

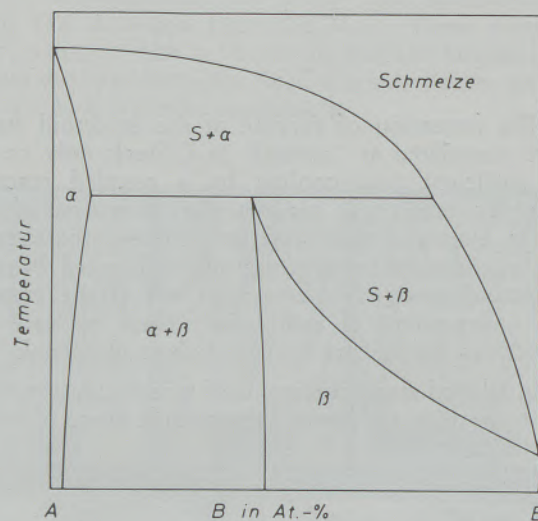


Abb. 1

Idealschaubild für peritektische Reaktionen

Die Reaktion nach Gl. [1] kann jedoch nicht mehr ablaufen, sondern wird in zwei Teilstufen zerlegt:

1. An der Grenzfläche zwischen den α -Kristallen und den umhüllenden β -Kristallen wandelt sich α in β um. Dabei werden B-Atome gebraucht oder A-Atome frei (vergl. Abb. 1).
2. Aus der Schmelze scheidet sich an der Grenzfläche zur Umhüllung weiteres β aus. Dieses ist nach Abb. 1 wesentlich A-reicher als die Schmelze.

Zwischen den beiden Grenzflächen besteht ein Potentialgefälle, das zu gerichteter Diffusion durch die Umhüllung führt. Dabei ist Diffusion beider Atomarten nötig, wenn nicht an einer Grenzfläche Poren entstehen sollen. Außer durch den Kirkendalleffekt könnten Poren allerdings auch noch durch starke Volumenabnahme bei der Reaktion bedingt sein. An beiden Grenzflächen bildet sich β , wobei die beiden Vorgänge durch die Diffusion miteinander gekoppelt sind, so daß die Konzentration der Schmelze und der

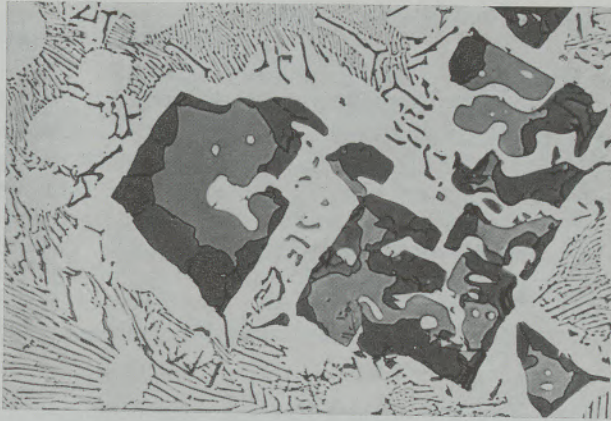


Abb. 2

Gefüge einer Uran-Aluminium-Legierung 700 x
(weiß: Al, hellgrau: UAl_3 , dunkelgrau: UAl_4)

Primärkristalle unverändert bleibt, ihre Menge aber abnimmt.

Der Umwandlungsvorgang besteht also aus folgenden Schritten, deren langsamster die Geschwindigkeit bestimmt:

1. Die Reaktionen an der Grenzfläche zwischen Primärkristall und Umhüllung ($\alpha + B \rightarrow \beta$ bzw. $\alpha - A \rightarrow \beta$).
2. Die Diffusion von A-Atomen durch die Umhüllung nach außen.
3. Die Diffusion von B-Atomen durch die Umhüllung nach innen.
4. Die Reaktion an der Grenzfläche zwischen Schmelze und Umhüllung ($S + A \rightarrow \beta$ beziehungsweise $S - B \rightarrow \beta$).

Diffusionsvorgänge in der Schmelze können dagegen keinen direkten Einfluß auf die Reaktion haben, da die Konzentration der Schmelze unverändert bleibt. Den Bruttoeffekt dieser Vorgänge beschreibt wieder Gl. [1].

Die Umwandlung verläuft bei Unterkühlung unter die peritektische Temperatur im Prinzip genau gleich,

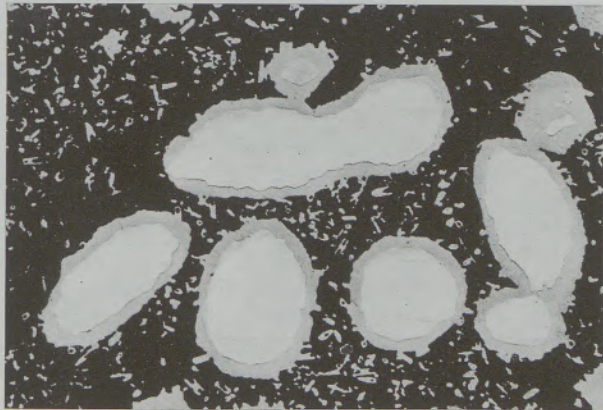


Abb. 3

Gefüge einer Kupfer-Kadmium-Legierung 150 x
(weiß: Cu_5Cd_3 , grau: $CuCd_3$, schwarz: Cd)

auch wenn sich die Zusammensetzung der Schmelze stark verändert oder weitere Reaktionen zum Erstarren der Schmelze führen. Bei genaueren quantitativen Auswertungen müssen allerdings sekundäre Effekte, wie z. B. die Ankrystallisation von Ausscheidungen an die Umhüllungen oder die unterschiedliche Zusammensetzung der Mischkristalle infolge Löslichkeitsänderungen, berücksichtigt werden. Im allgemeinen kann aber aus dem zeitlichen Ablauf und der Temperaturabhängigkeit des Schichtdickenwachstums auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt geschlossen werden.

Versuchsdurchführung

An Hand bekannter binärer Zustandsdiagramme wurden verschiedene Legierungen ausgewählt und ihre Eignung für eine prinzipielle Untersuchung in Vorversuchen geprüft. Besonders günstig erschienen unter anderen Cu-Cd-Legierungen, da hier die Umwandlungstemperaturen und die Umwandlungsgeschwindigkeiten einfach zu beherrschen sind, und die Löslichkeitsänderung der auftretenden festen Phasen in den maßgeblichen Temperaturbereichen gering sind (Abb. 4). In Cu-Cd-Legierungen mit 75 bis 94 At.-% Cd reagieren bei 397°C primäre $\gamma(Cu_5Cd_3)$ -Mischkristalle peritektisch zu $CuCd_3$. Die Restschmelze scheidet beim Abkühlen sekundäres $CuCd_3$ aus und erstarrt bei 314°C als entartetes Eutektikum.

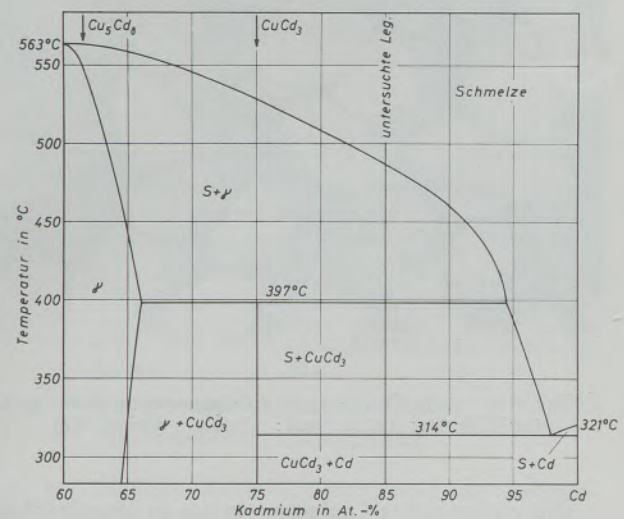


Abb. 4

Zustandsschaubild Kupfer-Kadmium

Eine Legierung mit 15 At.-% Kupfer und 85 At.-% Kadmium wurde in einem Induktionsofen erschmolzen und in eine Eisenkockille abgegossen. Im Gußgefüge (Abb. 5) liegen hochdisperse Primärkristalle in einer als weitgehend entartetes Eutektikum erstarrten Matrix vor. Während einer 20-stündigen Grobglühung der unter Vakuum eingeklasten Probe knapp oberhalb der peritektischen Temperatur (410°C) bildeten sich große, regelmäßige γ -Kristalle aus (Abb. 6), an denen das Wachsen der Umhüllungs-

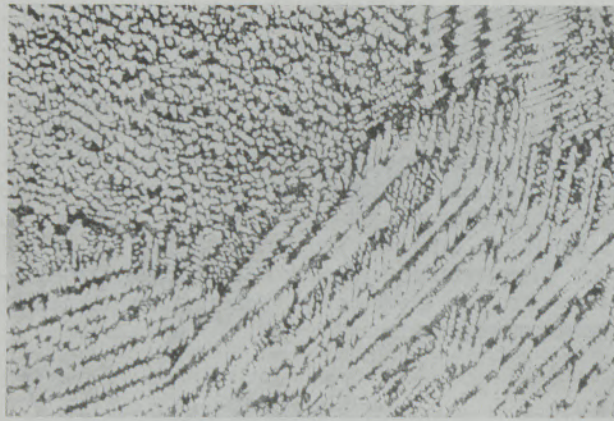


Abb. 5

Gußgefüge einer 15 % Cu- — 85 % Cd-Legierung 100 x

schicht gut verfolgt werden kann, und die infolge der isothermen Umkristallisation frei von Seigerungen sind. Die peritektische Umsetzung wurde durch Abschrecken in Wasser fast völlig unterdrückt, die rauhe Oberfläche der Kristalle weist allerdings auf den Beginn der Umwandlung oder auf eine Ankrystallisation von sekundärem CuCd_3 hin (Abb. 6).

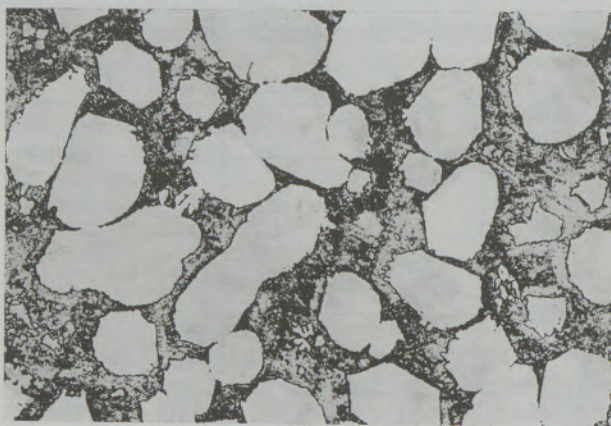


Abb. 6

Gefüge einer 15 % Cu- — 85 % Cd-Legierung, geglüht 20 h/410 °C/Wasser 100 x (weiß: Cu_3Cd_8 , schwarz: Cd)

Die grobgeglühte Legierung wurde in Einzelproben aufgeteilt, an denen das Umwandlungsverhalten in Abhängigkeit von Glühdauer und -temperatur verfolgt wurde. Die Umwandelungslösungen erfolgten in einem Widerstandsofen mit einer Temperaturkonstanz von besser als ± 2 °C. Die Glühtemperaturen lagen zwischen 230 °C und 380 °C mit Intervallen von 15 °C, die Glühdauer zwischen 5 und 1280 Minuten. Die geglühten Proben wurden metallographisch präpariert und die Dicke der Umhüllungsschicht und das Volumenverhältnis von umgewandelter Phase zum Rest an Primärphase linearanalytisch mit dem Gefügeanalysator nach Fischmeister (3) bestimmt. Als Maß für die Schichtdicke wurde die mittlere Weglänge in der Umhüllung verwendet:

$$S = \frac{L_u}{N_u} \quad [2]$$

Das Volumenverhältnis ergab sich aus:

$$V = \frac{L_u}{L_p} \quad [3]$$

S = mittlere Schichtdicke der Umhüllung

V = Umwandlungsfaktor

L_p = Länge der Meßlinie in der Primärphase

L_u = Länge der Meßlinie in der Umhüllung

N_u = Zahl der von der Meßlinie geschnittenen Umhüllungsschichten

(Es wurden pro Probe 500 bis 600 Schichten ausgemessen).

Mit dem Punktzählkular von Leitz wurden die Volumenanteile der einzelnen Phasen kontrolliert. Die Übereinstimmung mit der Linearanalyse war befriedigend.

Ergebnisse

Sowohl die Diffusionsprozesse als auch die Grenzflächenvorgänge sind thermisch aktiviert. Es ist daher zu erwarten, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit dem Arrheniusgesetz entsprechend exponentiell mit der Temperatur ansteigt. Experimentell ergibt sich jedoch die in Abb. 7 dargestellte Temperaturabhängigkeit für die Schichtdicke und den Umwandlungsfaktor. Es treten zwei Maxima auf, von denen das

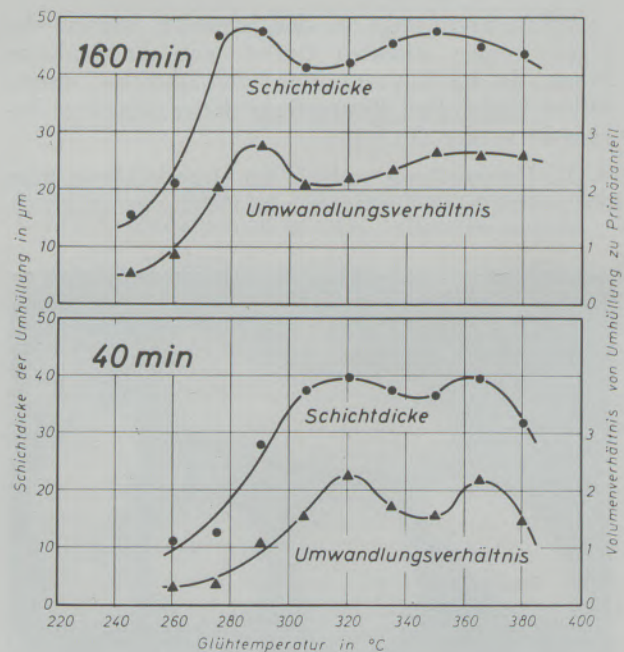


Abb. 7

Temperaturabhängigkeit der peritektischen Umwandlung einer Cu-Cd-Legierung

erste mit steigender Glühdauer zu tieferen Temperaturen verschoben ist.

Eine vorläufige Deutung dieses experimentellen Befundes läßt sich an Hand der auftretenden Gefügeausbildungen geben. Bei Temperaturen unterhalb des ersten Maximums bildet sich eine Umhüllungsschicht gleichmäßiger Dicke aus, die von einer großen Zahl radialsymmetrischer Korngrenzen durchsetzt ist (Abb. 8). Entlang dieser Korngrenzen erfolgt die Diffusion sehr rasch, so daß die Primärkristalle mit der festen Matrix durch eine Art „Kurzschluß“ (2) verbunden sind. Entsprechend der wachsenden Atombe-

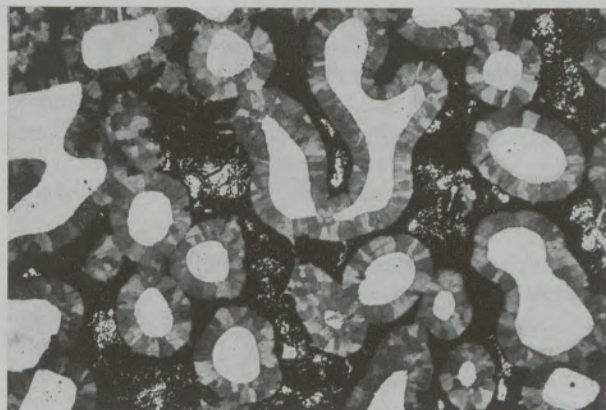


Abb. 8

Gefüge einer 15 % Cu - 85 % Cd-Legierung, gegläht 160 min/275 °C 100 x (weiß: Cu₅Cd₈, grau: CuCd₃, schwarz: Cd)

weglichkeit in den Korngrenzen steigt die Umwandlungsgeschwindigkeit mit der Temperatur an. Das typische Aussehen der Umhüllung oberhalb des Maximums zeigt Abb. 9. Es bilden sich hier grobe Kristalle mit den hexagonalen Habitusflächen des CuCd₃. Die Abnahme der Korngrenzenfläche könnte die Ursache für die Verzögerung der Umwandlung und damit für das experimentell beobachtete Maximum sein. Die Verschiebung des Maximums zu tie-

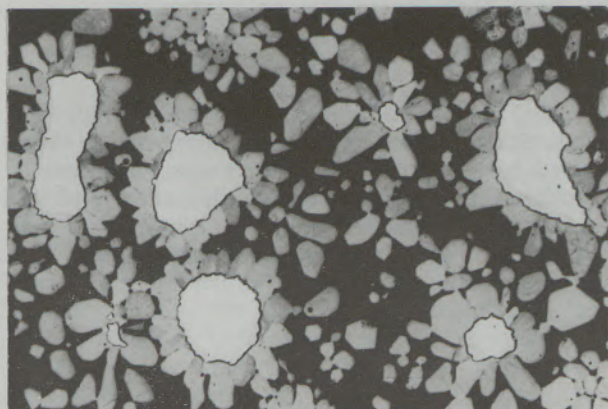


Abb. 9

Gefüge einer 15 % Cu - 85 % Cd-Legierung, gegläht 160 min/305 °C 100 x (weiß: Cu₅Cd₈, grau: CuCd₃, schwarz: Cd)

feren Temperaturen (Abb. 7) bei längerer Glühdauer wäre dann damit zu erklären, daß die radialsymmetrischen Korngrenzen bei tieferen Temperaturen länger wirksam bleiben, wie auch die Ausbildung der Umhüllungsschichten erkennen läßt. Mit der Veränderung der Umhüllung könnte ein Übergang zu Volumendiffusion als tragendem Transportmechanismus stattfinden, in dessen thermischer Aktivierung der Grund für den Anstieg zum zweiten Maximum zu suchen ist. Eine Abschätzung der wirksamen Diffusionsquerschnitte zeigt jedoch, daß bei einem Verhältnis von Korngrenzen- zu Volumendiffusionskoeffizienten von 10^3 , einer Korngrenzenbreite von $5 \cdot 10^{-8}$ cm und einer mittleren Korngröße von $5 \cdot 10^{-4}$ cm (vergl. Abb. 8) ein derartig entscheidender Einfluß von Korngrenzendiffusion nicht zu erwarten wäre. Weitere Untersuchungen sollen hier Klarheit schaffen.

Der neuerliche Abfall der Umwandlungsgeschwindigkeit in der Nähe der peritektischen Temperatur dürfte mit der Abnahme der Potentialdifferenz bei Annäherung an das Gleichgewicht zu erklären sein. Auch die Einengung des Homogenitätsgebiets der CuCd₃-Phase bei höheren Temperaturen, die aus dem Zustandsdiagramm (Abb. 4) nicht hervorgeht, und der damit verbundene Abfall des Konzentrationsgradienten in der Umhüllung könnten einen Beitrag liefern. Schließlich ist ein Übergang zu einem anderen Reaktionsmechanismus denkbar.

Die Zeitabhängigkeit der Umwandlung läßt sich über folgende Betrachtung abschätzen: Die Zahl der durch Korngrenzendiffusion durch die Umhüllung tretenden Atome ist

$$dN = D_{KG} \cdot \frac{\Delta a}{a_0} \cdot \frac{A \cdot L}{S} dt \quad [4]$$

Für Volumendiffusion gilt für kugelförmige Körner nach [4]:

$$dN = D_V \frac{\Delta a}{a_0} \cdot \frac{4 \pi (R - S_1) \cdot (R + S_2)}{S} dt \quad [5]$$

N = Zahl der durch die Umhüllung tretenden Atome

D_{KG} = Korngrenzendiffusionskoeffizient

D_V = Volumendiffusionskoeffizient

$\frac{\Delta a}{a_0}$ = relativer Aktivitätsunterschied der betrachteten Atomart zwischen Außen- und Innenseite der Umhüllung

A = Dicke der Korngrenze

L = mittlere Länge der Korngrenzen in tangentieller Richtung

R = Radius des Primärkristalls

S = Schichtdicke der Umhüllung $S_1 + S_2$

S_1 = Dicke der Ausscheidung durch Umwandlung des Primärkristalls

S_2 = Dicke der Ausscheidung aus der Schmelze

t = Glühdauer

Werden in erster Näherung dN proportional dS und L und $(R - S_1) \cdot (R + S_2)$ konstant angenommen,

was zumindest für den Beginn der Reaktion zutrifft, dann gilt bei Zusammenfassung aller Konstanten zu K^2 sowohl für Volumen- als auch für Korngrenzendiffusion

$$S \cdot dS = K^2 dt \quad [6]$$

und nach Integration

$$S = K \cdot t^{1/2} \quad [7]$$

In Abb. 10 ist die mittlere Schichtdicke logarithmisch gegen den Logarithmus der Sinterdauer aufgetragen. Für eine Glüh Temperatur von 260 °C und bei kurzen Glühzeiten auch für 335 °C können die Meßpunkte durch eine Gerade mit der Steigung $1/2$

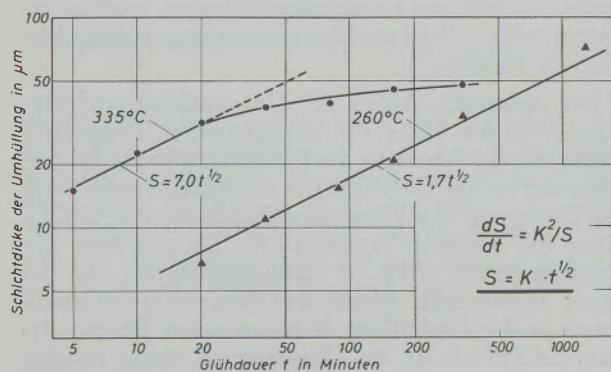


Abb. 10

Schichtdicke des peritektisch gebildeten CuCd_3 in Abhängigkeit von der Glühdauer

verbunden werden. Die für die Diffusion gefundene Gleichung [7] trifft trotz der groben Näherung auf die experimentellen Ergebnisse gut zu. Mit den oben erwähnten Einschränkungen könnte die Erklärung für die Abweichungen wieder damit gegeben werden, daß bei 335 °C die mit der Veränderung der Umhüllung verbundene Abnahme der Kurzschlußdiffusion die Umwandlungsgeschwindigkeit herabsetzt.

Die bisherigen Ergebnisse lassen folgende Feststellungen zu: Der komplizierte Ablauf peritektischer Umwandlungen ist dadurch bedingt, daß die direkte Reaktion nach Ausbildung von Umhüllungen in Einzelschritte aufgespalten wird, deren tragender Vorgang wechselt. Im System Cu-Cd wird die Reaktion von Diffusionsprozessen in der Umhüllung gesteuert. Bei einer mittleren Temperatur tritt eine Veränderung im Aussehen der Umhüllungsschicht auf, die mit einer starken Verzögerung der Umwandlungsgeschwindigkeit verbunden ist. Diese kritische Temperatur fällt nicht immer mit der eutektischen Temperatur zusammen, sondern liegt je nach Glühdauer mehr oder weniger darunter.

In weiteren Untersuchungen mit verbesserten experimentellen Verfahren soll die Klarstellung der Reaktionsmechanismen bei der peritektischen Umwandlung im System Cu-Cd im gesamten Temperaturintervall angestrebt werden. Untersuchungen in anderen Systemen werden zeigen, ob sich die hier beschriebenen Beobachtungen verallgemeinern lassen und welche zusätzliche Erscheinungen auftreten können.

Zusammenfassung

Es werden die bei peritektischen Reaktionen auftretenden Gefüge und Umwandlungsmechanismen erörtert. Als geschwindigkeitsbestimmende Schritte kommen Keimbildung, Diffusion in der Umhüllung und Grenzflächenreaktionen an den Phasengrenzen der Umhüllungsschicht in Betracht.

Als Beispiel wurde die peritektische Umsetzung Schmelze + $\gamma(\text{Cu}_5\text{Cd}_8) \rightarrow \text{CuCd}_3$ im System Kupfer-Kadmium mittels quantitativer Gefügeanalyse unter-

sucht. Es wurde festgestellt, daß die Reaktion von der Diffusion in der Umhüllung gesteuert wird. Bei Temperaturen um 300 °C findet eine Veränderung der Umhüllung statt, die mit einer starken Abnahme der Umwandlungsgeschwindigkeit verbunden ist. Es tritt deshalb ein Maximum in der Temperaturabhängigkeit der umgewandelten Menge auf, das bei längerer Glühdauer zu tieferer Temperatur hin verschoben ist. Die Zeitabhängigkeit der Umwandlung ist durch Diffusionsansätze zu beschreiben.

Summary

The microstructures and mechanism of peritectic transformations are discussed. The possible rate-determining steps are nucleation, diffusion in the transformed phase and phase boundary reactions.

As an example, the peritectic reaction liquid + $\gamma(\text{Cu}_5\text{Cd}_8) \rightarrow \text{CuCd}_3$ in the copper-cadmium system has been studied. It was stated, that the reaction proceeds by diffusion in the CuCd_3 -phase. At

about 300 °C, the CuCd_3 -phase changes its shape, related to a decrease of reaction rate. Therefore, a maximum in the temperature dependence of the transformed volume is observed, which, for longer annealing times, lies at lower temperatures. The time dependence of the transformation can be related to diffusion laws.

Résumé

Les mécanismes concernant la structure et la transformation au cours des réactions peritektiques sont

discutés. Les processus commandant la vitesse sont: la nucléation, la diffusion dans l'entourage, des

réactions aux interfaces des limites de phases, de la couche de recouvrement.

Comme exemple on a étudié la transformation de la masse fondue $\gamma(\text{Cu}_5\text{Cd}_8) \rightarrow \text{CuCd}_3$ du système cuivre-cadmium, par analyse quantitative de structure. On a constaté que la réaction de diffusion est dirigée dans l'entourage (la couverture). A température élevée

une transformation de l'entourage (CuCd_3) a lieu, liée avec une diminution de la vitesse de transformation; c'est pourquoi un maximum concernant la relation entre la température et la masse transformée apparaît et se déplace vers une température plus basse au cours d'un recuit plus prolongé. On peut décrire la relation entre le temps et la transformation par des processus de diffusion.

Literaturverzeichnis

1. Greninger, A. B., Lattice Relationship Developed by the Peritectic Formation of Beta in the Copper-Zinc-System. Trans. AIME 124 (1937), S. 379/90.
2. Sartell, J. A., und D. J. Mack, The Mechanism of Peritectic Reactions. J. Inst. Metals 93 (1964), S. 19—24.
3. Fischmeister, H. F., Verfahren und Apparate der quantitativen Metallographie. Praktische Metallographie 6 (1965), S. 251/63.
4. Crank, J., The Mathematics of Diffusion. Oxford at the Clarendon Press (1964), s. bes. S. 84.

„Herrn Prof. Dr. phil. Dr. Ing. E. h. W. Köster zum 70. Geburtstag gewidmet“

DK 620.186 : 620.187 : 669.15-194.2 : 669.112.227.346

Abschreck- und Anlaßzwischenstufe licht- und elektronenmikroskopisch betrachtet

Von K. L. Maurer und F. Jeglitsch, Leoben

Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung, Montanistische Hochschule Leoben

(Licht- und elektronenmikroskopischer Vergleich der Gefüge eines technisch niedrig legierten Stahles nach direkter Umwandlung und Anlassen im Temperaturbereich der oberen und unteren Zwischenstufe; Diskussion der Ergebnisse.)

(Optical and electron microscopic comparison of the structures of a technical low-alloy steel after direct transformation and tempering in the temperature range of the upper and lower bainite; discussion of the results.)

(Comparaison au microscope optique et au microscope électronique de la structure d'un acier industriel faiblement allié après transformation directe et revenu dans le domaine de température des bainites supérieure et inférieure; discussion des résultats.)

1. Einleitung

Obwohl in letzter Zeit durch zahlreiche elektronenmikroskopische Arbeiten viele offene Fragen der Zwischenstufenumwandlung geklärt werden konnten (Zusammenfassungen in (1)), scheint ein morphologischer Vergleich der Zwischenstufen von technischen Stählen zu ähnlichen Strukturen wie dem angelassenen Martensit in licht- und elektronenmikroskopischer Sicht angebracht. Im Rahmen der Forschungsarbeit „Anschlußatlas Lichtmikroskopie-Elektronenmikroskopie“ der Eisenhütte Österreich wurde diesem Vergleich Rechnung getragen und im folgenden soll über einige Ergebnisse auszugsweise berichtet werden.

Aus einer Reihe zur Verfügung stehender, niedrig legierter Werkzeugstähle wurde jener ausgewählt, der bei den für die Versuche vorgesehenen Austenitisie-

rungsbedingungen nach dem Abschrecken nach verschiedenen metallographischen Ätzmethoden keine Seigerungen aufwies.

Dieser, im Lichtmikroskop vollkommen homogen erscheinende Werkzeugstahl vom Legierungstyp 100 Mn Cr W V 4 (0,95 % C, 1,0 % Mn, 0,5 % Cr, 0,6 % W + V) zeigt jedoch in einer mikroradiographischen Durchstrahlungsaufnahme (Abb. 1) geringe Seigerungen an Chrom, Wolfram und Mangan, die, wie durch quantitative Untersuchungen mit der Mikrosonde nachgewiesen wurde, das Verhältnis Cr_{\min} zu Cr_{\max} 1 : 1,3 nicht überschritten und bei den übrigen Elementen noch kleiner waren.

Für viele Belange der technischen Verwendung ist das Martensitgefüge der Abb. 1 ausreichend homogen. In der Elektronenmikroskopie hingegen müssen auch



Abb. 1

Mikroradiographische Durchstrahlungsaufnahme von Seigerungen in einem 100 Mn Cr W V 4 mit Kobalt $K\alpha$ -Strahlung, 30 kV, 16 mA, Dicke 70 μ .
Wärmebehandlung: 820 °C/1 Std./H₂O; V = 100fach

diese relativ geringen Seigerungen berücksichtigt werden, und es bestand daher die Notwendigkeit, die Seigerungseinflüsse durch eine Vielzahl von Präparatstellen je Probe im Durchschnitt zu erfassen, da die Elektronenmikroskopie, und dies ist nun einmal ihre Problematik, nur Aussagen über kleinste Gefügebereiche ergibt, die nicht ohne weiteres auf den Werkstoff als Ganzes übertragen werden können.

2. Versuchsdurchführung

Abb. 2 zeigt das TTT-Diagramm des untersuchten Stahles für eine Austenitisierungstemperatur von 820 °C, sowie die verschiedenen durchgeführten Wärmebehandlungen. Bei einer Austenitisierungstemperatur von 1100 °C trat eine Verschiebung der Zwischenstufenumwandlung zu längeren Zeiten auf.

Durchgeführte Wärmebehandlungen:

- A) Austenitisieren 1 Stunde bei 820 °C; rasches Abkühlen auf 430 °C im oberen, bzw. auf 300 °C im unteren Zwischenstufenbereich; verschieden

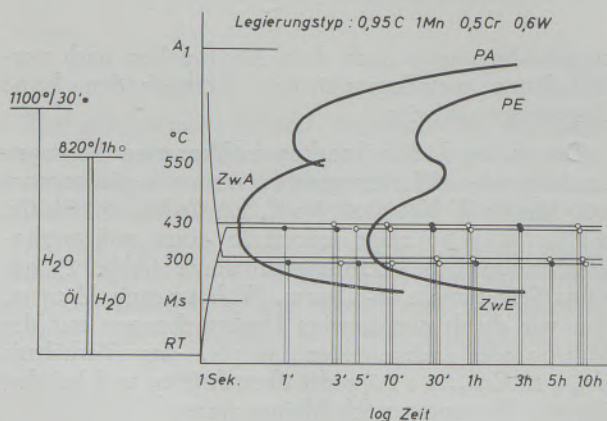


Abb. 2

TTT-Diagramm des 100 Mn Cr W V 4 mit Wärmebehandlungsschema

langes isothermes Halten bei 430 °C, bzw. 300 °C und Abschrecken in Wasser.

- B) Austenitisieren 1 Stunde bei 820 °C; Abschrecken in Wasser bzw. Öl; Anlassen auf 300 °C bzw. auf 430 °C; verschieden langes isothermes Halten und Abschrecken in Wasser.
C) Das gleiche Wärmebehandlungsprogramm nach A und B wurde mit der höheren Austenitisierungstemperatur von 1100 °C bei 30 Minuten Haltezeit durchgeführt.

Obwohl für die Direktumwandlung und für das Anlassen auf dieselbe Temperaturstufe wegen einer einfacheren Versuchsdurchführung im wesentlichen gleiche Haltezeiten gewählt wurden, ist es von vornherein klar, daß ein unmittelbarer Vergleich der Gefüge bei den gleichen Haltezeiten grundsätzlich nicht möglich ist, da, wie aus dem TTT-Diagramm der Abb. 2 ersichtlich ist, das Zwischenstufengefüge überhaupt erst nach einer gewissen Umwandlungszeit vollständig vorliegt.

In Abb. 3 sind die Ergebnisse der Härteprüfung für die von 820 °C in Öl abgeschreckten und anschließend bei den Temperaturen von 300 °C und 430 °C verschieden lang angelassenen Proben, sowie für die bei

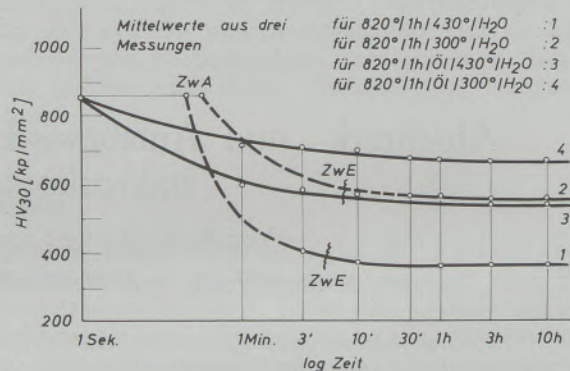


Abb. 3

Härteverlauf bei direkter Umwandlung und beim Anlassen auf die gleichen Temperaturen in Abhängigkeit von der Haltezeit

denselben Temperaturen in der Zwischenstufe umgewandelten Proben gegenübergestellt. Nach stärkerem Sinken der Härte zu Beginn des Anlassens ist nach etwa 15 bzw. 30 Minuten der weitere Härteabfall praktisch unbedeutend. Die bei denselben Temperaturen und Zeiten in der Zwischenstufe direkt umgewandelten Proben (Kurven 1 und 2) liegen nach vollständiger Umwandlung in ihrer Härte tiefer, welche sich mit zunehmender Haltezeit nicht mehr wesentlich ändert. Die anfangs höheren Härtewerte bei der Zwischenstufenumwandlung resultieren aus der zu diesen Haltezeiten noch unvollständigen Umwandlung und dem dadurch nach dem Abschrecken auftretenden Martensitanteil. Es sind daher die Zeiten des Anfangs und Endes der Zwischenstufenumwandlung eingezeichnet. Die von 820 °C in Wasser abgeschreckten Proben liegen in der Abschreckhärte etwas höher als die ölgeschreckten, sinken aber beim Anlassen

innerhalb kurzer Zeit, etwa nach 1 — 2 Minuten, auf etwa dasselbe Härteniveau.

Die Härtekurven, die sich bei der zweiten Versuchsserie mit geänderten Austenitisierungsbedingungen, nämlich 30 Minuten Halten bei 1100 °C ergeben, zeigen zwar prinzipiell die gleiche Tendenz, sind aber auf Grund des bereits auftretenden Restaustenitgehaltes nicht mehr so charakteristisch. Der Restaustenitgehalt wirkt sich speziell auf die Anlaßhärte bei kurzen Haltezeiten aus, da er neben dem bei dieser Austenitisierung auftretenden groben Martensit nach dem Abschrecken eine um etwa 100 Vickersseinheiten niedrigere Härte als bei den von 820 °C in Öl abgeschreckten Proben ergibt. Bei längeren Anlaßzeiten liegt die Härte durchwegs noch immer um etwa 50 Vickersseinheiten tiefer, was dann vor allem durch die größeren Ausscheidungen des Zementits beim Anlassen bedingt ist.

Die Härte der Zwischenstufe nach voller direkter Umwandlung ist bei 1100 °C Austenitisieren nur wenig niedriger als bei 820 °C.

Da die Deutung größerer Gefüge wesentlich einfacher ist und im morphologischen Vergleich der Zwischenstufe mit dem angelassenen Martensit bei den beiden durchgeführten Austenitisierungsbedingungen von 820 °C/1h und 1100 °C/30 Minuten keine prinzipiellen Unterschiede festzustellen waren, soll im folgenden nur die Serie, die bei 1100 °C austenitisiert wurde, herausgegriffen werden.

3. Ergebnisse

3.1. Vergleich: Obere Zwischenstufe 430 °C und angelassener Martensit 430 °C.

3.1.1. Direkte Bildung der oberen Zwischenstufe.

Die Umwandlung in der oberen Zwischenstufe, die diffusionsabhängig ist, hängt von der Umwandlungstemperatur und den Legierungselementen, speziell aber vom Kohlenstoffgehalt ab. Hieraus läßt sich die oft recht vielgestaltige Ausbildung der oberen Zwischenstufe ableiten, die allgemein als ein Wachsen des

Zementits parallel zur Richtung der Längsseite des Zwischenstufenferrits angesehen wird (2), (3). Eine lichtmikroskopische Aufnahme (Abb. 4) zeigt daher oft eine weitgehende Ähnlichkeit mit der unteren Perlitstufe, was elektronenmikroskopisch durch ein Abdruckbild (Abb. 5) bestätigt wird. Der Zementit ist in bestimmten Ferritbereichen parallel gerichtet und läßt vielfach eine zerrissene und gefiederte Ausbildung erkennen.

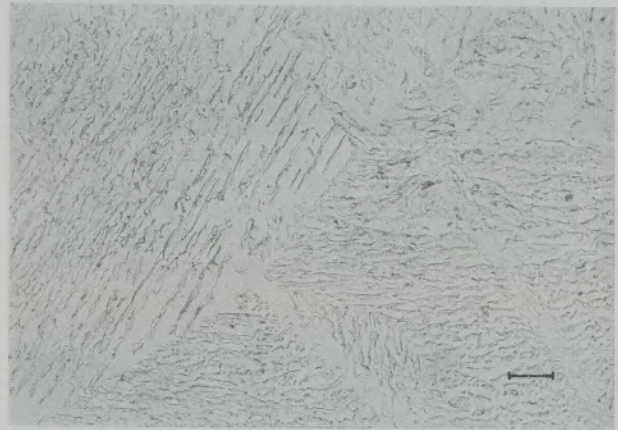


Abb. 5

C-Abdruck der Zwischenstufe nach Abb. 4; elektronenopt.

Ein eigentlicher Beweis für das Vorliegen der oberen Zwischenstufe ist daher erst aus einer Metallfoliendurchstrahlung zu erbringen (Abb. 6), da hier der Orientierungszusammenhang zwischen Ferrit und Zementit bestimmt werden kann. Nach Angaben von D. N. Shackleton und P. M. Kelly (4) sollen sich nämlich Ferrit und Zementit in der oberen Zwischenstufe unabhängig voneinander aus dem Austenit bilden, wodurch ein Entstehen des Zementits im Ferrit ausgeschlossen wird. Es wird aber auch verschiedentlich die Ansicht vertreten (5), (6), daß es wesentlich vom Kohlenstoffgehalt und vom Homogenitätsgrad des Austenits abhängt, ob zuerst die

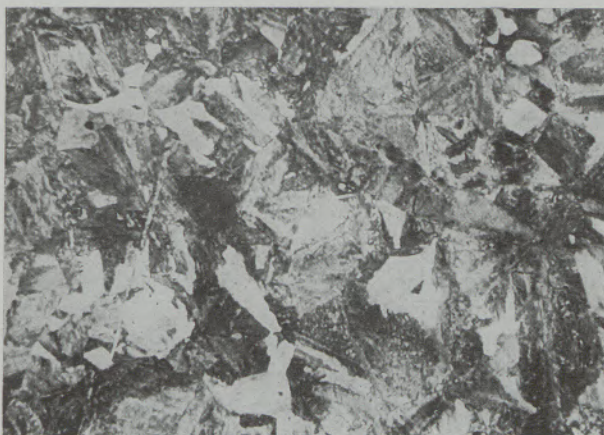


Abb. 4

Obere Zwischenstufe: Wärmebehandlung: 1100 °C/30 min/430 °C/30 min/H₂O; HNO₃, lichtopt.; V = 250fach

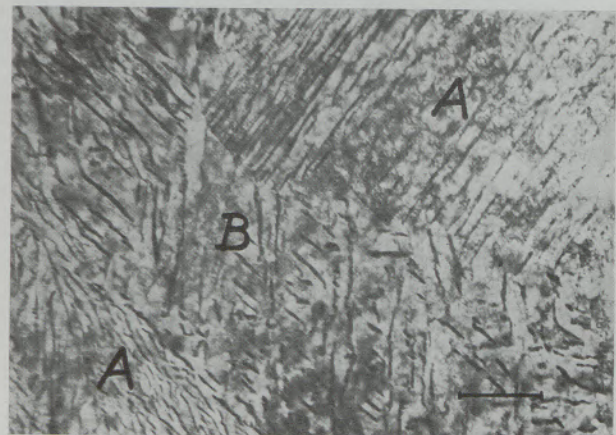


Abb. 6

Metallfoliendurchstrahlung der Zwischenstufe nach Abb. 4; elektronenopt.

Ferritnadel entsteht und der Zementit im benachbarten, durch Kohlenstoffdiffusion angereicherten Austenit gebildet wird oder umgekehrt.

Die Metallfoliendurchstrahlung in Abb. 6 vermittelt weiters einen Eindruck der Mannigfaltigkeit der oberen Zwischenstufe. Es treten z. B. neben den im Durchschnitt üblichen Gefügeausbildungen (Bereiche A) auch Gefüge auf, welche der unteren Zwischenstufe sehr ähnlich sind (Bereich B).

Eine Unterscheidung der oberen Zwischenstufe vom Perlit ist durch die wesentlich höhere Versetzungsdichte des Ferrits möglich. Durch eine geeignete Wärmebehandlung im Temperaturwechselfeld ($1100^{\circ}\text{C}/30$ Minuten, Abschrecken auf $600^{\circ}\text{C}/5$ Minuten, weiteres Abschrecken auf 430°C mit vollständiger Umwandlung; resultierendes Gefüge: feinelamellarer Perlit und obere Zwischenstufe) läßt sich in einem partiellen Ausziehabdruck (Abb. 7) durch Elektronenbeugung auch feststellen, daß im Perlit die Habitus Ebenen des Zementits zum Ferrit überwiegend

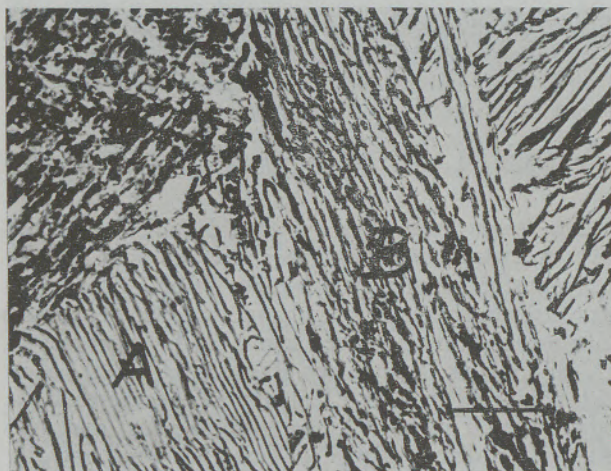


Abb. 7

Kohlenstoffausziehabdruck von Perlit (Bereich A) und oberer Zwischenstufe (Bereich B).
Wärmebehandlung: $1100^{\circ}\text{C}/30$ min \downarrow $600^{\circ}\text{C}/5$ min \downarrow 430°C /
bis Umwandlungsende: elektronenopt.

(001) Ebenen sind, in der oberen Zwischenstufe dagegen (100) Ebenen. Überdies wiesen nur die Habitus Ebenen der oberen Zwischenstufe häufig eine parallele Streifung in [010] Richtung auf.

Nach vollständiger Umwandlung ist bei längeren Haltezeiten keine wesentliche Änderung im Gefüge mehr festzustellen.

Obwohl der Bildungsmechanismus des Zwischenstufenferrits eine Umklappung ähnlich der der Martensitbildung ist, kann gefügemäßig immer eine klare Unterscheidung zum Martensit getroffen werden.

3.1.2. Anlassen auf 430°C

Nach dem Abschrecken und Anlassen auf 430°C ist auch noch nach 30 Minuten Anlaßzeit im Licht-

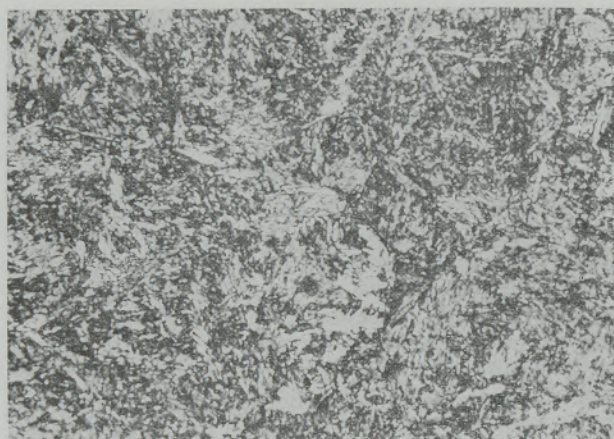


Abb. 8

Angelassener Martensit; Wärmebehandlung: $1100^{\circ}\text{C}/30$ min/
 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 430^{\circ}\text{C}/30$ min/ H_2O ; HNO_3 ; lichtopt.; $V = 250$ fach

mikroskop deutlich die Nadelstruktur des Martensits zu erkennen (Abb. 8). Im elektronenmikroskopischen Ausziehabdruck (Abb. 9) zeigen sich schon nach der kurzen Anlaßzeit von 1 Minute kleine parallelgerichtete Zementitausscheidungen in den Martensitnadeln. Restaustenit konnte keiner mehr nachgewiesen werden.

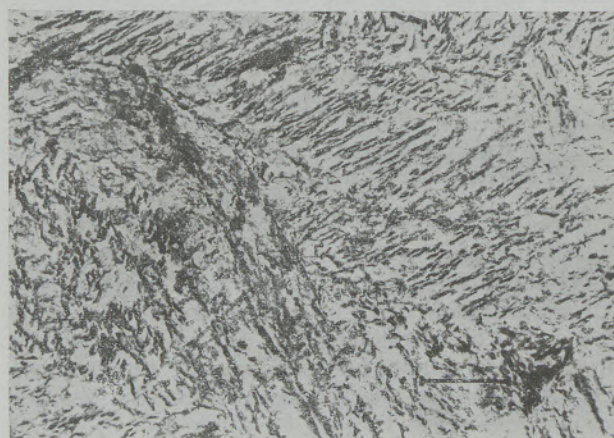


Abb. 9

Kohlenstoffausziehabdruck eines angelassenen Martensits;
Wärmebehandlung: $1100^{\circ}\text{C}/30$ min/ $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 $430^{\circ}\text{C}/1$ min/ H_2O ; elektronenopt.

In einer Metallfoliendurchstrahlungsaufnahme ist z. B. in Abb. 10 nach dreistündiger Anlaßzeit bei 430°C zu erkennen, daß die Ausscheidungen in Zwillingsebenen des Martensits gebildet worden sind. Durch die längeren Anlaßzeiten kommt es, wie weitere Foliendurchstrahlungen und auch Ausziehabdrücke ergaben, zu einer teilweisen Vergrößerung der Ausscheidungen, die in bevorzugten Ebenen und Richtungen der Martensitzwillinge erfolgt. Lichtmikroskopisch verliert das Gefüge unter gleichen Ätzbedingungen an Kontrast und an Detailerkennbarkeit.

Die höhere Härte des Anlaßgefüges gegenüber der Zwischenstufe (siehe auch Abb. 3) erklärt sich zwangs-

läufig aus dessen wesentlich kleineren Ausscheidungen des Zementits, sowie deren feiner Verteilung in den ehemaligen Martensitnadeln, vgl. Abb. 6 mit Abb. 10.

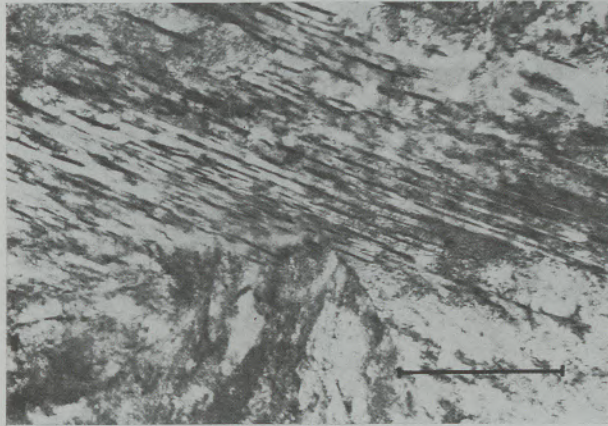


Abb. 10

Metallfoliedurchstrahlung eines angelassenen Martensits; Wärmebehandlung: $1100^{\circ}\text{C}/30\text{ min}/\text{H}_2\text{O} \rightarrow 430^{\circ}\text{C}/3\text{ Std.}/\text{H}_2\text{O}$; Zementitausscheidung in den Zwillingsebenen des Martensits; elektronenopt.

3.2. Gefügeausbildung des abgeschreckten Zustandes

Bei einer Austenitisierung von 1100°C tritt nach Wasserabschreckung Martensit und Restaustenit auf. Es läßt sich jedoch nicht mit Sicherheit angeben, ob nicht auch bei diesem Stahl trotz seiner relativ niedrigen Martensitbildungstemperatur von etwa 200°C schon Ausscheidungen von Karbiden oder Cluster von Kohlenstoff vorhanden sind, wie sie bereits bei noch höher kohlenstoffhaltigen, praktisch unlegierten Stählen nachgewiesen werden konnten (7).

Im Extraktionsabdruck konnten feinste Partikel festgestellt, jedoch durch Elektronenbeugung nicht ausreichend eindeutig identifiziert werden. In den Durchstrahlungsaufnahmen waren die Ausscheidungen eindeutig als ϵ -Karbonid nachzuweisen, doch ist die Möglichkeit eines Anlassens bei der Herstellung von Dünnschliffen nie ganz auszuschließen.

Unterschiede im abgeschreckten Ausgangszustand, wie sie durch die Öl- und Wasserabschreckung auftreten, werden auf jeden Fall die Anlaßkinetik und durch die unterschiedliche Größe und Dispersion der Ausscheidungen beim Anlassen die Härtewerte entsprechend beeinflussen.

3.3. Vergleich: Angelassener Martensit bei 300°C und untere Zwischenstufe bei 300°C

3.3.1. Anlassen auf 300°C

In Abb. 11 ist der Anlaßzustand nach 1 Minute bei 300°C lichtmikroskopisch festgehalten. Neben noch vorhandenem Restaustenit erscheinen die Nadeln durch die Ausscheidungen dunkel angeätzt. Der Auszieh-abdruck (Abb. 12) zeigt in den dunkel erscheinenden Martensitnadeln meist sehr feine, teilweise aber auch

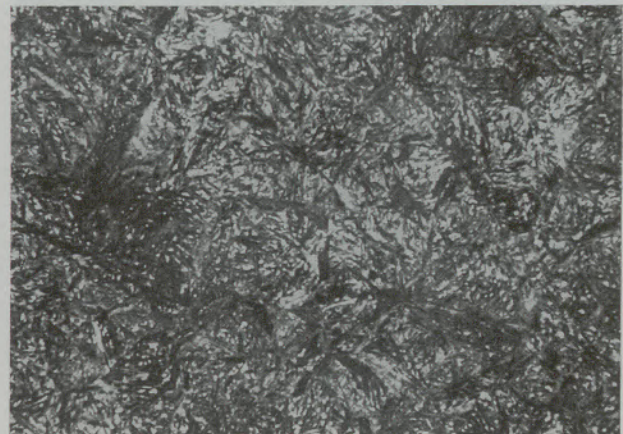


Abb. 11

Angelassener Martensit mit Restaustenit; Wärmebehandlung $1100^{\circ}\text{C}/30\text{ min}/\text{H}_2\text{O} \rightarrow 300^{\circ}\text{C}/1\text{ min}/\text{H}_2\text{O}$; HNO_3 , lichtopt. $V = 250\text{fach}$

größere Ausscheidungen. Eine Elektronenbeugungsaufnahme der Ausscheidungen ergab neben den Zementitringen noch weitere, offenbar dem ϵ -Karbonid zugehörige Reflexe, die jedoch infolge der Überlagerung mit dem Zementit nicht eindeutig identifiziert werden konnten.

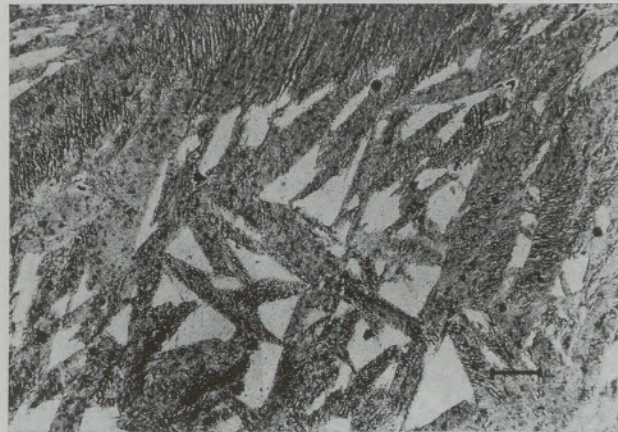


Abb. 12

Kohlenstoffausziehabdruck des Gefüges nach Abb. 11; Martensitnadeln mit Ausscheidungen und Restaustenit; elektronenopt.

Die hellen Flächen sind Restaustenit, der bei den kurzen Anlaßzeiten noch nicht zerfallen ist.

Auch nach einer Anlaßzeit von 5 Stunden (Durchstrahlungsaufnahme Abb. 13) liegen in gleicher Weise wie nach den kurzen Haltezeiten die Ausscheidungen größtenteils in den $\{112\}$ Zwillingsebenen des Martensits und sind auch nicht wesentlich vergrößert. Der Restaustenit ist zu Ferrit und Zementit zerfallen. Prinzipiell ist, bis auf die Größe der Ausscheidungen, kein Unterschied zum angelassenen Zustand bei 430°C .

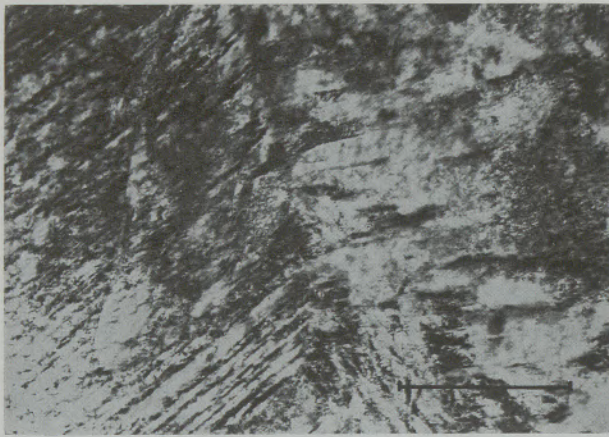


Abb. 13

Metallfoliendurchstrahlung; Martensit mit Zementitausscheidungen; Wärmebehandlung: $1100\text{ }^{\circ}\text{C}/30\text{ min}/\text{H}_2\text{O} \rightarrow 300\text{ }^{\circ}\text{C}/5\text{ Std.}/\text{H}_2\text{O}$; elektronenopt.

3.3.2. Direkte Bildung der unteren Zwischenstufe.

Die Umwandlung in der unteren Zwischenstufe ist nach J. S. White und W. Owen (8) bei kinetischen Messungen ohne weiteres durch eine Änderung der Aktivierungsenergie von der oberen Zwischenstufe zu trennen. Die Übergangstemperatur liegt bei Kohlenstoffstählen generell etwa bei $350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Abb. 14 zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme nach einstündigem isothermen Halten bei $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ im unteren Zwischenstufenbereich. Neben den dunkel angeätzten Zwischenstufennadeln sind, da die Umwandlung nicht abgeschlossen ist, noch größere Mengen von Martensit vorhanden. Die Nadeln der Zwischenstufe sind, da sie als erste aus dem Austenit entstehen, größer als der später entstandene Martensit und zeigen oftmals die typisch bündelförmige Anordnung. Die Unterscheidung zur oberen Zwischenstufe ist, vergl. mit Abb. 4, ohne weiteres gegeben.

Noch deutlicher wird im allgemeinen die Erkennbarkeit in einem Ausziehabdruck (Abb. 15), wo die



Abb. 14

Untere Zwischenstufe mit Martensit; Wärmebehandlung: $1100\text{ }^{\circ}\text{C}/30\text{ min}/300\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ Std.}/\text{H}_2\text{O}$; HNO_3 ; lichtopt. 750fach

Ausscheidungen im Gegensatz zur oberen Zwischenstufe (Abb. 5), jedoch in gleicher Weise wie bei dem auf $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ angelassenen Martensit (Abb. 12), parallel in bestimmten Winkeln zur Längsachse der Ferritnadeln zu finden sind. Während also im wesentlichen im Licht- und Elektronenmikroskop obere und untere Zwischenstufen unterscheidbar sind, muß jedoch dar-

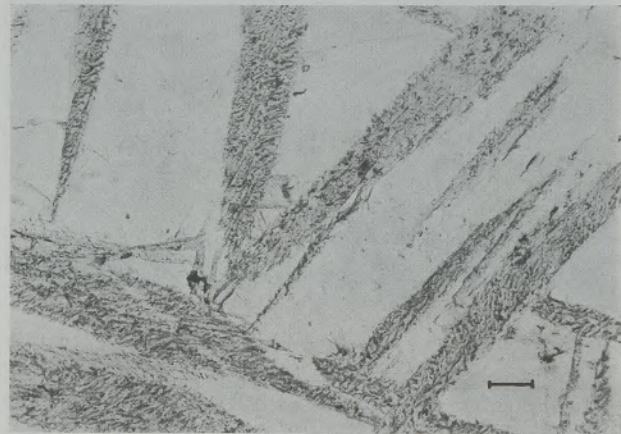


Abb. 15

Kohlenstoffausziehabdruck von unterer Zwischenstufe (Nadeln) mit Martensit und Restaustenit (helle Flächen); Wärmebehandlung: $1100\text{ }^{\circ}\text{C}/30\text{ min}/300\text{ }^{\circ}\text{C}/30\text{ min}/\text{H}_2\text{O}$; elektronenopt.

auf hingewiesen werden, daß eine derart scharfe Trennung wie durch kinetische Messungen nicht immer möglich ist. So sind z. B. in Abb. 6, einem Durchstrahlungsbild einer oberen Zwischenstufe, deutlich Bereiche vorhanden (Bereich B), deren Ausbildungsform weitgehende Ähnlichkeit zur unteren Zwischenstufe (Abb. 16a) zeigen.

Während über die Bildung der oberen Zwischenstufe noch keine einheitliche Auffassung vorliegt (1), wird bei der unteren Zwischenstufe allgemein angenommen, daß dort der Ferrit (ebenso wie der Martensit) durch Scherung aus dem γ -Eisen entsteht und die Karbide erst nachträglich aus dem übersättigten α -Mischkristall ausgeschieden werden, so daß das gleiche Bild wie bei einem angelassenen Martensit entsteht. Dafür spricht auch, daß in der unteren Zwischenstufe und im angelassenen Martensit die kristallographischen Orientierungsbeziehungen praktisch gleich sind und die Ausscheidungen in den Zwillings Ebenen des α -Eisens liegen. Zwillinge, sowie Beugungsreflexe von Zwillings Ebenen konnten zur Zeit bei Elektronenbeugungsaufnahmen allerdings weder beim angelassenen Martensit, noch bei der Zwischenstufe festgestellt werden. Geringfügige Unterschiede der unteren Zwischenstufe zum angelassenen Martensit sind allenfalls in der Anordnung paralleler Nadelgruppen in Subeinheiten gegeben, die möglicherweise von einer Achse ausgehend zeitlich hintereinander umklappen und auch in einer Wachstumsfront in den Austenit wachsen können (9). Diese parallelen Subeinheiten in einzelnen Zwischenstufen-

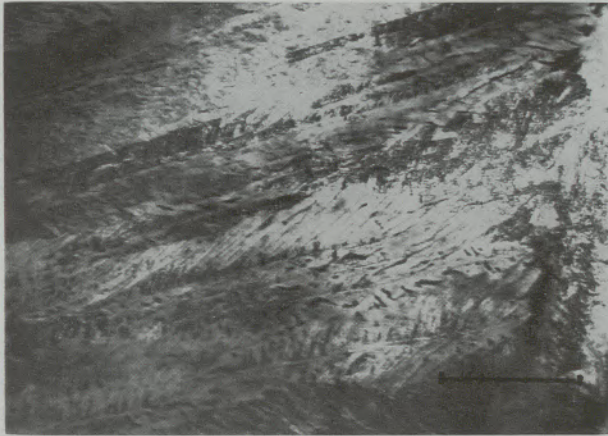


Abb. 16a

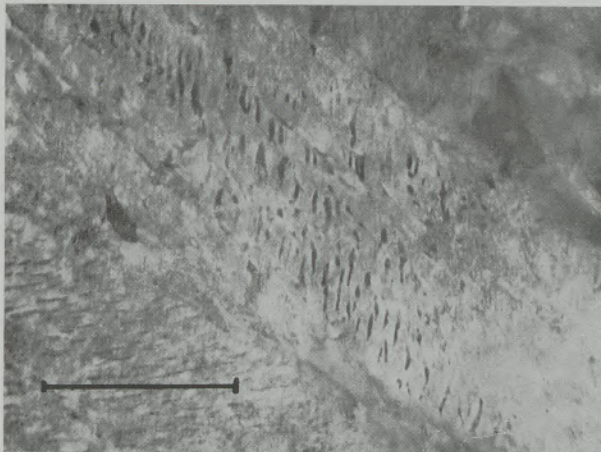


Abb. 16b

Metallfoliendurchstrahlung einer unteren Zwischenstufe;
Wärmebehandlung: 1100 °C/30 min/300 °C/5 Std./H₂O;
elektronenopt.

nadeln sind bei entsprechend günstigem Anschnitt der metallischen Dünnsfolie, wie z. B. in Abb. 16b, deutlich zu sehen. Bei direkter Umwandlung in der oberen Zwischenstufe bei 430 °C und in der unteren Zwischenstufe bei 300 °C konnte vom Umwandlungsbeginn an durch Elektronenbeugung nur das Fe₃C-Karbid festgestellt werden. Die Anlaßgefüge enthalten bei 430 °C schon nach einer Minute Haltezeit ebenfalls Zementit, während bei 300 °C nach der gleichen Haltezeit neben Zementit noch das metastabile ε-Karbid auftritt.

Das kürzlich von J. Pomey (10) in einem bestimmten Temperaturbereich gefundene neue Karbid, welches bei isothermer Umwandlung in der unteren Zwischenstufe vor der Zementitausscheidung entsteht, sowie das Hägg'sche Karbid, welches sich beim Anlassen zwischen ε-Karbid und Zementit als instabile Karbidphase bildet, konnte bei unseren Untersuchungen nicht nachgewiesen werden. Allerdings hat Pomey bei seinen Versuchen hoch Si-hältige Stähle verwendet, die eine Diffusion des C sehr stark ver-

zögern, so daß, wenn auch bei leicht legierten Stählen diese Karbidphasen auftreten sollten, ihr Beständigkeitsbereich durch den raschen Diffusionsablauf schwer erfaßbar ist.

In der Abb. 17 sind Thermodifferentialkurven des von uns untersuchten Stahles bei verschiedenen Wärmebehandlungszuständen wiedergegeben. Die Differenzkurven der beiden abgeschreckten Zustände

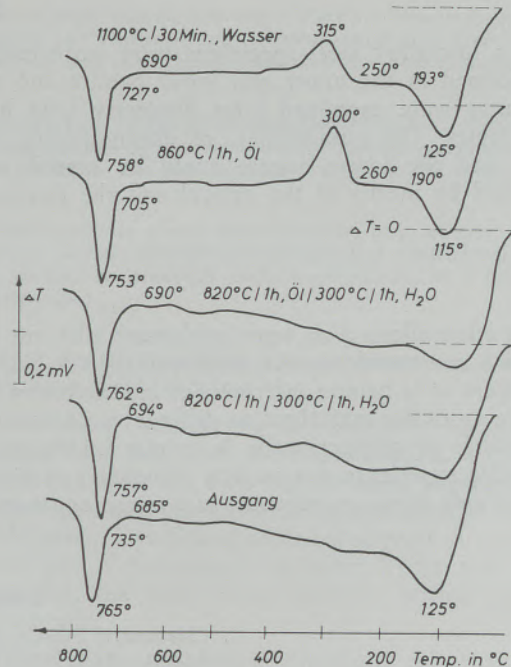


Abb. 17

Differenztemperaturkurven nach verschiedenen Wärmebehandlungszuständen vom untersuchten Stahl 100 Mn Cr W V 4; Aufheizungsgeschwindigkeit 9°/min

zeigen beim Erhitzen zwischen 250 °C und 315 °C die Zementitausscheidung. Eine Interpretation der Differenzkurven ist erst ab etwa 150 °C sinnvoll (11), so daß die Kurven über eine Vorkarbidattribution bis zu dieser Temperatur keine Aussage geben.

Der weitgehend gleiche Verlauf der Differenzkurven einer voll umgewandelten unteren Zwischenstufe und eines auf die gleiche Temperatur angelassenen Martensites bestätigt auch hier die Ähnlichkeit dieser beiden Gefügestände.

Die Verfasser sind Herrn Prof. Dr. R. Mitsche für viele wertvolle Anregungen und Hinweise zu großem Dank verpflichtet.

Des weiteren danken die Verfasser Herrn Dipl.-Ing. H. J. Dichtl und Herrn H. Schäffer für die Unterstützung, sowie Herrn cand. ing. H. Jäger, der die praktischen Versuche in gewissenhafter Weise im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt hat.

Zusammenfassung

An einem niedrig legierten Stahl wurden Proben isotherm in der oberen und unteren Zwischenstufe umgewandelt und die Gefüge nach verschiedenen langen Haltezeiten untersucht. Die Möglichkeiten der Unterscheidung der oberen von der unteren Zwischenstufe konnten an Hand von licht- und elektronenmikroskopischen Bildern festgestellt und diskutiert werden.

Weiters wurden aus der Martensitstufe auf dieselbe Temperatur angelassene Proben mit der Zwischenstufe verglichen. Die Vorgänge beim Anlassen und bei der Zwischenstufenumwandlung wurden erläutert und die Unterschiede, die sich bei den Härtewerten ergaben, in Beziehung zu den Gefügen gebracht.

Summary

At a low-alloy steel specimens were isothermally transformed in the upper and lower bainite and the structures were examined after distinctly long holding times. The possibilities of differentiating the upper and the lower bainite could be stated and discussed by means of the optical and the electron-

micrographs. In the same way specimens from the martensite stage tempered to the same temperature were compared with the bainite. The processes at tempering and the bainite formation were exemplified and the differences of the hardening data were related to the structures.

Résumé

Des échantillons d'un acier faiblement allié ont été soumis à une transformation isotherme dans la bainite supérieure et la bainite inférieure et la structure a été étudiée après des maintiens de différentes durées. Les possibilités de distinction de la bainite inférieure de la bainite supérieure ont pu être constatées et discutées à l'aide d'images obtenues aux microscopes opti-

que et électronique. De même, des échantillons revenus à la même température depuis le domaine martensitique ont été comparés avec le domaine bainitique. Les phénomènes de revenu et de transformation bainitique ont été discutés et les différences, qui s'expriment par les valeurs de la dureté, ont été mises en relation avec les structures.

Literaturverzeichnis

1. "Mechanical Properties of Martensite and Bainite", Special Report 93 (1965), The Iron and Steel Institute.
2. Irvine, K. J., und F. B. Pickering, Special Report 93 (1965), S. 110, The Iron and Steel Institute.
3. Habraken, L., und J. L. Brouwer, "De Ferri Metallographia I", Presses Acad. Europ.-S. C. (1966), S. 209.
4. Shackleton, D. N., und P. M. Kelly, Special Report 93 (1965), S. 126, The Iron and Steel Institute.
5. Warlimont, H., Special Report 93 (1965), S. 149, The Iron and Steel Institute.
6. Habraken, L., Proc. 4th Int. Conf. on Electron Microscopy Berlin (1958), S. 621.
7. Maurer, K. L., Berg- u. Hüttenm. Mh. 111 (1966), S. 152.
8. White, J. S., und W. Owen, J. Iron Steel Inst. 195 (1960), S. 79/82.
9. Goodenow, R. H., R. H. Barkalow und R. F. Hehemann, Special Report 93 (1965), S. 135/141, The Iron and Steel Institute.
10. Pomey, J., Rév. Met. Mém. 63 (1966), S. 509.
11. Dichtl, H. J., Radex-Rundschau, Heft 3/4, S. 608.

DK 620.18 : 669.017 : 543.423.8.062

Einige Folgerungen aus der metallographischen Untersuchung von antiken Werkstoffen

Von O. S c h a a b e r, Bremen

Mitteilung aus dem Institut für Härterei-Technik; Abhandlung Nr. 1

(Arbeitsbereich des Instituts für Härterei-Technik; Nachteile zu enger Spezialisierung; Wert der Beschäftigung mit antiken Werkstoffen für die Ausbildung; Beispiele für Anregungen zur Verbesserung, Weiterentwicklung oder Neueinführung metallkundlicher, insbesondere metallographischer Verfahren, und zum Neudurchdenken der Vorstellungen über die Instabilität des Martensits.)

(Working scope of the Institut für Härterei-Technik; disadvantages of too restricted specialization; significance of research on antique materials for the training; examples for suggestions to improvement for further development or application of physical metallurgical especially metallographical methods, and for thinking over anew the ideas on the instability of martensite.)

(Domaine d'activité de l'Institut für Härterei-Technik; inconvénients d'une spécialisation trop étroite; valeur de l'étude des matières utilisées dans l'antiquité pour l'enseignement actuel; exemples d'incitations à l'amélioration, au développement ou à la création de procédés d'étude des métaux, surtout de procédés métallographiques et à l'examen, sous des aspects nouveaux, des théories sur l'instabilité de la martensite.)

Im folgenden Beitrag soll berichtet werden, welche Anregungen experimenteller, aber auch theoretischer Art sich aus Untersuchungen antiker Werkstoffe für die normale Tagesarbeit unseres Institutes ergeben haben. In diesem Zusammenhang sollen Folgerungen, welche sich für die Deutung antiker Textstellen, z. B. bei Plinius d. Ä., ergeben haben, außer acht bleiben, da sie an anderer Stelle bereits veröffentlicht sind (1) bzw. noch werden (2).

Die Tatsache, daß ein Institut unserer Art sich überhaupt mit antiken Werkstoffen beschäftigt, bedarf vielleicht einer Erklärung. Die Hauptaufgabe des Instituts für Härterei-Technik — einer „Forschungseinrichtung außerhalb der Hochschulen“ in der Nomenklatur des Wissenschaftsrates mit der juristischen Form einer Abteilung eines wissenschaftlich-technischen Vereins — ist die anwendungsorientierte Grundlagenforschung. Sie wird durch den Institutsnamen nur ungenügend angedeutet. Die Tagesarbeit des Instituts wird etwa durch die folgenden Punkte gekennzeichnet: Untersuchung der während einer Wärmebehandlung innerhalb eines metallischen Werkstoffs bzw. an der Grenzfläche Metall-Umgebung — meist in atomaren Bereichen — ablaufenden Vorgänge und der Auswirkung dieser Vorgänge auf die Eigenschaften der wärmebehandelten Werkstoffe. Sie umfaßt also sowohl rein metallkundliche Probleme (z. B. Diffusion in reinen Zwei- und Mehrstoffsystemen wie in technischen Legierungen, Kinetik von allotropen Umwandlungen und von Entmischungen in unterkühlten Systemen) wie solche der Verfahrenstechnik (z. B. Technik der Erzeugung und Regelung von Gasatmosphären), der Meßtechnik (z. B. bei der Verfolgung der Kinetik durch eine Reihe physikalischer Meßmethoden), der Analysentechnik (z. B. bei der Entwicklung von Verfahren zur Bestimmung kleinster Borgehalte in sehr geringen Einwaagen, bei der Weiterentwicklung der Elektronenstrahlmikroanalyse usw.) wie auch solche der Materialprüfung (z. B. bei

der röntgenographischen Spannungsmessung oder der Elektronenmikroskopie).

Mit dieser Schilderung der wesentlichen Arbeitsgebiete wird aber noch nicht verständlich, warum wir vor etwas mehr als sechs Jahren damit begannen, uns zusätzlich auch mit Untersuchungen antiker Metalle zu befassen. Der Grund dafür lag abgesehen von mehr zufälligen Verkettungen in einer Reihe von Überlegungen, die auch heute noch in vollem Umfang gültig sind.

Ein Forschungsinstitut außerhalb der Hochschule muß noch mehr als ein Hochschulinstitut darauf bedacht sein, sich nicht in ein zu enges Spezialistentum drängen zu lassen. Vielmehr muß versucht werden, die Mitarbeiter zu einem möglichst universellen Denken und Wissen anzuhalten. Die häufig zu hörende Ansicht, die moderne Entwicklung in Wissenschaft und Technik führe zwangsläufig zum Spezialistentum hin, ist meiner Ansicht und meiner Erfahrung nach irrig. Auf die Dauer gesehen wird ein sich einseitig in seinen Interessen und Arbeitsgebieten spezialisierendes Institut, auch wenn es kurzzeitig Vorteile daraus ziehen würde, ebenso in Schwierigkeiten geraten wie das für den einzelnen Forscher gilt. Ich darf in diesem Zusammenhang John Gardner, den Secretary of Health, Education and Welfare in Washington, zitieren: "The future is necessarily hazardous for the individual, who trains himself to do a specific job, receives an advanced degree for that type of work, and believes that society owes him a living doing it. If technological innovations reduce the demands for this specialty, he has no where to go. On the other hand, if he is broadly trained in fundamental principles and knows that he may have to apply these principles in varying contexts over the years, he is in a position to survive the ups and downs of the job market" (3).

Um den geschilderten Zweck zu erreichen, ist es nicht nur erforderlich, das Gespräch und die Diskus-

sion innerhalb des eigenen Institutes zu fördern (jeder im Hause sollte wissen, woran und womit der andere — der Chef nicht ausgeschlossen — arbeitet), sondern an möglichst vielen Punkten die Zusammenarbeit mit anderen Instituten auch außerhalb des eigenen Fachgebietes anzustreben. Das damit zwangsläufig verbundene Kennenlernen der Problemstellungen und der Arbeitsmethoden eines zunächst ganz fremden Gebietes erleichtert die eigene Arbeit im richtigen Verhältnis als kleinen Teilausschnitt einer größeren Fragestellung zu sehen, und öffnet in oft überraschender Weise bisher nicht erkannte oder übersehene Türen für die Lösung des einen oder anderen der eigenen Probleme. Das letztere am Beispiel unserer Untersuchungen zur Geschichte der Werkstoffe für die Metallographie und verwandte Gebiete unter Beweis zu stellen, ist unter anderem auch Aufgabe der folgenden Zeilen.

Die Untersuchung antiker Metallfunde ist nämlich eine der besten Methoden, die Fähigkeiten der Mitarbeiter in dem geschilderten Sinne zu wecken und den laufenden Arbeiten neue Anregungen zu geben.

Von den Archäologen wird zumeist nach der Art und Weise der Gewinnung und Verarbeitung des verwendeten Werkstoffes und der Herstellung des betreffenden Fundstückes gefragt. Um diese Antwort zu finden, ist man gezwungen, in weit umfassenderem Maßstabe auf das gesamte Instrumentarium der metallkundlichen Grundlagen und Untersuchungsverfahren zurückzugreifen, als dies etwa bei der Untersuchung eines modernen Schadenfalles notwendig ist. Im letzteren Falle kommen meist nur einige wenige bekannte Werkstoffe in Frage, die nach einigen wenigen ebenfalls meist bekannten Verfahrensvarianten gewonnen und verarbeitet worden sein können. Bei einem antiken Werkstück weiß man kaum etwas über seine mögliche Entstehungsgeschichte. Hier wird man praktisch zwangsläufig dazu erzogen, sich von vornherein nicht nur auf die Aussage eines einzigen Untersuchungsverfahrens zu verlassen, sondern muß möglichst sehen, viele Informationen durch Einsatz einer größeren Zahl von Untersuchungsmethoden zu gewinnen.

Die Zusammenarbeit mit Kollegen aus anderen Fakultäten, wie sie bei solchen Untersuchungen ganz automatisch entsteht, erweist sich nach meinen Erfahrungen für beide Teile als außerordentlich fruchtbar. Auf die aus dieser Zusammenarbeit resultierenden Folgerungen auf der Seite der Archäologie, der Geschichte und der Deutung antiker Quellen soll hier nicht näher eingegangen, sondern auf die Literatur verwiesen werden (1), (2).

Die sich für unsere normale Tagesarbeit aus solchen Untersuchungen ergebenden Folgerungen bestanden und bestehen in folgenden Punkten: einmal wurden wir durch diese Arbeit gezwungen, Untersuchungsverfahren entweder zu verbessern oder zumindest erstmals anzuwenden, in einem anderen Fall fanden wir bei den Untersuchungen heraus, daß ein Ätzverfahren eine bisher übersehene zusätzliche Information liefert. Daß sich Anregungen für die Weiterentwicklung von Untersuchungsmethoden ergeben könnten, war im Grunde genommen nicht überraschend. Auch

diese Fragestellungen mußten ja durch "application of fundamental principles" gelöst werden. Allerdings war nicht ohne weiteres zu erwarten, daß solche Untersuchungen dazu führen würden, gewisse theoretische Vorstellungen der Metallkunde unter Umständen neu durchzudenken.

Zunächst seien einige Beispiele aus dem Gebiet der Metallographie herausgegriffen.

Normalerweise entfernt man vor einer metallographischen Untersuchung verrosteter Teile aus Eisenwerkstoffen die Korrosionsschicht. Gleich zu Beginn unserer Untersuchungen an Funden aus der norisch-römischen Stadtsiedlung auf dem Magdalensberg (etwa erstes Jahrhundert v. Chr.) zeigte sich, daß nach Schleifen und Polieren mit Diamantpulver zum Teil bereits im ungeätzten, zum Teil erst im geätzten Zustand das ursprüngliche Gefüge auch in dem korrodierten Teil kleiner Luppen (ursprünglich wegen des hohen nichtmetallischen Anteils als „Schlacken“ in den Fundlisten geführt), wenigstens stellenweise, noch zu erkennen war. Abb. 1 gibt den ungeätzten Mikroschliff einer Stelle der Lupe V. 131 (4) wieder.

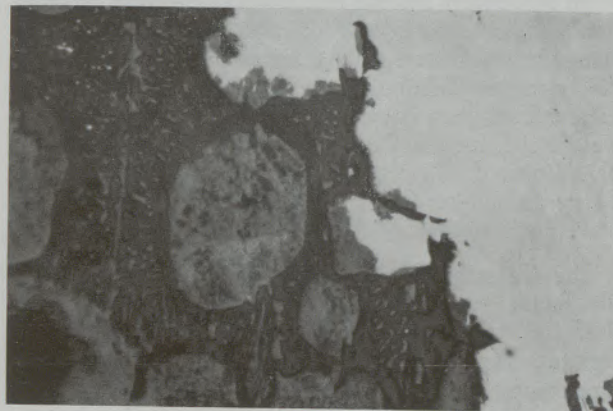


Abb. 1

Lupe V. 131 (4), Fundort Magdalensberg. Ungeätzter Mikroschliff an der Grenzfläche, Metall (strukturlos), Oxid (Abbildung des ehemals ledeburitischen Gefüges), Lichtmikroskop

Deutlich ist in dem Rost das ursprüngliche ledeburitische Gefüge noch zu erkennen. Die Oxidschichten in Abb. 2 (Lupe V. 132) sind geätzt, an mehreren Stellen sind die Lamellen des ehemaligen Perlits sichtbar. Die unterschiedliche Färbung der verschiedenen Partien der Oxide ist zur Zeit noch nicht zu erklären*). Röntgenaufnahmen zeigten nur die Linien des normalen Fe_3O_4 . Die Bedeutung der Nachweisbarkeit zumindest der Zementit enthaltenden Gefüge im Rost für die Untersuchung korrodierter Teile braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden.

Aus derselben Gruppe von Erzeugnissen der ersten Produktionsstufe vom Magdalensberg stammt ein mehrere Kilo schwerer Eisenklumpen, der lange Zeit unbeachtet in einer Vitrine des Magdalensbergmuse-

*) Dreht man das Bild übrigens um 180° , dann ist mit einiger Fantasie das Portrait eines antiken Schmieds mit Knollenase, Pfeife und Mütze zu erkennen.

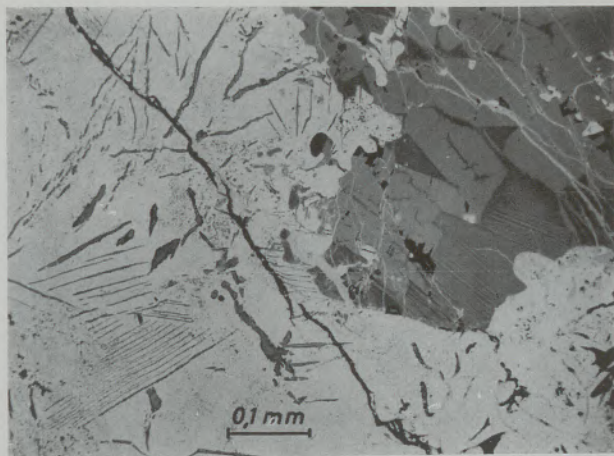


Abb. 2

Luppe V. 132 (4), Fundort Magdalensberg. Geätzter Mikroschliff der Oxidschicht. Lichtmikroskop

ums lag. Er ist früher einmal geteilt worden, allerdings war der Verbleib des Reststückes nicht mehr festzustellen*). Da es sich um das damals einzige am Magdalensberg bekannt gewordene größere Stück aus der ersten Produktionsstufe zu handeln schien**), scheuten wir davor zurück, nochmals weiter zu teilen. Es tauchte damals der Gedanke auf, einen Folienabdruck, wie er sonst in der konventionellen Elektronenmikroskopie üblich ist, anzufertigen und am Lichtmikroskop zu betrachten. Dazu wurden kleine Stellen auf der ehemaligen Schnittfläche mit der zahnärztlichen Praxis entliehenen kleinen Scheiben geschliffen und poliert, anschließend dann mit Wattebausch geätzt. Der Folienabdruck (Triafolabdruck) wurde senkrecht mit Kohlenstoff bedampft. Nach einigen Versuchen ergab diese Methode recht befrie-

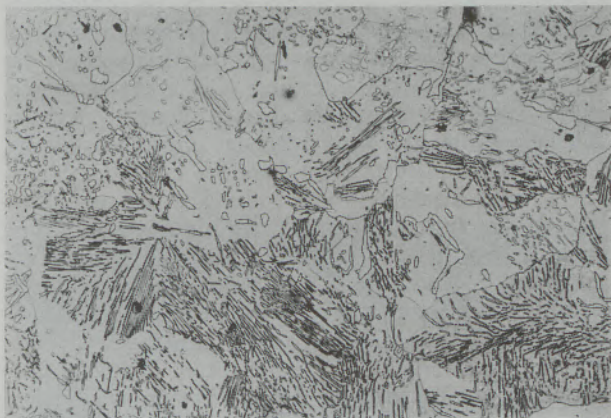


Abb. 3

Vierkantstab V 221 (4), Fundort Magdalensberg. Triafolabdruck, senkrecht mit Kohle bedampft. Lichtmikroskop

*) In den Magdalensbergberichten in der Carinthia wird ein von den Alpenen Montan untersuchtes Stück „Schweiß-eisen“ erwähnt. Möglicherweise handelt es sich hierbei um den gesuchten Restteil, allerdings ist dies lediglich eine Vermutung.

**) In der Zwischenzeit wurde ein weiteres Stück bekannt, das im Gegensatz zu dem oben erwähnten einen sehr hohen Kohlenstoffgehalt (2–3 %) aufwies.

digende Resultate, wie das Abb. 3 am Beispiel eines anderen Schiffs vom Magdalensberg, eines Vierkantstabes (V. 221 (4)), zeigt. Der gleiche Gedanken ist auch an anderen Stellen verfolgt worden und wird unter anderem z. B. von amerikanischen Automobil-firmen zur Kontrolle von Kurbelwellen aus Kugel-graphitgußeisen verwendet.

Das nächste Beispiel, in dem wir veranlaßt wurden, eine bis dahin — jedenfalls bei uns — nicht für die Gefügeunterscheidung benutzte physikalische Erscheinung einzusetzen, ist ein eisernes Schmuckdöschen aus dem Fürstengrab von Reinheim. Bei der Präparation im Römisch-Germanischen Zentralmuseum war aufgefallen, daß an der Innenseite des praktisch kein metallisches Eisen mehr enthaltenden Döschens eine metallische eher nach Kupfer aussehende Perle zu hängen schien. Prof. Hundt zeigt mir bei einem Besuch in Mainz den Fund und stellte die Frage, ob es sich möglicherweise um eine Hartlötung handeln könne. Das Stück durfte keinesfalls zerstört werden, so blieb nichts anderes übrig, als einen Schliff auf die sowieso bei der Präparation entstandene Schnittkante zu legen.

Nun war zwar an der Innenwand ein kleines noch metallisches Stück einer Kupferlegierung (nach Prof. W. Hofmann, der mit zu Rate gezogen wurde, wahrscheinlich eine Kupfer-Arsenlegierung) zu erkennen, aber in der Überlappung an der Wand war auch das Kupfer vollständig korrodiert. Kupfer- und Eisenoxide sind im Auflichtmikroskop gleichermaßen grau-blau. An und für sich läge es nahe, in einem solchen Falle die Mikrosonde heranzuziehen. Das war wegen der Größe des Objektes nicht möglich, Proben durften nicht entnommen werden, abgesehen davon, daß damals (1961) dem Institut noch kein solches Instrument zur Verfügung stand. Das Problem wurde dann auf folgende Weise gelöst: Von einem Tonband wurde das Ferritpulver durch Auflösen des Trägerkunststoffes gewonnen und nach gründlicher Reinigung auf dem Schliff aufgeschwemmt. Nach

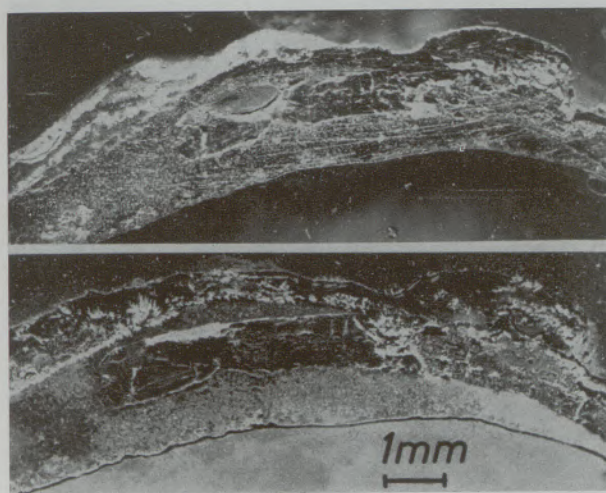


Abb. 4

Eisernes Schmuckdöschen, Fundort Reinheim. Makroschliff der hartgelöteten Trennfuge
a) ungeätzt, b) ungeätzt nach Aufschwemmen von Ferritpulver und Magnetisierung

einer Magnetisierung auf einer Magnetspannplatte ließen die Ferritteilchen deutlich die Grenze zwischen dem magnetischen Eisenkorrosionsprodukt und der nichtmagnetischen Kupferverbindung erkennen (Abbildung 4). Tatsächlich handelte es sich offenbar um eines der ältesten Beispiele einer Hartlötung von Eisen (etwa 350 v. Chr.)*. Die Methode der Gefügedarstellung durch magnetisierte Schichten ist in der Zwischenzeit von Pepperhoff und anderen weiterentwickelt worden.

Ehe wir 1959/60 mit den eigentlichen Untersuchungen der Eisenfunde am Magdalensberg begannen, versuchten wir zunächst, an einigen Nägeln die bestgeeigneten Schleif-, Polier- und Ätzverfahren zu finden. Dabei zeigte sich nach Ätzung in Amylacetat/Salpetersäure, daß der bei den anderen Ätzmitteln glatte Ferrit eine offenbar reelle Substruktur (Abb. 5) aufweist.



Abb. 5

Nagel V. 32 11 (4). Mikroschliff geätzt mit 1% HNO_3 in Isoamylacetat. Lichtmikroskop

Isoamylacetat wurde vom Verfasser während des Krieges als Ersatz für den im Kourbatoff'schen Ätzmittel enthaltenen Isoamylalkohol benutzt, der etwa ab Ende 1943 nicht mehr zu erhalten war. 1 bis 3% HNO_3 in Isoamylacetat bewährte sich damals nicht nur für die Differenzierung zwischen Zwischenstufe und Martensit, sondern gab auch bei Perlit, insbesondere feinlamellarem, sehr klare Bilder. In der Zwischenzeit war es am Institut für Härtereitechnik mit gutem Erfolg für Schnellarbeitsstahl eingesetzt worden.

Es soll an dieser Stelle kein Versuch einer Deutung unternommen werden, sondern lediglich darauf hingewiesen werden, daß es sich offenbar nicht um eine Erscheinung handelt, die mit dem hohen Alter dieses Ferrits zusammenhängt. 1 — 3% HNO_3 in Amyl-, bzw. Isoamylacetat entwickelt auch in dem Ferrit eines neuzeitlichen Stahls Einzelheiten, welche mit anderen Ätzmitteln nicht erkennbar sind (Ab-

*) Der von Herodot und Pausanias erwähnte eiserne Untersatz zu einem Krater in Delphi ist wahrscheinlich ebenfalls hartgelötet.

bildung 6). Die Untersuchungen zur Deutung dieser Erscheinungen sind noch im Gange. Sie haben bisher lediglich bestätigt, daß es sich um relativ feine, zum Teil erst ab 10.000-facher Vergrößerung, auflösbare Gefügebestandteile handelt, deren exakte Natur noch nicht aufgeklärt werden konnte.

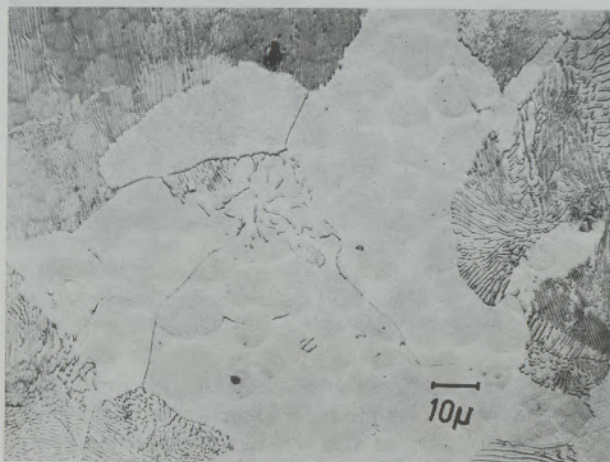


Abb. 6

C 45, Mikroschliff geätzt mit 1% HNO_3 in Isoamylacetat

Ohne jene Beobachtungen an den Nägeln vom Magdalensberg wären wir wahrscheinlich nicht oder sehr viel später auf diese Erscheinung aufmerksam geworden.

Neue Anregungen ergaben sich aber nicht nur für die klassische Metallographie. Wie bereits einleitend ausgeführt wurde, ist man bei einer Untersuchung antiker Metallfunde darauf angewiesen, alle verfügbaren Informationsquellen zur Lösung der gestellten Probleme heranzuziehen. Es ist grundsätzlich falsch, nur eine bestimmte Untersuchungsmethode einzusetzen, etwa nur die Metallographie, oder nur die Naßanalyse oder nur die Spektralanalyse. Diese Erfahrung wird am besten durch folgendes Beispiel illustriert: Die Güte des norischen Eisens, d. h., des im Altertum im Bereiche etwa der heutigen österreichischen Bundesländer Kärnten und Steiermark, hergestellten Eisens, wurde bisher in fast allen entsprechenden Veröffentlichungen dem Mangengehalt zugeschrieben. Tatsächlich wurde mehrfach, auch bei uns, auf makroanalytischem Wege (Naßanalyse, Spektralanalyse, Fluoreszenzanalyse) Gehalte von einigen wenigen Zehntel Prozent Mangan festgestellt. Die Mikrosondenuntersuchungen an Proben vom Magdalensberg zeigten aber, daß das gesamte Mangan in den Einschlüssen konzentriert ist (4).

In unserem Institut war aus anderen Gründen die Möglichkeit der Intensitätsdiskriminierung bei Mikrosondenuntersuchungen weiterverfolgt worden (5). Bei dieser Methode werden durch geeignet geschaltete Tore Impulse des Zählrohres nur dann durchgelassen, wenn sie über bzw. unter einer bestimmten Impulsrate liegen. Mit einer solchen auf unsere Anregung von Siemens gebauten Einrichtung kann man z. B. im Flächenrasterbild nur jene Teile erscheinen

lassen, deren Zusammensetzung z. B. zwischen 50 und 55 % liegt, also eine Art Konzentrationsprofile zeichnen. Durch Untersuchungen an einer Schlacke aus Bad Nauheim, sie wurde uns von Herrn Doktor W. Jorns, Amt für Bodendenkmalpflege, Darmstadt, übergeben, wurden wir auf eine weitere Möglichkeit der Anwendung dieser Impulstore aufmerksam. Punktanalysen hatten ergeben, daß örtlich offenbar ganz geringe Mengen Titan vorhanden sein müßten. Es war aber nicht möglich, die genaue Form der betreffenden Stelle zu ermitteln. Durch sehr langsame Abtastgeschwindigkeiten gelang es dann, bei einer Einstellung des einen Impulstore auf einen nur unwesentlich über dem Untergrund liegenden Wert den Titan enthaltenden Einschluß klar abgegrenzt zu erhalten (5), (Abb. 7).

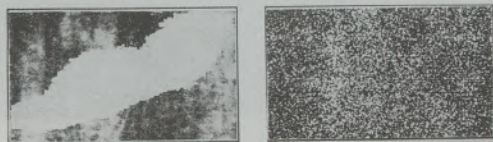


Abb. 7

Schlacke, Fundort Bad Nauheim, Flächenrasterbild in der Titan-K α -Eigenstrahlung, ohne Impulstor, mit Impulstor auf Untergrund. Mikrosonde

Gelegentlich bereitet die Zuordnung der in der Mikrosonde aufgenommenen Flächenrasterbilder eines Elementes zum Gefüge größte Schwierigkeiten, besonders, wenn mehr als drei Elemente in einem Schliff vorkommen. Ein Beispiel hierfür ist in der folgenden Abb. 8 gezeigt, es gibt links oben das lichtmikroskopische Bild, dann daneben die Flächenrasterbilder, aufgenommen jeweils in der Eigenstrahlung von Fe, Mn, Ti, Ca und Si im nichtmetallischen Teil einer Lupe (Ergebnisse noch nicht veröffentlicht) vom Magdalensberg. Hier ging es primär um die Frage, ob diese Stelle nicht fertig reduziert oder reduziert und wieder oxydiert worden wäre. Im letzteren Fall dürfte der Hauptteil, der der Eisenmatrix zuzuordnen wäre, außer Eisen (und gegebenenfalls

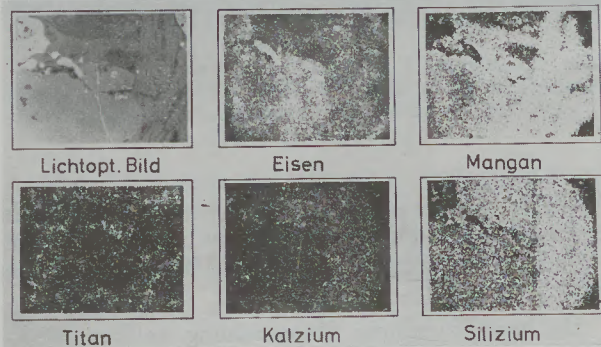


Abb. 8

Lupe V. 132 (4), Fundort Magdalensberg, Stelle in der Oxidschicht. Obere Reihe von links nach rechts: Lichtmikroskopische Aufnahme, Flächenrasterbilder in der Fe- und der Mn-K α -Eigenstrahlung. Untere Reihe von links nach rechts: Flächenrasterbilder in der Ti-, Ca- und Si-K α -Eigenstrahlung. Mikrosonde

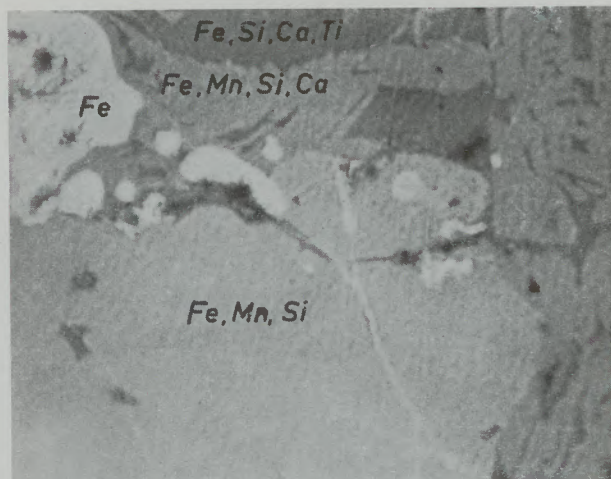


Abb. 9

Lupe V. 132 (4), Fundort Magdalensberg. Gleiche Stelle wie Abb. 8. Übertragung der Ergebnisse der Flächenrasterbilder in die lichtmikroskopische Aufnahme

Sauerstoff) kein anderes Element zeigen. Die Bilder beweisen also bereits in dieser Form, daß die Reduktion nicht abgeschlossen wurde.

Wir kamen auf den Gedanken, eine von Theisen (6) ursprünglich entwickelte Technik zu variieren. Theisen hatte in einem ähnlichen Fall die erhaltenen fotografischen Negative der einzelnen Flächenrasterbilder jeweils mit verschiedenen Farbfiltern auf Farbpositivpapier kopiert. Wir nahmen nun die einzelnen Verteilungen am Bildschirm hintereinander mit verschiedenen Farbfiltern vor der Kamera direkt auf Polaroidfarbfilm oder normalen Farbfilm auf (7).

Wenn auch zunächst die grünliche Farbe des Bildröhrenphosphors Schwierigkeiten machte, gelang die Zuordnung sehr viel besser. Allerdings eignen sich

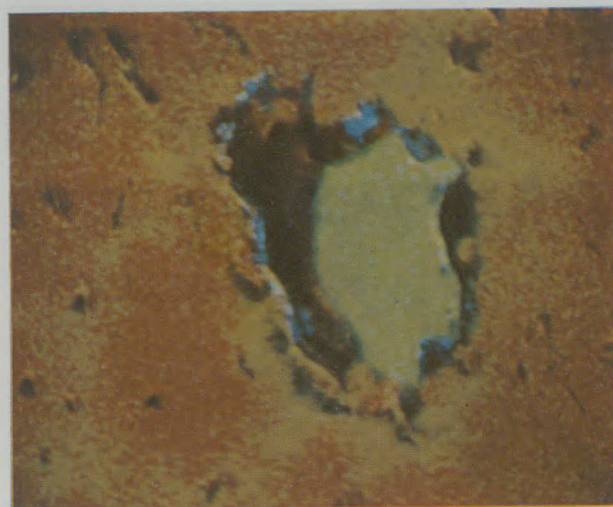


Abb. 10

Legiertes Sintereisen. Konsekutive Aufnahmen der Flächenrasterbilder in der Ni-, Fe- und Si-K α -Eigenstrahlung mit Hilfe verschiedener Farbfiler auf eine Polaroidfarbemulsion. rot: Fe; gelb: Ni; blau: Si. Mikrosonde



Abb. 11

C 45 Perlit, Mikroschliff geätzt mit alkohol. HNO_3 , Vergrößerung: 5.700fach, Aufnahme mit abtastendem Elektronenmikroskop (Stereoscan)

die Bilder der Stelle von Abb. 8 wegen ihrer nur geringen Farbunterschiede nicht für eine Reproduktion in einer Veröffentlichung. Abb. 9 zeigt daher das lichteoptische Bild mit der Auswertung der Mikrosondenaufnahme. Zur Illustration dieser Technik, die sich seitdem auch bei einigen anderen Problemen als recht nützlich erwiesen hat, ist in Abb. 10 eine Aufnahme eines legierten Sintereisens wiedergegeben. Im Augenblick läuft bereits eine weitere Entwicklung, um die etwas zeitraubende Aufeinanderfolge der Aufnahmen der Einzelelemente abzukürzen, nämlich anstelle der üblichen Schirmbildröhre eine Farbfernsehrohr zu verwenden, auf der die von

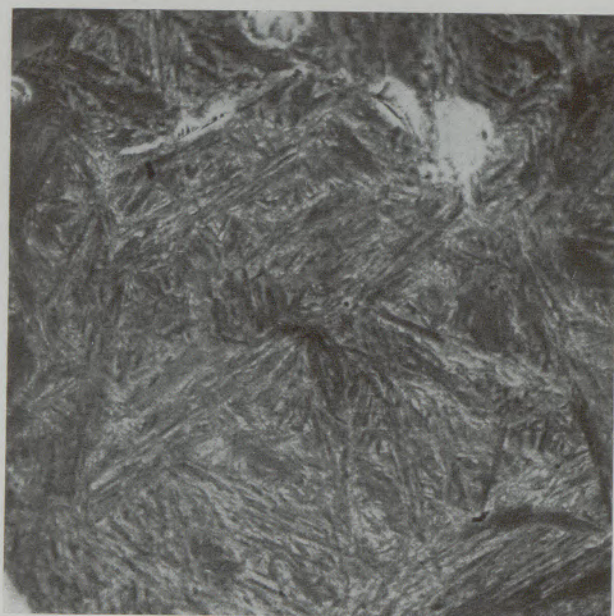


Abb. 12a

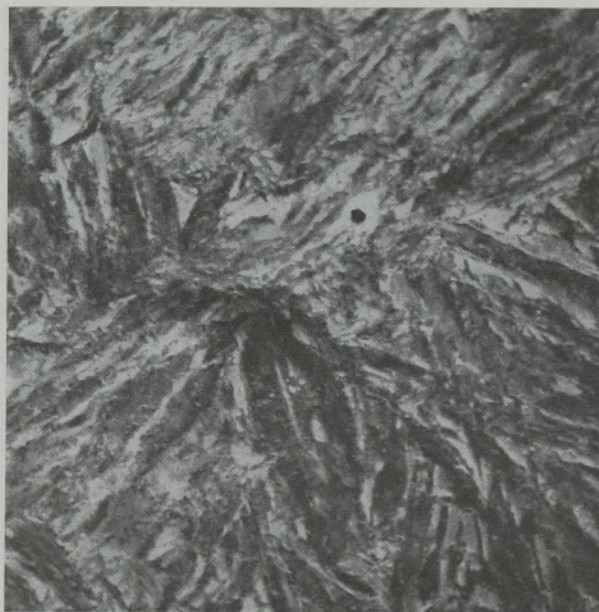


Abb. 12b

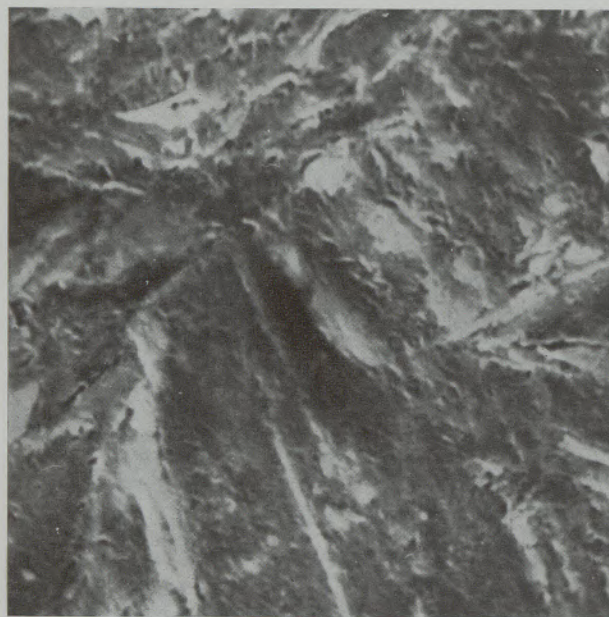


Abb. 12c

Feile „Halbrund“ V. 32 28 (4), Fundort Magdalensberg. Martensit geätzt in alkohol. HNO_3 , a) 1300fach, b) 4000fach, c) 13.000fach, Aufnahmen mit abtastendem Elektronenmikroskop (Stereoscan)

mehreren Goniometern kommenden Impulse jeweils einer der Farbkomponenten zugeordnet werden und so die Verteilung simultan in Farbe gewonnen wird (7).

Die metallkundliche Untersuchung antiker Werkstoffe ist im Grunde genommen nichts anderes als eines der Beispiele einer "application of fundamental principles in varying contexts" (3). Unter diesem Gesichtspunkt betrachtet, ist es nicht weiter verwunderlich, daß aus einer solchen Beschäftigung sich gelegentlich Anregungen für eine Weiterbildung

der verschiedenen angewendeten Untersuchungsverfahren ergeben. Nicht ohne weiteres war allerdings vorauszusehen, daß einige der hierbei gefundenen Ergebnisse Anlaß geben könnten, einige theoretische Vorstellungen erneuert durchzudenken.

Der Gefügebestandteil Martensit wird allgemein als nicht im Gleichgewicht befindlich und daher als mehr oder weniger instabil angesehen. Nun war bereits (4) gezeigt worden, daß lichtmikroskopisch in einigen der rund 2000 Jahre alten Funden vom Magdalensberg noch hellätzender Martensit hoher Härte (z. T. > 800 HV) zu sehen war. Da ein einwandfreier röntgenographischer Nachweis der tatsächlichen Existenz von Martensit unter den gegebenen Verhältnissen*) nicht möglich ist, blieb eigentlich nur übrig, einmal bei sehr hoher Vergrößerung nachzusehen, ob eventuell in der langen Lagerzeit, wie eigentlich theoretisch zu erwarten, feinste Karbide ausgeschieden wären. Wir haben dazu ein abtastendes ("scanning") Elektronenmikroskop benutzt. Hier tastet ein äußerst fein fokussierter Elektronenstrahl die Probe selbst zeilenförmig ab. Die dabei entstehenden Sekundärelektronen (und z. T. auch die Rückstreuungselektronen) werden mit Hilfe eines geeigneten Szintillationszählers mit Sekundärelektronenvervielfacher gemessen und die Impulse über einen synchron zur Abtastung gesteuerten Strahl einer Bildröhre zum Entwurf eines Bildes ausgenutzt.

Dieses Elektronenmikroskop**) soll nach der Literatur und den Angaben der Lieferfirmen in der Me-

*) Martensit weist eine tetragonale Aufspaltung auch bei hohen C-Gehalten erst dann auf, wenn er von Temperaturen oberhalb 1000°C abgeschreckt wird. Sonst ist lediglich eine Linienverbreiterung festzustellen.

**) Wir benutzten das Stereoscan, Hersteller Cambridge-Instruments, Cambridge.

tallkunde zwar nur für die Untersuchung von Brüchen (Fraktographie) und eventuell noch von Korrosions-, Kavitations- und ähnlichen Erscheinungen geeignet sein, ist aber nach unserer Ansicht und Erfahrung praktisch das Gerät für die Metallographie. Es hat den immensen Vorteil, daß die Probe in situ und nicht etwa eine Ausdünnung, Replika oder ein Auszug betrachtet werden kann. Normalerweise wird der Schliff genau wie für das Lichtmikroskop geätzt, jedoch eröffnet die hohe Tiefenschärfe die Möglichkeit, stärker zu ätzen und dadurch bei geeigneter Wahl des Ätzmittels zu einer Art dreidimensionaler Metallographie zu kommen. Das soll die folgende Abb. 11 am Beispiel einer Perlitaufnahme nach Ätzung in alkoholischer HNO_3 illustrieren. Die Zementitlamellen des Perlits ragen deutlich aus dem durch das Ätzmittel stärker angegriffenen Ferrit heraus und vermitteln ein gutes Bild der unregelmäßigen Wachstumsform des Perlits, wie sie A. R. Osse durch schichtweises Abtragen im Lichtmikroskop gezeigt hat (8).

Die folgende Bildreihe 12a — c zeigt in 1300-, 4000- und 13.000-facher Vergrößerung dieselbe Stelle im Martensit aus der erwähnten Feile vom Magdalensberg (4). Lediglich bei 13.000-facher Vergrößerung sind einige wenige Punkte zu erkennen, die möglicherweise als Karbide gedeutet werden könnten.

Der Martensit ist demnach offenbar 2000 Jahre erhalten geblieben, also offenbar stabiler, als gemeinhin angenommen.

Mit diesen Beispielen dürfte die gelegentlich an uns gerichtete Frage nach dem Nutzen einer Beschäftigung mit antiken Werkstoffen wohl mehr als ausreichend beantwortet sein.

Zusammenfassung

Nach einer einleitenden Diskussion der Notwendigkeit, sich nicht in ein zu enges Spezialistentum zu verrennen, wird an Hand mehrerer Beispiele aus der Metallographie und der Elektronenstrahlmikro-

analyse gezeigt, wie sich aus der Beschäftigung mit antiken Werkstoffen Anregungen zur Verbesserung von Untersuchungsverfahren ergaben.

Summary

After an introducing discussion dealing with the necessity of avoiding specialisation confined within narrow limits, there is demonstrated by several examples of the metallography and the electron beam

micro analysis how the metallurgical studies of antique materials provided valuable suggestions for improving the research techniques.

Résumé

Après une discussion d'introduction sur la nécessité de ne pas se limiter dans une spécialisation trop étroite, on montre d'après plusieurs exemples tirés de la métallographie et de l'analyse microscopique

par bombardement d'électrons, comment l'étude des métaux utilisés dans l'antiquité incite à l'amélioration des procédés d'analyse.

Literaturverzeichnis

- Schaaber, O., Beiträge zur Frage des Norischen Eisens II. Folgerungen aus metallkundlichen Untersuchungen an Fundmaterial aus den Grabungen am Magdalensberg. AIF-Jahreshauptversammlung (1965), S. 31/52.
- Vetters, H., Ferrum Noricum, Anz. phil.-hist. Klasse der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Wien, 1966, Nr. 6, S. 167/183.
Vetters, H., und O. Schaaber, Naturwiss. Beihefte zur Carinthia, demnächst.
- Zitiert nach Hollomon, J. H. Campbell. Memorial Lecture 1965, Trans. ASM 58 (1965), S. 445.
- Schaaber, O., Beiträge zur Frage des Norischen Eisens I., Carinthia I, 153 (1963), S. 129/278.
- Christian, H., und O. Schaaber, Erfahrungen mit der Intensitätsdiskriminierung, Mikrochem. Acta Suppl. I (1966), S. 120/128.
- Theissen, R., Z. Metallkunde, Bd. 55 (1964), Heft 3, S. 128/134.
- Christian, H., und O. Schaaber, vorgetragen auf der Sitzung des Ausschusses Mikrosonde der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde, Münster, 29. 4. 1966.
- Rose, A., Eutektoidische Gefüge im Stahl, Radex-Rdsch. (1967), Heft 3/4, S. 529.

DK 620.18 : 620.191.32 : 669.14.018.23 : 669.15'775'787

Über die Bildung und Identifizierung schwefelreicher Phasen unter der Zunderschicht bei Verzunderung von Automatenstählen

Von H. Trenkler und J. Langerweger, Leoben

Mitteilung aus dem Eisenhütteninstitut der Montanistischen Hochschule Leoben*)

(Einfluß der Verzunderung auf die Warmverformbarkeit von Automatenstählen der Qualität 9 SMn 23; Versuchsanlage; Abhängigkeit der Verzunderung von der Temperatur; metallographische Untersuchungen an Zunder und Metallzone unter der Zunderschicht; quantitative Messung der Schwefelanreicherung und Manganverarmung in der Metallzone unter dem Zunder bei unterschiedlicher Verzunderung.)

(Influence of oxidation on hot-workability of free-cutting-steels of type 9 SMn 23; pilot plant for oxidizing steels; dependence of scaling on temperature; metallographical testing of scale and metal beneath scale; quantitative measure of enrichment in sulphur and decrease in manganese in subscale caused by oxidation.)

(Influence du calaminage sur l'aptitude à la déformation à chaud des aciers de décolletage du type 9 SMn 23; installation pilote d'oxydation; relation entre le calaminage et la température; étude métallographique de la calamine et de la zone de métal située en dessous de la couche de calamine; mesure quantitative de l'enrichissement en soufre et de l'appauvrissement en manganèse de la couche située sous la calamine, résultant de différents modes de calaminage.)

Bei der Prüfung der Warmverformbarkeit verschiedener Stahlgruppen mit Warmtorsionsversuchen fiel auf, daß die Verformungseigenschaften von schwefellegierten Automatenstählen der Qualität 9 SMn 23 nach

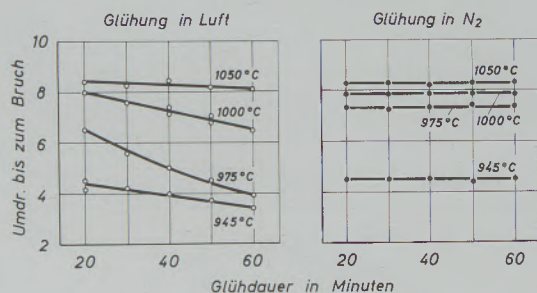


Abb. 1

Vergleich der Verformbarkeit bei Glühung in Luft und in gereinigtem Stickstoff für einen Stahl der Qualität 9 SMn 23 (Stahl AA)

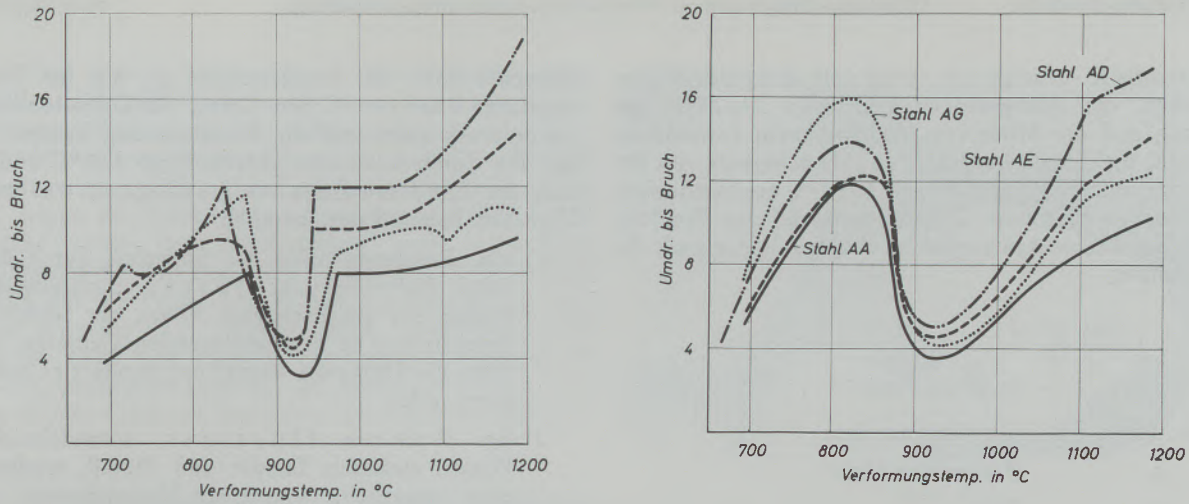
*) Diese Forschungsarbeit wurde aus Mitteln der „Wissenschaftshilfe des techn.-wiss. Vereins, Eisenhütte Österreich“ finanziert.

verschiedener Glühbehandlung vom Grad der Verzunderung abhängig sind (1). Während die Zahl der Umdrehungen als Maß der Verformbarkeit bei Glühung in gereinigtem Stickstoff und anschließender Verformung von der Glühdauer unbeeinflusst bleibt, sinkt die Verformbarkeit nach Glühung in Luft ab, was in Abb. 1 besonders bei 1000 und 975 °C stark in Erscheinung tritt. Noch deutlicher zeigt sich der Einfluß einer Verzunderung, wenn man die Verformbarkeit von Torsionsproben, die in gereinigtem Stick-

Tabelle 1

Schmelzanalysen der verwendeten Automatenstähle

Stahl	Normbezeichnung	% C	% Si	% Mn	% S	% P
AA	9 SMn 23	0,08	0,01	1,07	0,340	0,080
AD	9 SMn 23	0,10	0,02	0,98	0,352	0,086
AE	9 SMn 23	0,095	0,0	0,94	0,358	0,091
AG	9 SMn 23	0,085	0,0	0,81	0,328	0,080



a) bei Aufheizung und Verformung in gereinigtem Stickstoff ohne Verzunderung b) nach Glühung an Luft 1 Stunde lang bei 1200 °C und Verformung bei den verschiedenen Temperaturen

Abb. 2

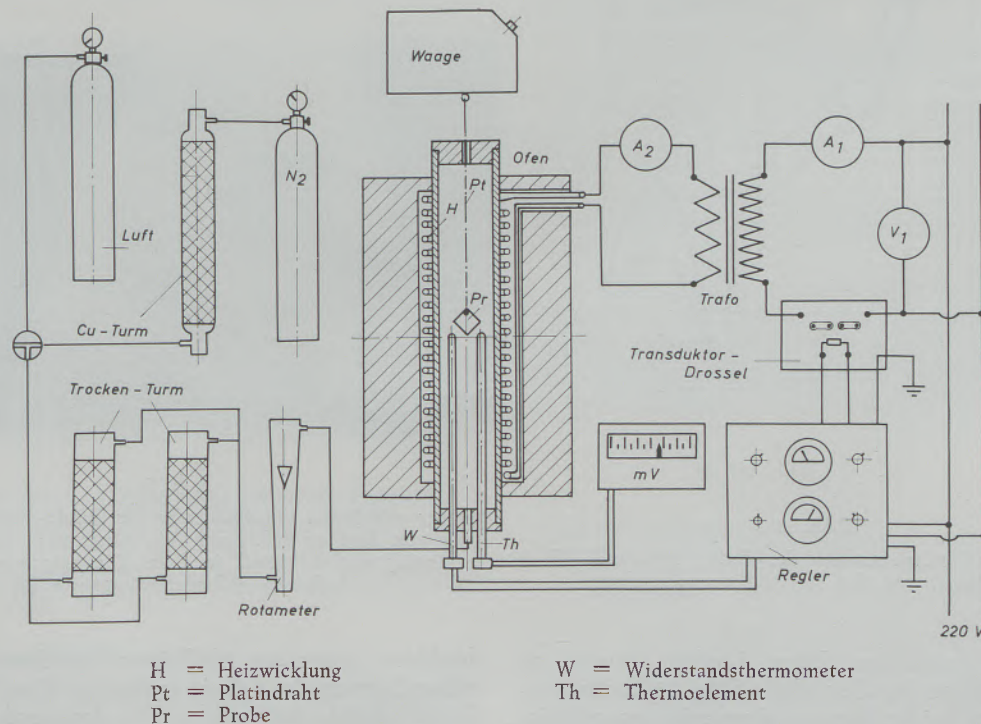
Verformbarkeit einiger Automatenstähle der Qualität 9 SMn 23 (Analysen entsprechend Tabelle 1) in Abhängigkeit von der Verformungstemperatur

stoff aufgeheizt und verdreht wurden, vergleicht mit Proben, die vor der Verformung eine Stunde lang bei 1200 °C in Luft geblüht und verzündert wurden (Abb. 2).

Bei den verzünderten Proben ist eine starke Erweiterung des Gebietes geringer Verformbarkeit um den A_3 -Punkt zu höheren Temperaturen bis etwa

1050 °C hin zu beobachten, während die Plastizität zwischen A_3 - und A_1 -Punkt verbessert wird.

Diese Beobachtungen waren der Anlaß, die Verzunderung von schwefellegierten Stählen genauer zu untersuchen, wobei zunächst geklärt werden sollte, nach welchen Gesetzmäßigkeiten die Verzunderung abläuft. In einer Apparatur, deren Aufbau in Abb. 3



H = Heizwicklung W = Widerstandsthermometer
 Pt = Platindraht Th = Thermoelement
 Pr = Probe

Abb. 3

Schematischer Aufbau der Verzunderungsanlage

schematisch gezeigt ist, wird mit feingeschliffenen Proben, die Abmessungen von etwa 23x23x5 mm haben und der Mitte von Walzknüppeln entnommen waren, die Zunderkonstante in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 800 und 1250 °C aus isothermen Versuchen bestimmt. Oxydationsmittel war Preßluft. Die Zunderkonstante wird in üblicher Weise nach der Gleichung

$$K = \frac{\left(\frac{\Delta m}{q}\right)^2}{t} \quad \text{in } g^2 \text{ cm}^{-4} \text{ min}^{-1}$$

mit Δm Gewichts Zunahme

q Probenoberfläche

t Zeit

aus den Werten der 40. bis 100. Minute der Verzunderung errechnet.

Dabei zeigt sich ein unerwarteter und überraschender Kurvenverlauf (Abb. 4 mit den Werten für die Stähle AA und AE): Die Verzunderung wird ab etwa 850 °C stark gehemmt, die Zunderkonstante fällt sogar ab. Bei Temperaturen um 900 °C ist eine Unstetigkeit festzustellen, darüber steigt die Verzunde-

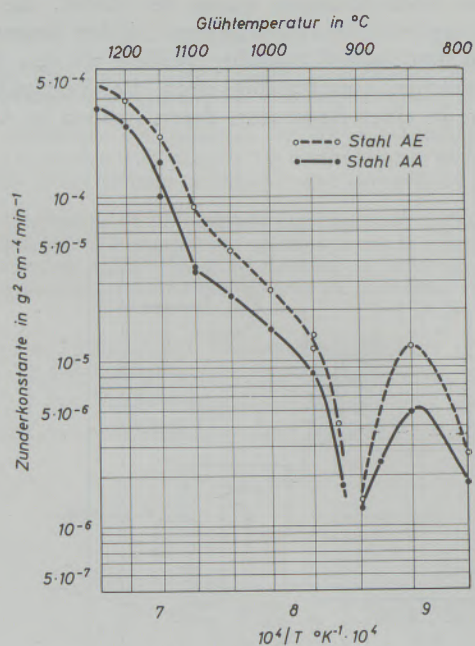


Abb. 4

Änderung der Zunderkonstante der Stähle AA und AE in Abhängigkeit von der Verzunderungstemperatur

rung wieder rasch an. Diese Tendenz wurde an mehreren Stählen der Qualität 9 SMn 23 beobachtet, konnte jedoch bei Reineisen und unlegiertem, niedriggekohltem Baustahl mit geringem Schwefelgehalt unter gleichen Versuchsbedingungen nie festgestellt werden. Eine mögliche Erklärung dafür wäre: Durch die Verzunderung reichert sich der Schwefel so wie andere

Elemente unter der Zunderschicht an, was bei Temperaturen über 850 °C den Ablauf der Diffusionsvorgänge stark stört und die Verzunderung hemmt, so daß die Zunderkonstante abfällt. Über 900 °C ändert sich der Zundermechanismus grundlegend, was zwei Ursachen haben kann, nämlich

- 1) ein Zusammenballen des Schwefels durch örtliches Auftreten neuer fester schwefelreicher Phasen bei gleichzeitigem Abbau der Schwefelanreicherung in den umliegenden Gebieten, wo dann die Diffusion wieder ungehindert ablaufen kann, oder
- 2) das Auftreten flüssiger schwefelreicher Phasen zwischen Zunder und Metall, wodurch eine neuerliche, verstärkte Verzunderung ermöglicht wird.

Weitere Versuche dazu werden demnächst am Eisenhütteninstitut in einer verbesserten Anlage mit einer Thermowaage durchgeführt, wobei gleichzeitig eine Möglichkeit der Abgasanalyse besteht, doch weisen die bisher vorliegenden Erkenntnisse aus der Beurteilung von Zunderschliffen und aus Messungen am Hochtemperaturmikroskop auf die zweite Annahme hin, nämlich daß schwefelreiche Schmelzen auftreten.

Die metallographischen Untersuchungen von Proben, die bei verschiedenen Temperaturen verzündert wurden, führen zu folgenden Ergebnissen: Bei Verzunderung unter 880 °C (Abb. 5) wird in Sulfiden, die an die Zundergrenze stoßen, das Mangan durch Eisen nach der Gleichung $MnS + FeO \rightleftharpoons FeS + MnO$ ersetzt. Die Farbe der Sulfide wechselt vom

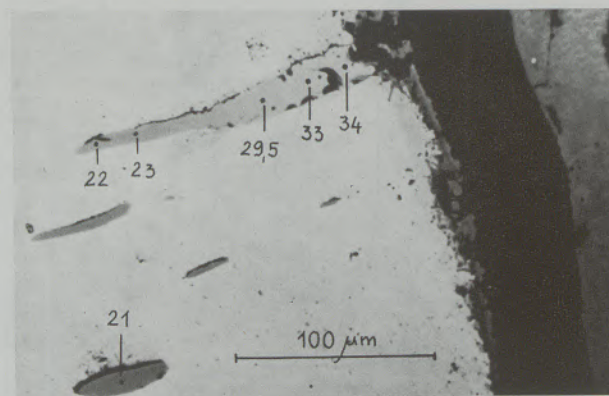


Abb. 5

Großer sulfidischer Einschuß nahe der Zundergrenze mit Übergang von MnS zu FeS. Stahl AA, Längsschliff ungeätzt. Verzunderung 4 Std./850 °C in Luft. Die eingetragenen Zahlen bedeuten Mikroreflexionswerte (2)

dunkleren Grau des MnS über Zwischenstufen zum hellen Farbton des FeS, je weiter der Einschuß an die Zunderschicht heranreicht. Der Austausch des Mangan durch Eisen kann durch Mikroreflexionsmessungen (2), (3) und durch Analysen mit der Elektronenstrahlmikrosonde genau verfolgt werden. Bei Proben aus dem Gebiet des Verzunderungsminimums um

900 bis 920 °C kann erstmals das Auftreten eines hellen, optisch stark anisotropen Eutektikums beobachtet werden, das an Menge mit steigender Ver- zunderungstemperatur rasch zunimmt und entlang der Korngrenzen in das Metall eindringt. Die Abb. 6 und 7 zeigen die Ausbildung schwefelreicher Gebiete im Stahl unter der Zunderschicht nach 4-stündiger Glühung bei 950 und 1200 °C für Stahl AA. Es wird auch auf die Bilder 11a, b und c verwiesen und auf die dort für zwei Stunden lange Ver- zunderung bei 1000, 1100 und 1200 °C gezeigte Veränderung der S-angereicherten Schichte. Im Mikroskop kann man in diesen Gebieten besonders bei höheren Glüh-tem-

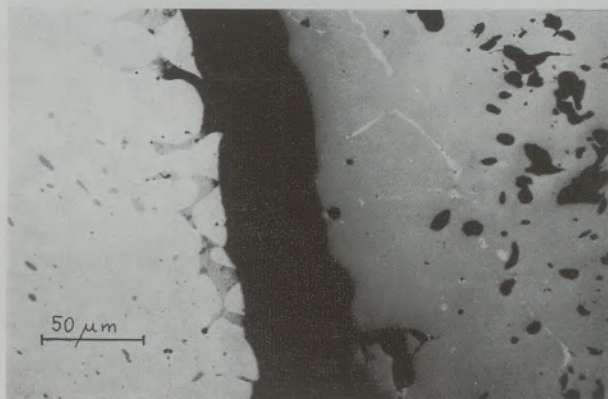


Abb. 6

Ausbildung der schwefelreichen Schichte unter dem Zunder. Stahl AA, Ver- zunderung 4 Std./950 °C in Luft. Ungeätzt

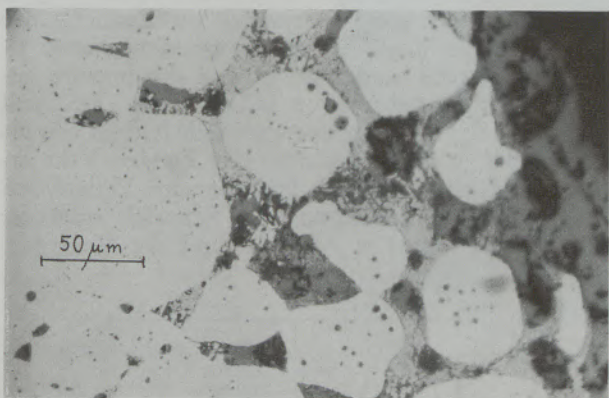


Abb. 7

Wie Abb. 6, Ver- zunderung jedoch bei 1200 °C

peraturen deutlich vier verschiedene Phasen unterscheiden (Abb. 8):

1. das Grundmetall (weiß)
2. den Zunder und runde Flecken oder Dendriten (hellgrau)
3. ein Eutektikum (im Mikroskop gelb)
4. eine in rundlichen Flecken, aber auch dendritisch oder spießförmig ausgebildete dunkelgraue Phase.

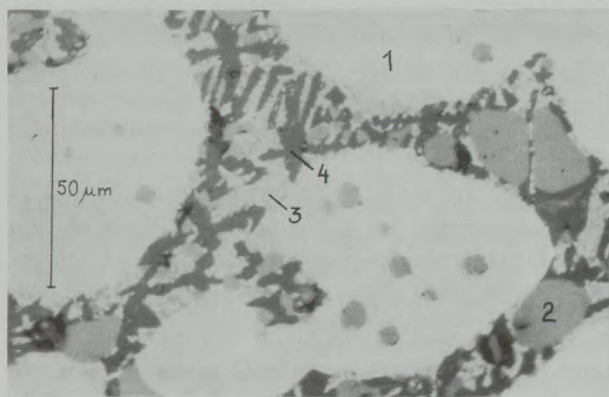


Abb. 8

Detail aus der schwefelangereicherten Zone eines verzunderten Stückes aus Stahl AA, 1200 °C/4 Std., ungeätzt. Die Zahlen-angaben bezeichnen die in Tabelle 2 angegebenen Phasen

- 1 Grundmetall
- 2 Wüstit
- 3 FeO-FeS-Eutektikum
- 4 Fayalith

Es war weder im Lichtmikroskop noch durch Mikro- reflexionsmessungen eindeutig zu ermitteln, worum es sich beim Eutektikum und bei der dunkelgrauen Phase handelt. Auch in der Literatur sind keinerlei brauchbare Hinweise zu finden. Es lag nahe, mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde diese Phasen zu iden- tifizieren. Die Messungen konnten bei Fa. Böhler in Kapfenberg durchgeführt werden, wofür wir unseren besten Dank aussprechen, und zeigten folgende Resul- tate (für den Stahl AA):

1. Das Grundmetall ist verhältnismäßig rein und hat nur einen Bruchteil des in der Schmelzanalyse be- stimmten Mangan und Schwefels gelöst (0,47 % Mn und 0,033 % S gegen 1,07 % Mn und 0,340 % S). Weder Silizium noch Phosphor sind in meßbaren Mengen vorhanden, auch die Kupfer- und Nickel- gehalte bleiben unter der Nachweisgrenze der Mikro- sonde.

2. Die hellgrauen rundlichen Flecken und Den- driten und der Großteil des Zunders, der den be- kannten dreischichtigen Aufbau zeigt, sind Wüstit, mit einem geringen Mangangehalt, was etwa 1 % MnO entspricht (Tabelle 2). Silizium und Phosphor können

Tabelle 2

Chemische Zusammensetzung der nichtmetallischen Phasen, bestimmt mit Hilfe der Elektronenstrahl- mikrosonde (Mittelwerte aus je 5 Messungen)

	FeO	FeS	SiO ₂	P ₂ O ₅	MnO (MnS)	CuO
Phase 2	98 % Wüstit	—	—	—	1 % MnO	—
Phase 3	ca. 45 %	ca. 55 %	—	—	<0,5 % MnO oder MnS	—
Phase 4	45 %	—	24 %	5 %	2 % MnO	1 %

nicht gefunden werden, doch wird am Übergang von Grundmetall auf den Zunder oder andere Wüstbereiche eine Nickelanreicherung von fast 1 % Nickel gemessen.

3. Schon die lichtmikroskopischen Untersuchungen lassen vermuten, daß die eutektische Phase als ternäres Eutektikum des Systems Fe-S-O zu deuten sei. Dies wurde noch durch die Bestimmung der Aufschmelztemperatur dieses Eutektikums am Hochtemperaturmikroskop unterstrichen. Als Schmelztemperaturen werden 890 °C bis 900 °C gemessen, was mit den Angaben für die Temperatur des ternären eutektischen Punktes im Dreistoffsystem Eisen-Schwefel-Sauerstoff nach Schürmann (4) sehr gut übereinstimmt. Bei 1100 °C waren alle schwefelreichen Gebiete aufgeschmolzen. Auch mit der Mikrosonde wurde das Eutektikum mit ~45 % FeO und ~55 % FeS bestimmt, wobei noch geringe Mengen von MnO bzw. MnS zu finden sind. Im Eutektikum können keine weiteren Elemente festgestellt werden.

4. Die dunkelgraue Phase entspricht im Grundtyp dem Fayalith, was bei dem unberuhigt vergossenen Automatenstahl 9 SMn 23 zunächst überraschen mag. Aber schon wenige Hundertstel Prozente Si, wie sie auch analytisch bestimmt wurden (z. B. 0,01 % Si für Stahl AA), reichen zur Bildung der geringen Mengen Fayalith aus. Diese Phase enthält jedoch außerdem noch MnO und CuO sowie P_2O_5 (Prozentangaben siehe Tabelle 2). Dies deutet auf die schon öfter beobachtete Anreicherung von Kupfer, aber auch von Silizium und Phosphor unter der Zunderschicht als Folge von Verzunderung hin.

Es ist durch diese Messungen die eindeutige Identifizierung der durch Verzunderung schwefelhaltiger Stähle unter der Zunderschicht neu entstehenden Phasen gelungen. Dies ist vor allem auch deshalb von Bedeutung, weil bei der industriellen Wärmebehandlung von Stählen mit normal hohem Schwefelgehalt von Hundertstel Prozenten in Gasatmosphären, die H_2S oder SO_2 enthalten, sehr ähnliche Verhältnisse vorliegen und ebenfalls schwefelangereicherte Gebiete unter der Zunderschicht auftreten (5), (6), (7).

Nicht weniger von Interesse ist der Verlauf der Schwefelanreicherung unter dem Zunder. Es ist durch chemische Analysen von Zunder und Restmetall dünner, verschieden stark verzunderter Plättchen, aber vor allem durch Untersuchungen mit der Mikrosonde gelungen, qualitative und quantitative Aussagen über die Anreicherung des Schwefels machen zu können. Es sollen hier nur die Ergebnisse der Mikrosonde besprochen werden. Zunächst wurden senkrecht zur Grenze Zunder-Metall einige Meßlinien gelegt, um den Verlauf der Anreicherung prinzipiell zu erkennen, wobei zugleich der Mangangehalt aufgezeichnet wurde (Abb. 9). Im Inneren des Probenstückes (Stahl AA, bei 1200 °C 2 Std. verzundert) wird an allen Stellen, wo Schwefel gemessen wird, zugleich auch Mangan gefunden, was bedeutet, daß dort der Schwefel hauptsächlich als MnS gebunden vorliegt. Bei Annäherung an die Zunderschicht steigt der Schwefelgehalt sehr stark an, während die Impulsrate des Mangan zurück-

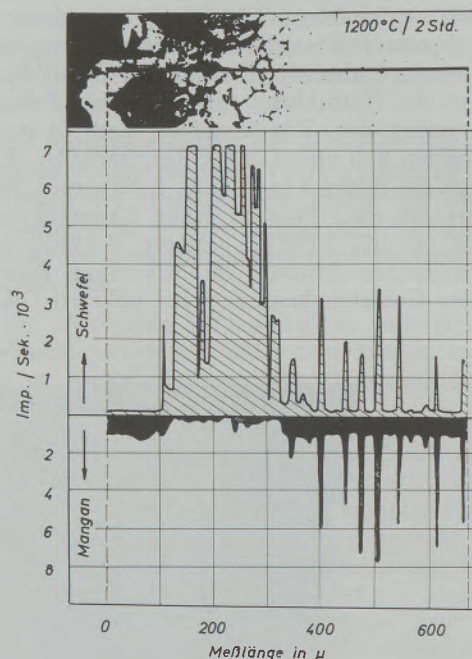


Abb. 9

Impulsraten für Schwefel und Mangan auf einer Meßlinie senkrecht zur Zundergrenze

geht. Der Mangan- und Schwefelgehalt des Zunders entsprechen etwa den Gehalten im Grundmetall.

Zur quantitativen Messung wurden an Proben, die bei 1000, 1100 und 1200 °C je zwei Stunden lang in Luft verzundert wurden, parallel zur Zundergrenze 400 µm lange Meßlinien in Abständen von etwa 15 bis 20 µm voneinander gelegt und die Impulse gezählt. Durch Vergleich von Eichstandards (FeS_2 und Mn), Schmelzanalyse, gemessenen Gehalten im Grundmetall und in der Zone unter der Zunderschicht erhält man ein quantitatives Bild über den Verlauf und die Höhe der Anreicherung des Schwefels bzw. der Manganverarmung. In Abb. 10 sind die Meßergeb-

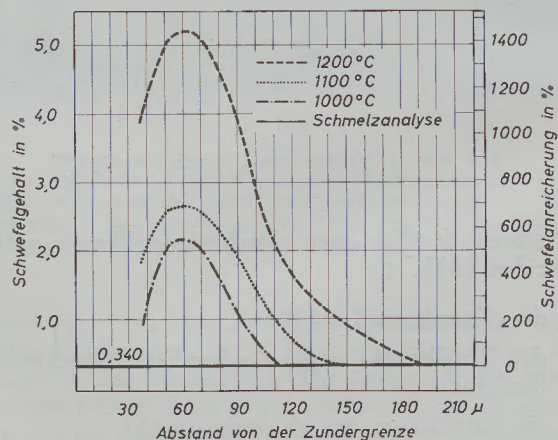


Abb. 10

Schwefelgehalte in verschiedenem Abstand von der Zundergrenze und Schwefelanreicherung für Stahl AA nach zweistündiger Verzunderung bei 1000, 1100 und 1200 °C

nisse für Schwefel zusammengestellt, die Abb. 11a, b und c zeigen Ausschnitte aus jenen Stellen, die auf Mn und S untersucht wurden. Nochmals sei hier auf die Ausbildung der S-angereicherten Zone hingewiesen, da das starke Anwachsen dieser Schichte und die Verzahnung mit dem Grundmetall bei höheren Temperaturen schön zu sehen sind.

Die Schwefelanreicherung ist, bezogen auf die Schmelzanalyse, bei 1000 °C maximal 5,6fach, bei 1100 °C 7,1fach, bei 1200 °C schon 14,3fach. Der Mangangehalt, ebenfalls bezogen auf die Schmelzanalyse und gemessen im Bereich der stärksten S-An-

reicherung, sinkt bei den angegebenen Temperaturen auf etwa $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ der Schmelzanalyse ab. Im Extremfall wird bei 1200 °C Verzunderungstemperatur das Mangan-Schwefel-Verhältnis von etwa drei in der Schmelzanalyse auf nahezu 0,04 verringert. Durch die zusammenhängenden, tiefschmelzenden sulfidreichen Gebiete wird in den äußersten Metallzonen die Verformbarkeit stark herabgesetzt, was bei ungünstiger Spannungsverteilung beim Walzen oder Schmieden eine Oberflächenrissigkeit der Werkstücke hervorrufen kann und sich auch insgesamt auf die Warmverformbarkeit auswirkt (siehe Abb. 2a und 2b).

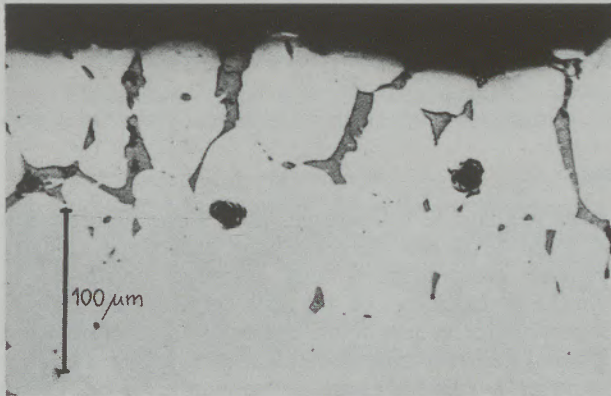


Abb. 11a

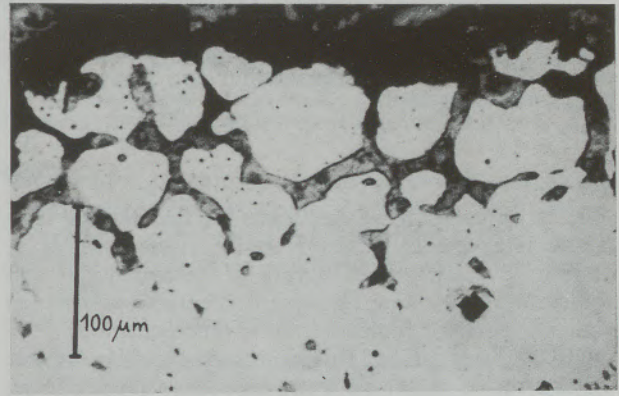


Abb. 11b

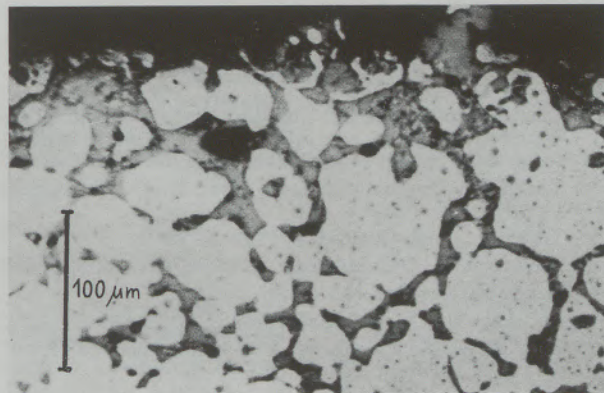


Abb. 11c

Abb. 11

Ausschnitte vom Gefüge der schwefelangereicherten Zone. Ungeätzt,

a) Verzunderung zwei Std. bei 1000 °C b) Verzunderung zwei Std. bei 1100 °C c) Verzunderung zwei Std. bei 1200 °C

Zusammenfassung

Bei Automatenstählen kommt es durch Verzunderung zur Ausbildung einer schwefelreichen Schichte unter dem Zunder. Die Art dieser Zone, ihre Stärke und die Höhe der Schwefelanreicherung sind von der Temperatur und Zunderdauer stark abhängig. Zugleich mit der Schwefelanreicherung verarmt das Metall in diesen Schichten an Mangan. Metallogra-

phische Untersuchungen brachten das Ergebnis, daß das bei 900 °C schmelzende ternäre Eutektikum Fe-S-O, Wüstit und Fayalith die Bestandteile der durch Verzunderung neu entstehenden schwefelreichen Gebiete sind. Das weit in das Metall hineinreichende Netzwerk des ternären Eutektikums verursacht bei der Warmverformung eine Brüchigkeit in den nahe der

Zunderschicht gelegenen Metallzonen, was eine Oberflächenrissigkeit und eine geringere Warmverformbarkeit des ganzen Werkstückes hervorrufen kann. Der negative Einfluß der Verzunderung auf die Verform-

barkeit S-legierter Automatenstähle der Qualität 9 SMn 23 im Bereich von etwa 900 °C — 1050 °C konnte durch Warmtorsionsversuche gezeigt werden.

Summary

Annealing free-cutting steel in an oxidizing atmosphere causes formation of a subscale containing sulphur. Type and thickness of this subscale and enrichment in sulphur depend on the temperature and on the time of oxidation. At the same time of enrichment in sulphur the metal beneath the scale becomes poor in manganese. Metallographical tests showed that the ternary eutectic of the system Fe-S-O (melting point 900 °C), Wustite and Fayalithe are the components of the sulphur-enriched positions

under the scale. The network of the ternary eutectic extending far into the metal causes brittleness of the metal beneath scale, when the steel is hot-worked, and is also responsible for insufficient hot-workability and the formation of cracks of the whole work-piece. Hot torsion tests could show the disadvantageous influence of oxidation on the hot-workability of steels of the type 9 SMn 23 in the temperature range between 900 and 1050 °C.

Résumé

Lors du calaminage des aciers de décolletage il se forme une couche riche en soufre au-dessous de la couche de calamine. La nature de cette zone et son épaisseur, ainsi que le degré d'enrichissement en soufre dépendent fortement de la température et de la durée de l'oxydation. En même temps qu'il s'enrichit en soufre, le métal de cette couche s'appauvrit en manganèse. Des recherches métallographiques ont montré, que l'alliage eutectique ternaire Fe-S-O, fondant à 900 °C, ainsi que de la wustite et de la fayalithe sont les composants des zones riches en soufre, for-

mées pendant le calaminage. Lors d'une déformation à chaud le réseau de cet alliage eutectique ternaire pénètre profondément dans le métal voisin de la couche de calamine, ce qui peut entraîner des criques superficielles et une faible aptitude à la déformation à chaud de l'ensemble de la pièce à travailler. On a pu montrer à l'aide d'essais de torsion à chaud l'effet nuisible du calaminage sur l'aptitude à la déformation des aciers de décolletage alliés au soufre, du type 9 SMn 23, dans l'intervalle de températures d'environ 900 à 1050 °C.

Literaturverzeichnis

1. Langerweger, J., und H. Trenkler, Über die Prüfung der Warmverformbarkeit von Stählen durch Warmtorsionsversuche; Berg- u. Hüttenm. Monatshefte 1967, H. 1, S. 20/33.
2. Scheidl, H., Dissertation an der Mont. Hochschule Leoben, 1965.
3. Trojer, F., Radex-Rundschau 1962, S. 43/51.
4. Schürmann, E., Gießerei, techn. wiss. Beih., 1962, S. 31/36.
5. Strack, B., Gaswärme 13 (1964), S. 1/16.
6. Kubaschewki, O., Z. Metalloberfläche 8 (1954), S. 33/36.
7. Ross, T. K., A. Macuab, Werkst. u. Korrosion 10 (1959), S. 417/22.

DK 620.186.1 : 669.35,71'1'24'74-14

Beitrag zur Gefügebestimmung in gegossenen Fe-Ni-Mn-haltigen Al-Bronzen

Von P. Brezina, Winterthur

Mitteilung aus dem metallkundlichen Labor der Firma Gebr. Sulzer, AG, Winterthur/Schweiz

(Unsicherheiten bei der Gefügebestimmung in Fe-Ni-haltigen Al-Mehrstoffbronzen; Identifizierung der Phasen im perlitartigen Gefüge sowie der submikroskopischen Ausscheidungen in martensitischen Gefügen.)

(Uncertainties in the determination of the structure in Al-bronzes with additions of Fe and Ni; Identification of phases in the pearlitelike structure and of submicroscopic precipitations in martensitic structures.)

(Incertitudes quant à la détermination de la structure de cuproaluminiums au Fe-Ni; identification des phases dans la structure perlitique ainsi que des précipitations sub-microscopiques dans les structures martensitiques.)

Bei der genauen Gefügebestimmung von gegossenen und wärmebehandelten Al-Mehrstoffbronzen ergeben sich trotz vieler einschlägiger Schrifttumsangaben noch zahlreiche Schwierigkeiten. Um letztere klar aufzeigen zu können, soll zuerst ein kurzer Überblick über den Aufbau und das Umwandlungsverhalten von binären und Mehrstoff-Al-Bronzen gegeben werden.

Abb. 1 zeigt das Zustandschaubild für die binären Al-Bronzen. Technisch und metallkundlich am interessantesten ist der Konzentrationsbereich der β -Phase, da letztere ähnlich umwandeln kann wie der Austenit in Fe-C-Legierungen. Dabei bilden sich je nach Abkühlungsgeschwindigkeit oder Umwandlungstemperatur perlitische (1) bis (3), bainitische (1), (4) oder martensitische (1), (5), (6) Gefügebestandteile. In Abb. 1 sind auch die bei hohen Abkühlungsgeschwindigkeiten (Größenordnung 1 °C/sek) ablaufenden Vorgänge angegeben (7):

- die Bildung der geordneten β_1 -Phase
- die martensitischen Umwandlungen.

Die Härte der binären Cu-Al-Martensite wird durch den vorauslaufenden Ordnungsvorgang wesentlich beeinflusst. Der vollständigste Ordnungszustand und somit die höchste Martensithärte können bei Einhalten einer bestimmten Abkühlungsgeschwindigkeit bei etwa 12,4 % Al (entsprechend Cu_3Al) erreicht werden (7). Im Gegensatz zum Stahlmartensit kann somit bei den Cu-Al-Martensiten die Härte mit steigendem Lösungsgehalt sinken.

Von grundsätzlicher Bedeutung für das Anlaßverhalten abgeschreckter Cu-Al-Legierungen ist die Tatsache, daß der $\beta \rightarrow \beta_1$ -Ordnungsvorgang und die β' -Martensitreaktionen reversibel sind (8) und nur die $\beta_1 \rightarrow \gamma'$ -Umwandlung einen nicht umkehrbaren Vorgang darstellt (9).

Abb. 2 zeigt einen Schnitt durch das Vierstoffsystem Cu-Al-Fe-Ni für konstante Fe- und Ni-Gehalte von je 5 %. Aus diesem Diagramm können einige grundlegende Hinweise für den Aufbau der Fe- und Ni-haltigen Al-Mehrstoffbronzen erhalten

werden: Im gesamten praktisch interessierenden Konzentrationsbereich tritt die Al-Ni-Fe-reiche α -Phase auf, welche sich grundsätzlich sowohl aus der α - als auch aus der β -Phase ausscheiden kann. Der Bereich der spröden γ_2 -Phase ist gegenüber den binären Legierungen zu höheren Al-Gehalten verschoben.

Über das Umwandlungsverhalten von Al-Bronzen mit Fe-, Ni- und Mn-Zusätzen liegen nur wenige

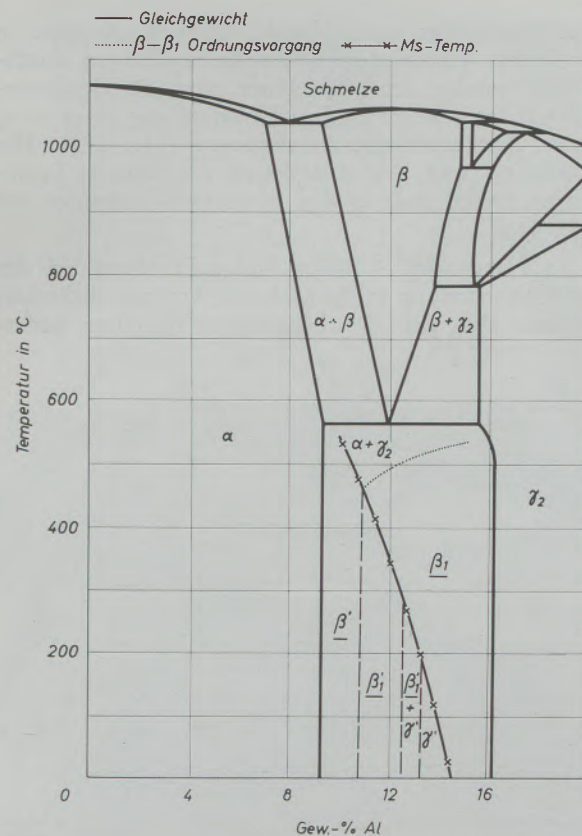


Abb. 1

Schaubild für binäre Al-Bronzen nach Hansen (23), Swann und Warlimont (7)

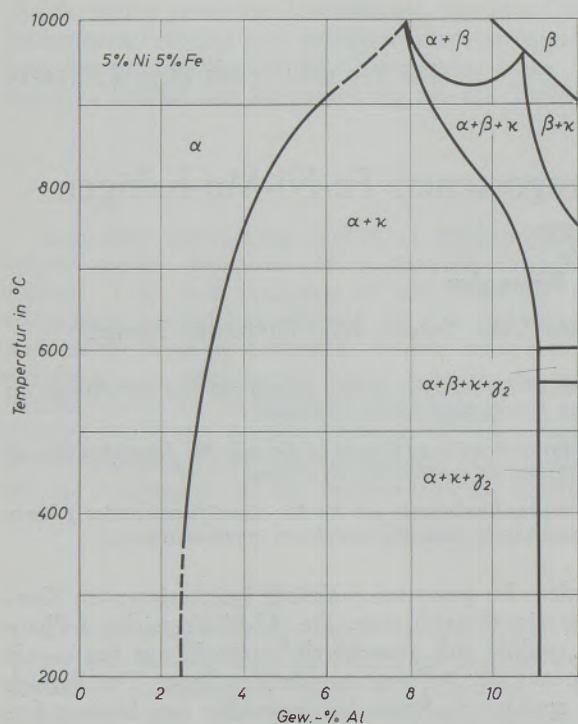


Abb. 2

Schnitt durch das System Cu-Al-Fe-Ni nach McKeown und Mitarbeiter (10)

Literaturangaben vor, obwohl schon lange Zeit in der Praxis verschiedene Wärmebehandlungen durchgeführt werden. Im allgemeinen wird die Geschwindigkeit der eutektoidischen Umwandlung $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ durch Zusatzelemente herabgesetzt (11), (12). Die Ordnungs- und Martensitphasen der binären Legierungen treten auch in den Mehrstofflegierungen auf (13), (14).

An Hand Abb. 3 sollen einige Probleme bei der Gefügebeurteilung in Al-Mehrstoffbronzen diskutiert werden. Der mit „P“ bezeichnete lamellare perlit-

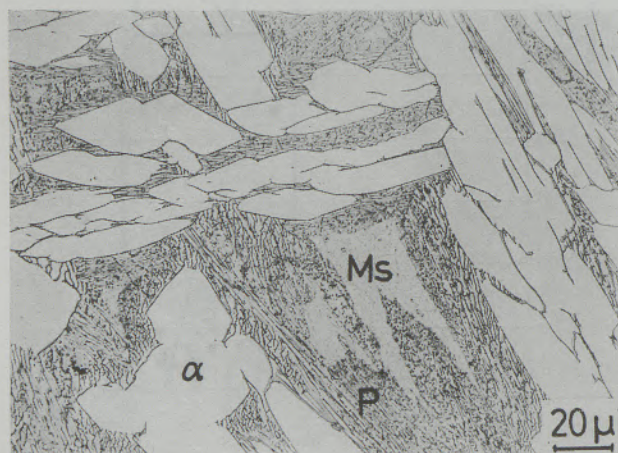


Abb. 3

Gefügeausbildung der Legierung A im Gußzustand (20 mm Wanddicke)

ähnliche Gefügebestandteil geht in ein körniges Gemenge über, wobei im Inneren dieser Bereiche ein nicht näher bestimmter Gefügebestandteil „Ms“ auftritt, welcher in der Literatur verschiedentlich als „Rest- β “ (15) oder als Martensit (14) bezeichnet wird. Auch das lamellare Gefüge „P“ wird im Schrifttum nicht genau definiert. Während überwiegend die Ansicht vertreten wird, daß es sich um das von den binären Al-Bronzen abzuleitende $\alpha + \gamma_2$ -Eutektoid handelt (14), (16) bis (18), gibt es auch einige Hinweise dafür, daß dieser lamellare Gefügebestandteil aus α und der Al-Ni-Fe-reichen κ -Phase gebildet wird (14), (17).

Die beiden fraglichen Gefügebestandteile „P“ und „Ms“ treten in den meisten Fe-, Ni-, Mn-haltigen Al-Mehrstoffbronzen in verschiedenen Mengenanteilen und Ausbildungsformen auf und haben sicherlich einen entscheidenden Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit und die Festigkeitseigenschaften dieser Legierungen. Die nachfolgend beschriebenen Versuche sollen zur Kenntnis dieser Gefügebestandteile beitragen.

Versuchsmaterial

Für die Untersuchung standen die in Tab. 1 angeführten Legierungen zur Verfügung, welche unter Betriebsbedingungen erschmolzen und in Sandformen

Tabelle 1

Chemische Zusammensetzung der untersuchten Al-Mehrstoff-Bronzen

	% Al	% Fe	% Ni	% Mn
Legierung A	9,5	2,5	4,9	0,5
Legierung B	9,1	4,6	5,7	1,3
Legierung C	10,2	4,3	4,9	1,4
Legierung D	11,4	5,1	5,1	1,5

abgegossen wurden. Diese Legierungen sind unter der gesch. Markenbezeichnung „Inoxyda-Bronzen“ bekannt und lassen sich weitgehend in die einschlägigen Normen, wie z. B. DIN 1714 einordnen.

Versuchsdurchführung

Zur Erzielung verschiedener Gefügestände wurden die in Tab. 2 angegebenen Wärmebehandlungen durchgeführt.

Die Schiffe wurden vibrationspoliert und in 10–20 %-iger wäßriger Ammonpersulfatlösung oder in 0,1 %-iger alkoholischer Bromlösung geätzt.

Für die elektronenoptischen Untersuchungen wurden unter Verwendung obiger Methoden zuzüglich einer elektrolytischen Ablösung in 10 %-iger HNO_3 direkte Kohle-Ausziehabdrücke angefertigt.

Die im Kohleabdruck vorhandenen Teilchen wurden mittels Elektronenbeugung identifiziert, wobei je Zustand und Legierung mindestens 4 Aufnahmen ausgewertet wurden.

An der Elektronenstrahlmikrosonde wurden Proben mit groben Gefügebildungen untersucht, welche durch programmierte 72 h-Ofenabkühlungen erzielt wurden (Wärmebehandlung Nr. 6 in Tab. 2).

Die Röntgenbeugungsversuche wurden unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung mittels einer üblichen Zählrohr-Goniometer-Anordnung direkt an den Schliffflächen durchgeführt. Zur Herabsetzung des überaus starken Textureinflusses wurden die Proben während der Aufnahme gedreht.

In Anlehnung an die Arbeitsweise von (19) wurde durch Auflösung feiner Späne in HNO₃ 1:1 bei 0 °C eine Anreicherung der Cu-armen Phasen erreicht.

Versuchsergebnisse

a) Das lamellare Gefüge

tritt außer der in Abb. 3 gezeigten Anordnung häufig als Umrandung der α -Phase oder nadelig angeordnet in martensitischer Matrix auf. Die Lamellendicke nimmt mit steigender Unterkühlung ab, so

daß der lamellare Aufbau oft nur im Elektronenmikroskop erkennbar ist (Abb. 4).

Durch eine sehr langsame Abkühlung von 1000 °C konnte nur in wenigen Fällen die für eine quantitative Analyse an der Mikrosonde ausreichende Lamellendicke erhalten werden. In vielen Fällen reichten jedoch schon die an dünneren Lamellen ermittelten halbquantitativen Ergebnisse aus, um sagen zu können, daß beim festgestellten niedrigen Cu-Gehalt in der Größenordnung von etwa 25 % die Entstehung der γ_2 -Struktur sehr wahrscheinlich nicht möglich ist (Abb. 5). Zum Vergleich sind die Cu-Gehalte der binären und ternären γ_2 -Phasen angegeben:

γ_2 -Cu-Al	ca. 83 % Cu
γ_2 -Cu-Al-Fe	ca. 82 % Cu
γ_2 -Cu-Al-Ni	ca. 73 % Cu
γ_2 -Cu-Al-Mn	ca. 80 % Cu

Die mittels der Mikrosonde festgestellten angenäherten Cu-, Fe- und Ni-Gehalte der Lamellen (Abb. 5) stimmen vielmehr mit der von (14) angegebenen Zusammensetzung großer rundlicher κ -Ausscheidungen überein.

Auch bei den Röntgenbeugungsversuchen konnte nach den Wärmebehandlungen 1–5 (Tab. 2) bei allen Legierungen die kubisch flächenzentrierte κ -Phase



Abb. 4

Feinlamellares Gefüge mit κ -Ausscheidungen und vermutlichen martensitischen Bereichen "Ms". Leg. A — 950 °C/30 Min./Luft

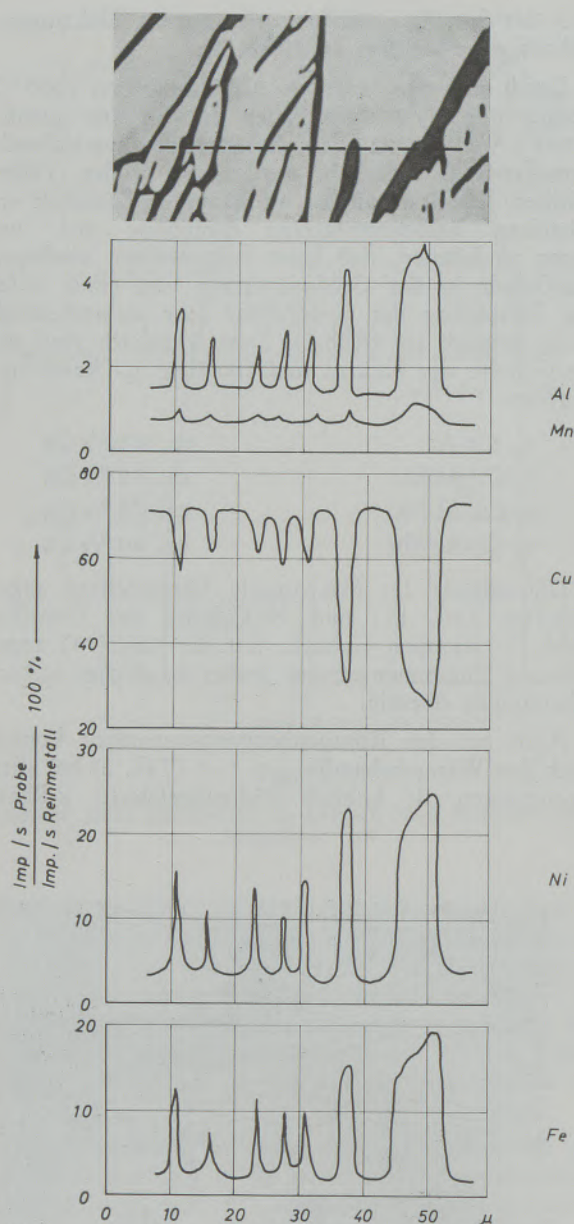


Abb. 5

Typisches Ergebnis einer Mikrosonde-Linienanalyse des lamellaren Gefügebestandteiles
Leg. A — 1000 °C/10 Min./72 h — Ofenabkühlung

mit $a = 2,90 \text{ \AA}$ (20), (21) nachgewiesen werden. Die gleichen Ergebnisse wurden an Isolatoren von Proben im Gußzustand erhalten. Die γ_2 -Phase wurde nur in den Legierungen C und D nach sehr langsamer Abkühlung gefunden (Wärmebeh. Nr. 6 in Tab. 2), was mit dem lichtoptischen Gefüge in Abb. 6 und angenähert auch mit dem Zustandsschaubild in Abb. 2 im Einklang steht.

b) Submikroskopische Ausscheidungen in martensitischen Gefügen

Mittels der angewendeten Röntgenbeugungstechnik konnten die Strukturen der martensitischen

Phasen nicht bestimmt werden, da meist nur einige Reflexe der β' -Phase in der Indizierung nach (22) erhalten wurden.

Tabelle 2

Wärmebehandlungen (Probeabmessungen 5x5x10mm)

1	950 °C/30 Min./Ofen
2	950 °C/30 Min./Luft
3	950 °C/30 Min./Wasser
4	950 °C/30 Min./Wasser + 550 °C/2 Std./Wasser
5	950 °C/30 Min./Wasser + 650 °C/2 Std./Wasser
6	1000 °C/10 Min./72 Std. — Ofenabkühlung

Al

Mn

Cu

Ni

Fe

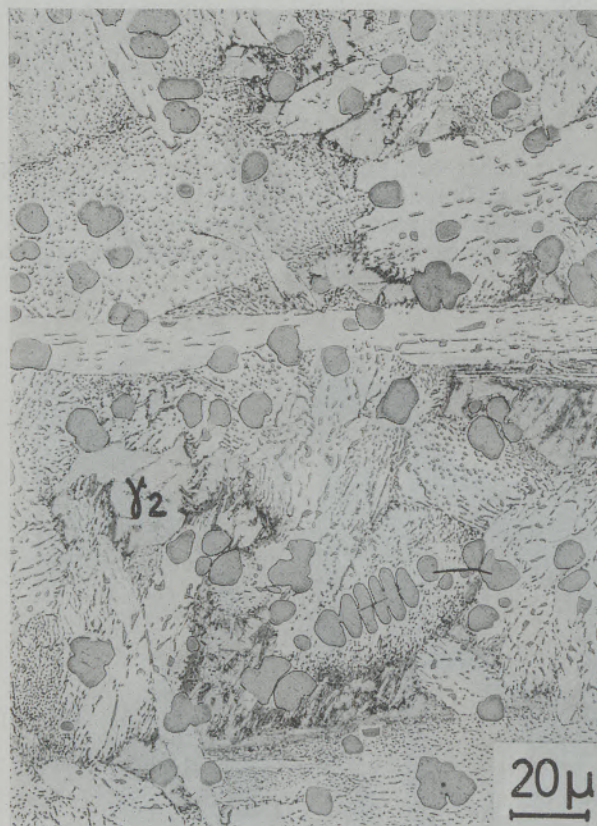


Abb. 6

Gefügeausbildung der Leg. D — 1000 °C/10 Min./72 h — Ofenabkühlung

Auffallend war jedoch, daß in allen martensitischen Gefügen der Legierungen mit Fe- und Ni-Zusätzen immer submikroskopische Ausscheidungen vorhanden waren, welche durch Elektronenbeugungsversuche an den Ausziehabdrücken als κ -Phase identifiziert werden konnten. Die Ausscheidung der κ -Phase konnte auch durch Abschrecken in einer Salzlösung bei 0 °C nicht unterdrückt werden.

Die κ -Teilchen koagulieren beim Anlassen (Abb. 7).

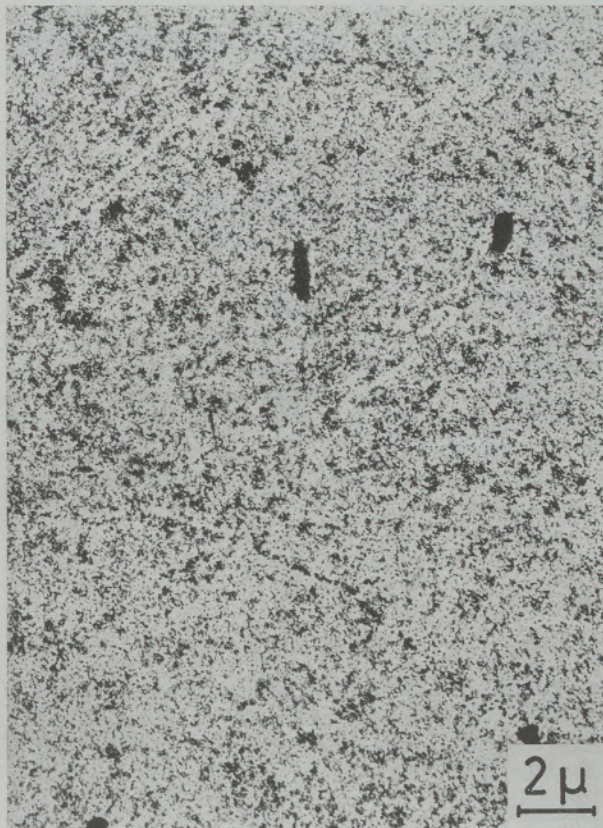


Abb. 7a



Abb. 7b

Abb. 7

α -Teilchen in der Leg. D im abgeschreckten und angelassenen Zustand

a) 950 °C/30 Min./Wasser

b) 950 °C/30 Min./Wasser + 650 °C/2 h/Wasser

Zusammenfassung

Einige Unsicherheiten bei der Gefügebestimmung von Al-Mehrstoffbronzen mit Fe- und Ni-Zusätzen werden erörtert. Nicht bekannt ist vor allem der Aufbau lamellarer und martensitischer Gefügebestandteile, deren Mengenanteile und Ausbildungsformen hinsichtlich der Festigkeits- und Korrosionseigenschaften der genannten Legierungen von Bedeutung sind.

Röntgenbeugungsversuche und Analysen an der Mikrosonde ergaben, daß die lamellaren Gefüge in Fe- und Ni-haltigen Al-Mehrstoffbronzen aus den Phasen α und α' gebildet werden. Dies steht im

Widerspruch zur weitverbreiteten Auffassung, daß die lamellaren Gefüge in Al-Mehrstoffbronzen entsprechend dem binären $\alpha + \gamma_2$ -Eutektoid aufgebaut seien.

Durch Elektronenbeugungsversuche konnte nachgewiesen werden, daß die martensitischen Gefüge der Fe- und Ni-haltigen Al-Mehrstoffbronzen submikroskopische α' -Ausscheidungen enthalten, welche beim Anlassen koagulieren. Diese Ausscheidung der α' -Phase erfolgt weitgehend unabhängig von der Abkühlungsgeschwindigkeit und der chemischen Zusammensetzung.

Summary

Some uncertainties in determining the structure of Al-bronzes with additions of Fe and Ni are discussed. The principal unknown are the components building the lamellar and martensitic structures, whose configurations and percentage contents have an important bearing on the strength and corrosion properties of these alloys.

X-ray diffraction tests and electronprobe microanalyses revealed that the lamellar structures in Al-bronzes with additions of Fe and Ni are formed by the phases α and α' , which runs counter to the widely-held view that the lamellar structures in complex Al-bronzes are built up corresponding to the binary $\alpha + \gamma_2$ eutectoid.

Demonstrated by electron diffraction tests, the martensitic structures of Al-bronzes with additions of Fe and Ni contain submicroscopic κ -precipitations

which coagulate upon annealing. This precipitation of κ -phase is largely unaffected by the cooling rate and composition.

Résumé

Quelques incertitudes dans la détermination de la structure de cupro-aluminiums avec additions de Fe et Ni sont discutées. On ne connaît pas, tout d'abord la formation de structures lamellaires et martensitiques, dont les quantités et les formes sont importantes en ce qui concerne les propriétés de résistance mécanique et la corrosion de ces alliages.

Des essais de diffraction de rayons X et des analyses à la microsonde électronique ont montré que la structure lamellaire dans les cupro-aluminiums au Fe-Ni a été formée à partir des phases $\alpha + \kappa$, ce qui

est en contradiction avec l'opinion largement répandue selon laquelle les structures lamellaires dans les cupro-aluminiums doivent être formées conformément à l'eutectoïde binaire $\alpha + \gamma_2$.

Par des essais de diffraction d'électrons, on a pu prouver que les structures martensitiques des cupro-aluminiums au Fe-Ni contiennent des précipités submicroscopiques en κ , qui se coagulent lors du recuit. Cette précipitation de la phase κ est largement indépendante de la vitesse de refroidissement et de la composition.

Literaturverzeichnis

1. Klier, E. P., u. S. M. Grymko, Trans. Met. Soc. AIME 185 (1949), S. 611/620.
2. Ranzetta, G. V. T., u. D. R. F. West, J. Inst. Metals 90 (1961-62), S. 22/23.
3. Asundi, M. K., u. D. R. F. West, J. Inst. Metals 94 (1966), S. 19/23.
4. Garwood, R. D., ISI, Spec. Report 93 (1965), S. 90/99 und 100/109.
5. Bassi, G., Dissertation, Mont. Hochschule Leoben, Band Nr. 8302 (1954).
6. Greninger, A. B., Trans. AIME, Inst. Metals Division 133 (1939), S. 204/27.
7. Swann, P. R., u. H. Warlimont, Acta Metallurgica 11 (1963), Nr. 6, S. 511/27.
8. Gridnev, V., u. G. Kurdjumov, Techn. Physics USSR 5 (1938), S. 263/78.
9. Kurdjumov, G., u. T. Stelletzky, Technical Physics USSR 2 (1935), Nr. 1, S. 1/16.
10. McKeown, J., u. Mitarbeiter, J. Inst. Metals 83 (1953-54), S. 69/79.
11. Haynes, R., J. Inst. Metals 83 (1954-55), S. 105/14.
12. Ranzetta, G. V. T., u. D. R. F. West, J. Inst. Metals 92 (1963-64), S. 12/17.
13. Dies, K., u. Mitarbeiter, Z. Metallkunde 56 (1965), S. 403/10.
14. Gaillard, F., u. A. R. Weill, Mem. Sci. Rev. Metallurg. 62 (1965), Nr. 7-8, S. 591/603.
15. Crofts, W. L. J., u. Mitarbeiter, Brit. Foundrymn, LVII/I (1964), S. 89/103.
16. Paton, R., u. P. J. Le Thomas, Fonderie 214 (1963), S. 462/66, vgl. Mem. Sci. Rev. Metallurg. 60 (1963), Nr. 6 S. 453/57.
17. Niederberger, R. B., Mod. Casings 45 (1964), Nr. 3, S. 115/28.
18. Le Maitre, F., u. Mitarbeiter, Mem. Sci. Rev. Metallurg. 63 (1966), Nr. 4, S. 381/388.
19. Mullendore, J. A., u. D. J. Mack, Trans. Met. Soc. AIME 212 (1958), Nr. 4, S. 252/53.
20. Hunger, J., u. W. Dienst, Z. Metallkunde 51 (1960), S. 394/403.
21. Kanomori, M., u. Mitarbeiter, Nippon Kinzoku Gakkai SI 24 (1960), Nr. 4, S. 201/13.
22. Warlimont, H., u. M. Wilkens, Z. Metallkunde 55 (1964), H. 7, S. 382/87.
23. Hansen, M., "Constitution of binary alloys", McGraw-Hill, New York (1958).

DK 620.184 : 620.186 : 535.322.2.082.53

Metallographische Orientierungsbestimmung

Von W. Schatt, Magdeburg

Institut für Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung, Technische Hochschule Magdeburg

(Es wird ein Makro- und Mikroreflexionsgoniometer erläutert und eine u. a. damit mögliche modifizierte Methode der Orientierungsbestimmung beschrieben; weiterhin wird ein halbquantitatives Verfahren zur Orientierungsermittlung, bei dem mit polarisiertem Licht und Kompensator gearbeitet wird, dargelegt.)

(A macro- and micro reflecting goniometer are illustrated and a modified method which is possible to determine orientation is described; furthermore, a semi-quantitative procedure for investigating orientation by using polarized light and a compensator is demonstrated.)

(On décrit un goniomètre à macro et microreflexions et une méthode modifiée possible de détermination des orientations; en outre on expose une méthode semi-quantitative de détermination des orientations, dans laquelle on travaille en lumière polarisée avec un compensateur.)

Einleitung

Ein von den Mineralogen bei der Untersuchung von kristallinen Stoffen häufig angewandtes Verfahren ist die Reflexionsgoniometermethode, mit der die Winkel zwischen Flächen und Richtungen der Kristalle ausgemessen und so Angaben über die Gesetzmäßigkeiten ihres Aufbaues gemacht werden können. Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Verfahrens ist, daß die für die Messung heranzuziehenden Kristallflächen natürlicherweise und möglichst störungsfrei ausgebildet sind, d. h., daß sie kristallographisch definierte Flächen darstellen.

Metalle sind nun ebenfalls kristalline Stoffe, sie erfüllen aber diese Voraussetzung nicht ohne weiteres. Die Begrenzungsflächen sowohl bei Einkristallen als auch bei den Kristalliten im polykristallinen Werkstoff besitzen in allgemeinen eine in Bezug auf den Gitterbau zufällige Lage. Auf Grund des anisotropen Verhaltens von Metallen gegenüber bestimmten Lösungsmitteln ist es jedoch möglich, diese zufällige Oberfläche so abzutragen, daß an ihrer Stelle eine Vielzahl mikroskopisch kleiner Ätzflächen entsteht, die bestimmten Ebenen des Raumgitters entsprechen. Es wird sich infolge eines derartigen gerichteten chemischen Vorgangs diejenige Ätzflächenform einstellen, deren Normale parallel der Richtung der minimalen Lösungsgeschwindigkeit verläuft (1).

Die Ausbildung eines mit den Symmetrieverhältnissen der Kristallite im Zusammenhang stehenden Ätzreliefs durch eine sogenannte Tiefenätzung ist seit langem bekannt. Bereits E. Heyn (2) hatte alle wesentlichen Merkmale einer derartig behandelten Kornschnittfläche genannt: Sie besteht aus einer Vielzahl von Ätzfiguren, die untereinander ähnlich sowie parallel gestellt und auf kristallographisch gleichwertigen Flächen gleichwertig, auf ungleichwertigen Flächen verschiedenartig sind. Der Zusammenhang mit den Symmetrieverhältnissen des Kristalliten ist nicht nur durch seinen Gittertyp und seine chemische Zusammensetzung gegeben, sondern hängt vielfach auch von der Natur und Konzentration des angewendeten Ätzmittels ab. Weiterhin stellt Heyn fest, daß die

von Korn zu Korn verschiedene Lage der Ätzfiguren naturgemäß den Glanz der betreffenden Kornschnittflächen wesentlich beeinflussen muß. Ist ein Korn infolge der Lage seiner kristallographischen Achsen zum Schliff so angeätzt, daß die Wände der Ätzfiguren zur Schliffebene geneigte Flächen darstellen, so kann bei vertikalem Lichteinfall das Licht nicht in den Mikroskopobjektiv zurückgeworfen werden (Abb. 1). Damit ist

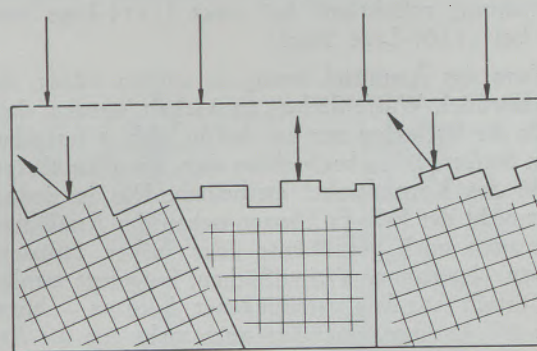


Abb. 1

Entstehung der dislozierten Reflexion nach einer Kornflächenätzung nach (10)

zugleich das Wesen der Kornflächenätzung erklärt, für das etwa 20 Jahre später von J. Czochralski der Ausdruck „dislozierte Reflexion“ geprägt wurde.

Im gleichen Jahr und unabhängig von Heyn erschien eine Arbeit von J. E. Stead zur kristallinen Struktur von Eisen und Stahl (3), in der der gerichtete Angriff eines Kornflächenätzmittels in der gleichen Weise erklärt und mit einem für die damalige Zeit erstaunlich aussagefähigen Bildmaterial belegt wird.

Die methodische Heranziehung des Ätzfigurenreliefs für eine Bestimmung der Lage von Kornschnittflächen zum Raumgitter dürfte jedoch erstmals von G. Tammann (4) angeführt worden sein. Die Untersuchungen wurden zunächst an Cu durchgeführt. In der Folgezeit wurde dieses Verfahren auch für andere metallische Werkstoffe benutzt (5), (6), (7),

(8). Es besteht darin, daß ein Metallkorn nach Ätzung mit einer geeigneten Lösung, derzufolge ein Ätzrelief entsteht, unter schräg einfallendem Licht beleuchtet und z. B. in der gleichen Richtung beobachtet wird.

Setzt man voraus, daß das Ätzmittel so wirkt, daß an Stelle der zufälligen Schlifffläche ein Ätzrelief gebildet wird, dessen Wände Würfel- oder Dreiecksflächen sind, also die Ätzflächenform $\{100\}$ vorliegt, dann stellt sich der in Abb. 2 dargestellte Sachverhalt ein: Bei einer

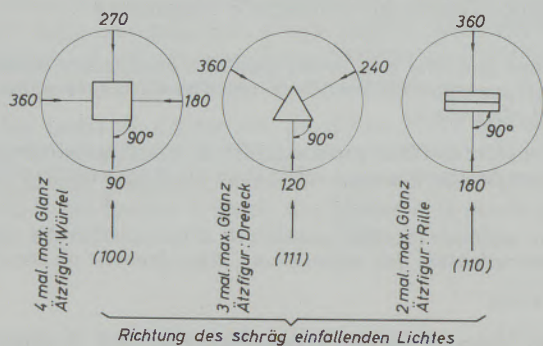


Abb. 2

Schematische Darstellung der Entstehung des „maximalen Glanzes“ bei einer $\{100\}$ -, $\{111\}$ - und $\{110\}$ -Lage der Korn-schnittfläche nach (9)

$\{100\}$ -Lage der Kornschnittfläche wird das Licht infolge einer 360° -Drehung der Probe 4mal in die Einfallrichtung reflektiert; bei einer $\{111\}$ -Lage 3mal und bei $\{110\}$ -Lage 2mal.

Wenn das Ätzmittel streng so wirken würde, daß ausschließlich Würfel- oder Dreiecksflächen entwickelt werden, dann würde die Reflexion nur bei den in Abb. 2 festgehaltenen Stellungen zu beobachten sein, bei allen übrigen müßte das Korn dunkel erscheinen. Das ist jedoch meist nicht der Fall. Es können neben der Ätzflächenform auch noch gekrümmte oder höher indizierte Flächen, sogenannte Vizinalflächen, freigelegt werden, die — nach Angaben verschiedener Autoren — bis zu etwa 10° , in Ausnahmefällen auch mehr, um die Ätzflächenform geneigt sind. Je nach der Art der Ätzung ist deshalb die Spiegelung mehr oder weniger unvollkommen. Die beleuchtete Kristallfläche erscheint wohl in der Reflexionsstellung am hellsten, aber die Helligkeit nimmt nicht plötzlich, sondern allmählich ab, wenn der Kristall aus dieser Stellung herausgedreht wird. Deshalb hat Tammann das Verfahren auch als Methode des maximalen Glanzes bezeichnet. Wie zu erkennen war, sind bei diesem Verfahren die drei Hauptlagen, also die niedrig indizierten Flächenlagen feststellbar. Wenn jedoch die Kornschnittfläche eine Lage im Raumgitter einnimmt, die einen Übergang zwischen den Hauptlagen darstellt und die durch eine höhere Indizierung gekennzeichnet ist, ist das Verfahren nicht mehr eindeutig. Abb. 3 zeigt als Beispiel den Übergang von $\{100\}$ nach $\{110\}$. Dabei wird die erste Übergangslage noch die Reflexion der $\{100\}$ -Lage abgeben, also 4mal maximaler Glanz, obwohl diese Kornschnittfläche in Wirklichkeit schon eine $\{hkO\}$ -Lage aufweist. Erst die folgende Übergangslage

wird die der $\{hkO\}$ zukommende 2malige Reflexion zeigen. Analog sind auch die Verhältnisse beim Übergang $\{111\} \rightarrow \{110\}$ oder $\{100\} \rightarrow \{111\}$.

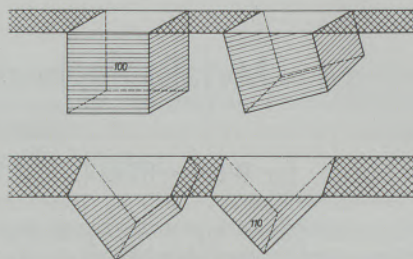


Abb. 3

Übergangslagen zwischen $\{100\}$ und $\{110\}$ nach (9)

Das Verfahren ermöglicht folglich nicht in jedem Falle eine eindeutige Orientierungsbestimmung. Es ist eine halbquantitative Methode, bei der lediglich eine Einteilung der Körner eines vielkristallinen Metalls nach den 3 Grundformen: Würfel-, Oktaeder- und Rhombendodekaederlage vorgenommen wird, wobei auch andere Flächenlagen (abgeleitete Formen) mit in diese 3 Grundformen eingeordnet werden können:

Grundformen	$\{100\}$	$\{111\}$	$\{110\}$
abgeleitete	$\{hko\}$	$\{hll\}$	$\{hhl\}$
Formen	$\{hll\}$	$\{hhl\}$	$\{hkl\}$
		$\{hkl\}$	$\{hko\}$

Freilich gibt es eine Reihe praktischer Fälle, z. B. die Texturkontrolle (weniger die Texturbestimmung), in denen die mit dieser Methode erzielten Ergebnisse befriedigen.

In der Weiterentwicklung des Gedankens der Verwendung der dislozierten Reflexion für die quantitative Orientierungsbestimmung wird von Czochralski (10) ein einfaches Goniometerverfahren vorgeschlagen. Bis heute sind nun eine Reihe von Geräten bekannt geworden, die z. T. mit gewissen, nicht grundsätzlichen Varianten, nach den Vorstellungen, wie sie Czochralski darlegte, arbeiten (11), (12). Der Grundgedanke dieser Methode möge an der einer Arbeit von T. S. Hutchison (13) entnommenen schematischen Darstellung (Abb. 4) erläutert werden: Von der Lichtquelle 1 fällt über eine Linse

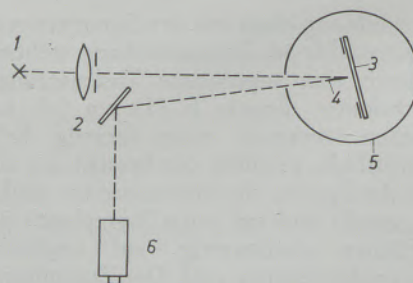


Abb. 4

Apparatur zur Orientierungsbestimmung mit Hilfe eines Reflexionsgoniometers nach (13)

und eine Blende ein paralleles Lichtbündel auf die auf dem Vertikalkreis 3 befestigte Probe, die außer auf dem Vertikal- auch noch auf einem Horizontalkreis 5 gedreht werden kann. Das von der Probe reflektierte Licht 4 wird am Spiegel 2 abgelenkt und mit dem bloßen Auge oder geringer Vergrößerung bei 6 beobachtet. An Stelle des Spiegels kann auch ein Schirm benutzt werden, auf dem dann das reflektierte Licht als Lichtfleck zu sehen ist, oder aber die Rückseite der Blende wird als Projektionswand verwendet. Die Nullstellung liegt vor, wenn die Schlißflächennormale den Winkel zwischen ein- und ausfallendem Licht halbiert bzw., bei Benutzung der Blendenrückseite als Projektionswand, wenn die Schlißflächennormale mit dem einfallenden Lichtstrahl zusammenfällt. Die Vertikal- und Horizontalachse schneiden sich auf der Probenoberfläche.

Ist die Probe eines kubisch kristallisierenden Metalles in der Weise geätzt worden, daß an Stelle der Schlißoberfläche ein aus Würfelächenscharen bestehendes Ätzrelief getreten ist, dann kann man durch entsprechende Drehung um die Horizontal- und Vertikalachse jede dieser Flächenscharen, die in sich ein System parallelstehender kleinster Spiegel darstellen, zur Reflexion bringen. Im allgemeinen Fall, also bei (hkl)-Lage der Kornschnittfläche (z. B. Abb. 5), gibt es drei derartige Reflexionsstellungen. Für jede dieser

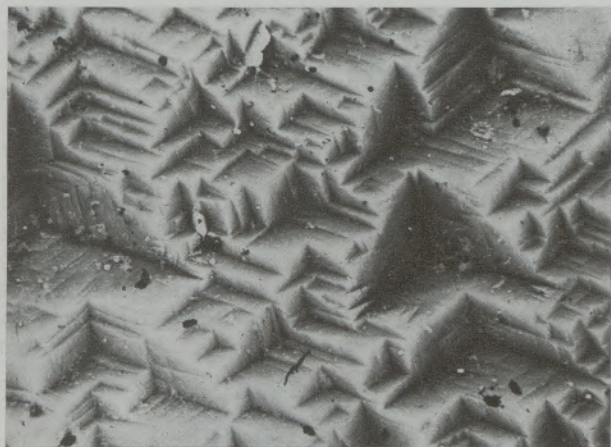


Abb. 5

Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Armcoeisen-Kornschnittfläche mit (hkl)-Lage

ausgezeichneten Stellungen wird am Goniometer ein Winkelpaar abgelesen. Denkt man sich über dem Vertikalkreis, also auf der Probenoberfläche als Äquatorialebene die Polhalbkugel errichtet, so gibt der am Vertikalkreis abgelesene Winkel die azimutale Position, der am Horizontalkreis abgelesene Winkel die radiale Abweichung des Lotes der jeweils reflektierenden Würfelächenschar an.

Mit Hilfe der so erhaltenen Winkel- $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$, am Vertikal- und $\varrho_1, \varrho_2, \varrho_3$ am Horizontalkreis — lassen sich die reflektierenden Würfelächenscharen direkt in die stereographische Projektion eintragen. Die gesuchten Indizes der Kornschnittflächen werden ent-

weder a) aus der stereographischen Projektion oder b) allein auf rechnerischem Wege ermittelt.

a) Setzt man für die Berechnung der Indizes der Kornschnittfläche $l = 1$, so erhält man aus

$$k = \tan \varrho \cdot \cos \varphi \quad \text{und} \quad [1]$$

$$h = \tan \varrho \cdot \sin \varphi \quad [2]$$

die vollständige Indizierung $h : k : l$

b) Die Berechnung der Indizes der Kornschnittfläche — ohne Zuhilfenahme der stereographischen Projektion — erfolgt nach

$$h : k : l = \cos \varrho_1 : \cos \varrho_2 : \cos \varrho_3.$$

Modifiziertes Makroreflexionsgoniometer-Verfahren

Auf der Grundlage der bisher dargelegten Kenntnisse wurde ein Reflexionsgoniometer-Verfahren entwickelt, bei dem die Anzahl der Winkelmessungen reduziert ist und die Indizes der Kornschnittfläche ohne Zuhilfenahme der stereographischen Projektion auf einfache Weise aus den Achsenabschnitten unmittelbar errechnet werden können.

Das Reflexionsgoniometer ist wie folgt aufgebaut (Abb. 6): In einem Reiter 4 befindet sich ein mit einer Klemmschraube 6 befestigtes Stativ 5, das drei Drehkreise trägt: Einen Horizontalkreis mit senkrechter Drehachse, dessen Drehwinkel an der Skala 1

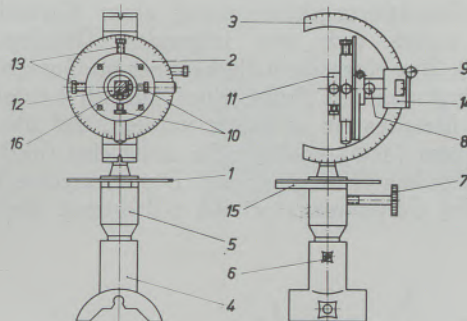


Abb. 6

Universelles Makroreflexionsgoniometer
links Vorderansicht rechts Seitenansicht

abgelesen werden können, und zwei Vertikalkreise. Die Drehachse des ersten Vertikalkreises liegt in der Nullstellung horizontal in der Bildebene. Die Drehwinkel werden an der Skala 2 angezeigt. Die Achse des zweiten Vertikalkreises liegt auch horizontal in der Nullstellung, aber senkrecht zur Bildebene. Die Drehwinkel werden auf der Skala 3 abgelesen. Mit den Klemmschrauben 7, 8 und 9 kann die Drehstellung arretiert werden. An den Teilen 14 und 15 sind Markierungen für die Nulleinstellung angebracht. Die zu untersuchende Probe 16 wird mittels eines beweglichen Anlegestückes 12 und den Schrauben 10 in einem Ring 11 befestigt. Mit Hilfe der Stellerschrauben 13 und einer mit einem Fadenkreuz ver-

sehenen aufsteckbaren Platte kann die Probe so justiert werden, daß das einfallende feine Lichtbündel auf das zu untersuchende Korn fällt. Alle drei Drehachsen schneiden sich dann im Zentrum des Lichtflecks, so daß dieser bei beliebiger Drehung um drei Achsen stets auf der gleichen Stelle des Kornes stehen bleibt. Abb. 7 gibt die Gesamteinrichtung wieder. Das von einer Quecksilber-Hochdrucklampe 1, die an

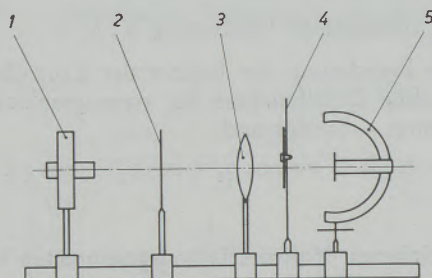


Abb. 7

Schematische Darstellung der Gesamtapparatur

der Lichtaustrittseite einen Kondensator trägt, über die Blenden 2 und 4 sowie die Sammellinse 3 parallel gerichtete und fein ausgeblendete Lichtbündel trifft auf die im Goniometer 5 befestigte Probe. Die Revolverblende 4, auf der Blendenöffnungen unterschiedlicher Größe angebracht sind, ist auf einem größeren Schirm befestigt, dessen dem Goniometer zugewandte und mit weißem Papier beklebte Seite als Projektionswand für das von den Ätzflächen reflektierte Licht dient.

Die Orientierungsbestimmung einer Kornschnittfläche ergibt sich aus folgenden Überlegungen (Abb. 8). Eine Kornschnittfläche einer im Goniometerkopf eingespannten Probe eines kubisch kristallisierenden Metalles ist so geätzt worden, daß die Ätzflächenform $\{100\}$ vorliegt. Sie weist eine (hkl) -Lage zum kubischen Raumgitter auf. Die senkrechte Drehachse des Goniometers sei die z -Richtung, die hori-

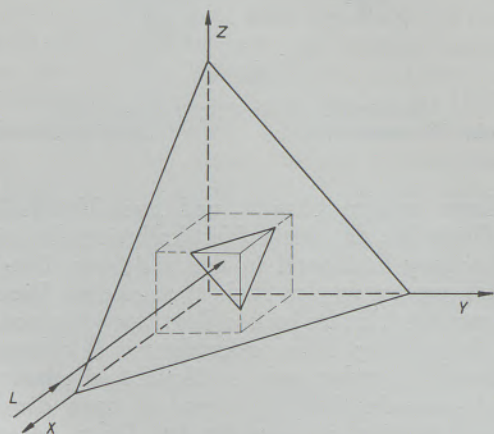


Abb. 8

Schematische Darstellung der (hkl) -Lage einer geätzten Kornschnittfläche für die Messung im Goniometer

zontalen in Nullstellung die x - und y -Richtung; das Licht fällt parallel x ein. Alle das Oberflächenrelief des Kornes bildenden Ätzflächen sind Würfelkanten, die drei Scharen senkrecht aufeinander stehender Ebenen bilden. Ihre Schnitte sind Würfelkanten. Nun wird die Probe so lange gedreht, bis die Endstellung erreicht ist, die in Abb. 9 noch einmal näher erläutert wird: Eine der Flächenscharen — parallel der

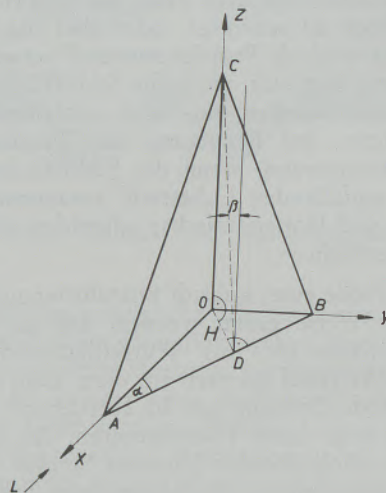


Abb. 9

Darstellung der Meßgrößen für das in Abb. 8 gezeigte Beispiel

Dreiecksfläche OBC — steht senkrecht zum parallel x einfallenden Licht und wirft dieses in die Blendenöffnung zurück. Die beiden anderen Flächenscharen verlaufen parallel den Dreiecksflächen OAC und OAB. Ist diese Einstellung erreicht, so läßt sich die zu OAC parallele Ätzflächenschar durch eine 90° -Drehung um die z -Achse ebenfalls in die reflexionsfähige Lage überführen. Die Dreiecksfläche ABC liegt dann parallel der Kornschnittfläche und die Richtungen x , y , z fallen mit den drei Hauptrichtungen des kubischen Gitters $[100]$, $[010]$ und $[001]$ bzw. den Würfelkanten zusammen. Damit ist das Verhältnis der Strecken $\overline{OA} : \overline{OB} : \overline{OC} = m : n : p$, dem Verhältnis der Achsenabschnitte einer der Kornschnittfläche parallelen Ebene im Raumgitter.

Wird eine der Strecken, z. B. $\overline{OA} = 1$ gesetzt, so können über

$$\overline{OB} = \tan \alpha \quad [4]$$

$$\overline{OC} = H \cdot \tan (90 - \beta) \text{ und, da} \quad [5]$$

$$H = \sin \alpha, \quad [6]$$

$$\overline{OC} = \sin \alpha \cdot \tan (90 - \beta) \quad [7]$$

das Verhältnis $m : n : p$ berechnet und der Reziprokwert $h : k : l$ bestimmt werden. Die Winkel α und β werden durch die Ablesung am Goniometer erhalten: α bzw. $(90 - \alpha)$ ist der Drehwinkel auf dem Horizontal- und β der auf dem zweiten Vertikalkreis.

Eine Drehung auf dem ersten Vertikalkreis (Winkel γ) wird nur deshalb ausgeführt, um die für die

Messungen erforderliche Stellung der Probe, in der die Richtungen x , y , z parallel den Richtungen $[100]$, $[010]$, $[001]$ sind, einzustellen. Geht man von dieser Stellung aus, so ist auch ohne weiteres ersichtlich, daß für den Fall, daß die Kornschnittfläche eine (hko) -Lage aufweist, die Orientierung schon durch eine Winkelmessung gegeben ist. Der triviale Fall, Kornschnittflächenlage (100) , bedarf keiner Winkelmessung. Das Licht wird in die Blendenöffnung reflektiert, ohne daß eine Drehung erforderlich wird.

Es sei noch ergänzt, daß mit diesem Goniometer auch in der Weise der einleitend erörterten Methoden einschließlich dem Lichtfigurenverfahren (14), (15), (16) gearbeitet werden kann. Es ist dabei am zweckmäßigsten, die Achse des 2. Vertikalkreises in der Nullstellung zu arretieren und für die Orientierungsbestimmung den 1. Vertikal- und den Horizontalkreis zu benutzen. Die Probenoberfläche liegt dann in der Ebene des 1. Vertikalkreises, die Äquatorialebene ist, und in der der Azimutwinkel abgelesen wird; am Horizontalkreis wird der Radialwinkel ermittelt.

Modifiziertes Mikroreflexionsgoniometer-Verfahren

Während die bisher beschriebenen Reflexionsgoniometer hinsichtlich ihrer Genauigkeit im allgemeinen befriedigen, weisen sie in Bezug auf die Mindestkorngröße, die das Metall haben muß, wenn es für derartige Untersuchungen zugänglich sein soll, einen empfindlichen Mangel auf. Der Durchmesser der Kornschnittfläche muß für diese Verfahren mindestens in der Größenordnung von 1 mm liegen, da mit einer weiteren Ausblendung des einfallenden Lichtbündels seine Intensität zu gering wird. Man sollte sie deshalb besser als Makroreflexionsverfahren bezeichnen. Die Korngröße vieler technischer Metalle ist jedoch wesentlich kleiner, so daß nach anderen Möglichkeiten gesucht werden mußte.

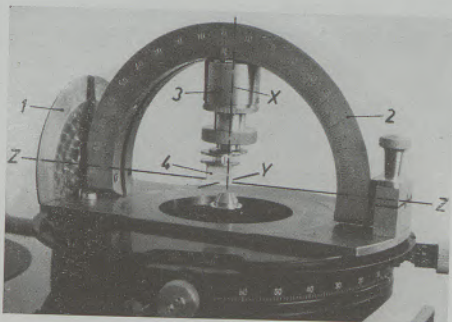


Abb. 10

Mikroreflexionsgoniometer, das auf dem Objektisch des Neophotes befestigt ist

Unter Beibehaltung des gleichen Reflexions- und Meßprinzips wurde als Zusatzgerät zum Neophot — ähnlich (17) — ein Goniometer gebaut, mit dem auch die Orientierung von Körnern mit einem Korndurchmesser < 1 mm bestimmt werden kann (Abb. 10).

Dieses stellt im Prinzip nichts anderes als das um 90° geschwenkte und auf dem Neophot-Objektisch befestigte Makrogoniometer (Abb. 6b) dar. Der Blick auf die Probenoberfläche durch Objektiv und Okular entspricht dem durch die Blendenöffnung bei der Makroeinrichtung. Um das zu unterstreichen, sind die beim Makroverfahren angewendeten Bezeichnungen der Drehachsen beibehalten worden: Die x -Drehachse verläuft in Nullstellung senkrecht, d. h. in Richtung der optischen Achse des Mikroskops bzw. des einfallenden Lichtes und parallel zur Drehachse des Objektisches. Die y - und z -Drehachse liegen in einer Ebene senkrecht zur optischen Achse. Die für die Bestimmung der Orientierung einer Kornschnittfläche nach Gl. [4] bis [7] abzulesenden Winkel entsprechen völlig denen der Makromethode: An der Skala 1 wird der Winkel α bzw. $(90 - \alpha)$, der Skala 2 β und an Skala 3 γ eingestellt und abgelesen.

Auf Grund der Tatsache, daß in der Meßstellung die Achsenausgangsstellungen x , y , z den Würfelflächen $[100]$, $[010]$, $[001]$ parallel gehen, kann die kristallographische Lage der Kornschnittfläche auch sogleich in die stereographische Standardprojektion (001) eingetragen werden.

In Abb. 11 sei ABC wieder eine der Kornschnittfläche parallele Ebene bzw. die Ätzfigur. Ihre durch das Polkugelzentrum laufende Normale durchsticht

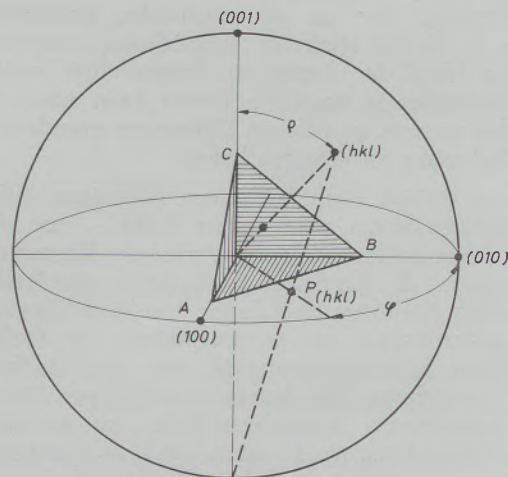


Abb. 11

Stereographische Projektion der Fläche ABC

die Kugeloberfläche im (hkl) -Pol. Die Verbindungsgrade von (hkl) -Pol und Augenpunkt durchläuft die Äquatorialebene in einem Punkt, der die stereographische Projektion des (hkl) -Poles darstellt. Seine Lage ist durch den Azimutwinkel φ und den Radialwinkel ϱ gegeben.

Der Vergleich mit Abb. 9 lehrt, daß

$$\alpha = \varphi \text{ und } (90 - \beta) = \varrho$$

ist, so daß mit Hilfe der am Goniometer gemessenen Winkel die Lage der Kornschnittfläche in der stereographischen Projektion sofort, ohne Dreh- und Wälz-

operationen, angegeben werden kann. Dies ist dann von Wichtigkeit und Vorteil, wenn eine Orientierungsverteilung einer größeren Anzahl von in einer Schlifffläche gelegenen Kornschnittflächen dargestellt oder Angaben über Texturen gemacht werden sollen.

Für die Messung wird die zu untersuchende Probe 4 auf eine dünne Metallscheibe geklebt, die leicht verschiebbar mit einem hochviskosen Fett an eine zweite Kreisscheibe geheftet ist, durch deren Zentrum die x-Achse geht. Zur Justierung (alle Drehachsen in Nullstellung) wird die Probe mittels einer Schraubenspindel so gehoben oder gesenkt, daß die Probenoberfläche in den Schnittpunkt der drei Drehachsen und in die Ebene der y- und z-Achse zu liegen kommt. Sodann wird die erste Scheibe mit der daran befestigten Probe unter Beobachtung im Mikroskop so lange verschoben, bis die Kornschnittfläche, deren Orientierung ermittelt werden soll, im Zentrum eines Okularfadenkreuzes liegt. Erst danach können die nötigen Drehungen vorgenommen werden. Die weiteren Operationen sind denen der Makromethode analog, wobei lediglich an Stelle der Beobachtung eines von einer bestimmten Ätzflächenschar in die Blendenöffnungen reflektierten Lichtfleckes jetzt die Fixierung der maximalen Reflexionsintensität der interessierenden Kornschnittfläche im Okular getreten ist.

Um den notwendigen Drehvorgang abzukürzen, wird es immer zweckmäßig sein, sich zunächst einmal das Ätzrelief der zu untersuchenden Kornschnittfläche, u. U. bei stärkerer Vergrößerung, anzusehen und an Hand der Ätzfiguren festzustellen, welcher Flächengruppe sie angehört. Damit kann schon entschieden werden, in welchen Richtungen grundsätzlich die Drehungen zu erfolgen haben.

Es ist freilich auch bei einem derartigen Mikroreflexionsverfahren nicht immer leicht — vor allem dann, wenn größere Neigungswinkel der Kornschnittfläche gegen die Ätzflächen vorliegen —, die Stellung maximaler Reflexion festzulegen. Um diese Schwierigkeit auszuschalten, ist es zweckmäßig, die Stellung maximaler Reflexionsintensität mit dem Auftreten einer bestimmten, für das Auge auffälligen Färbung der betrachteten Kornschnittfläche zu verbinden. Diese Möglichkeit wurde schon von J. Weerts (18) bei dem von ihm entwickelten Dreikreis-Reflexionsgoniometer-Verfahren genutzt.

Wenn eine polierte Fläche eines optisch isotropen Metalls (nur die kubisch kristallisierenden Metalle sind optisch isotrop), unter senkrecht einfallendem polarisiertem Licht betrachtet wird, so erscheint sie bei parallel gestellten Nikols hell, bei gekreuzten Nikols dunkel. Dieses Bild ändert sich, wie zu erwarten, auch nicht, wenn die Probe in der Ebene der Schlifffläche um 360° gedreht wird. Wird bei gekreuzter Nikolstellung in den Strahlengang, z. B. zwischen Polarisator und Objektiv, ein doppelbrechendes Blättchen, ein sogenannter Kompensator, eingeschaltet, dann erscheint die polierte Fläche in der Interferenzfarbe des Kompensators; das ist bei dem verwendeten Zeiß-Kompensator Rot I. Ordnung rot-violett. Auch diese Farbe ändert sich bei 360° -Drehung nicht.

Unterzieht man nun weiterhin die Metalloberfläche einer Ätzung, infolge der die Ätzflächenform $\{100\}$ entwickelt wird, dann zeigen diejenigen Kornschnittflächen, die in Bezug auf das Raumgitter eine Würfellage besitzen, im polarisierten Licht und bei gekreuzten Nikols das gleiche, vorher an der polierten Fläche beobachtete Bild: Sie sind dunkel oder bei zwischen-geschaltetem Kompensator rot-violett und bleiben dies auch während einer 360° -Drehung. Das ist nur so zu erklären, daß das senkrecht einfallende polarisierte Licht von den Grundflächen der Ätzgruben — diese liegen ja der ehemals polierten Fläche parallel, während die Seitenflächen nicht an der Reflexion teilnehmen — unverändert zurückgeworfen wird. Alle übrigen Kornschnittflächen mit von (100) abweichender Orientierung nehmen eine andere Farbe an oder ändern ihre Farbe periodisch bei einer Drehung um 360° . Da die Farben meist sehr leuchtend und intensiv sind, kann man auf diese Weise aus der Vielzahl der in einer Schlifffläche gelegenen Körner die mit Würfellage sofort erkennen.

Andererseits bedeutet das aber auch, daß jedes Korn durch entsprechende Drehung im Goniometer in die Position der Rotviolettfärbung gebracht werden kann. Sie liegt vor, wenn die Würfelkanten parallel und senkrecht zum einfallenden Licht stehen. Das war aber auch die Stellung der maximalen Reflexion. Es ist somit bei der Verwendung von polarisiertem Licht und Kompensator möglich, die subjektiv nicht immer leicht feststellbare Stellung größter Reflexionsintensität durch das Auftreten einer bestimmten Farbe leichter fixieren zu können.

Halbquantitatives Verfahren mit polarisiertem Licht

Bei den vorangegangenen Betrachtungen war stets vorausgesetzt worden, daß die für eine Messung erforderliche Reflexionsstellung nur dann vorliegt, wenn die Würfelkanten senkrecht und parallel zum einfallenden Lichtbündel stehen.

Prüft man jedoch diesen Sachverhalt genauer, so zeigt es sich, daß auch unter anderen Bedingungen das Licht reflektiert werden kann (19). In Abb. 12

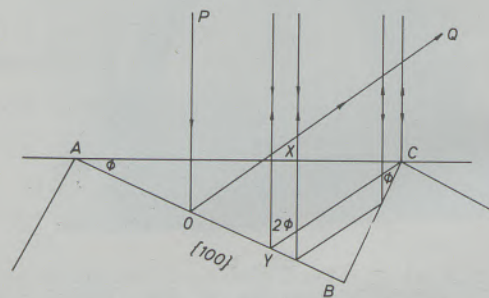


Abb. 12

Entstehung der Doppelreflexion an einer $\{hko\}$ -Kornschnittfläche, deren Ätzrelief aus $\{100\}$ -Ätzflächen besteht; nach (19)

ist eine Kornschnittfläche mit $\{hko\}$ -Lage gezeigt, die so geätzt wurde, daß die Ätzflächenform $\{100\}$ vorliegt. Während der an der Ätzfläche AB bei O

reflektierte Strahl PQ nicht in die Einfallrichtung zurückgeht, werden die bei Y abgelenkten Strahlen an der anderen Ätzfläche BC ein zweites Mal so reflektiert, daß sie wieder ins Okular gelangen. Die Intensität des infolge einer derartigen Doppelreflexion auf den Schirm oder ins Okular fallenden Lichtes ist durch

$$\frac{CX}{CA} = \frac{CA \sin \phi \sin 2 \phi}{CA \cos \phi} = 2 \sin^2 \phi \quad [8]$$

gegeben, wobei ϕ der Neigungswinkel der Ätzfläche AB zur Kornschnittfläche AC ist. Die Intensität ist maximal für $\phi = 45^\circ$, dann wird alles einfallende Licht durch Doppelreflexion zurückgeworfen. Wird die Doppelreflexion nicht erkannt, erhält man bei der Reflexionsgoniometer-Methode natürlich irreführende Ergebnisse. Um zu prüfen, ob eine Doppelreflexion vorliegt, wird die Probe mehrfach im Goniometer gedreht, was ohnehin meist geschieht. Man stellt dann fest, daß auch noch bei anderen Winkelstellungen Reflexe auftreten. Da sie für die normale Reflexion um 90° gegeneinander versetzt sein müssen, lassen sie sich von denen, die durch Doppelreflexion entstehen, unterscheiden.

Der Fall der Doppelreflexion läßt sich aber auch noch auf andere Weise aufklären. Es ist schon erwähnt worden, daß senkrecht einfallendes polarisiertes Licht von der Schliff- oder Ätzfläche unverändert reflektiert wird: Bei gekreuzten Nikols erscheinen diese dunkel, bei Zwischenschaltung des Zeiß-Kompensators Rot I rotviolett. Im Falle der Doppelreflexion, also bei einer $\{hko\}$ -Lage der Kornschnittfläche, wird es jedoch an den nicht mehr senkrecht zum auftreffenden Licht stehenden Ätzflächen des Ätzreliefs unpolarisiert. Das hat auch zur Folge, daß durch Drehung um 360° nach jeweils etwa 45° Hell und Dunkel wechseln und bei eingesetztem Kompensator sich die Farbe der Kornschnittfläche periodisch ändert. Da, wie aus Abb. 12 deutlich wird, bei einer 360° -Drehung die Stellung der Würfelachsen zur Polarisationssebene 2mal die gleiche sein kann, und zwar jeweils um 180° versetzt, tritt jede Farbe während 360° 2mal auf. Damit ist es, nachdem dies für die Würfellage bereits beschrieben war, möglich, auch eine $\{hko\}$ -Lage schnell zu erkennen (Abb. 13).

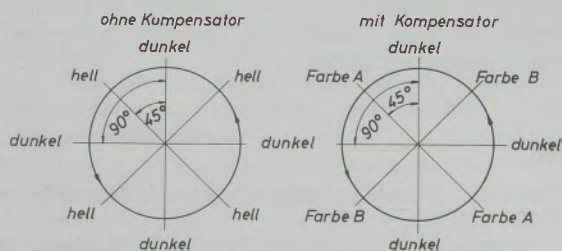


Abb. 13

Helligkeits- und Farbwechsel einer $\{hko\}$ -Kornschnittfläche, die auf Ätzflächenform $\{100\}$ geätzt wurde, bei 360° -Drehung im polarisierten Licht

Es läßt sich durch eine einfache Rechnung zeigen, daß die Doppelreflexion streng nur dann möglich ist, wenn die Hauptschnittkante, also die Bodenkante der Ätzfigur parallel zur Kornschnittfläche verläuft und damit die Hauptätzflächen in Bezug auf eine senkrecht zur Kornschnittfläche und zur Bodenkante stehende Ebene einen Winkel von 90° miteinander einschließen. In Abb. 14 ist ein allgemeiner Fall dargestellt, $\psi \neq 90^\circ$. Es gilt dann

$$\delta + \gamma = 360^\circ - 2(\alpha + \beta) \text{ und} \\ \psi = \alpha + \beta.$$

Die Gesamtablenkung des Lichtstrahles 2 beträgt

$$\delta + \gamma = 360^\circ - 2\psi.$$

Für den speziellen Fall der Doppelreflexion muß jedoch

$$\delta + \gamma = 180^\circ$$

erfüllt und damit $\psi = 90^\circ$ sein. Das bedeutet gleichzeitig, daß bei einer $\{hkl\}$ -Lage, wo dieser Winkel $\neq 90^\circ$ ist, die Kornschnittfläche dunkel bleibt, da die Reflexion so verläuft, daß kein Licht in die Einfallrichtung zurückgeworfen wird.

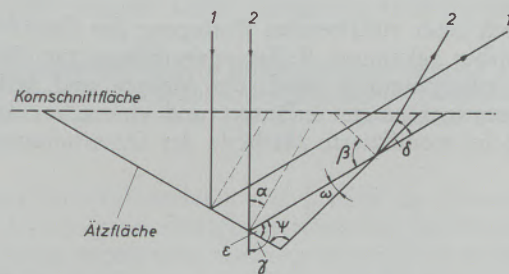


Abb. 14

Reflexion an einer $\{hkl\}$ -Kornschnittfläche

Da jedoch, wie bereits erwähnt wurde, neben der Ätzflächenform auch Vizinalflächen durch das Ätzmittel freigelegt werden können, ist es möglich, das kleine Flächenelemente innerhalb der Hauptätzflächen, die für das Auftreten eines periodischen Farbwechsels genannte Forderung erfüllen. In Anbetracht dessen, daß die Neigung der Vizinalflächen zur Ätzflächenform gering ist, wird dies aber nur für solche $\{hkl\}$ -Kornschnittflächen zutreffen, deren Lage weitgehend der einer $\{hko\}$ -Lage angenähert ist, deren Ätzfiguren also sehr spitzwinklige Dreiecke darstellen. Die Beobachtung hat dies bestätigt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß nach geeigneter vorangegangener Ätzung im senkrecht einfallenden polarisierten Licht und eingeschaltetem Kompensator Körner mit $\{100\}$ -Lage rotviolett erscheinen ohne Farbwechsel bei einer 360° -Drehung. Kristallite mit $\{111\}$ -Lage und der Oktaederlage stark angenäherter $\{hkl\}$ -Lage stets dunkel bleiben und Körner mit $\{hko\}$ -Lage und dieser naheliegender $\{hkl\}$ -Lage während einer Drehung um 360° perio-

dischen Farbwechsel aufweisen (Abb. 15). Die Dunkelstellung ist oft auch mit einem Farbeindruck verbunden. Die Färbung ist jedoch stumpf und dunkel und läßt sich von den leuchtenden Farben bei Doppelreflexion leicht unterscheiden.

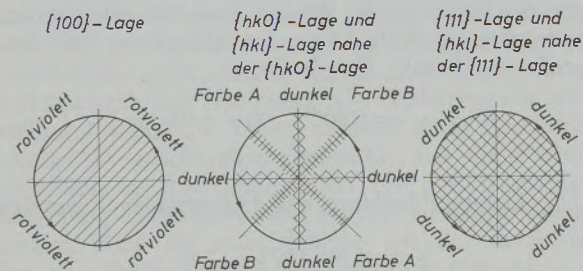


Abb. 15

Farbwechsel von Kornschnittflächen verschiedener Orientierung, die auf Ätzflächenform $\{100\}$ geätzt wurden, im polarisierten Licht mit Kompensator

Auf diese Weise ist eine dem Tammann'schen Verfahren des maximalen Glanzes vergleichbare halbquantitative Methode der Orientierungsbestimmung

gegeben. Sie ist jedoch leistungsfähiger, da sie die Würfellage eindeutig zu erkennen gestattet und für beliebig grobes und feines Korn angewendet werden kann.

Es sei abschließend noch erwähnt, daß die von der Orientierung abhängige Färbung der Kornschnittflächen im polarisierten Licht nach einer vorangegangenen Kornflächenätzung qualitativ schon länger als sog. „optische Farbätzung“ bekannt ist. Die Farbwirkung wurde auf einen infolge der Ätzreaktion entstehenden Niederschlag zurückgeführt (20). Die im Ergebnis hier dargelegten Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß diese Färbung lediglich von der Geometrie des durch die Ätzung erzeugten Reliefs der Kornschnittfläche und damit quantitativ von ihrer kristallographischen Lage abhängt. Schaltet man z. B. die Kornschnittfläche selbst bei der Beobachtung aus und stellt — nachdem durch mehrere Zaponlackabzüge die Fläche von einem vermeintlichen Reaktionsfilm gereinigt wäre — einen silberbedampften Zaponlackfilm, der das Oberflächenrelief des Kornes als Negativ enthält, her, so zeigt dieser im polarisierten Licht die gleichen Farberscheinungen wie die geätzte Kornschnittfläche.

Zusammenfassung

Nach einer einleitenden Darlegung der Grundzüge der bisher bekannten Reflexionsverfahren zur Orientierungsbestimmung wird ein Makro- und Mikroreflexionsgoniometer erläutert und eine u. a. damit mögliche modifizierte Methode der Orientierungsbe-

stimmung beschrieben. Abschließend wurde eine dem Tammann'schen Verfahren des maximalen Glanzes vergleichbare halbquantitative Methode zur Orientierungsvermittlung dargelegt, bei der mit polarisiertem Licht und Kompensator gearbeitet wird.

Summary

After an introducing explanation of the principles of the reflection methods which are known up to now for determining orientation, a macro- and micro-reflecting goniometer are illustrated and a modified method possible for determining orientation is described.

Finally a semiquantitative method for detecting orientation was demonstrated; this method was carried out by aid of polarized light and a compensator and can be compared with the method by Tammann for obtaining a maximum glance.

Résumé

Après une introduction sur les principes des procédés par réflexion connus jusqu'à présent pour la détermination des orientations, on discute d'un goniomètre à macro et microréflexions et on décrit une méthode modifiée possible de détermination des

orientations. Pour finir on expose une méthode semiquantitative de détermination des orientations, comparable à la méthode de Tammann de la brillance maximale, et dans laquelle on travaille en lumière polarisée avec compensateur.

Literaturverzeichnis

1. Kleber, W., Einführung in die Kristallographie. VEB Verlag Technik, Berlin 1956, S. 104.
2. Heyn, E., Mitt. a. d. Königl. Techn. Vers. Anstalt (1898), S. 310—331.
3. Stead, J. E., Iron and Steel Inst. I (1898), S. 145—189.
4. Tammann, G., Z. anorg. allg. Chemie 148 (1925), S. 293—296.
5. Tammann, G., u. A. Müller, Zeitschr. f. Metallkde 18 (1926), S. 69—74.
6. Tammann, G., u. H. Meyer, Zeitschr. f. Metallkde 18 (1926), S. 176—181.
7. Tammann, G., u. H. Meyer, Zeitschr. f. Metallkde 18 (1926), S. 339—342.
8. Tammann, G., Journal Inst. of Metals 44 (1930), S. 29—73.

9. Claus, W., u. R. Hensel, Die Gießerei 18 (1931), S. 20.
10. Czochralski, J., Z. anorg. allg. Chemie 144 (1925), S. 131—141.
11. Wyslocki, B., Prace Inst. Hutniczych 12 (1960), S. 254—264.
12. Barrett, Ch. S., u. L. H. Levenson jr., Trans. AIME, 137 (1940), S. 76—84.
13. Hutchison, T. S., J. Scientific Instruments 29 (1952), S. 257—258.
14. Gengnagel, H., u. W. Schwab, Zeitschr. f. Metallkde 57 (1966), S. 281—287.
15. Yamamoto, M., Sci. Rep. Tohoku Univ. 31 (1943), S. 121.
16. Yamamoto, M., u. J. Watanabe, Sci. Rep. RITU A 9 (1957), S. 23—31.
17. Bichsel, H., Schweizer Archiv 23 (1957), S. 313—318.
18. Weerts, J., Zeitschrift für Techn. Physik (1928), S. 126—136.
19. Jones, O., Phil. Mag. 48 (1924), S. 207—216.
20. Beckert, M., u. H. Klemm, Handbuch d. metallographischen Ätzverfahren. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1962, S. 137.

DK 620.186 : 669.1.017 : 669.112.227.346.2 : 539.4

Metallographische Methoden in der Metallforschung

Institut für Metallforschung, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Brünn

(Beispiel der zweckmäßigen Kombination individueller mikroskopischer Methoden mit anderen metallkundlichen Verfahren zur Erklärung der Zusammenhänge zwischen der Substruktur des verformten Austenits und der Martensitumwandlung; Gefüge- und Festigkeitsänderungen des Martensits unter Einfluß der vorhergehenden plastischen Verformung des Austenits in einer Fe-Ni-C-Legierung.)

(Example of the useful combination of individual microscopic methods with other physical metallurgical techniques for explaining the relationships between the substructure of the deformed austenite and the martensitic transformation; changes of structure and strength of martensite influenced by the previous plastic deformation of the austenite in an Fe-Ni-C-alloy.)

(Exemple d'une combinaison utile de méthodes microscopiques différentes avec d'autres méthodes utilisées en métallurgie physique, donné pour expliquer les relations entre la sous-structure de l'austénite déformée et la transformation martensitique; les changements de la structure de la martensite et de sa résistance sous l'effet de la déformation plastique antérieure de l'austénite dans un alliage Fe-Ni-C sont présentés.)

Die Lichtmikroskopie hat in der Gegenwart durch Einsetzen der elektronenmikroskopischen Methoden (Abdruck- bzw. Durchstrahlungstechnik) auf dem Gebiet der Metallforschung nur scheinbar ihre ursprüngliche Bedeutung verloren. Es muß daher in Betracht genommen werden, daß die auf Grund der Versetzungstheorie entworfenen Modelle der plastischen Verformung, Verfestigung, bzw. Bruchentstehung nicht nur zu ihrer Beglaubigung, sondern auch zu ihrer metallkundlichen Anwendung solche Angaben über die Struktur brauchen, die nur die klassische Lichtmikroskopie bieten kann. Es handelt sich hauptsächlich um die Form, Größe und Verteilung einzelner Gefügebestandteile. Das mathematische Ausdrücken der Festigkeitswerte von Metallen und Legierungen auf Grund ihrer Strukturparameter kann man regelrecht für eine der wichtigsten perspektiven Aufgaben der Metallkunde halten. Von diesem Gesichtspunkt aus, sind die Ergebnisse von beiden Gruppen der mikroskopischen Methoden vergleichbar wertvoll. Alle mikroskopischen Methoden brauchen selbstverständlich in engem Zusammenhang mit den weiteren metallkundlichen Methoden eingesetzt zu werden. Allgemein gesagt, bei der Wahl der Methodik in jedem Fall sollte eine womöglich komplexe Auffassung angewandt werden.

Das angeführte Beispiel, das die Zweckmäßigkeit der Kombination einzelner mikroskopischer Methoden mit weiteren Verfahren der Untersuchung von Metall-

eigenschaften illustrieren soll, betrifft die Erforschung von Ursachen der Festigkeitssteigerung des Martensits durch die sogenannte thermomechanische Behandlung (englisch Ausformung) (1). Dieses Problem wird während des letzten Jahrzehntes in der ganzen Welt eingehend studiert (2), (3), (4), aber kaum können die bisherigen Ansichten für endgültig gehalten werden. Die Bedeutung dieses Problems ist offensichtlich, denn alle Stähle mit ultrahoher Festigkeit besitzen das martensitische Grundgefüge.

Versuchsdurchführung

Durch die Anwendung einer Fe-Ni-C-Legierung (24,5 % Ni, 0,42 % C; $M_s = -40^\circ\text{C}$) wurde es möglich, die Folgen der plastischen Verformung im austenitischen Bereich noch vor der Martensitumwandlung zu untersuchen und diesen Zustand mit den durch die Umwandlung herbeigeführten Änderungen zu vergleichen.

Die flachen Proben von Abmessungen 1,7x2,4x 80 mm wurden nach dem Glühen (1050 °C/30 Min) im Wasser abgeschreckt und in diesem, d. h. austenitischen Zustand, der plastischen Umformung durch Kalt- bzw. Warmwalzen (600 °C) unterworfen. Die Martensitumwandlung wurde in den Proben durch Unterkühlen im flüssigen Stickstoff hervorgerufen. Die Gefügeänderungen und mechanischen Eigenschaf-

ten unter Einfluß der plastischen Verformung vor und nach der Umwandlung wurden untersucht.

Für die lichtoptischen Zwecke wurden die Proben elektrolytisch poliert, mit 4 % Nital geätzt und mittels Zeiß-Neophot Lichtmikroskop beobachtet. Die Abdrücke für elektronenmikroskopische Beobachtung wurden in zwei Stufen (Kollodium-Kohlenstoff) vorbereitet und mit Au-Pd-Legierung beschattet. Dünne Folien wurden von den elektroerosiv geschnittenen Plättchen (0,4–0,6 mm) durch mechanisches und chemisches Verdünnen und schließlich durch elektrolytisches Polieren im Elektrolyt zusammengesetzt von 8,5 g CrO_2 , 2,3 ccm H_2O und 35 ccm CH_3COOH gewonnen. Alle elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden mittels des japanischen Hitachi HU-11A 100 kV Elektronenmikroskops durchgeführt. Zur Messung der mechanischen Eigenschaften wurde die elektronische Zerreißmaschine Zwick angewandt. Kinetische Kurven der Martensitumwandlung wurden mittels eines selbstgebauten Gerätes registriert.

Versuchsergebnisse

Die Struktur des unverformten Austenits nach der Austenitisierung bei 1050 °C/30 Min und dem Wasserabschrecken zeigt die Abb. 1a; eine elektronenmikroskopisch auf der dünnen Folie erhaltene Struktur derselben Probe wird auf der Abb. 1b dargestellt.

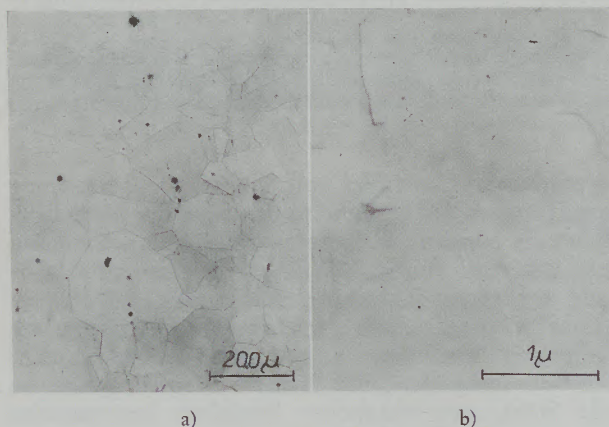


Abb. 1

Austenit, geglüht 1050 °C/30' / H_2O

- a) Lichtmikroskopische Aufnahme
b) Elektronenmikroskopische Aufnahme, dünne Folie

Von einer höheren Anzahl entsprechender Aufnahmen wurde für diesen Zustand die Versetzungsdichte $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ausgewertet. Innerhalb der Proben, die mit 10 % Reduktion gewalzt worden waren, wurden lichtmikroskopisch (Abb. 2a) keine Spuren der plastischen Verformung gefunden. Auf dünnen Folien dagegen wurde eine deutliche Steigerung der Versetzungsdichte gleichzeitig mit der Neigung der Versetzungen eine Zellstruktur zu bilden, festgestellt (Abb. 2b). In den mit 20 % Reduktion gewalzten Proben wurden nach der Ätzung mit Nital in einigen Körnern dunkle Bänder lichtmikroskopisch entdeckt (Abb. 3a). Die elektronenmikroskopische Abdrucktechnik hat angedeutet, daß diese Bänder von mehreren sehr feinen Lamellen bestehen (Abb. 3b). Die Durch-

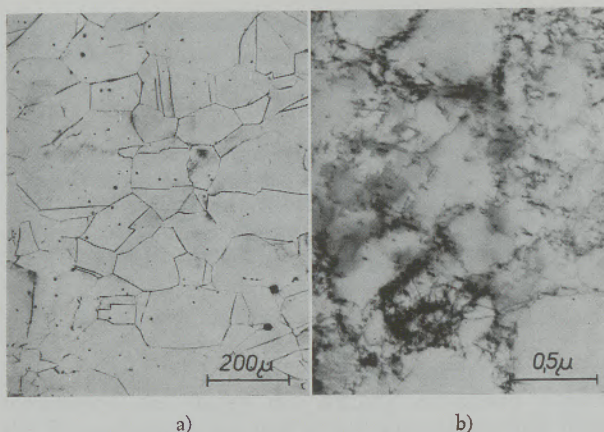


Abb. 2

Austenit, gewalzt, Reduktion 10 % (20 °C)

- a) Lichtmikroskopische Aufnahme
b) Elektronenmikroskopische Aufnahme, dünne Folie

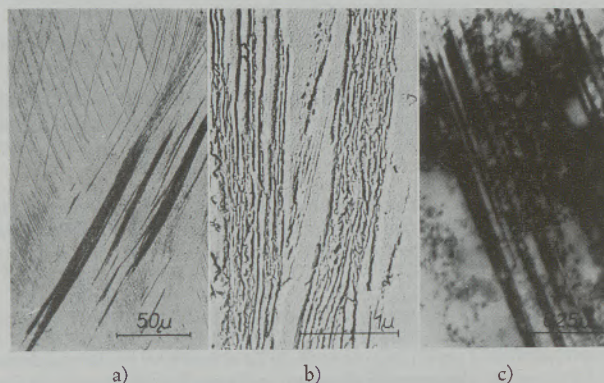


Abb. 3

Austenit, gewalzt, Reduktion 20 % (20 °C)

- a) Lichtmikroskopische Aufnahme
b) Elektronenmikroskopische Aufnahme, Abdrucktechnik
c) Elektronenmikroskopische Aufnahme, dünne Folie

strahlungstechnik hat deutlich begrenzte Lamellen gezeigt, die durch Elektronenbeugung als Zwillinge identifiziert werden konnten (Abb. 3c).

Die Anzahl dieser Zwillingsbänder (Abb. 4a) vergrößerte sich mit der zuwachsenden Reduktion und

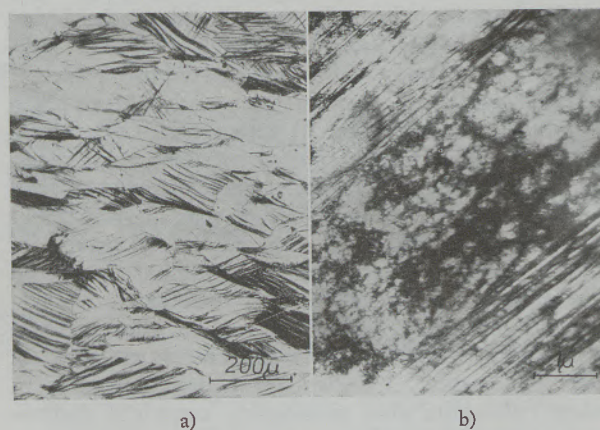


Abb. 4

Austenit, gewalzt, Reduktion 40 % (20 °C)

- a) Lichtmikroskopische Aufnahme
b) Elektronenmikroskopische Aufnahme, dünne Folie

nach der 80 %igen Verformung wurde ein Wert von rund 75 % erreicht (mittels Quantimet gemessen). In den Mikrovolumen der austenitischen Matrix zwischen den Zwillingsbändern wurde nach stärkerer Verformung das Vorhandensein einer Versetzungszellstruktur beobachtet (Abb. 4b).

Nach dem Warmwalzen des Austenits bei der Temperatur 600 °C sind keine Verformungszwillinge in seiner Struktur gefunden worden (Abb. 5a). Die Versetzungsstruktur derselben Probe zeigt die Abb. 5b.

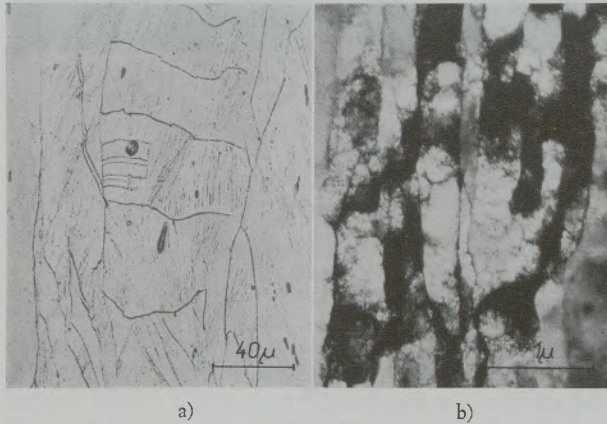


Abb. 5

- Austenit, gewalzt, Reduktion 60 % (600 °C)
 a) Lichtmikroskopische Aufnahme
 b) Elektronenmikroskopische Aufnahme, dünne Folie

Weitere mikroskopische Untersuchungen wurden auf den Einfluß der austenitischen Substruktur auf die Martensitumwandlung orientiert. Im unverformten Austenit wurde in Übereinstimmung mit den Literaturangaben (2), (3) das typische Wachstum der primären Martensitplatten von einer Korngrenze bis zu der entgegengesetzten beobachtet. Um den Einfluß der vorhergehenden plastischen Verformung auf den Wachstumprozeß des Martensits verfolgen zu können, wurde im weiteren ein flacher Probestab elektrolitisch vorpoliert und einer 10 %igen Zugverformung

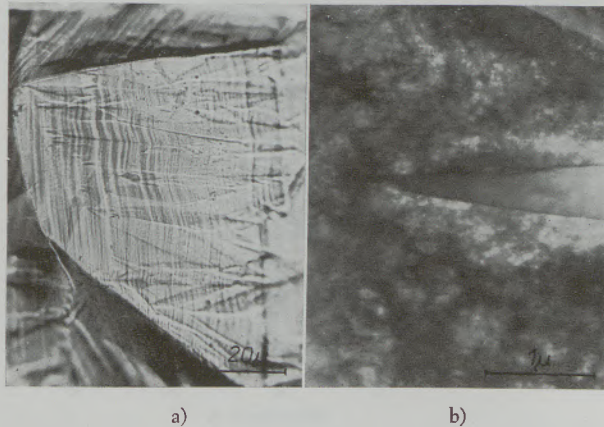


Abb. 6

- Reduktion 10 % (20 °C), Unterkühlung -75 °C/10'
 a) Lichtmikroskopische Aufnahme
 b) Elektronenmikroskopische Aufnahme, dünne Folie

unterworfen. Nach der Martensitumwandlung konnte man auf Grund des entstandenen Oberflächenreliefs das Martensitgefüge ohne Ätzung beobachten (Abb. 6a). Von dem Bild geht es klar hervor, daß die primären Martensitplatten die entgegenliegende Austenitkorngrenze meistens nicht erreichen. Die Folientechnik hat bewiesen, daß in diesem Falle das Martensitkristallwachstum üblicherweise an einer der Versetzungszellenwände aufhört.

In der Anwesenheit von Zwillingsbändern im Austenit wurde eine verschiedenartige Gegenwirkung von Zwillingen mit den Martensitplatten festgestellt. Waren die interlamellaren Abstände der Zwillinge größer, dann konnten die primären Platten individuelle Zwillinge durchdringen (Abb. 7a, 7b, 7c). Im

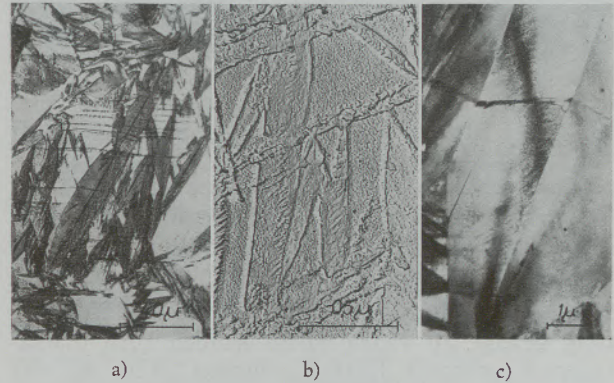


Abb. 7

- Reduktion 40 % (20 °C), Unterkühlung -196 °C/30'
 a) Lichtmikroskopische Aufnahme
 b) Elektronenmikroskopische Aufnahme, Abdrucktechnik
 c) Elektronenmikroskopische Aufnahme, dünne Folie

Gegenteil beim Vorhandensein von Zwillingsbändern mit dichter Packung der Zwillinge wurden diese Martensitplatten durch die Bänder völlig blockiert (Abb. 8a, 8b), wie auch die elektronenmikroskopische Untersuchung der Abdrücke, bzw. der dünnen Folien bestätigt hat (Abb. 8c, 8d). Außerdem hat die Elek-

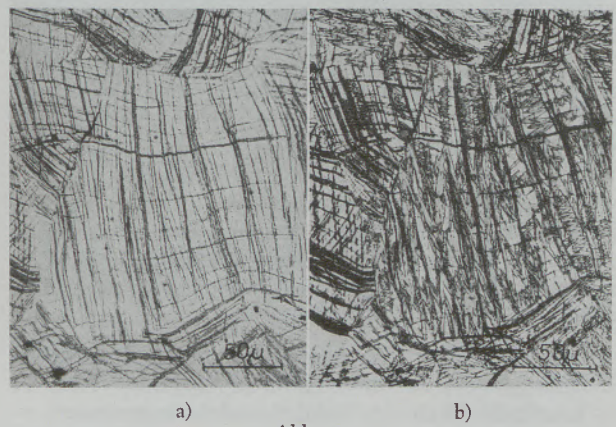
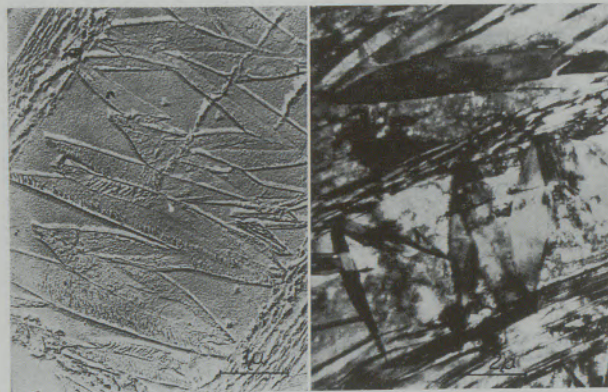


Abb. 8

- a) Austenit, Reduktion 60 % (20 °C), Lichtmikroskopische Aufnahme
 b) Reduktion 60 % (20 °C), Unterkühlung -196 °C/30' Lichtmikroskopische Aufnahmen

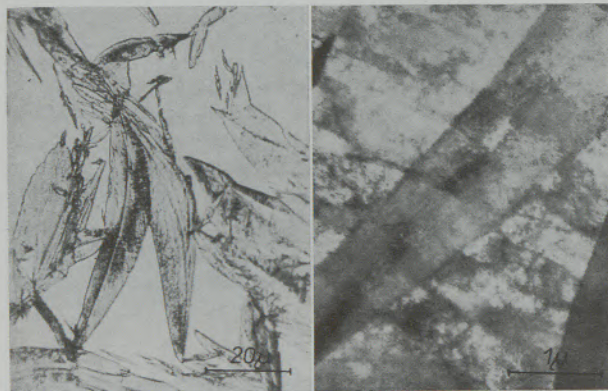
tronenbeugung bewiesen, daß die Zwillingsbänder selbst sogar nach der Unterkühlung auf -196°C einen dem Austenit entsprechenden Gitterparameter besitzen.



c) d) Abb. 8

- c) Reduktion 60 % (20 °C), Unterkühlung $-196^{\circ}\text{C}/30'$ Elektronenmikroskopische Aufnahme, Abdrucktechnik
- d) Reduktion 60 % (20 °C), Unterkühlung $-196^{\circ}\text{C}/30'$ Elektronenmikroskopische Aufnahme, dünne Folie

Nach der Warmverformung hat sich eine deutliche Orientierung der Martensitplatten in die Walzrichtung gezeigt. In vielen Fällen wurden auch charakteristisch gebeugte Platten gefunden (Abb. 9a, 9b).

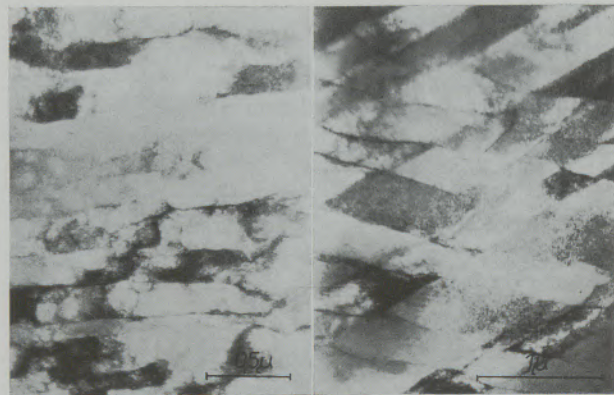


a) b) Abb. 9

- Reduktion 60 % (600 °C), Unterkühlung $-75^{\circ}\text{C}/10'$
- a) Lichtmikroskopische Aufnahme
- b) Elektronenmikroskopische Aufnahme, dünne Folie

Die während der Warmverformung entstandenen Versetzungen wurden in die Martensitkristalle in ihrer ursprünglichen Dichte und Verteilung überführt (Abb. 10a, 10b).

Die durch den Zugversuch erhaltene Spannungs-Dehnungskurve des unverformten Austenits (Abb. 11 — Empfindlichkeit des Induktionsdehnungsmessers = $3 \cdot 10^{-4}$) hat gezeigt, daß im plastischen Gebiet, im Dehnungsbereich von 12 — 15 % charakteristische zahnförmige Unregelmäßigkeiten auftreten. Die Fließspannung $\sigma_{3,0}$ wie für den Austenit, so auch für den



a) b) Abb. 10

- a) Austenit, Reduktion 60 % (600 °C) Elektronenmikroskopische Aufnahme, dünne Folie
- b) Reduktion 60 % (600 °C), Unterkühlung $-196^{\circ}\text{C}/30'$ Elektronenmikroskopische Aufnahme, dünne Folie

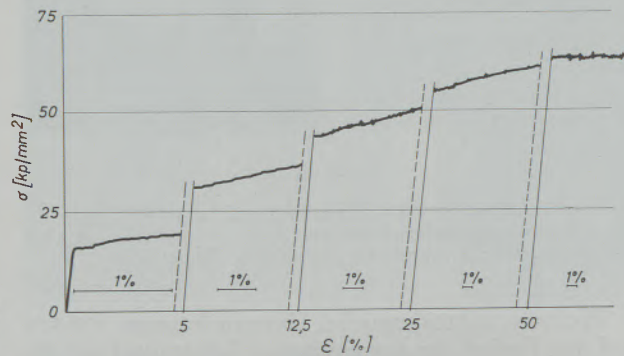


Abb. 11

Spannung-Dehnung Diagramm des geglühten Austenits

Zustand nach der Unterkühlung im flüssigen Stickstoff in der Abhängigkeit von der vorhergehenden Reduktion des Austenits bei Raumtemperatur ist in Abb. 12 dargestellt.

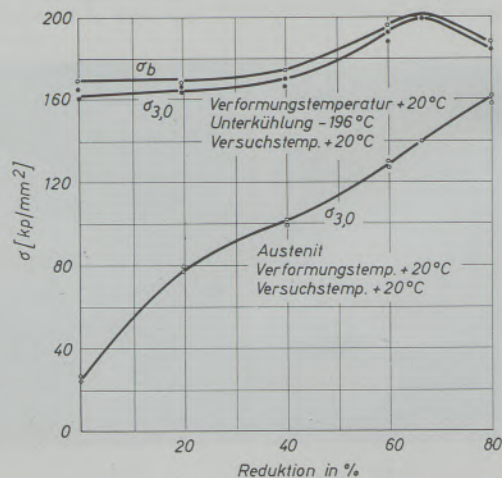


Abb. 12

Verlauf der Fließspannung ($\sigma_{3,0}$) für Austenit und Martensit in Abhängigkeit von der vorhergehenden Reduktion des Austenits

Durch die elektrischen Widerstandsmessungen wurde die Martensitumwandlungskinetik verfolgt (7). Kurve 1 (Abb. 13) ergibt die Umwandlungskinetik im unverformten Austenit. Die Umwandlung ist durch

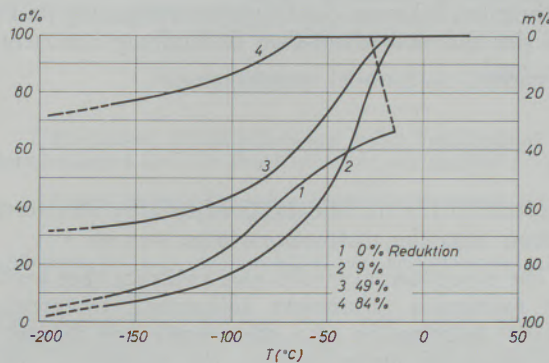


Abb. 13

Umwandlungskurven für die angegebenen Werte der Reduktion des Austenits

sogenannten "burst" gekennzeichnet, was bedeutet, daß ein wesentlicher Anteil des Austenits (bis 40 %) rasch ohne Temperaturerniedrigung umwandelt. Kurve 2, die die Umwandlungskinetik nach 9 %iger vorhergehenden Verformung wiedergibt, enthält keine ähnliche Diskontinuität. Die weiteren Kurven 3 und 4 entsprechen der 49- bzw. 84 %igen Reduktion.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Plastische Verformung des Austenits spielt sich in der angewandten Legierung wie durch Gleiten, so auch durch Zwillingsbildung ab. Gleiten allein kommt nur bei schwacher Verformung zur Geltung. Der periodische Spannungsabfall auf der σ - ϵ -Kurve ist als Ausdruck der Zwillingsbildung (5), (6) interpretiert. Die durch den Zugversuch als kritisch für das Auftreten von Zwillingen festgestellte Dehnung (12–15 %) stimmt verhältnismäßig gut mit der lichtmikroskopisch gefundenen „kritischen Reduktion“ (20 %) beim Walzen.

Die Substruktur des Austenits hat einen sehr starken Einfluß nicht nur auf die Kinetik, sondern auch auf die Morphologie des sich bildenden Martensits. In dem ausgeglühten Zustand kann wegen der niedrigen Versetzungsdichte in der austenitischen Matrix das autokatalytische Effekt während der Martensitumwandlung zur Geltung kommen, wovon die ausgeprägte Stufe auf der kinetischen Kurve des unverformten Austenits zeugt.

Die nach schwacher Verformung entstehenden Zellenwände der Versetzungsstruktur sind für die Martensitplatten halbdurchlässig und die Geschwindigkeit

des Martensitkristallwachstums nimmt beim Durchbrechen dieser Hindernisse wahrscheinlich ab, bis das Wachstum schließlich völlig aufhört. Die größten primären Martensitplatten können deshalb nicht auf die gegenüberliegende Austenitkorngränze stoßen und dadurch in dem benachbarten Korn die Umwandlung hervorrufen. Die vorliegende Vorstellung ist durch die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung, sowie auch der Umwandlungskinetikverfolgung genügend unterstützt.

Die bei höheren Verformungsgraden sich bildenden Zwillinge sind nur dann für die Martensitplatten durchlässig, wenn ihr gegenseitiger Abstand groß genug ist. Sind aber als Produkt der Verformung dichte und in Bändern konzentrierte Zwillinge entstanden, die für die Martensitplatten völlig undurchlässig sind, findet eine sehr starke Verfeinerung des Martensits statt. Diese Tatsache kann man als einen der wirkenden Verfestigungsfaktoren ansehen. Die dicht gepackten Verformungszwillinge weisen daneben eine sehr starke Stabilisierungswirkung auf. Durch die Elektronenbeugung bewiesene Tatsache, daß die Zwillingsbänder während der Unterkühlung auf -196°C nicht umwandelten, ist im vollen Einklang mit den Ergebnissen von Leslie und Miller (8), die den Stabilisierungseffekt der dicht nebeneinanderliegenden Korngränzen, bzw. Zwillinge in ähnlichen Legierungen festgestellt hatten. Von diesem Gesichtspunkt aus muß das Vorhandensein der Zwillinge als ein unerwünschter Effekt beurteilt werden, weil durch die teilweise bedrückte Umwandlung die Möglichkeit der Festigkeitssteigerung der stark verformten und unterkühlten Legierung etwas beschränkt ist. Diese Ansicht hat ihren Grund in den Ergebnissen der mikroskopischen Methoden, der mechanischen Prüfungen und gleichzeitig der Umwandlungskinetikmessungen. Die letzte Methode zeigte überzeugend, daß sich der Umfang der Umwandlung unter Einfluß einer starken Verformung verringert. Von den Zugversuchen geht zugleich eine schwache Erniedrigung der Fließgrenze nach 80 %iger Verformung hervor.

Beim Warmwalzen spielt sich der Verformungsprozeß nur durch Gleiten ab. Die Substruktur des warmverformten Austenits weist größere Versetzungsdichte zugleich mit dem Auftreten von länglichen Gebilden aus, die als Blöcke angesehen werden. Kaum gibt es nämlich eine andere Erklärung für die Erscheinung der gebeugten Martensitplatten als das Vorhandensein von Blöcken, auf deren Kleinwinkelkorngränzen die Martensitplatte ihre Richtung der Orientierungsdifferenz akkomodieren muß (9). Bedeutend ist auch der Experimentalbeweis des Überführens von Versetzungen vom Austenit in den Martensit, wovon die Schlußfolgerung abgeleitet werden kann, daß in dem Ausformungs-Prozeß die Verformungsverfestigung des Austenits eine sehr bedeutende Rolle spielen muß.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit ist die Zweckmäßigkeit der gemeinsamen Anwendung individueller mikroskopischer

Methoden im Zusammenhang mit weiteren metallkundlichen Versuchsverfahren vorgeführt. Diese

Auffassung hat ermöglicht, zur Erklärung der Zusammenhänge zwischen der austenitischen Substruktur unter Einfluß der plastischen Verformung und der Martensitumwandlung beizutragen. Versuchsergebnisse deuten an, daß sich die Verformungsverfestigung des Austenits durch das Überführen von Defekten in die Martensitplatten auch im martensitischen Zustand auswirken kann.

Von den Versuchsergebnissen geht hervor, daß außerhalb der Martensitverfeinerung unter Einfluß der vorhergehenden plastischen Verformung des Austenits offensichtlich auch das Überführen von Defekten vom verformten Austenit in die Martensitplatten einen der wichtigsten Faktoren der Festigkeitssteigerung im Prozeß der thermomechanischen Behandlung repräsentieren muß.

Summary

In this paper the usefulness of common applying individual microscopic methods combined with further experimental methods of the physical metallurgy is illustrated. This idea led to the possibility of contributing to the explanation of the relations between the austenitic substructure influenced by plastic deformation and the martensite transformation. Experimental results indicate that the strain hardening of the austenite by deformation can also become

effective in the martensitic condition by transferring defects into the martensite plates.

The experimental results give evidence that besides the martensite refinement influenced by previous plastic deformation also the transfer of defects of the deformed austenite into the martensite plates must represent one of the most significant factors for increasing stress in the process of thermo-mechanical treatment.

Résumé

Dans ce travail, on montre l'intérêt de l'emploi de méthodes microscopiques individuelles combinées avec d'autres procédés de la métallurgie physique. Cette manière de faire permet d'interpréter les relations entre la sous-structure austénitique causée par la déformation plastique et la transformation martensitique. Les résultats des essais indiquent que le durcissement de l'austénite à la déformation et résultant du passage des défauts dans les plaquettes de martensite peut se produire aussi à l'état martensitique.

Il ressort des résultats d'essai qu'outre l'affinement de la martensite sous l'effet de la déformation plastique antérieure de l'austénite, le transfert des défauts de l'austénite déformée aux plaquettes de martensite doit représenter l'un des principaux facteurs de l'augmentation de résistance dans un traitement thermomécanique.

Literaturverzeichnis

1. Lips, M. H., H. Van Zuilen, Metal Progress 66 (1954), No. 2, s. 103.
2. Zackay, V. F., M. W. Justusson, D. J. Schmatz, Strengthening mechanism in solids. Papers presented at a Seminar of the American Society for Metals. October 1960, ASM, Metals Park, Ohio, s. 179.
3. Cohen, M., JISI, Vol. 201 (1963), s. 833.
4. Tamura, I., H. Yoshimura, M. Ibaraki, M. Tagaya, Trans. JIM, Vol. 5, No. 1, January (1964), s. 47.
5. Venables, J. A., Deformation Twinning. Proc. of a conf. of the AIME, Gainesville, Florida, March (1963), s. 77.
6. Altschuler, T. L., J. W. Christian, Acta Met. (1966), Vol. 14, No. 7, s. 903.
7. Jakešová, M., bisher nicht veröffentlicht.
8. Leslie, W. C., R. L. Miller, Trans. ASM, Vol. 57 (1964), s. 972.
9. Škarek, J., F. Habrovec, J. Kounický, P. Ryš, JISI, Vol. 205, March (1967), s. 330.

DK 620.186 : 535.822.8

Ein neues praktisches Routinemikroskop

Von R. Mitsche, Leoben, F. Gabler und F. Dertina, Wien
Montanistische Hochschule Leoben und C. Reichert Opt. Werke A.G., Wien

(Ein neues Metallmikroskop wird beschrieben, welches vor allem für die schnelle Durchführung von Routineuntersuchungen und für den Unterricht geeignet ist.)

(A new metal microscope especially designed for quick routine work and for teaching purposes is described.)

(Un nouveau microscope métallographique est décrit, à l'aide duquel les examens de routine sont effectués très rapidement, de sorte qu'il convient tout spécialement à l'enseignement.)

Die Ansprüche, welche man mit Recht an ein Metallmikroskop stellt, sind sehr verschieden, je nachdem, ob es sich um ausgesprochene Forschung oder um laufende Untersuchungen bzw. um den Unterricht handelt.

Während für die Forschung Auflösungsvermögen, subjektive und objektive Bildqualität, sowie zusätzliche Möglichkeiten, wie Polarisation, Phasenkontrast usw. im Vordergrund des Interesses stehen, sind für den Unterricht und für die laufende mikroskopische Prüfung zusätzliche Gesichtspunkte wesentlich. Schickt man voraus, daß die optische Qualität der Metallmikroskope schon seit geraumer Zeit einen Stand erreicht hat, der für Routinearbeiten völlig ausreicht, so stellt man folgendes fest: Im Vergleich dazu hat der Bau der Metallmikroskope vom Standpunkt der Arbeitsphysiologie und der Anpassung an einfaches rationelles Durchführen der laufend erforderlichen Tätigkeiten und Handgriffe nur sehr mäßige Fortschritte erbracht.

Die praktische Routinearbeit am Metallmikroskop verlangt, daß jeder Schliff, sowohl mit der Schlifffläche nach unten in üblicher Weise geprüft, aber auch mit nach oben gerichteter und dem Betrachter zur Gänze frei sichtbarer Schliff-Fläche untersucht werden kann. Die letztgenannte Forderung muß immer dann erhoben werden, wenn Zuordnungen bestimmter Gefüge zu bestimmten Stellen einer Schliffprobe gemacht werden müssen. Eine andere wichtige mikroskopische Arbeit, welche nur mit „Schliff-Fläche nach oben“ sinnvoll ausgeführt werden kann, ist das Verfolgen von Ätzzvorgängen am Schliff selbst, weiters die Entnahme von kleinen Analysenproben, z. B. Herausarbeiten bestimmter Gefügebestandteile, wie nicht-metallische Einschlüsse und ähnliche Manipulationen.

Je mehr sich das Metallmikroskop als selbständiges Hilfsmittel eingeführt hat, um so dringender schien uns der Wunsch nach einem Gerät, welches den tatsächlichen Ansprüchen für Routinearbeit Genüge leistet. Obwohl im Patentschrifttum diesbezügliche Vorschläge bereits gemacht wurden, ist uns keine Realisierung bekannt geworden. Aus diesem Grund wurde am Institut für Metallkunde der Montanistischen Hochschule in Leoben gemeinsam mit C. Reichert Optische Werke A.G., Wien, ein Mikroskop entwickelt, das vor allem den im Unterricht gesammelten Erfahrungen, aber auch den Forderungen der

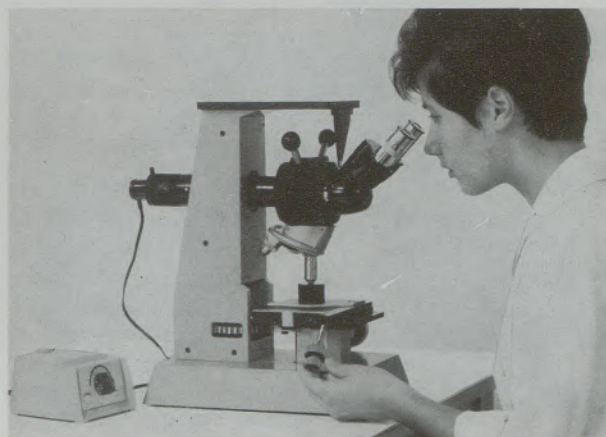
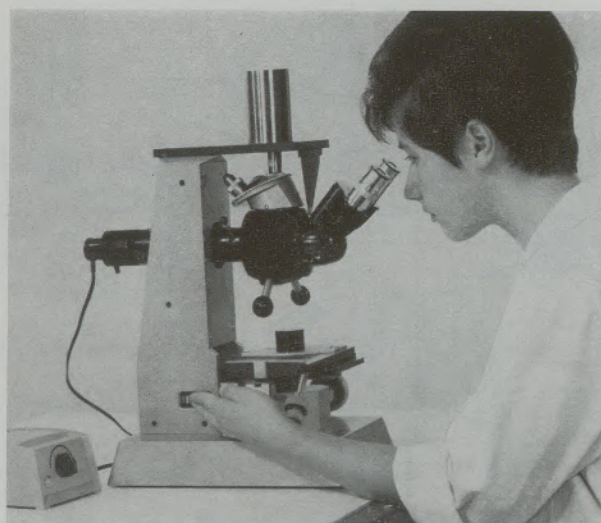


Abb. 1 und Abb. 2

Zweitischmikroskop in der Anwendung als gestürztes (oben) und aufrechtes Mikroskop (unten)

Laborpraxis entspricht. In den Abb. 1 und 2 ist das Gerät in den beiden möglichen Arbeitsstellungen abgebildet. Abb. 1 zeigt die Anwendung als übliches Metallmikroskop Chatelier'scher Bauart, Schliff-Fläche nach unten, während in Abb. 2 der gesamte optische Teil durch Drehbewegung um 180° nach unten geschwenkt ist und nunmehr die Betrachtung mit der Schliff-Fläche nach oben erfolgt („aufrechtes“ Mikroskop).

Die Einzelheiten des Gerätes gehen aus der schematischen Darstellung der Abb. 3 hervor.

Auf der Grundplatte 1 ist das hohle Stativ 2 montiert, welches den oberen Mikroskopteil 3 trägt. Der untere Mikroskopteil 4 ist mittels des Grobtriebknopfes 6 (über Ritzel und Zahnstange) vertikal verstellbar. Im Innern des Stativs 2 sind die Teile 9 und 10 festgeschraubt, gegen die sich der Teil 11 mit Hilfe der in V-förmigen Bahnen laufenden Kugeln 12 vertikal bewegen läßt. Dieser Teil 11 ruht unter Zwischenschaltung der Kugel 13 auf der im unteren Teil mit feinem Gewinde versehenen Spindel 14, die mit Hilfe des auf ihr fixierten Rändelrades 15 ge-

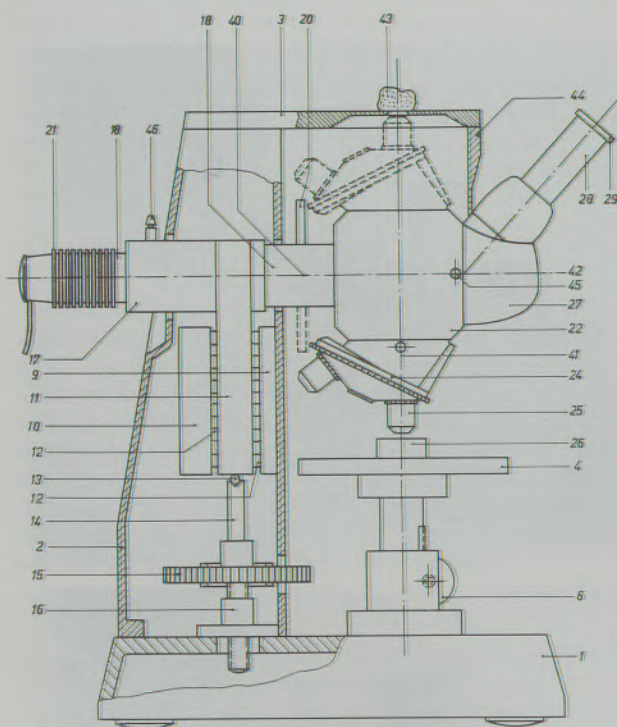


Abb. 3

Schema des Zweitischmikroskopes

dreht werden kann. Bei dieser Drehbewegung schraubt sie sich in der Mutter 16 aus und ein, die ihrerseits auf der Grundplatte 1 des Mikroskopes befestigt ist. Der Teil 11 ist starr mit der Hülse 17 verbunden, in der der eigentliche Mikroskopteil drehbar gelagert ist. Dieser Mikroskopteil besteht aus dem Rohr 18, in dem (nicht gezeichnet) Beleuchtungslinsen und eine Aperturirisblende mit Betätigungshebel 20 untergebracht sind. In die eine Seite des Rohres 18 wird ferner die Leuchte 21 mit einer darin eingesetzten Niedervoltglühlampe eingeschoben, während die andere Seite des Rohres 18 den Mikroskopkopf 22 trägt. In seinem Innern ist ein Spiegelkörper einge-

setzt, welcher das von der Leuchte 21 kommende Licht senkrecht auf die Oberfläche der Mikroskopische 3 bzw. 4 umlenkt. Das Licht gelangt dabei in das auf dem Objektivrevolver 24 jeweils in Arbeitsstellung befindliche Objektiv 25 und weiter auf das auf dem Objektisch 4 gerade zu beobachtende Objekt 26. Der Abbildungsstrahlengang verläuft vom Objektiv 25 wieder über den Spiegelkörper in die Richtung 42 und in den Beobachtungstubus 27 bzw. in dessen Schrägeinblickrohr 28, in welchem ein Okular 29 eingesetzt ist. Der Tubus 27 ist mit einer nicht dargestellten Schnellwechsellvorrichtung am Mikroskopkopf 22 angesetzt und dort mittels der Schraube 45 festgeklemmt, so daß ein leichter Wechsel von monokularer auf binokulare Beobachtung oder umgekehrt möglich ist.

In der in Abb. 3 mit vollen Strichen dargestellten Einstellung wird mit Hilfe des Grobtriebknopfes 6 der Tisch 4 mit dem Objekt 26 vertikal verstellt, d. h. das Mikroskop vorfokussiert. Sodann wird durch Drehen der Rändelscheibe 15 der ganze Mikroskopteil um geringe Beträge gehoben oder gesenkt und somit fein eingestellt. Wünscht man dagegen ein Objekt 43 von unten her zu beobachten, so legt man es mit der Anschliff-Fläche auf den festen Objektisch 3 und schwenkt durch Drehen um die Achse 40—42 den Mikroskopteil, also das Rohr 18 mit der Lichtquelle, die Beleuchtungselemente und den Objektivrevolver um 180° , so daß die genannten Teile in der gestrichelt gezeichneten Position stehen. Dabei käme der Tubus 27, drehte er sich mit, in die verkehrte Stellung. Deswegen ist eine Zunge 44 fest am Mikroskop montiert, die in eine Nut des Tubus eingreift und dadurch dessen Drehung verhindert. Dann muß man bloß die Klemmschraube 45 vor dem Drehen des Mikroskopteiles lösen und hernach wieder festziehen. Die Größenverhältnisse des Mikroskopes sind so gewählt, daß nach dem geschilderten Umschwenken des Mikroskopteiles die Vorfokussierung für die neue Stellung automatisch gegeben ist und bloß eine Feineinstellung durch Drehen der Rändelscheibe 15 notwendig ist. Damit Kollisionen ausgeschlossen sind, wird der Bewegungsbereich der Feineinstellung auf wenige Zehntel Millimeter beschränkt. Ein mit dem Griff 46 zu betätigender Raststift sichert die Lage des Mikroskopteiles in den beiden um 180° gegeneinander versetzten Stellungen so, daß in ihnen die Achse 41 genau senkrecht auf 3 bzw. 4 steht.

Das gezeigte Gerät stellt den Prototyp dar, welcher in der Standardausführung eine zusätzliche äußere Beleuchtung der Schliff-Fläche beim Arbeiten nach Abb. 2 und Präparatführer an beiden Tischen aufweist.

Das Gerät wurde bereits längere Zeit praktisch erprobt und hat sich als außerordentlich zweckmäßig erwiesen.

Zusammenfassung

Es wurde ein neues Metallmikroskop in Zweitischbauart entwickelt, welches die schnelle Prüfung von Schliffproben sowohl mit Beobachtungsfläche nach unten, wie auch mit nach oben gewendeter Schlifffläche

gestattet. Der Wechsel von der einen auf die andere Beobachtungsart wird durch eine einfache Hebelndrehung durchgeführt. Das neue Gerät hat sich für Routineuntersuchungen und im Unterricht sehr gut bewährt.

Summary

A new two stage metallurgical microscope has been constructed, which enables the examination of polished metal samples as well in upright position as in the usual manner. The change from one to the other

position is easily done by means of a simple lever switch. The new microscope has proved itself very useful for routine work as for teaching purposes.

Résumé

On a construit un nouveau microscope à deux platines à l'aide duquel il est possible d'observer des coupes polies tournées vers le bas comme vers le haut. Le mode d'observation est modifié assez rapidement

par le simple mouvement d'un levier. Le nouveau microscope a répondu à l'attente dans le domaine des travaux de routine comme pour les buts d'enseignement.

DK 535.822.8.087.5 : 620.186

Das große, umgekehrte Auflichtkammermikroskop „Neophot 2“ — seine Konstruktion und seine optische Leistung

Von W. Oettel, Jena
VEB Optische Werke Jena

(Aufbau des Mikroskops; optische Ausrüstung; Vergrößerungswechsel mit Hilfe eines Schnellhubs; Illuminatoren; Zusatzeinrichtungen; optische Leistung.)

(Design of the microscope; optical equipment; objective change by quick-action stage-lift mechanism; illuminators; additional equipment; optical performance.)

(Structure du microscope; équipement optique; changement de grossissement à l'aide d'un dispositif de levage rapide; sources lumineuses; dispositifs supplémentaires; rendement optique.)

Die rasche Entwicklung der Technik — man rechnet damit, daß sich beispielsweise die Stahlproduktion in den nächsten 20 Jahren um das Dreifache steigert — bringt eine immer größer werdende Zahl von Werkstoffprüfungen mit sich. So wurde geschätzt, daß in einem einigermaßen leistungsfähigen, modernen Hüttenwerk im Monat rund 80.000 Proben zur Untersuchung auf Einschlüsse, Gefügezusammensetzung und dgl. anfallen. Dazu kommen noch rund 20.000 Proben beim Abnehmer und die gesamte Eingangskontrolle beim Verarbeiter. Es ist daher leicht einzusehen, wenn man heute für die Werkstoffprüfung Geräte fordert, die sich äußerst schnell, bequem und zuverlässig bedienen lassen.

Dieser Forderung gerecht werdend, hat der VEB Optische Werke Jena, aufbauend auf dem aus jahrzehntelanger Erfahrung hervorgegangenen Neophot, nach den neuesten Erkenntnissen der Feinwerktechnik unter Berücksichtigung der Grundsätze einer modernen Industrieumgebung das neue Neophot 2 (Abb. 1) entwickelt.

Der gedrungene, zweckmäßige und formschöne Aufbau wurde dadurch ermöglicht, daß man das Gehäuse der 13x18-Kamera zu einem integrierenden Bestandteil des Gesamtgehäuses ausbildete und die Beleuchtungsanlage mit der 12 V/100 W-Leuchte und der Gleichstrom-Xenonleuchte 100 W darüber anbrachte. Damit wird die rechte Seite frei, kann z. B.

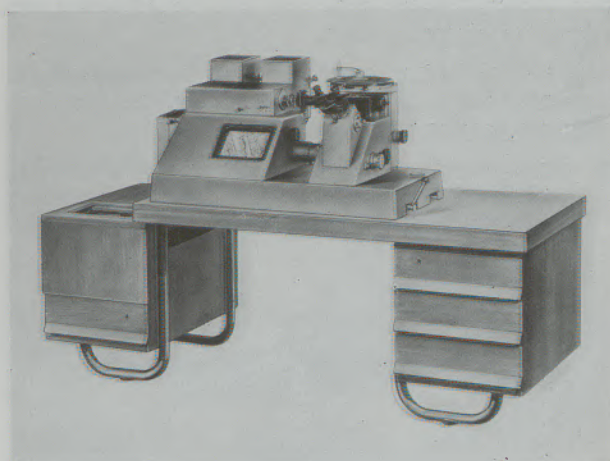


Abb. 1

Gesamtansicht des Neophot 2

zum Anbau einer Fernsehkamera, zum Ansetzen einer Kleinbildkamera für Reihenaufnahmen usw. benutzt werden, und das Gesamtgerät ist vom Sitzplatz des Beobachters aus bedienbar.

Um die auswechselbare Optik auf ein Minimum zu beschränken, arbeitet das Neophot 2 nur mit einem festen Projektiv für die Fotografie und einem Sonderokular für die subjektive Beobachtung. Mit einem

eingebauten Vergrößerungswechsler ergeben sich für das Zwischenbild die Nachvergrößerungsstufen 8 x, 10 x, 12,5 x, 16 x und 20 x. Der gesamte Vergrößerungsbereich erstreckt sich damit von 10 — 2000 x. Das Auswechseln der Objektive — zur Verfügung steht sowohl ein Satz Planachromate als auch erstmalig ein Satz Planapochromate — ist durch einen auf den Objektivtisch wirkenden Schnellhub (Abb. 2)

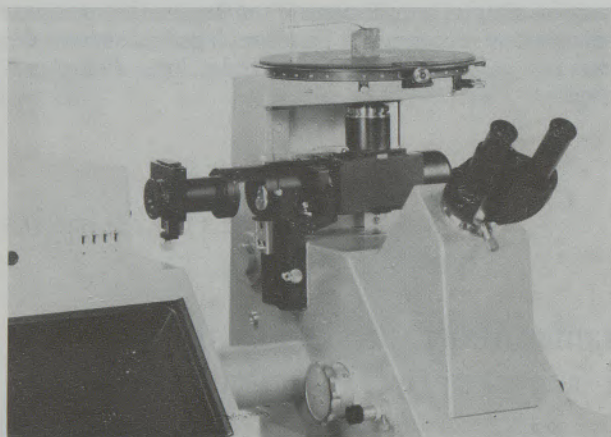


Abb. 2

Mikroskopstativ mit durch Schnellhub ausgefahrenem Objektivtisch

und durch zentrierbare Wechselschlitten äußerst erleichtert worden. Die Verzögerungsmechanik des Schnellhubs bewegt den Tisch so langsam zurück, daß die Probe wieder in die Einstellebene des Objektivs zum Halten kommt, ohne daß eine Beschädigung der Objektive eintreten kann.

Das Gerät kann sowohl bin- als auch monokular benutzt werden. Es sind drei verschiedene Illuminatoren vorgesehen:

1. Ein Übersichtsilluminator mit vereinfachter Beleuchtung für Hellfeld und einseitiger Beleuchtung für Dunkelfeld. Vergrößerungsbereich 10 — 50 x (Abb. 3).



Abb. 3

Übersichtsilluminator für einseitiges Dunkelfeld

2. Ein Illuminator mit Köhler'scher Beleuchtungseinrichtung und Planglas für Hellfeld, Dunkelfeld, Phasenkontrast, qualitative Polarisation und Mikrohärtprüfung nach Hanemann und
3. Ein Spezialilluminator mit strenger Köhler'scher Beleuchtungseinrichtung, Prisma und z. T. kurzgefaßten Planobjektiven für quantitative Polarisation.

Das Mikroskop besitzt einen großen, kugelgelagerten, dreh- und zentrierbaren Kreuztisch von 220 mm Durchmesser mit Gradteilung und $1/10^{\circ}$ -Ableseung. Sein Verstellbereich beträgt 20x20 mm.

Statt der Großformatkamera 13x18 cm mit Holzkassetten kann auch ein Ansatz für das Format 9x12 mit Metallkassetten benutzt werden. Die nach vorn zeigende Mattscheibe (Abb. 1) kann durch eine Klarglasscheibe oder eine Beobachtungsscheibe mit Fresnelinse ersetzt werden. Diese dient in Verbindung mit der XBO-Leuchte auch zur Beobachtung in Gruppen und zur Demonstration. Bei Routineuntersuchungen wird hier gleich die Scharfeinstellung für die Aufnahme vorgenommen.

Sollte in der Forschung ein bestimmter Abbildungsmaßstab genau erreicht werden müssen, oder wünscht man eine beliebige Zwischenstufe zwischen zwei ge-

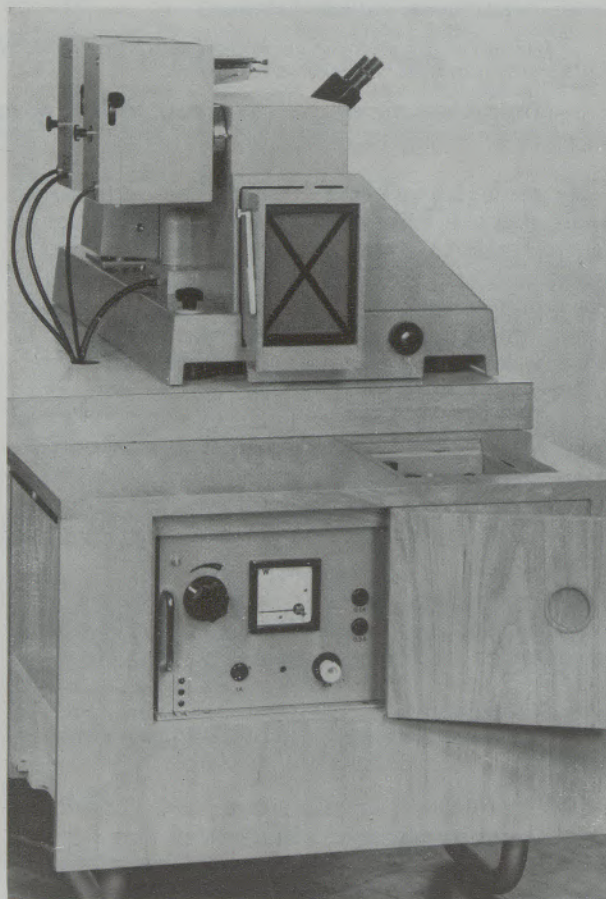


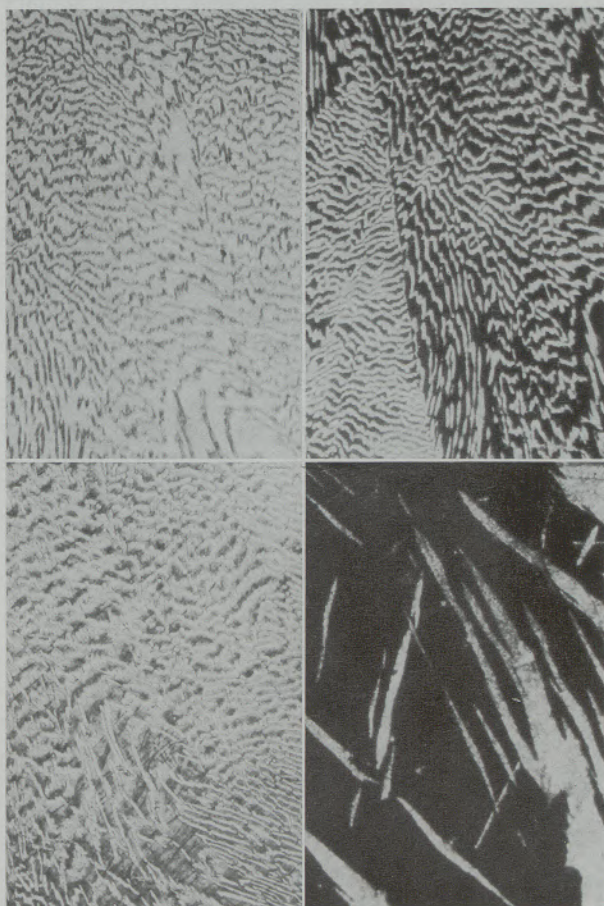
Abb. 4

Seitenansicht mit Auszugsmöglichkeit der Kamera und einschaltbarer Fernbedienung

normten Vergrößerungsstufen, so muß man von der Auszugsmöglichkeit der Kamera (Abb. 4) Gebrauch machen. Dann muß allerdings auf der seitlichen Mattscheibe eingestellt werden, die deshalb gleich mit zwei diagonalen Klarglasstreifen versehen ist und beim Einlegen der Kassette nur zurückfedert. Über eine einschaltbare Fernbedienung kann die Einstellung vorgenommen werden.

Die das Gerät tragende Grundplatte ist schwingungsgedämpft auf den Arbeitstisch aufgesetzt, der die gesamte Elektrik einschließlich der eingebauten automatischen Belichtungseinrichtung und das Zubehör enthält. Gerade die eingebaute Belichtungsautomatik und die Möglichkeit, durch Benutzung einer

Polaroid-Kamera Sofortbilder anfertigen zu können, machen das Neophot 2 geeignet, auch bei großem Arbeitsanfall mit gleichbleibender, hoher optischer Leistung die Dokumentation des anfallenden Untersuchungsmaterials vorzunehmen. Abb. 5 und 6 beweisen, daß man mit Hilfe der Belichtungsautomatik und einer Viertelformatblende gleich vier Aufnahmen auf eine 13x18- bzw. 9x12-Platte vornehmen kann. Dabei gibt Abb. 5 je eine Aufnahme im Hell-, Dunkelfeld, Phasenkontrast und Polarisation bei gleicher Vergrößerung wieder. Dagegen zeigt Abb. 6 einen Vergleich zwischen unseren Apochromaten vom alten Neophot mit den heutigen Planapochromaten. Gerade die Zunahme des gebneten Bildfeldes bei der unteren Stufe der Vergrößerung ist deutlich sichtbar.



Im Druck auf etwa die Hälfte verkleinert.

Abb. 5

ALSi-Legierung im Hell-, Dunkelfeld und Phasenkontrast und Zink in polarisiertem Licht-Planapochromat 25x/0,50. 250fach

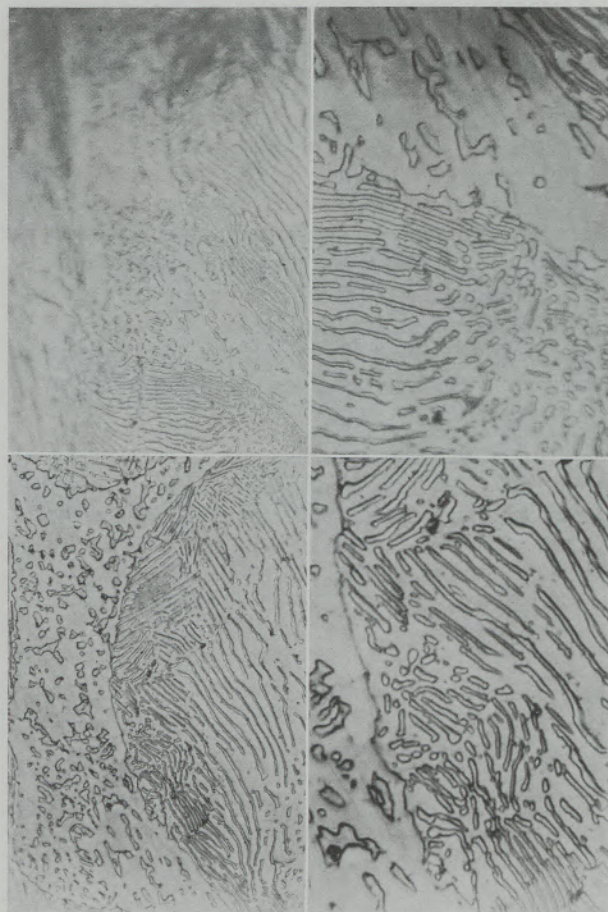


Abb. 6

Läppguß, oben: Apochromat HI 90x/1,30

unten: Planapochromat HI 100x/1,35

Vergrößerungswechsler links: 8 x, rechts: 20 x

Abbildungsmaßstab 750 : 1, 1800 : 1, 800 : 1

2000fach

Zusammenfassung

Die rasch vorwärtsschreitende Technik erfordert Prüfgeräte mit besonders hoher Leistungsfähigkeit. Daher wurde beim Neophot 2 größter Wert auf Bedienungskomfort, Zweckmäßigkeit und geschlossene Bauweise gelegt, damit der Benutzer sämtliche Be-

dienungselemente bequem vom Sitzplatz aus erreichen kann.

Der Aufbau des Gerätes mit einer XBO 101 Leuchte, drei Illuminatoren, Objektivwechsel-Schnellhub, eingebautem Vergrößerungswechsel und Belich-

tungsautomatik wird beschrieben. Die optische Leistung wird an Hand von Gefügeaufnahmen belegt. Die Demonstration von Gefügebildern auf einer Betrachtungsmattscheibe 13x18 mit Fresnellinse ist auch im Tageslicht möglich. Außer mit Platten 13x18 und

9x12 kann mit Polaroid-Film und Normalfilm gearbeitet werden. Zusatzeinrichtungen für Phasenkontrastverfahren, quantitative Polarisation und Mikrohärtmessungen sind anwendbar.

Summary

The rapid technical progress calls for testing instruments of particularly high performance. In designing the Neophot 2 great value was therefore attached to operational ease, expediency, and self-contained construction, affording great convenience to the seated operator in manipulating all control elements.

A report is given of the design of the instrument, which is equipped with an "XBO 101" lamp, 3 illuminators, quick-action stage-lift mechanism for convenient change of objectives, built-in magnification

variator, and automatic exposure timer. The optical performance is exemplified by photomicrographs made of crystalline structures. By means of a frosted glass screen 13 cm x 18 cm, in conjunction with a Fresnel lens, demonstration of the microscopical image is possible even in daylight. The Neophot 2 takes 13 cm x 18 cm and 9 cm x 12 cm plates as well as Polaroid and standard film material. Supplementary equipment is available for phase-contrast, quantitative polarization, and microhardness determination.

Résumé

Les progrès rapides de la technique exigent des appareils de contrôle ayant des capacités particulièrement élevées. Dans le Néophot 2 on a attaché la plus grande valeur au confort du service, à son utilité et à une construction fermée, permettant à l'utilisateur d'atteindre commodément tous les éléments utiles depuis sa place.

On décrit la structure de l'appareil avec un éclairage XBO 101 W, trois sources lumineuses, un dispositif de levage rapide pour changement d'objectif,

un changement de grossissement incorporé et un système automatique d'éclairage. Le rendement optique est montré par des micrographies structurales. La projection des micrographies sur un verre dépoli d'observation 13 x 18 avec une lentille de Fresnel est également possible à la lumière du jour. En plus des plaques 13 x 18 et 9 x 12, on peut aussi utiliser un film polaroïd et un film normal. On peut employer des dispositifs supplémentaires pour le procédé de contraste de phases, la polarisation quantitative et les mesures de microdureté.

Herrn Prof. Dr. phil. Dr. Ing. E. h. W. Köster zum 70. Geburtstag gewidmet

DK 620.183.256.4 : 535.822.17

Die Anwendung optischer Kontrastmethoden in der Metallographie

Von F. Jeglitsch und R. Mitsche, Leoben

Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung, Montanistische Hochschule Leoben

(Optische Grundlagen von Phasen- und Interferenzkontrast; Vorteile beider Verfahren bei der metallographischen Gefügeuntersuchung; Anwendungsbeispiele.)

(Optical fundamentals of phase and interference contrast; advantages of both methods at the metallographic structure examination; examples of application.)

(Principes optiques du contraste de phases et d'interférences; avantages des deux procédés pour l'étude métallographique de structures; exemples d'application.)

Die steigenden Anforderungen, die heute an metallographische Geräte, welcher Art auch immer, gestellt werden, läßt es verwunderlich erscheinen, daß in der Metallmikroskopie zwei Beleuchtungsarten, die die Aussagekraft des Mikroskopes erhöhen, selten angewendet werden; nämlich Phasen- und Interferenzkontrast. Anwendungsbeispiele in der Literatur sind nur sehr sporadisch zu finden.

Dies mag zum Teil darin begründet liegen, daß die Grundlagen dieser Verfahren, die bereits mehrfach und in ausgezeichneter Weise erläutert worden sind (1)–(7), dem praktischen Metallographen offenbar fremd geblieben sind.

Die Aufgabe dieser Arbeit soll es nun sein, nochmals die Grundlagen in vereinfachter Form kurz darzulegen und an Hand von einigen Beispielen den Nutzen und die Vorteile beider Verfahren zu unterstreichen.

1. Das Phasenkontrastverfahren

1.1. Grundlagen

Zuerst einige Worte zur mikroskopischen Abbildung. Fällt ein paralleles Lichtbündel auf eine relativ große Öffnung, so entsteht auf einem nicht zu weit dahinter aufgestellten Schirm ein scharf begrenzter Lichtfleck. Je kleiner nun die Öffnung wird, um so diffuser wird die Begrenzung, um so mehr Licht tritt über die Schattengrenze hinaus, man sagt, das Licht wird an der kleinen Öffnung gebeugt. Wird nun das von einer solchen Öffnung ausgehende Licht in der Brennebene einer Sammellinse vereinigt, so entsteht dort eine Beugungsfigur nach Abb. 1a, die aus einem zentralen hellen Fleck mit nach außen hin immer mehr verblassenden Kreisringen besteht. Das von dieser Beugungsfigur ausgehende Licht ergibt schließlich in der Bildebene einer Sammellinse durch Interferenz das Objektbild. Die hellen Ringe der Abb. 1a werden mit den Zahlen 1, 2, 3 usw. bezeichnet und heißen Nebenmaxima; der zentrale helle Fleck wird Hauptmaximum genannt. Die Beugung des Lichtes tritt nicht nur an kleinen Öffnungen, an Gittern usw. auf, sondern

auch an den kleinen Gefügebestandteilen mikroskopischer Präparate, gleichgültig, ob die Betrachtung im Durchlicht oder Auflicht erfolgt. Für die Bildentstehung ist nun die Tatsache entscheidend, daß das Abbild dem Objekt um so ähnlicher ist, je mehr Nebenmaxima bei der Bildentstehung mitwirken. Während das Hauptmaximum nur eine gleichmäßig beleuchtete Fläche ergibt, sind es die Nebenmaxima, die in diese die Struktur des Objektes einzeichnen. Zu jedem beliebig beugenden Objekt gehört eine charakteristische Beugungsfigur, die ihrerseits wieder in ihrer Gänze das Bild des Objektes enthält und durch Interferenz das vollständige Objektbild ergibt. Es ist daher klar, daß durch jeden Eingriff in die Beugungsfigur das Bild gegenüber dem Objekt verändert werden kann. Unter gewissen Bedingungen ist nun das Hauptmaximum oder das direkte Licht von den Nebenmaxima oder dem abgelenkten Licht in der Brennebene räumlich getrennt und kann daher auch getrennt beeinflußt werden.

Im Durchlicht wie im Auflicht kann man bei den mikroskopischen Objekten zwischen Amplitudenobjekten und Phasenobjekten unterscheiden (Abb. 1b). Reine Amplitudenobjekte A in Abb. 1b sind solche, die sich durch ihr Reflexionsvermögen von der Umgebung unterscheiden, während der Schwingungszustand nach der Reflexion der gleiche ist. Dies ist in Abb. 1b dadurch gekennzeichnet, daß die Richtungen beider Lichtvektoren von U und A nach der Reflexion gleich sind.

Anders ist es bei Phasenobjekten (Ph_g — geometrisches Phasenobjekt, Ph_p — physikalisches Phasenobjekt), die das reflektierte Licht gegenüber der Umgebung in der Phase verdrrehen. Reine geometrische Phasenobjekte unterscheiden sich nur durch ihre Geometrie, also durch die Höhenlage von der Umgebung und rufen dadurch eine Phasenverschiebung hervor, während die optischen Eigenschaften mit der Umgebung übereinstimmen. Physikalische Phasenobjekte hingegen liegen im Niveau der Umgebung, unterscheiden sich aber von dieser durch ihre optischen Eigenschaften. Es kommt an ihnen infolge ihres anderen stofflichen Aufbaues zum

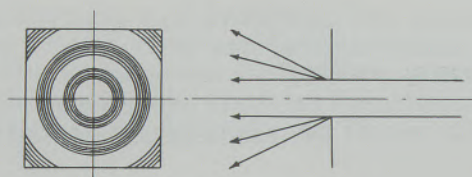


Abb. 1a

Schematische Darstellung der Beugung an einer kreisförmigen Öffnung

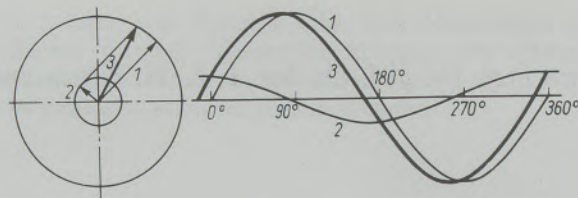


Abb. 1c

Interferenz zweier um etwa 90° phasenverschobener Wellen gleicher Wellenlänge

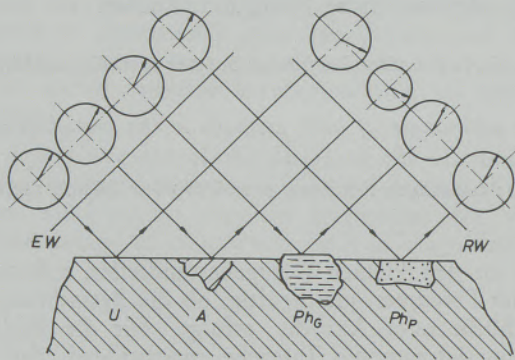


Abb. 1b

Schematische Darstellung der optischen Wirkung von Amplituden- und Phasenobjekten im Auflicht

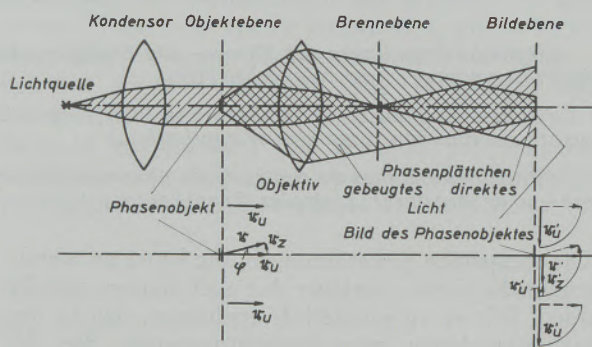


Abb. 1d

Schema der Phasenkontrastabbildung im Durchlicht

Abb. 1

Zur Theorie des Phasenkontrastes (nach Lit. 1)

„stoffeigenen Phasensprung“. Das Auge kann von den Bestandteilen in Abb. 1b nur das Amplitudenobjekt auf Grund der Helligkeitsveränderung der reflektierten Welle gegenüber der Grundmasse wahrnehmen. Die Phasenverschiebungen durch die Objekte Phg und Php bleiben dem Auge verschlossen, und die Objekte werden daher in der Grundmasse nicht sichtbar. Der Sinn des Phasenkontrastverfahrens ist es nun, Phasenverschiebungen in Amplituden- bzw. Intensitätsunterschiede umzuwandeln, um dadurch mehr Informationen vom Präparat zu erhalten.

Die Phasenverschiebungen, für die das Verfahren einen Sinn hat und die an einer polierten Metalloberfläche auftreten, sind sehr klein. Bei kleinen Phasenverschiebungen, wie sie z. B. Welle 3 gegenüber Welle 1 in Abb. 1c aufweist, kann man sich aber die phasenverschobene Welle 3 zusammengesetzt denken aus der ursprünglichen Welle 1 und einer kleinen Zusatzwelle 2, die umso genauer um 90° verschoben ist, je kleiner die Phasenverschiebung zwischen Welle 1 und 3 ist. Abb. 1d zeigt das Schema einer Phasenkontrasteinrichtung im Durchlicht mit einem Phasenobjekt in der Objektebene. Unter Hinweis auf Abb. 1c kann man nun sagen, daß der durch das Phasenobjekt verursachte Lichtvektor r , der eine kleine Phasenverschiebung φ gegenüber der Umgebung erfahren hat, in zwei Anteile zerlegt werden kann, nämlich in r_u und r_z . r_u vereinigt sich gemeinsam mit dem ungestört durch die Umgebung des Phasenobjektes gegangenen Licht im Brennpunkt des Objektivs, es bildet das Hauptmaximum, während

r_z , das praktisch senkrecht zu r_u steht und gewissermaßen den abgebeugten Teil enthält, in der Brennebene eine um etwa 90° in der Phase zum Hauptmaximum verschobene Beugungsfigur der Nebenmaxima ergibt. In der Bildebene kann das Phasenobjekt nicht wahrgenommen werden, da Haupt- und Nebenmaxima nicht geeignet miteinander interferieren. Bringt man jedoch in den direkten Strahlengang ein Phasenplättchen*), das den Hauptstrahl um eine halbe Wellenlänge beschleunigt bzw. verzögert, also um 90° in der Phase dreht, dann sind Haupt- und Nebenmaxima nach dem Phasenplättchen wieder in gleicher Phase und ergeben durch Interferenz in der Bildebene das Bild des Phasenobjektes. Das ist das Prinzip des Phasenkontrastverfahrens.

Für die Durchführung sind selbstverständlich noch einige Ergänzungen notwendig. Die Phasenverschiebung um 90° kann prinzipiell beim Haupt- oder auch bei den Nebenmaxima erfolgen. In der Praxis dreht man aber nur das direkte Licht und versieht das Phasenplättchen mit einer Adsorptionsschicht, die den direkten Lichtanteil schwächt, damit die phasenverschobenen Nebenmaxima an Einfluß gewinnen.

Je nach der verwendeten Phaseneinrichtung kann das Licht um 90° in der Phase verzögert oder um 90° in der Phase beschleunigt werden; man spricht

*) Unter einem Phasenplättchen versteht man ein optisches Plättchen, das entweder eine unterschiedliche Brechzahl oder Dicke besitzt und daher dem Licht beim Durchgang eine bestimmte Phasenverschiebung erteilt.

im einen Fall vom positiven, im anderen Fall vom negativen Phasenkontrast.

Während der Durchlichtphasenkontrast sehr schnell realisiert werden konnte und heute aus Medizin, Biologie usw. nicht mehr wegzudenken ist, hat es einige

Zeit gedauert, bis in der Auflichtmikroskopie eine brauchbare Einrichtung entwickelt wurde. Das hat seinen Grund vor allem darin, daß es nicht damit getan ist, einfach eine Phasenplatte in die Brennebene des Objektivs einzusetzen. Da in der Auflichtmikroskopie das Präparat auch durch das Objektiv beleuchtet wird, geht bei dem zweimaligen Durchgang durch die mit einer Adsorptionsschicht versehenen Phasenplatte zuviel Licht verloren. Man hat daher andere Wege beschritten. Eine Auflicht-Phasenkontrasteinrichtung, mit der auch die nachfolgenden Aufnahmen durchgeführt wurden, ist die von den Optischen Werken C. Reichert, Wien, die bereits beschrieben wurde (8) und im folgenden nochmals kurz skizziert werden soll (Abb. 2): Die Wendel Q beleuchtet über den Lampenkollektor K, zwei Beleuchtungslinsen L₁ und L₂, dem Illuminator I und dem Objektiv O die Probe bzw. eine Metalloberfläche. Die Abbildung einer ringförmigen Blendenöffnung R, die zur Erzeugung eines geeigneten Beugungsbildes benötigt wird, wird in mehreren zueinander konjugierten Flächen vorgenommen. Das erste Bild entwirft L₂ in der hinteren Brennfläche F des Objektivs; das zweite Bild entsteht am gleichen Ort auf dem Weg Objektiv — Probenoberfläche — Objektiv. Der Phasenring müßte jetzt in F in das Objektiv eingebracht werden. Da das aber im Auflicht, wie schon erwähnt,

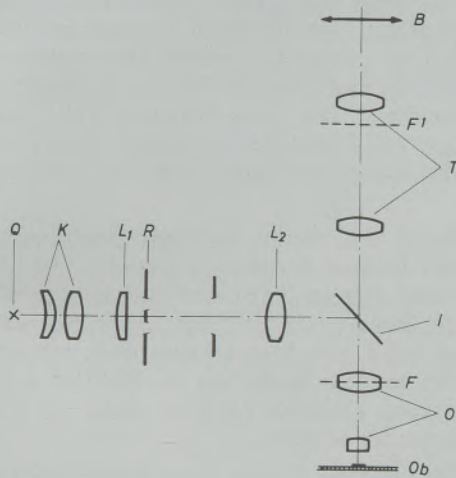


Abb. 2

Schematische Darstellung der Auflichtphasenkontrasteinrichtung der Opt. Werke C. Reichert, Wien

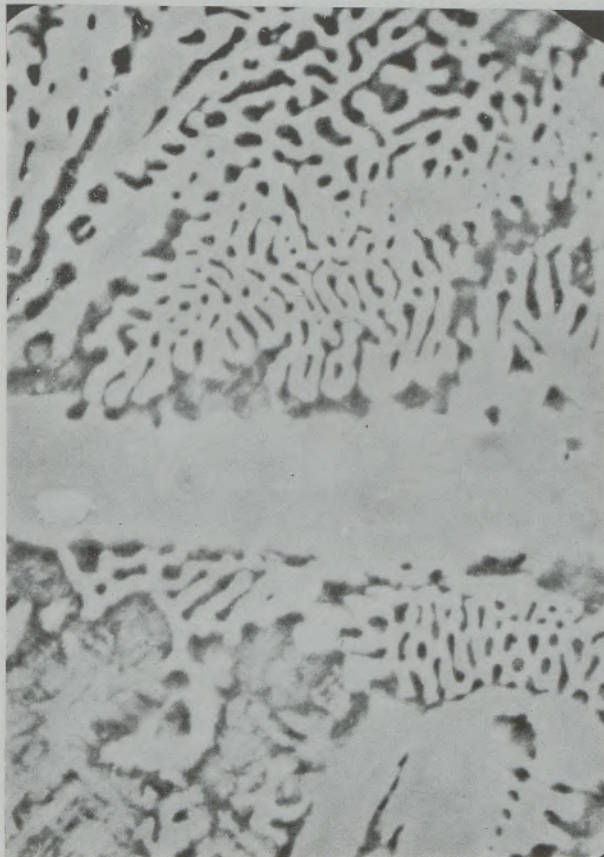


Abb. 3a
positiver Phasenkontrast

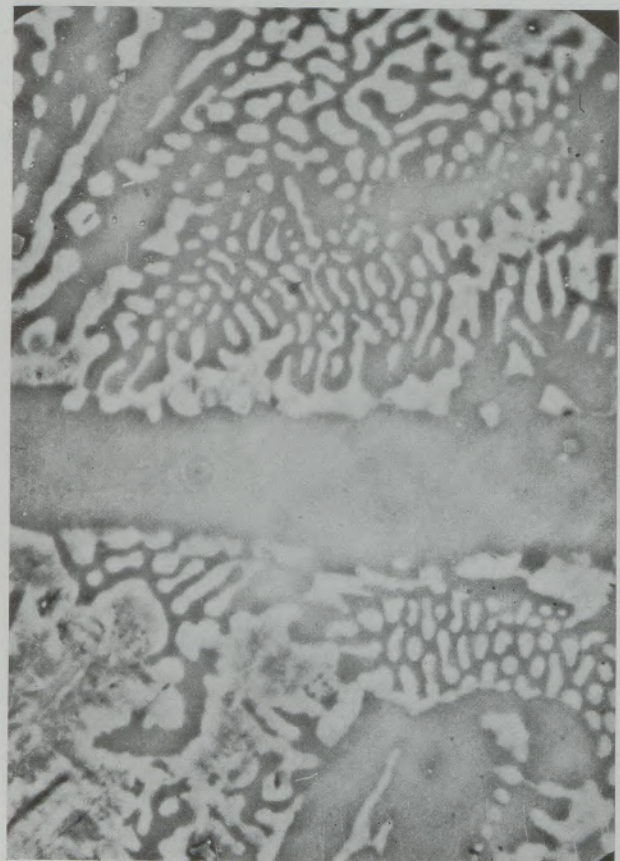


Abb. 3b
negativer Phasenkontrast

Polierrelief eines weißen übereutektischen Gußeisens; V = 750fach

technische Schwierigkeiten ergibt, wird über eine Hilfsoptik T das Beugungsbild F nach F' gebracht und dort eine justierbare Phasenplatte in den Strahlengang eingerückt. Das Bild des Objektes wird in B mit einem Okular betrachtet. Ausrücken der Phasenplatte ergibt normales Hellfeld.

Eine Phasenplatte für positiven Phasenkontrast ergibt dunkle Einzelheiten, wenn diese tiefer, und helle Einzelheiten, wenn sie höher als ihre Umgebung liegen. Bei negativem Phasenkontrast ist es gerade umgekehrt.

Die Empfindlichkeit des Phasenkontrastverfahrens zur Ermittlung von Höhenunterschieden ist sehr groß. Unterschiede in der Größenordnung von $10 - 50 \text{ \AA}$ liefern noch deutlich sichtbare Intensitätsunterschiede (9), (10). Höhenunterschiede von 500 \AA und darüber sind für das Verfahren schon zu viel und ergeben im positiven Phasenkontrast eine Phasenumkehr, d. h. auch die optisch dichteren oder tiefer liegenden Einzelheiten erscheinen hell.

Alle Polierverfahren, sowohl mechanische wie elektrolytische, ergeben keinen absolut ebenen Schliff; es ist immer ein gewisses, im Hellfeld meist nicht sichtbares Relief vorhanden, das aber für das Phasenkontrastverfahren ausreichend ist und als Hell-Dunkel-Unterschied sichtbar gemacht werden kann. Die Be-

obachtung erfolgt daher nach dem Polieren am ungeätzten Schliff, oder, um das Relief und damit den Kontrast zu erhöhen, nach einem sehr leichten Anätzen.

1.2. Beispiele:

Abb. 3a zeigt ein weißes übereutektisches Gußeisen, ungeätzt, im positiven Phasenkontrast. Das Polierrelief ist infolge des großen Härteunterschiedes zwischen Perlit und Zementit für eine Gefügeentwicklung ausreichend. Die tiefer liegenden Teile, also die perlitischen Mischkristalle, erscheinen bei + Phako dunkel; bei negativem Phako, Abb. 3b, kehrt sich das Bild um.

Das Relief und damit die Kontrastwirkung kann man durch leichtes Anätzen verbessern. Das nächste Beispiel zeigt dies an einem perlitischen grauen Gußeisen mit Steadit im Hellfeld (Abb. 4a) und im + Phako (Abb. 4b). Man erkennt nicht nur deutlich den Perlit, sondern auch, was im Hellfeld bei einer HNO_3 -Ätzung praktisch nicht zu sehen ist, die drei Bestandteile des Steadits.

Abb. 5a zeigt das Gefüge eines Schnellarbeitsstahls mit Martensit, Restaustenit und Karbide, nach leichtem Anätzen; während im Hellfeld noch nicht viel zu sehen ist, lassen sich im Phasenkontrast (Abb. 5b)



Abb. 4a
Hellfeld

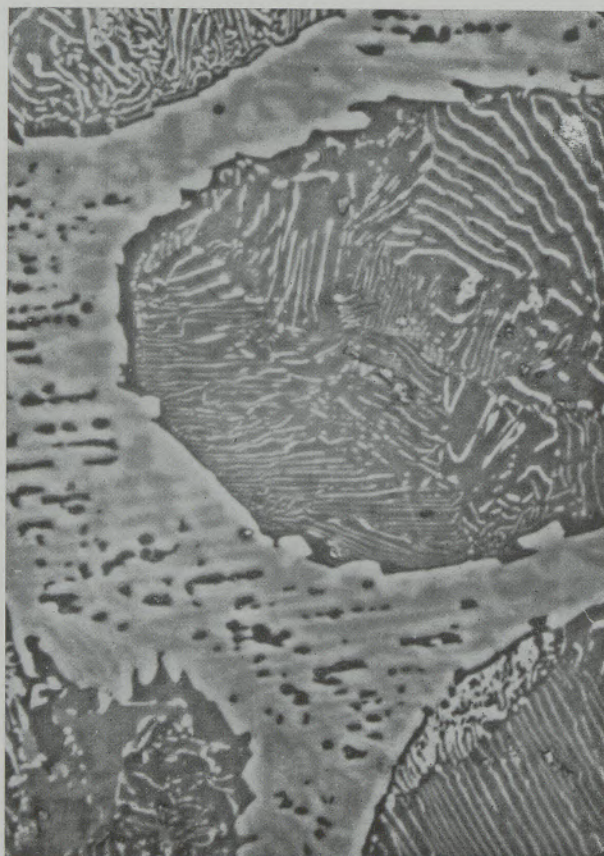


Abb. 4b
positiver Phasenkontrast

Perlitisches graues Gußeisen mit Phosphideutektikum; leichte HNO_3 -Anätzung; $V = 1000$ fach

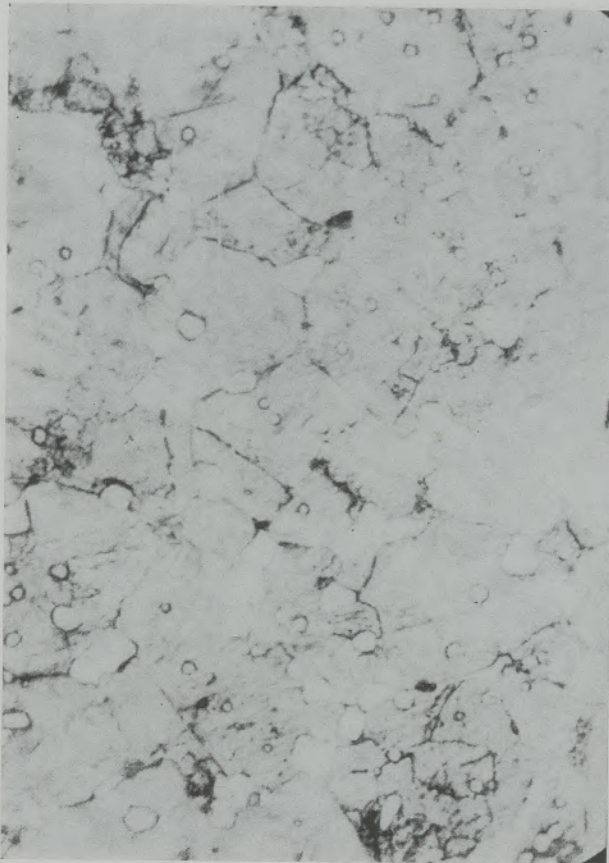


Abb. 5a
Hellfeld



Abb. 5b
positiver Phasenkontrast

Schnellarbeitsstahl mit Martensit, Restaustenit und Karbiden; leichte HNO_3 -Ätzung; $V = 750$ fach

einwandfrei die drei Phasen unterscheiden. Der Martensit erscheint im + Phako dunkel, muß also zur Umgebung tiefer liegen. Das mag im ersten Augenblick verwundern, da der Martensit als harte Phase im Relief stehen müßte. Man darf jedoch hier nicht vom Polierrelief ausgehen, in dem tatsächlich der Martensit im Relief steht, sondern vom Ätzrelief, in welchem er tiefer liegt, weil der Martensit beim Ätzen mit HNO_3 stärker angegriffen, bzw. abgetragen wird, als der Restaustenit. Man muß sich also, will man durch leichtes Anätzen die Kontrastwirkung verbessern, die Frage vorlegen, ob durch das Ätzen das Polierrelief verstärkt, abgeschwächt oder sogar umgedreht wird. Stärkeres Ätzen mit HNO_3 , so daß bereits im Hellfeld das Gefüge zu sehen ist, führt zwar anfänglich zu einer noch stärkeren Kontraststeigerung, es kommt aber dann bald zur Kontrastumkehr oder Inversion.

Abb. 6 stellt das Gefüge eines gehärteten weißen Gußeisens, leicht geätzt im + Phako dar; die Phasen eutektischer und sekundärer Zementit, Martensit und Restaustenit sind deutlich zu trennen.

Abb. 7a, hochlegierter Chromstahl. Nach leichtem Ätzen mit Vilella ist im Hellfeld praktisch nicht zu sehen. Abb. 7b, im positiven Phasenkontrast, zeigt hingegen die Karbide weiß, den Ferrit grau und den Austenit dunkel.

Abb. 8a, Al-V-Legierung, geätzt nach Bohner, Hellfeld; während außer den Al_6V -Kristallen in der Grundmasse nichts zu sehen ist, zeigt der + Phako deutlich (Abb. 8b), daß die Al-Grundmasse dendritisch aufgebaut, also stark geseigert ist.

Ganz allgemein bietet sich das Phasenkontrastverfahren in folgenden Fällen vorteilhaft an:

- Gefügeentwicklung ohne Ätzen oder durch Kombination mit einem leichten Ätzen. In vielen Fällen kann eine Gefügeentwicklung, die ohne Ätzen möglich ist, von Vorteil sein. In Kombination mit einem leichten Anätzen zeigen die Bilder allgemein einen besseren Kontrast als nach den normalen Ätzungen. In gewissen Fällen zeigt der Phasenkontrast Einzelheiten, wie Unterkorngrenzen, Verformungslinien, die durch das Ätzen nicht hervorgerufen werden.
- Überprüfung von polierten Metallflächen. Die hohe Empfindlichkeit des Verfahrens erlaubt es, geringste Unreinheiten, Polierrückstände und Kratzer aufzuzeigen.
- Die eindeutige Zuordnung von Höhenunterschieden. Das Phasenkontrastverfahren ist nicht nur, wie praktisch kein anderes mikroskopisches Verfahren in der Lage, geringste Höhenunterschiede sichtbar zu machen, sondern erlaubt überdies die

Aussage, ob es sich bei den Objektdetails um Erhöhungen oder Vertiefungen handelt.

- d) Die Kombination von Phasenkontrast mit dem Elektronenmikroskop. Die elektronenmikroskopische Untersuchung von Abdrücken macht in gleicher Weise wie das Phasenkontrastmikroskop Niveauunterschiede sichtbar, wobei das Elmi zwar eine größere Auflösung, der Phasenkontrast hingegen sogar eine größere Empfindlichkeit bei der Feststellung von Höhenunterschieden aufweist (9). Die Bilder beider Verfahren sind auch im Typ weitgehend ähnlich, so daß das Phasenkontrastbild in diesem Fall einen zweckmäßigen Anschluß an das elektronenoptische Bild darstellt.

Während die hier gebrachten Beispiele im wesentlichen zur erstangeführten Einsatzmöglichkeit zu zählen sind, soll es einer späteren Arbeit (11) vorbehalten sein, die anderen drei Anwendungsgruppen weiter auszuführen.

2. Der Interferenzkontrast

2.1. Grundlagen

Noch viel seltener als beim Phasenkontrast sind trotz des schon seit etwa 10 Jahren bekannten Interferenzkontrastes durch G. Nomarski und



Abb. 6

Gehärtetes weißes Gußeisen; leichte HNO_3 -Anätzung; positiver Phasenkontrast; $V = 750$ fach

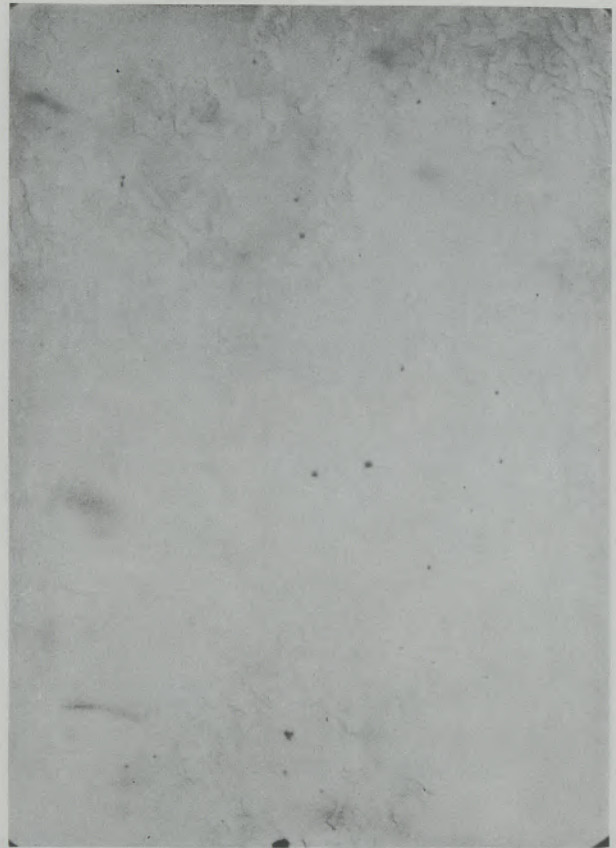


Abb. 7a Hellfeld

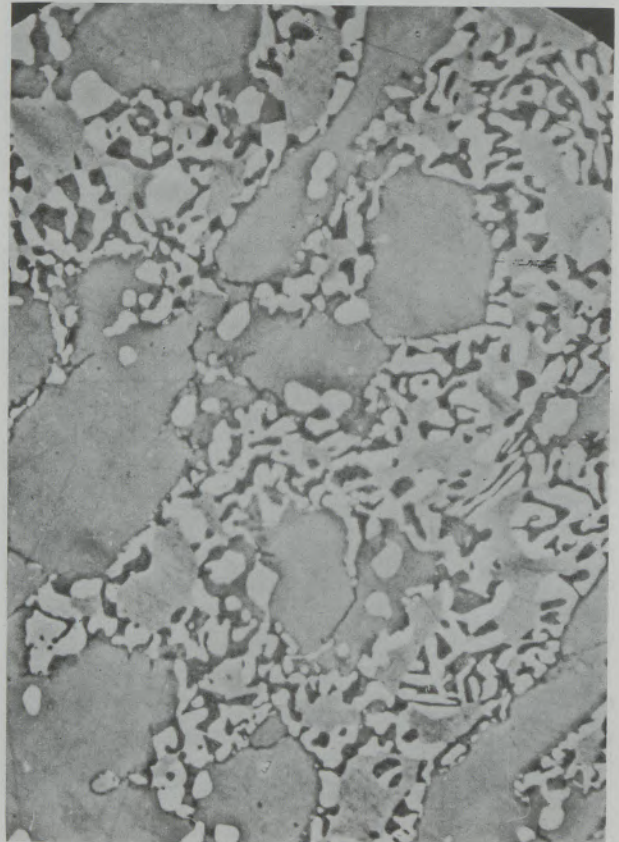


Abb. 7b positiver Phasenkontrast

Hochlegierter Chromstahl mit Ferrit, Austenit und Karbiden; leichte Vilella-Anätzung; $V = 750$ fach

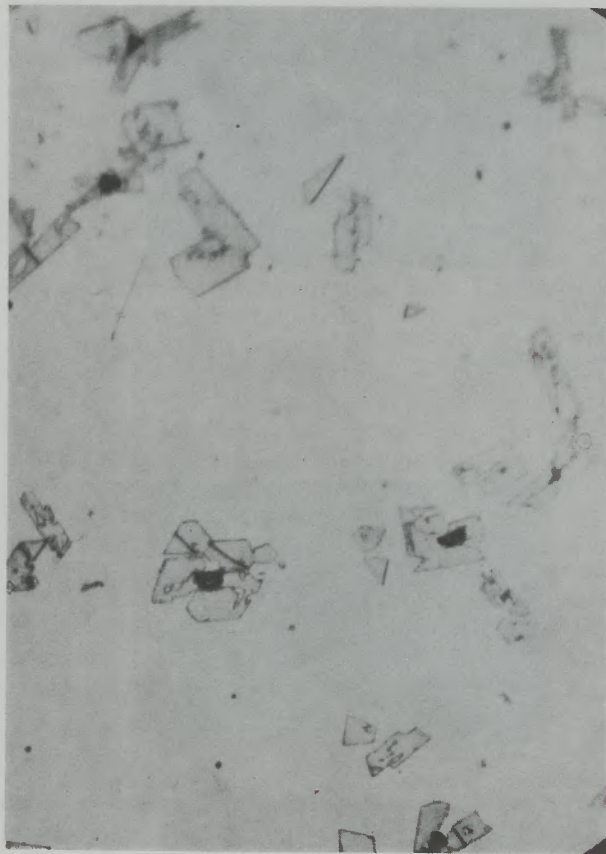


Abb. 8a
Hellfeld

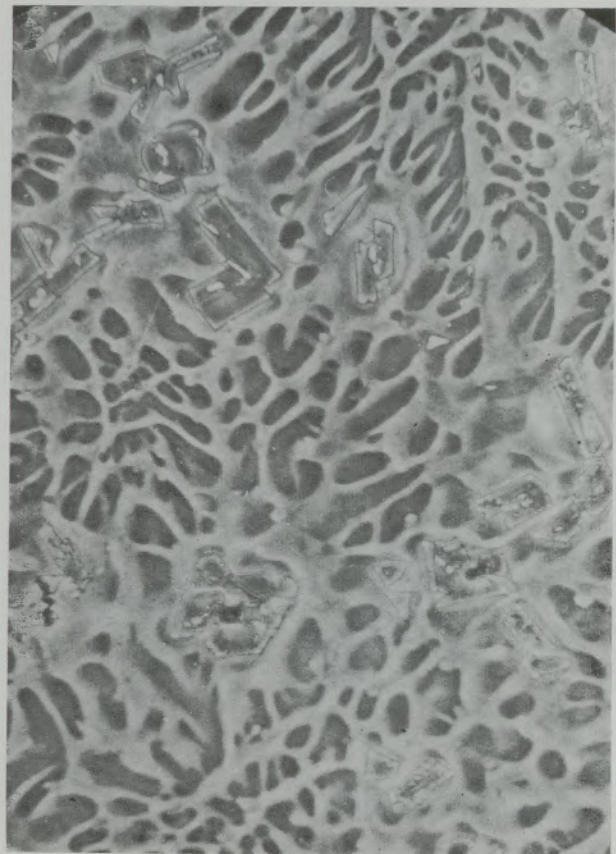


Abb. 8b
positiver Phasenkontrast

Al-V-Legierung mit 0,9 % V; geätzt n. Bohner; V = 250fach

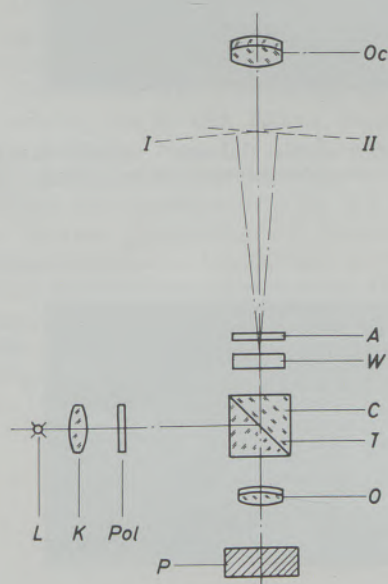


Abb. 9a

Schema eines Interferometers mit Bildverdoppelung

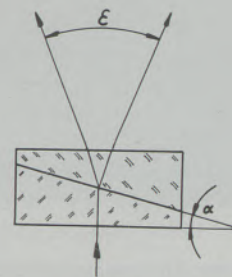


Abb. 9b

Schema eines Wollaston-Prisma
Zur Theorie des Interferenzkontrastes (nach Lit. 13)

A. R. Weill (12) in der Metallographie Arbeiten über eine Anwendung desselben zu finden.

Nach einer kurzen und vereinfachten Darstellung, im wesentlichen in Anlehnung an die Arbeit von F. Herzog (13) sollen auch zu diesem Verfahren einige Beispiele gebracht werden.

Das Prinzip eines Interferometers, wie es Abb. 9a zeigt, ist bereits seit langem bekannt (z. B. (14)). Ein von der Lichtquelle L kommendes und vom Kollektor K parallel gerichtetes Lichtbündel beleuchtet über die halbdurchlässige Teilungsschicht T und das Mikroskopobjektiv O die Oberfläche des Prüflings P. Un-

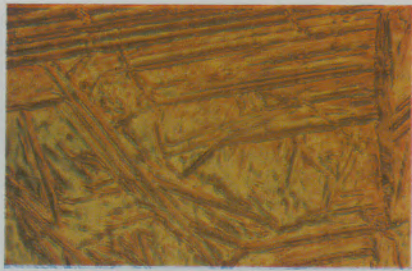


Abb. 10a

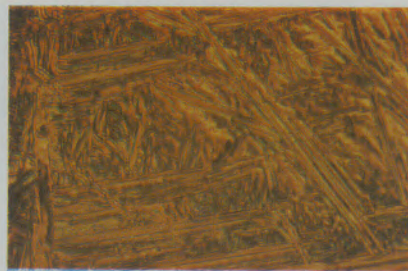


Abb. 10b

Oberflächenrelief von Widmannstättennadeln an einer Vacu-
thermprobe in zwei Kontraststellungen (Abb. 10a und 10b);
Interferenzkontrast; $V = 150$ fach

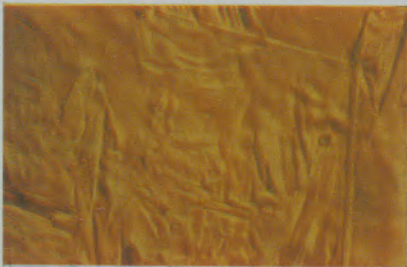


Abb. 11

Oberflächenrelief von Ferrit an einer Reineisen-Vacu-
thermprobe nach der γ/α -Umwandlung; Interferenzkontrast;
 $V = 500$ fach

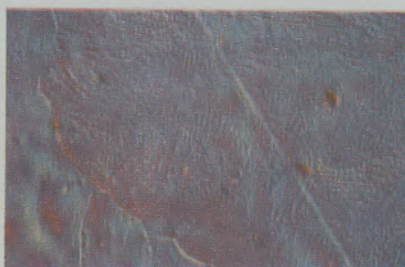


Abb. 12

Oberflächenrelief von Perlit an einer Vacu-
thermprobe mit 0,85 % C; Interferenzkontrast; $V = 750$ fach

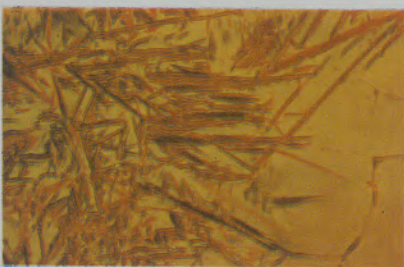


Abb. 13

Oberflächenrelief eines Tieftemperaturmartensites in der ent-
kohlten Zone eines Stahles mit 2 % C und 5 % Cr;
Interferenzkontrast; $V = 150$ fach

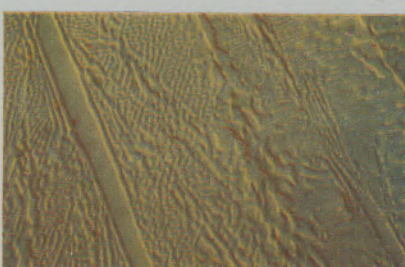


Abb. 14

Übereutektisches weißes Gußeisen, tonerdepoliert, ungeätzt;
Interferenzkontrast; $V = 150$ fach

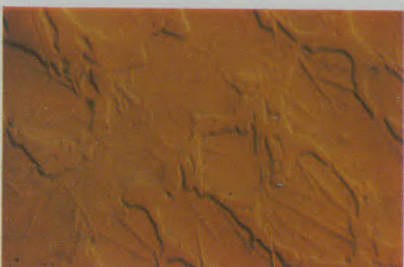


Abb. 15

Gehärtetes weißes Gußeisen mit Zementit, Martensit und Rest-
austenit, tonerdepoliert, ungeätzt; Interferenzkontrast;
 $V = 150$ fach



Abb. 16

Angeschmolzener Schnellarbeitsstahl mit Karbideutektikum,
tonerdepoliert, ungeätzt; Interferenzkontrast;
 $V = 150$ fach

mittelbar hinter dem Objektiv befindet sich eine Prismenkombination W, die bildverdoppelnd wirkt. Es entstehen dadurch die zwei Teilbilder I und II, die unter einem bestimmten Winkel ε zueinander geneigt sind und im Okular Oc Doppelbilder des Objektes ergeben. Eine solche bildverdoppelnde Einrichtung W ist in Abb. 9b aufgezeigt. Das Wollaston-Prisma, wie eine solche Einrichtung bezeichnet wird, besteht aus zwei keilförmigen kristallinen Quarzteilen gleicher Mittendicke, die miteinander verkittet sind und so eine planparallele Platte ergeben. Beim Einfall eines Lichtbündels in der angegebenen Pfeilrichtung erfolgt aus kristallographischen Gründen eine symmetrische Aufspaltung; die entstehenden zwei Teilbündel, deren optische Achsen unter dem Winkel ε divergieren, sind senkrecht zueinander linear polarisiert. Verwendet man schon bei der Präparatbeleuchtung polarisiertes Licht, dessen Schwingungsrichtung mit der Keilkante einen Winkel von 45° einschließt, so erhält man zwei Lichtbündel, die nach dem Wollaston-Prisma gleiche Intensität besitzen. Die beiden Lichtbündel werden interferenzfähig, wenn man nach dem Wollaston-Prisma einen Analysator A einrückt, dessen Schwingungsrichtung zu der des Polarisators gekreuzt ist.

Das Bild von P interferiert also mit sich selbst, bzw. jede Stelle der Oberfläche wegen der seitlichen Versetzung der Bilder mit der Nachbarstelle. Ist die Objektfläche vollkommen eben, so ist im Okular das Objektbild mit geradlinig verlaufenden Interferenzstreifen bedeckt, deren mittlerer bei Beleuchtung mit weißem Licht achromatisch erscheint und an den sich beiderseits Farbstreifen anschließen, wie sie bei Interferenzerscheinungen auftreten. Man erhält so von der Oberfläche ein Interferogramm, das in sehr empfindlicher Weise kleinste Unregelmäßigkeiten an der Prüflingsoberfläche durch eine Verbiegung der Interferenzstreifen aufzeigt.

Der Abstand dieser Interferenzstreifen kann durch ein Verschieben des Wollaston-Prismas in der Richtung der Mikroskopachse verändert werden, wobei die Streifen um so breiter werden, je näher das Interferometerprisma an die Brennfläche des Objektivs kommt. Das Prisma kann schließlich so weit verschoben werden, bis es sich in der Brennfläche des Objektivs befindet, bzw. bis der Konvergenzpunkt der beiden Teilbildachsen dorthin fällt. In dieser Stellung bedeckt ein Interferenzstreifen mit einem bestimmten Farbton gleichmäßig das Gesichtsfeld. Der Farbton kann durch ein Verschieben des Prismas in waagrechter Richtung verändert werden. Unter diesen Bedingungen werden nun kleine Höhenunterschiede der Prüflingsoberfläche dadurch sichtbar, daß im gleichmäßigen Farbton des Interferenzstreifens verschiedene Helligkeiten, bzw. Farben auftreten. Man spricht vom Interferenzkontrast.

2.2. Beispiele:

Die Aufnahmen wurden mit der Interferenzkontrasteinrichtung der Optischen Werke C. Reichert durchgeführt. Abb. 10a zeigt das Oberflächenrelief von Widmannstätten-Nadeln auf einer Vacuthermprobe aus Stahl mit etwa 0,20 % C nach dem Abkühlen. Der Kontrast wurde so gewählt, daß die Nadeln deutlich im Relief stehen. Durch Verschieben des Interferometerprismas in waagrechter Richtung kann der Farbton und der Kontrast verändert, abgeschwächt oder verstärkt werden, wie z. B. in Abb. 10b. In diesem Bild ist der Kontrast bereits zu stark; die Niveauunterschiede im Untergrund werden zu sehr übertrieben, das Bild wird für das Auge zu unruhig. Der Interferenzkontrast ergibt also nicht, wie der Phasenkontrast, ein bestimmtes Kontrastbild, sondern der Kontrast kann je nach den Gegebenheiten verändert bzw. eingestellt werden.

In Abb. 11 wird das Ferritrelief einer Vacuthermprobe nach der γ/α -Umwandlung, welche im Hellfeld meist nur sehr schlecht zu beobachten ist, gezeigt. Der Braunton entspricht etwa der Mittelstellung des Prismas und bietet für das Auge meist den angenehmsten Kontrast.

Auch die Beobachtung der Perlitbildung in Erhitzungsmikroskopen macht gewisse Schwierigkeiten. Das Relief ist jedoch besonders bei größerer Ausbildung durch den Interferenzkontrast, wie Abb. 12 zeigt, gut sichtbar zu machen.

Abb. 13 zeigt das Oberflächenrelief eines Tieftemperaturmartensits in der entkohlten Zone eines Stahles mit 2 % C und 5 % Cr. An einem Rand des Bildes ist noch der Austenit mit dem Karbideutektikum zu sehen.

Abb. 14 zeigt das Gefüge eines übereutektischen weißen Gußeisens, nur tonerdepoliert. Der Zementit erscheint hier tieferliegend, im Gegensatz zu Abb. 15, einem gehärteten weißen Gußeisen mit Zementit, Martensit und Restaustenit, ebenfalls nur tonerdepoliert. Durch ein waagrechtes Verschieben des Wollastonprismas kann, wie auch bereits aus Abb. 10a und 10b zu ersehen ist, das Relief umgekehrt werden.

Abb. 16, Polierrelief eines angeschmolzenen Schnellarbeitsstahles. Neben dem Karbideutektikum sind deutlich in den Kristallen Säume zu erkennen, die angeben, wie weit die Primärkristalle beim Anschmelzen aufgeschmolzen wurden.

Unser besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. G. Hellweger, der die Phasenkontrastaufnahmen im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt hat.

Zusammenfassung

Die optischen Grundlagen von Auflichtphasen- und Interferenzkontrast werden in kurzer und vereinfachter Form dargestellt. Die Vorteile beider Verfahren

bei der Sichtbarmachung von metallischen Gefügen werden an Hand ausgewählter Beispiele aufgezeigt.

Summary

The optical fundamentals of aximuthal phase — and interference contrast are demonstrated in a short and simplified way. The advantages of both methods

when visualizing metallic structures are illustrated by means of selected examples.

Résumé

On présente, sous une forme brève et simplifiée, les bases optiques du contraste de phases éclairées et d'interférences. On décrit, d'après des exemples

choisis, les avantages de ces deux procédés pour la mise en évidence de structures métalliques.

Literaturverzeichnis

1. Beyer, H., „Theorie und Praxis des Phasenkontrastverfahrens“, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig AG., Leipzig 1965.
2. Menzel, E., „Phasenkontrastverfahren“, Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Bd. I, Teil 1, S. 319/356. Umschau-Verlag, Frankfurt/Main, 1957.
3. Oettel, W. O., „Grundlagen der Metallmikroskopie“, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig AG., Leipzig 1959, S. 70/78.
4. Gabler, F., Mikroskopie 7 (1952), Nr. 1/2, S. 43/54.
5. Seidenberg, R. L., und J. R. Benford, Metall Progr. 58 (1950), Nr. 5, S. 725/28.
6. Cuckow, F. W., J. Iron Steel Inst. 1949 (161), F. 1/10.
7. Jupnik, H., H. Osterberg und G. E. Pride, J. of the Opt. Society of America 36 (1946), S. 710.
8. Gabler, F., und R. Mitsche, Arch. Eisenhüttenwes. 23 (1952), Heft 3/4, S. 145/50.
9. Lean Mc, D., Met. Treat. Drop. Forg. 18 (1951), Nr. 65, S. 51/62.
10. Perryman, E. C. W., und M. Lack, Metallurgia 44 (1951), Nr. 262, S. 97/102 und 110.
11. Mitsche, R., F. Gabler und F. Jeglitsch, „Die Anwendung optischer Kontrastmethoden in der Metallographie“, Monographie, erscheint demnächst.
12. Nomarski, G., und A. R. Weill, Rev. de Métallurgie 52 (1955), Heft 2, S. 121/134.
13. Herzog, F., Industrie-Anzeiger Nr. 60, vom 27. Juli 1962, Verlag W. Girardet, Essen.
14. Kohaut, A., „Technische Interferenzmikroskopie“, Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Band I, Teil II, S. 555/613, Umschau-Verlag, Frankfurt/Main, 1960.

Herrn Prof. Dr. phil. Dr. Ing. E. h. W. Köster zum 70. Geburtstag gewidmet

DK 620.186.1 : 53.082.531 : 535.24

Neue Beispiele aus der Mikroreflexionsmessung

Von H. S c h e i d l, Kapfenberg, und R. M i t s c h e, Leoben

Mitteilungen aus den Versuchsanstalten der Gebr. Böhler & Co., A.G., Edelstahlwerke Kapfenberg und dem Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanistischen Hochschule Leoben

(Das Wesen und die Möglichkeiten von Mikroreflexionsmessungen an Anschliffen als Hilfsmittel der Festkörperuntersuchung, insbesondere in der Metallographie, werden kurz dargestellt; eine moderne Anlage (Mikrophotometer, C. Reichert, Wien) wird beschrieben und Ergebnisse von Phasenidentifizierungen werden gezeigt.)

(The method and the possibilities of measurement of microreflectivity of constituents of solids, as a helpful tool specially in metallography, is briefly outlined; a modern instrument (microphotometer, C. Reichert, Vienna) is described and the results of phase identifications are demonstrated.)

(La méthode et les possibilités de mesure de micro-réflexions sur des coupes polies, comme moyen d'étude des substances solides, en particulier en métallographie, sont brièvement présentées; un appareil moderne (microphotomètre, C. Reichert, Vienne) est décrit et les résultats d'identification de phases sont donnés.)

Über das Verfahren der Mikroreflexionsmessung wurde in der letzten Zeit etliche Male von unserer Seite berichtet (1), (2), (3), (4), so daß wir uns hier bezüglich apparativer und meßmethodischer Fragen auf das Wesentlichste beschränken können.

Das Verfahren dient zur Identifizierung vornehmlich nichtmetallischer Phasen im Anschliff bis zur Größenordnung von 1 Mikron, wobei man mit dem

Mikrophotometer von der Fa. C. R e i c h e r t, Wien, in der Lage ist, einen Bereich von 0,5 Mikron Durchmesser auszublenzen und zu messen.

Funktion des Mikrophotometers

Abb. 1 stellt die Gesamtanlage des Mikrophotometers von C. Reichert mit dem Mikroskop Zetopan-Pol dar.

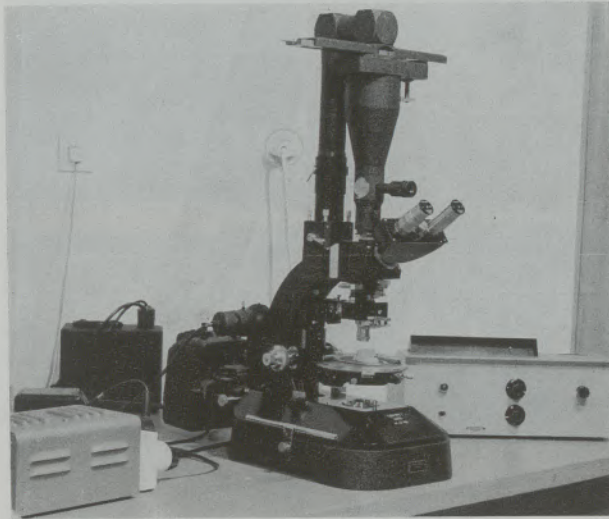


Abb. 1

Mikrophotometer von C. Reichert am Zetopan-Pol mit Zusatzgeräten

Links vom Mikroskop ist der Spannungstabilisator, rechts davon das Anschlußgerät für den Photomultiplier mit dem eingebauten Galvanometer mit Lichtstrahlanzeige zu sehen. Als Beleuchtungseinrichtung wurde dabei ein Zweilampenaggregat verwendet, das aus einer Niedervoltlampe und einer Quecksilber-Hochdrucklampe besteht, die wahlweise verwendet werden können. Die Hauptteile des auf das Zetopan aufgesetzten Mikrophotometers, das ebenso an das große Metallmikroskop MeF angeschlossen werden kann, sind das Einblickfernrohr zur gleichzeitigen Beobachtung von Objektbild und Meßblende, der Triebknopf rechts oben für die Wahl der Meßblende, das horizontal angeordnete Interferenzverlauffilter und das den Photomultiplier enthaltende Rohr, das gleichzeitig zur Abstützung des Photometers am Zetopan dient. Die Funktion des Mikrophotometers sei an der schematischen Abb. 2 erläutert. Das im Prinzip aus dem Objektiv 1 und dem Okular 2 bestehende Mikroskop wird auf das Objekt P fokussiert, wobei in der Blendenebene des Okulars bei P' ein Bild des Objektes P entsteht. Alle von einem Objektpunkt kommenden Strahlen treten als Parallelbündel aus dem Okular aus. Die dahinter gesetzte Linse 3 erzeugt auf der verspiegelten Planfläche der Linse 4 ein weiteres Bild P'' des Objektes. Die Linse 4 ist so ausgelegt, daß das Strahlenbündel in sich selbst zurückgespiegelt wird und über den Teilungsspiegel 5 in das auf unendlich eingestellte Einblickfernrohr verläuft.

Durch das Fernrohr sieht man also das bei P'' entstehende Zwischenbild, aber gleichzeitig auch eine in der Spiegelfläche von 4 vorgesehene Meßöffnung M, die durch einen Mechanismus an das zu photometrierende Objekt größenmäßig angepaßt werden kann. Die unbedingt notwendige Treffsicherheit ist somit gegeben.

Das durch die Meßöffnung tretende Licht gelangt über zwei Hilfs-linsen und zwei Umlenkspiegel auf die

lichtempfindliche Schicht eines Photomultipliers. Vom Multiplier geht der Meßstrom über den Verstärker zum Anzeige- und Registriergerät. Ein Interferenzfilter 15 mit einer sehr geringen Halbwertsbreite gewährleistet Messungen im definierten Licht.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Größe des Reflexionsvermögens einiger metallischer und nicht-metallischer Phasen.

Meßmethodik:

Alle Bestimmungen des Reflexionsvermögens beruhen auf Vergleichsmessungen und beziehen sich auf eine Basis mit bekanntem Wert. Bei der objektiven Methode, wie sie bei dieser Anlage Anwendung findet, wird mit Photomultiplier und Galvanometer gearbeitet. Nach dem Aufsuchen der zu messenden Phase unter dem Mikroskop und der Wahl der entsprechenden Blende wird der Eichschliff fokussiert und sein Standardwert am Galvanometer eingestellt.

Unter Beibehaltung der Beleuchtungseinstellung wird jetzt die Probe gemessen, wobei der Reflexionswert direkt in Prozenten an der Skala ablesbar ist. Es ist zweckmäßig, den Mittelwert aus ungefähr fünf Messungen zu bestimmen. Die Meßgenauigkeit beträgt im Hauptarbeitsbereich, d. h. bei Reflexionsmessungen bis 30 % Reflexionsvermögen, 1 % des Meßwertes.

Anwendungsbeispiele:

Als erstes Beispiel seien Reflexionsmessungen an Pyrographitschichten erwähnt.

Abb. 3 Pyrographit ist ein Werkstoff aus hochreinem Graphit, der aus der Gasphase auf einem

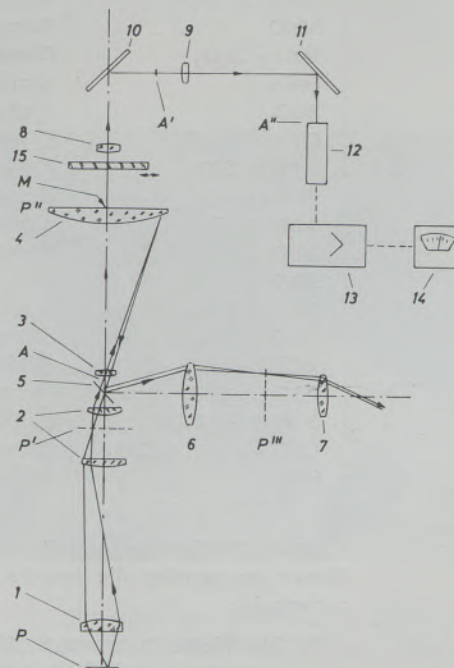


Abb. 2

Schematische Darstellung der Funktion des Mikrophotometers

Tabelle 1

Werte des Reflexionsvermögens R in Prozent
(für $\lambda = 589,3 \text{ nm}$)

Stoffkennzeichnung		R-Werte Bei stärker anisotropen Stoffen sind beiderseits des Schräg- striches Minimal- u. Maximal- werte, bei schwach anisotropen Stoffen ist das Mittel der beiden Extremwerte angegeben
chemisch	mineralogisch	
Ag	Silber	94*)
Mg	Magnesium	93
Cu	Kupfer	83
Al	Aluminium	82,7
Au	Gold	82,5
Pt	Platin	73
Mn	Mangan	64
Ni	Nickel	62
Fe	Eisen	59
FeS ₂	Pyrit	54,6
W	Wolfram	54,5
NiS	Millerit	54
PbS	Bleiglanz	37,5*)
FeS	Troilit	37
Fe ₂ O ₃	Hämatit	24/27,5
Cu ₂ O	Cuprit	22,5
CuS	Covellin	15/24
MnS	Alabandin	21
Fe ₃ O ₄	Magnetit	21
"FeO"	Wüstit	19
Cr ₂ O ₃	Chromoxid	18
CdS	Greenockit	17
γ -Fe ₂ O ₃ · H ₂ O	Rubinglimmer	17
Mn ₃ O ₄	Hausmannit	16,5
MgO · Fe ₂ O ₃	Magnesiumferrit	16
ZnS	Zinkblende	16
α -Fe ₂ O ₃ · H ₂ O	Nadeleisenerz	14
MnO	Manganosit	13,6
FeO · Cr ₂ O ₃	Chromit	12,5
SnO ₂	Zinnstein	10**)
ZnO	Zinkit	10
C	Graphit	5/23 5
2 FeO · SiO ₂	Fayalit	8,9
FeO · Al ₂ O ₃	Herzynit	8,6
2 MnO · SiO ₂	Tephroit	8,2
Al ₂ O ₃	Korund	7,6
MgO	Periklas	7,25
MnO · SiO ₂	Rhodonit	7,1
Al ₂ O ₃ · SiO ₂	Sillimanit	6,4
2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂	Gehlenit	6,2
2 MgO · SiO ₂	Forsterit	6,05
3 Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂	Mullit	5,95
CaO · Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂	Anorthit	5,15
SiO ₂	Quarz (0001)	4,58

*) Die Stoffgruppe enthält teils gemessene, teils aus n und k berechnete Werte; es wurden die jeweils am sichersten erscheinenden Literaturwerte verwendet.

***) Die Werte in dieser Stoffgruppe sind teils der Literatur entnommen, teils nach der Fresnelschen Formel $R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \cdot 100 (\%)$ aus den Brechungsindizes berechnet.

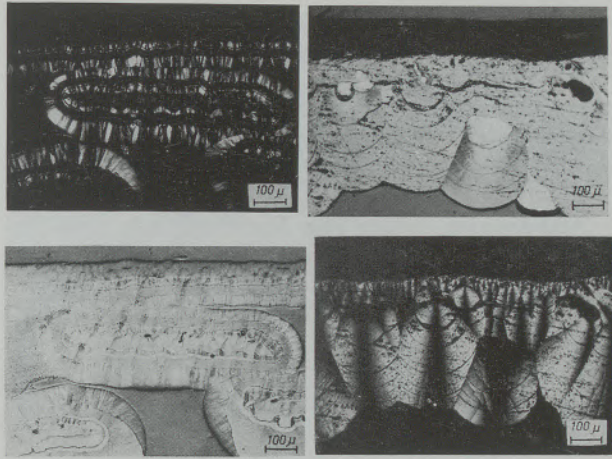


Abb. 3

Pyrographitschichten im Hellfeld und im polarisierten Licht

Trägerkörper in molekularen Schichten abgeschieden wird. Die sich bei diesem Prozeß ausbildende geschichtete Kristallstruktur verleiht dem Pyrographit zusätzlich zu der dem normalen Graphit eigenen hohen Temperaturbeständigkeit eine ausgeprägte anisotrope Wärmeleitungscharakteristik. Dadurch können bei punktförmiger Hitzeeinwirkung unerwünschte Temperaturspitzen abgebaut und über die gesamte Oberfläche verteilt werden. Die unterschiedliche Dichte von Pyrographit von $2,22 \text{ g/cm}^3$ gegenüber der des normalen Graphits zu $1,7 \text{ g/cm}^3$ charakterisiert den höheren Grad kristalliner Ordnung. Als weitere besondere Eigenschaft sei die Gasdichtigkeit dieses Materials erwähnt. Dieser Werkstoff findet als Moderatorwerkstoff, für elektrische Kühl- und Heizprozesse und in der Raketentechnik vielfach Anwendung.

Die optischen Eigenschaften bzw. das Reflexionsvermögen, das bei normalem Graphit bei Licht der Wellenlänge 589 nm , je nach Schnittebene, von 5 bis 23,5 % variiert, erreicht beim Pyrographit mit Spiralwachstum bis zu 40 %.

Abb. 4 stellt Einschlüßidentifizierungen im Uran dar. Die Hauptanwendung der Hellfeldmikroskopie des Urans dient zur Identifizierung der Einschlüsse. Verglichen mit den meisten Verunreinigungen ist das Atomgewicht von Uran sehr groß, weshalb schon bei geringen Gewichtsprozenten große Volumsteile der leichten Verunreinigungen im Anschliff auftreten.

Wenn die Einschlüsse genügend groß sind, können sie mit einem Ultraschallmeißel mechanisch entfernt werden und durch Röntgenbeugung identifiziert werden. Es können so Einschlüsse bis zu $8 \mu\text{m}$ Durchmesser identifiziert werden.

Eine Reihe von Verunreinigungen stellt die kubisch isomorphe Reihe Uranitrid, Urankarbid und Uranmonoxid dar. Weiters auftretende Einschlüsse, die je nach Erschmelzungsverfahren des Urans variieren, sind:

Fluoride, MgF_2 und CaF_2 , Uranhydrid UH_3 , Urandioxid, Uransilicide U_3Si_2 und U_3Si , $\text{U}(\text{CN})$ und $\text{U}(\text{O}, \text{C}, \text{N})$ usw. Auch hier stellt die Mikroreflexions-

messung eine einfache Möglichkeit zur Identifizierung dar.

Die dunkle Phase im obersten Bild wurde damit als Urandioxid mit $R = 13,2 \%$ identifiziert, ein Wert, wie er für das Urandioxid, der im untersten

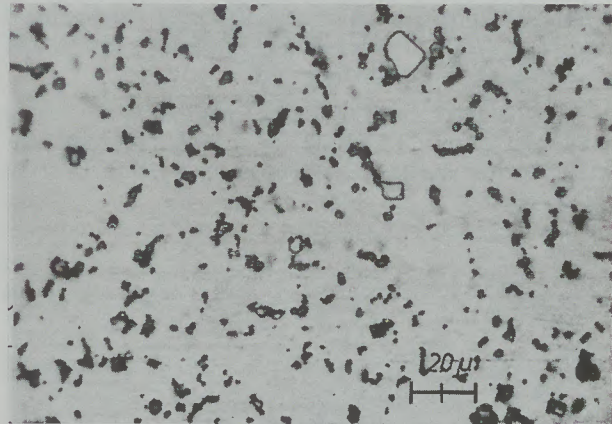


Abb. 4a

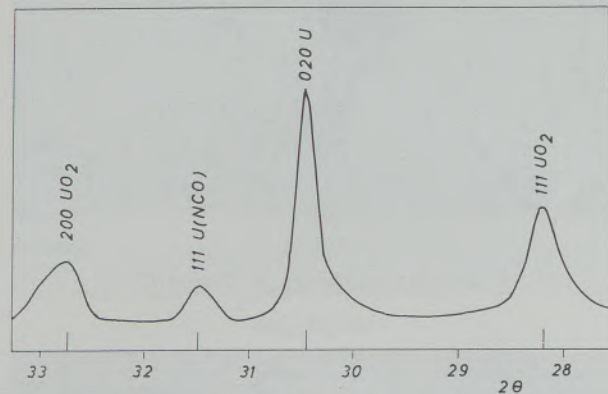


Abb. 4b

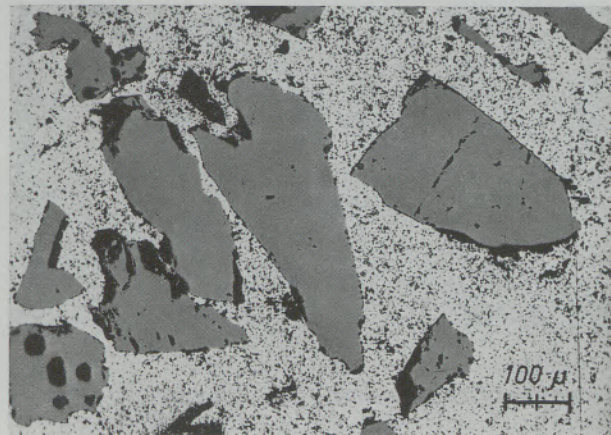


Abb. 4c

Nichtmetallische Einschlüsse in Uran

- UO_2 - und $\text{U}(\text{NCO})$ -Einschlüsse in Uran, geätzt mit 3 %igem Fluor-Ammon
- Goniometeraufnahme vom Anschliff Abb. 4a
- UO_2 -Kristalle in einem Sinterkörper

Bild sichtbaren Probe, die auch als Standard Verwendung findet, gilt. Die hellere, eckige Phase im obersten Bild mit $R = 43\%$ ist ein $U(NCO)$ -Mischkristall. Eine Festlegung der genauen Mischkristall-Zusammensetzung ist auch röntgenographisch nicht möglich, da die Gitterparameter sehr eng beisammen liegen. Die Goniometeraufnahme wurde an dem mit 3% igem Fluor-Ammon geätzten Schliff durchgeführt und zeigt die Linien des Urandioxides, des Urans und des $U(NCO)$ -Mischkristalls.

Abb. 5 zeigt eine gröbere Urandioxid-Anhäufung und Abb. 6 ein Konglomerat von $U(NCO)$ -Mischkristallen bei höheren Vergrößerungen im gesinterten Uran.

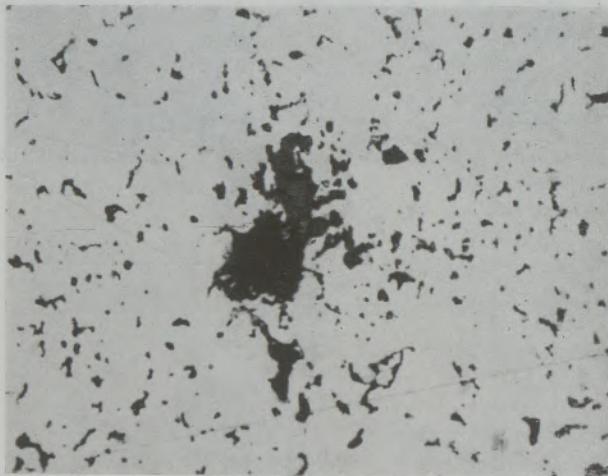


Abb. 5 1000fach
Urandioxidanhäufung in Uranmetall

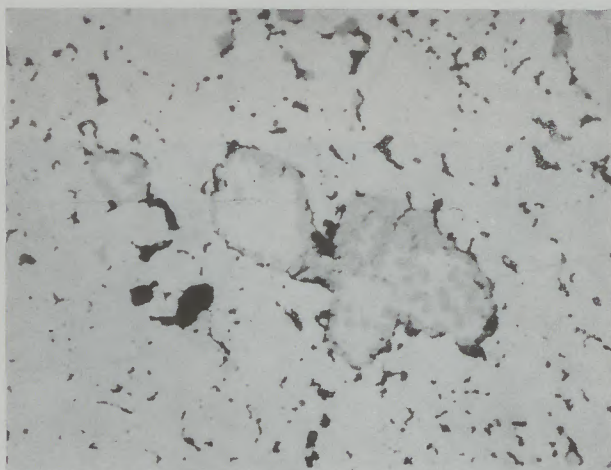


Abb. 6 1000fach
 $U(NCO)$ -Anhäufung (lichtgraue Phase) in Uranmetall

Bei Mischkristallen von durchsichtigen Mineralen ist das Verhalten der Brechzahlen mit der Veränderung der chemischen Zusammensetzung in zahlreichen Fällen untersucht worden und diese Beziehungen wurden zu einem mikroskopischen Verfahren zur Be-

stimmung der chemischen Zusammensetzung eines Mischgliedes entwickelt.

Bei durchsichtigen und schwach absorbierenden Mineralen folgen die Brechzahlen der Mischglieder entweder der Vegard'schen Geraden oder weichen nur durch geringe Krümmung nach oben oder unten davon ab.

Manganoxid bildet mit Eisenoxid, wie das Zustandsschaubild nach Fischer-Fleischer zeigt, eine lückenlose Mischkristallreihe (Abb. 7). Es wurde das Reflexionsvermögen verschiedener Mischglieder bei

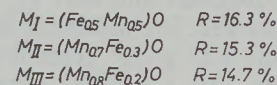
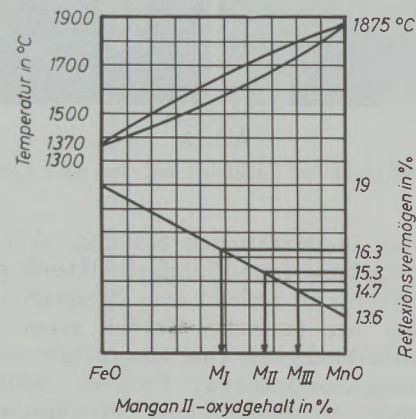


Abb. 7

MnO-FeO-Mischkristallreihe

oben: System FeO-MnO

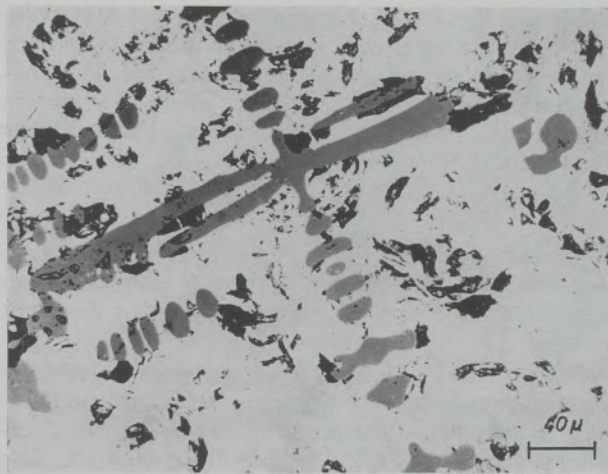
unten: Reflexionsvermögen im System FeO-MnO nach H. Scheidl (4)

der Wellenlänge 589 nm gemessen und eine Abhängigkeit des Reflexionsvermögens gefunden, die offenbar der Vegard'schen Regel folgt, wie das auch für die Mischkristallreihe $MgO-FeO$ gilt.

Anwendungsbeispiele aus der Mischkristallreihe $MnO-FeO$ sind in Abb. 8 zu sehen; links oben liegen dendritische Manganosit-Kristalle (MnO) mit $13,4\%$ im technischen Reimangan; die restlichen drei Bilder zeigen Mischkristalle von Mangan-Eisenoxid-Einschlüssen in Weicheisen, deren chemische Zusammensetzung nach der in Abb. 9 demonstrierten Weise bestimmt worden ist. Mit zunehmendem Fe-Gehalt sinkt der Schmelzpunkt, die Einschlüsse werden kugelig.

Abb. 9 zeigt einen in Walzrichtung gestreckten, komplexen Einschluß in einem Tiefzieh-Stahl. Die hellgrauen Dendriten sind hier wiederum Mangan-Eisenoxid-Mischkristalle der Zusammensetzung $(Mn_{0.9}Fe_{0.1})O$ in einer silicatischen Matrix der Zusammensetzung $2(FeMn)O \cdot SiO_2$ mit $R = 8,8\%$ die teilweise schon eutektisch zerfallen ist.

Abb. 10a, b, c zeigt die Auflösung eines aus dem Ferrochrom stammenden mehrphasigen, exogenen Einschlusses im Chrom-Nickel 18/8-Stahl. Die oberste Abb. a zeigt einen großen heterogenen Einschluß im Ferrochrom; die graue Phase ist Eisenchromit $FeO \cdot$



MnO

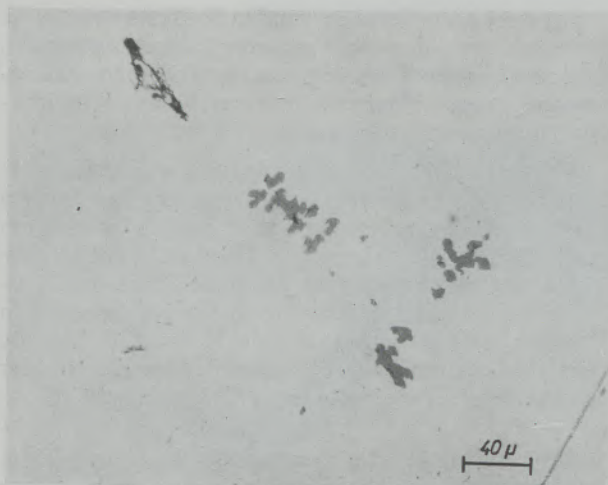
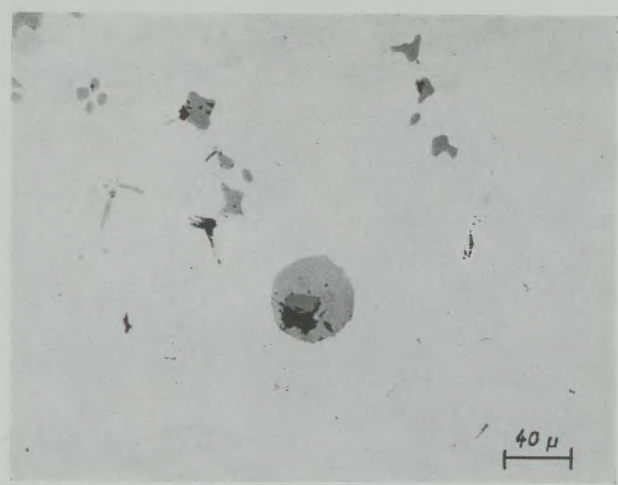
 $(\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})\text{O}$  $(\text{Mn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})\text{O}$  $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}$

Abb. 8

MnO-FeO-Mischkristalle

$\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ mit $R = 12,7\%$ in einer SiO_2 -Matrix mit $R = 4,5\%$. Die zahlreichen metallischen Ferrochrom-Teilchen in den Einschlüssen lassen sich durch die



Abb. 9

Verformter, heterogener Einschuß im Tiefziehblech, 300 : 1

Ausbildung von innigen Emulsionen zwischen Oxid-schlacke und reduziertem Metall bei der Herstellung von Ferrochrom erklären. Die mittlere Abb. b zeigt die unmittelbare Auflösung eines exogenen Einschlusses im Chrom-Nickel 18/8-Stahl an Hand einer Ofenprobe. Bei der Einschlußanhäufung im Fertigmateriale, die im untersten Bild c zu sehen ist, dürfte es sich um exogene, vom Ferrochrom eingeschleppte Chromite und um eutektische Bestandteile handeln.

Abb. 11 zeigt Einschlüsse im Chrom-Nickel 18/8-Blech. Auf Grund der Mikroreflexionsmessung wurden sie als Chromoxide Cr_2O_3 mit $R = 17,8\%$ identifiziert. Chromoxid, oder mit der mineralogischen Bezeichnung Eskolaït, ist schwer zu polieren, noch schwerer als Hämatit und die Chromite; es neigt zu Ansammlungen, wobei die Einschlüsse bei Warmverformungstemperaturen nicht plastisch sind. Die giftgrünen Innenreflexe sind weiters ein charakteristisches Merkmal.

Abb. 12 zeigt nichtmetallische Einschlüsse im 18/8-Chrom-Nickel-Stahl, wobei die Schlierenbil-

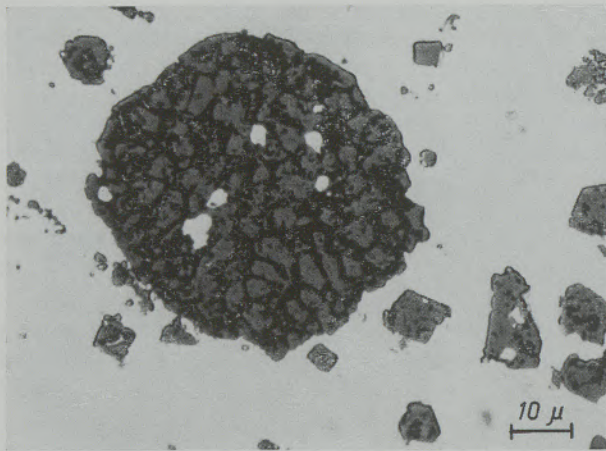


Abb. 10a

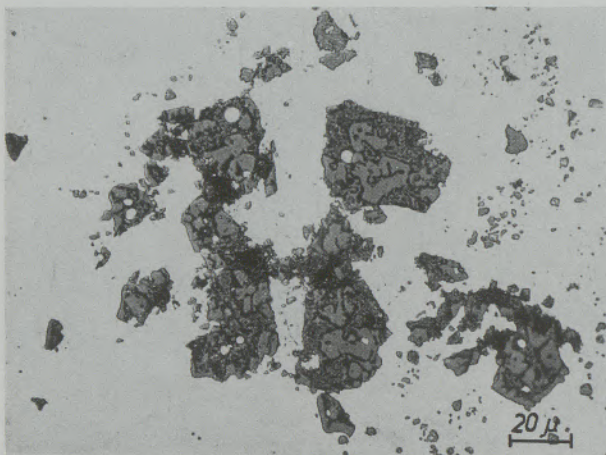


Abb. 10b

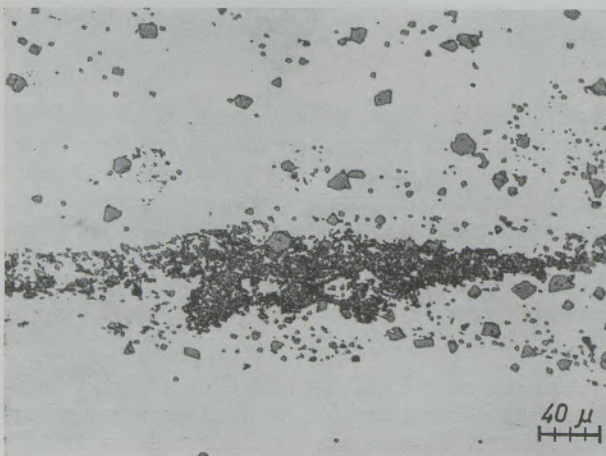


Abb. 10c

Abb. 10

Auflösung eines exogenen Einschlusses aus dem Ferrochrom im 18/8-Cr-Ni-Stahl

- Heterogen aufgebaute Chromit-Einschlüsse in Ferrochrom
- Auflösung eines Einschlusses aus dem Ferrochrom im 18/8-Cr-Ni-Stahl
- Ausgewalzte Chromit-Anhäufung im Fertigmaterial

zung im Block die Zerschmiedung des Materiales begünstigte. Der Bruch, wie er im obersten Bild zu sehen ist, folgt genau dem Schlierenverlauf. Die Phasenidentifizierung wurde an einer Stelle, wie sie das unterste Bild darstellt, vorgenommen. Die hellgraue Phase mit $R = 28,5\%$ ist $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{S}$, die anschließende dunkelgraue Phase ist MnS mit $R = 22\%$.

Die eventuell bei höher chromlegierten Stählen in den Sulfiden enthaltenen geringen Chrommengen können mit dieser Methode natürlich nicht bestimmt werden.

Abb. 13 stellt die Zunderschicht eines unlegierten Stahles dar, wobei die stets am stärksten ausgebildete Wüstitschicht entsprechend der bekannten Gleichung $4\text{FeO} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$ dissoziiert ist. Die stets dünne Hämatit-Schicht platzt bei der normalen Schliffpräparation meistens zur Gänze ab.

Für die hellen Teilchen wurden R-Werte von 59% gemessen, was dem R-Wert von α -Eisen entspricht, das zum Großteil in feinsten eutektischen Anordnungen neben Magnetit und restlichen Wüstitbe-reichen vorliegt.

Abb. 14 gibt einen Ausschnitt aus der Zunderschicht eines Automatenstahles wieder. Bei der am Rand liegenden hellgrauen Phase handelt es sich um globulitische Wüstitkristalle $(\text{FeMn})\text{O}$ mit $R = 18\%$; die weiße in natura gelbliche Phase mit $R = 36\%$ ist Eisensulfid FeS ; die dunkelgrauen eckigen Kristalle sind Manganoxid mit $R = 13,5\%$; die ebenfalls eckigen, aber schwarzen Kristalle in der eutektischen Grundmasse sind Tridymit mit $R = 4,5\%$.

Abb. 15 zeigt die verzünderte Randzone eines Automatenstahles. Die helle in natura gelbe Phase mit $R = 35\%$ ist $(\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1})\text{S}$ mit Wüstit in eutektischer Anordnung. In der mehrphasigen runden Ausbildung an der Oberfläche ist die hellgraue Phase Fe_3O_4 mit $R = 21\%$, die dunkelgraue Wüstit $(\text{FeMn})\text{O}$ mit $R = 18\%$ und die helle in natura gelbliche Phase mit dunklen Punkten ist wiederum das FeS-FeO -Eutektikum, wie im Inneren.

Abb. 16 zeigt eine Schadensstelle in einer hochfesten Welle; die in Verformungsrichtung angeordneten Korundkristalle mit $R = 7,9\%$ liegen teilweise in einer glasigen kalkhaltigen Grundmasse, daneben liegen einige Ti(CN) -Einschlüsse.

Wie die nächste, Abb. 17 zeigt, waren diese Einschlusszeilen unmittelbare Ursache für eine Rißbildung und führten zum Ausschuß des Bauteiles. Die oberste in natura gelbe Phase ist eine Cu -Folie, die an die Bruchfläche angepreßt wurde und so die an der Oberfläche liegenden Einschlüsse während der Schliffpräparation fixierte.

Abb. 18 zeigt eutektische Sulfid-Ausbildungen im Chrom-Nickel-18/8 Automatenstahlguß. Es handelt sich dabei um Cer-Mangansulfid-Mischkristalle mit $R = 23\%$.

Abb. 19 stellt einen komplexen Einschuß im Chrom-Nickel 18/8-Automatenstahlguß dar. Hier kam es neben Cer-Mangansulfid-Bildungen unter-

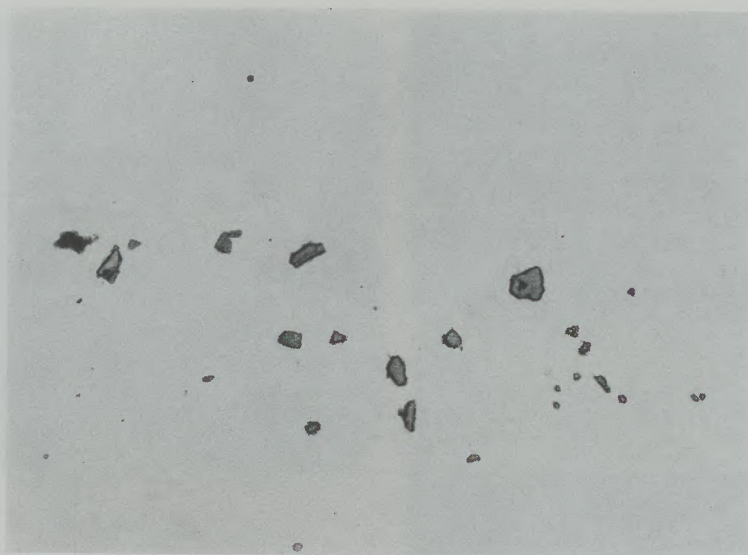
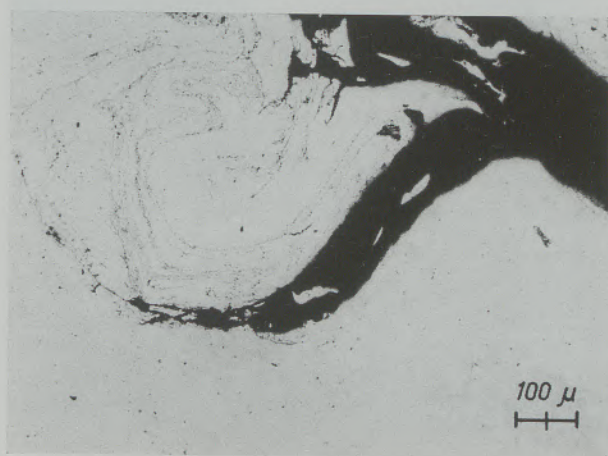
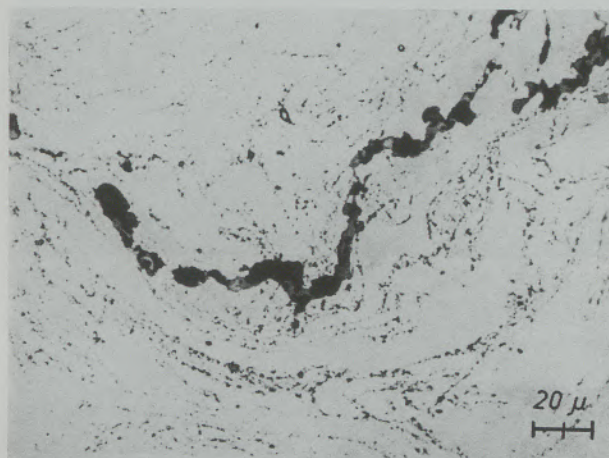


Abb. 11

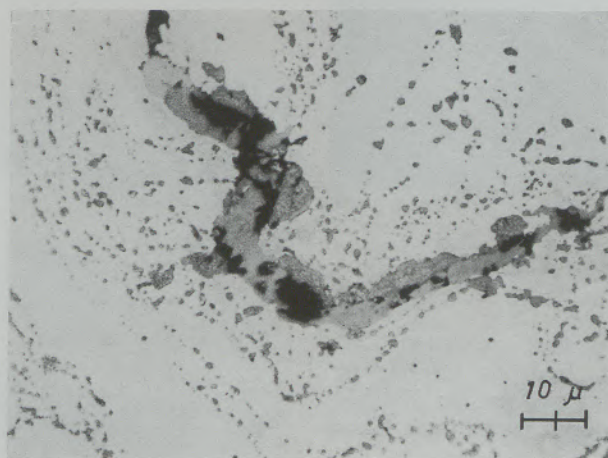
Chromoxideinschlüsse im 18/8-Chrom-Nickel-Blech, 300 : 1



a)



b)



c)

Abb. 12

Zerschmiedung im Cr-Ni-18/8-Stahl auf Grund von Anhäufungen nichtmetallischer Einschlüsse und Schlierenbildungen

- a) Rißverlauf entlang der Schlieren
- b) Nichtmetallische Einschlüsse in perlschnurartiger Anordnung bei schwächerer Vergrößerung
- c) Oxidische und sulfidische Einschlüsse

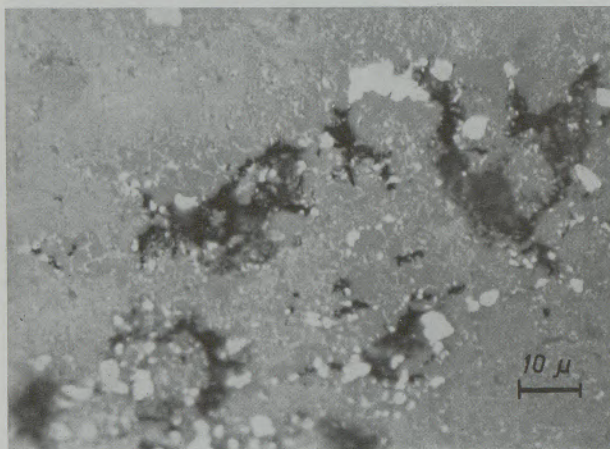
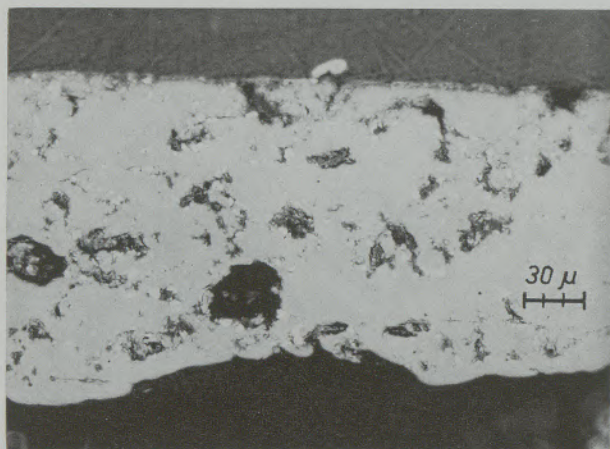
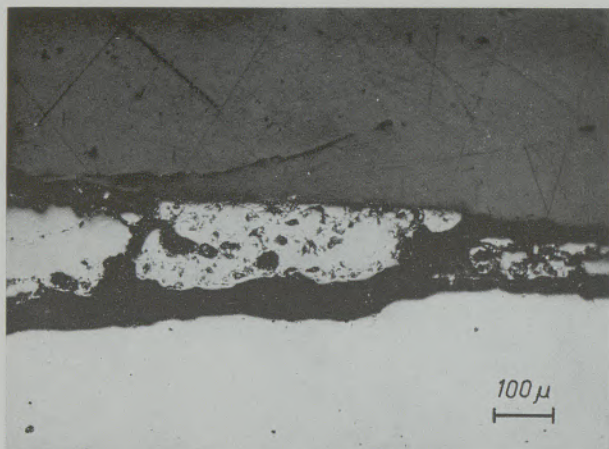


Abb. 13

Dissoziation des Wüstits der Zunderschicht

schiedlicher Zusammensetzung noch zu einer Cerdioxid-Bildung. Letzteres, im Bild dunkelgrau, ist kubisch, besitzt Fluoritstruktur und ist im Hellfeld rubinrot. Das Reflexionsvermögen wurde mit $R = 12,5\%$ gemessen.

Abb. 20 stellt einen verzunderten Ri in einem geschmiedeten Rundmaterial eines Warmarbeitsstahles dar. Es ist deutlich zu sehen, da die Ribildungen von Einschlulanhufungen, die bis an die Oberflche reichen, ausgehen.



Abb. 14

Detail aus der Zunderschicht eines Automatenstahles, 1000fach



Abb. 15

Verzunderte Randzone eines Automatenstahles, 1000fach



Abb. 16

Nichtmetallische Einschlule in einem hchfesten Baustahl, 500fach

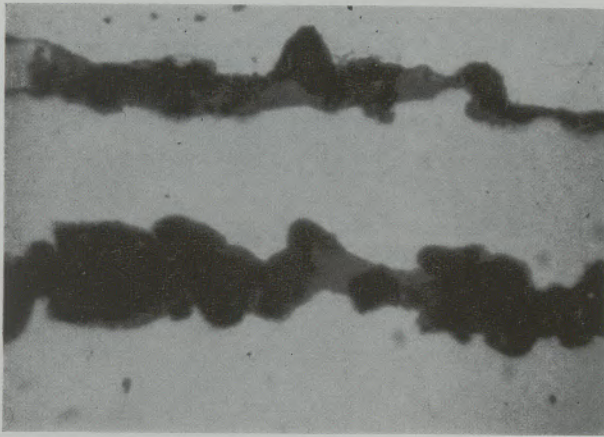


Abb. 17
Bruchverlauf längs Einschlußzeilen, 1000 : 1

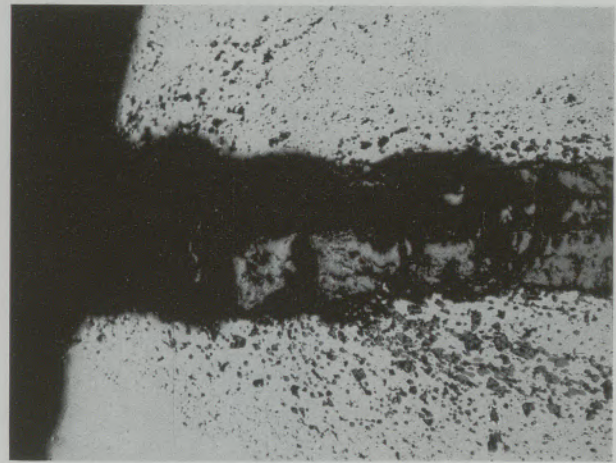


Abb. 20
Verzunderter Riß im geschmiedeten Rundmaterial eines Warmarbeitsstahles, 40 : 1

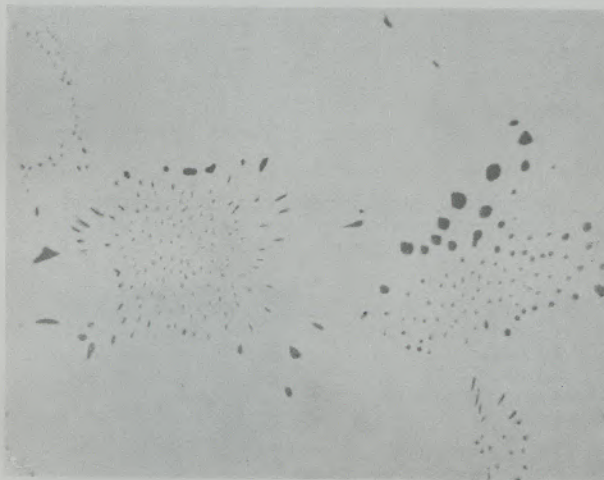


Abb. 18
Eutektische Sulfid-Ausbildung im Cr-Ni-18/8-Stahlguß, 500 : 1

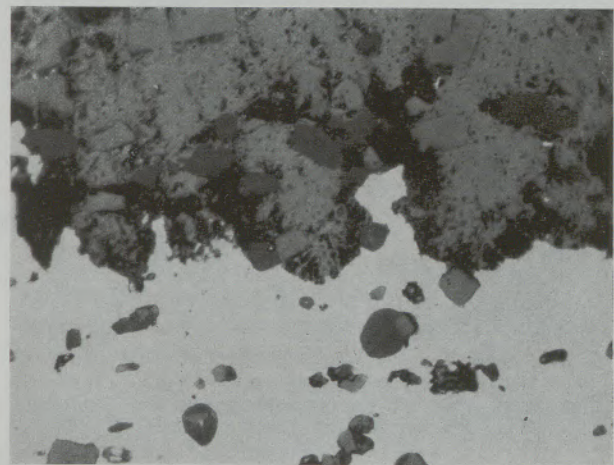


Abb. 21
Detailbild aus Abb. 20, 500 : 1

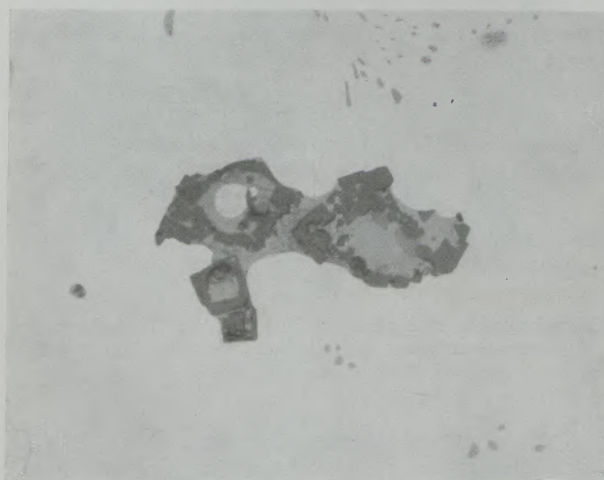


Abb. 19
Komplexer Einschluß im CrNi-18/8-Automatenstahlguß, 500 : 1

Abb. 21 stellt ein Detail aus Abb. 20, nämlich den Übergang der Zunderschicht zum Metall dar. Die hellgrauen, kantigen Phasen sowohl in der Zunderschicht als auch im Grundmetall sind Jakobsit komplexer Zusammensetzung $\text{Mn}(\text{FeCr})_2\text{O}_4$ mit dem Reflexionsvermögen $R = 16,5\%$. Die dunkelgraue Phase mit $R = 9,0\%$ ist Fayalit.

Abb. 22 zeigt Jakobsit-Einschlüsse und Wüstiteinschlüsse aus Abb. 20 in der Nähe des verzundernten Risses. Der untere Rand der großen $\text{Mn}(\text{FeCr})_2\text{O}_4$ -Phase mit $R = 16,5\%$ wurde mit $R = 18\%$ gemessen und als $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ identifiziert. An diesen beiden Phasen sowie an den nächsten drei Beispielen wurden mittels Mikrosonde Untersuchungen durchgeführt, um die Ergebnisse der Mikroreflexionsmessung zu kontrollieren.

Die Konzentrationsprofile längs Spur 1 und Spur 2 im Mikrobild bestätigen die bereits gewonnenen Ergebnisse. Die Eisenlinie fällt bei Spur 1 gegenüber der Matrix nur sehr gering ab, woraus eine hoch

eisenhaltige Phase resultiert; Mangan ist im Einschluß geringfügig erhöht.

Beim komplexen Jakobsit Spur 2 handelt es sich um eine mangan-chrom- und eisenhaltige Phase.

Abb. 23 stellt einen mehrphasigen gestreckten Einschluß im Tiefziehblech dar. Die hellgraue den-

Anregungs-
spannung : 20 KV
Strahlstrom : 0,3 µ A

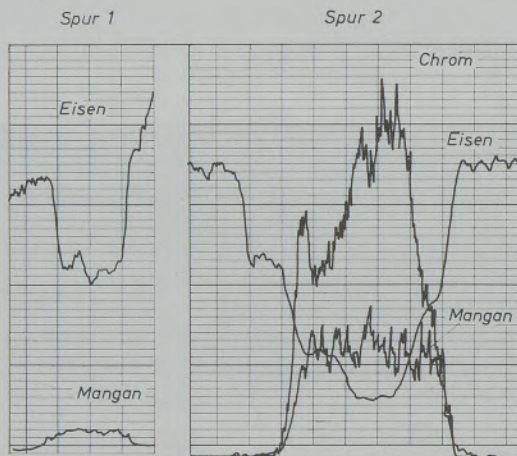
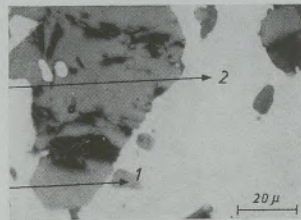


Abb. 22

Detail aus Abb. 22, Konzentrationsverlauf der Elemente Fe, Mn und Cr (Mikrosonde CAMECA)

Anregungs-
spannung : 20 KV
Strahlstrom : 0,3 µ A

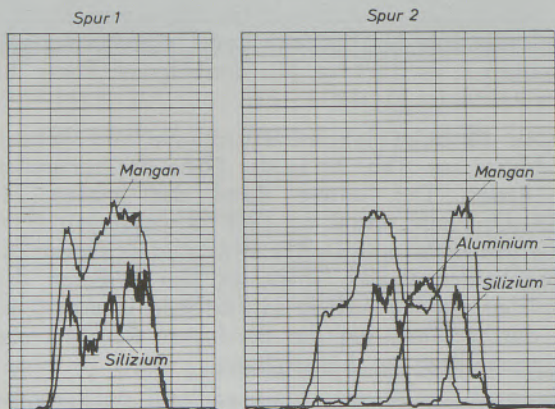
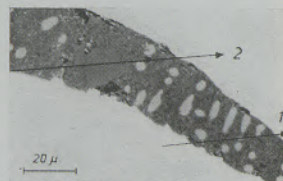


Abb. 23

Mehrphasiger Einschluß im Tiefziehblech. Konzentrationsverlauf der Elemente Mn, Si und Al (Mikrosonde CAMECA)

Anregungs-
spannung : 20 KV
Strahlstrom : 0,3 µ A

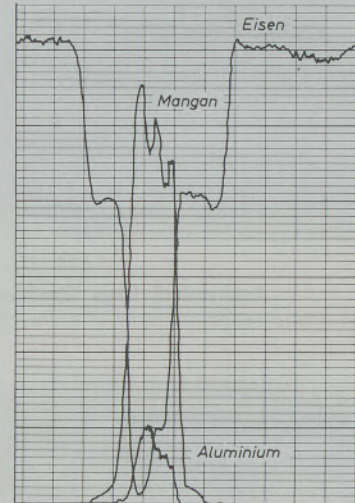
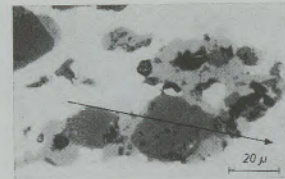


Abb. 24

Mehrphasige Einschlußzeilen im Tiefziehmaterial
Konzentrationsverlauf der Elemente Fe, Mn und Al
(Mikrosonde CAMECA)

Anregungs-
spannung : 20 KV
Strahlstrom : 0,3 µ A

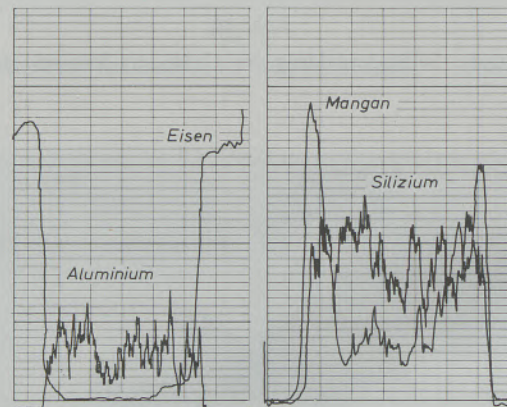
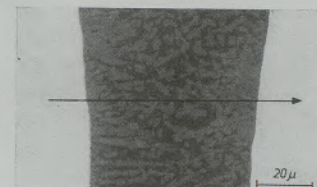


Abb. 25

Makroskopischer mehrphasiger Einschluß im Tiefziehmaterial.
Konzentrationsverlauf der Elemente Fe, Al, Mn und Si
(Mikrosonde CAMECA)

dritsche Phase ist Mangan-Eisenoxid ($Mn_{0,9}Fe_{0,1}O$), der dunkelgraue Spinellkristall ist Galaxit $MnO \cdot Al_2O_3$ mit $R = 9,8\%$. Die Matrix mit $R = 8,8\%$ ist Eisen-Mangansilicat 2 ($FeMn$) $O \cdot SiO_2$, das größtenteils bereits zerfallen ist. Auch hier konnten die Mikrosondenergebnisse die auf relativ einfache

Art gewonnenen Ergebnisse der Mikroreflexionsmessung bestätigen. In der größtenteils zerfallenen Matrix konnten entlang Spur 1 Mangan und Silicium festgestellt werden; im Spinellkristall wurden Mangan und Aluminium nachgewiesen, Spur 2.

Abb. 24 zeigt zweiphasige Einschlußzeilen, die zum Ausschluß des Tiefziehbleches führten. Die helle Phase ist Wüstit mit $R = 18,5\%$, die dunkle ist Herzynit $(\text{Mn, Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ mit $R = 8,7\%$.

Auch hier erfolgte eine Kontrolle durch die Mikrosonde. In der hellgrauen Phase sinkt die Eisenkonzentration gegenüber der Matrix nur relativ

gering ab; die dunkelgraue Phase besteht aus Mangan und Aluminium und ist praktisch eisenfrei.

Abb. 25 gibt einen großen makroskopischen Einschluß ebenfalls im Tiefziehmaterial wieder. Die helleren dendritischen Kristalle in der dunklen Matrix sind Spessartit $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ mit $R = 8,3\%$

Auch die Konzentrationsprofile für Mangan, Silicium und Aluminium bestätigen diese Identifizierung. Die höheren Mangangehalte am Rande des Einschlusses sind dabei in erster Linie durch die größere Zahl der Spessartit-Kristalle zu erklären.

Zusammenfassung

Die an mehreren Anwendungsbeispielen demonstrierte Methode der Mikroreflexionsmessung im Anschliff gestattet es, mit dem Gerät von C. Reichert, Wien, an Phasen mit linearen Dimensionen herab bis zu einem Mikron gut reproduzierbare Reflexionswerte zu messen. Die genauen Reflexionswerte zusammen mit den morphologischen Eigenschaften erlauben zum Großteil eine sichere Identifizierung der entsprechenden Phasen. Zusammenfassend können wir festhalten, daß die Mikroreflexionsmessung auch neben einer Mikrosonde durch-

aus sinnvoll betrieben werden soll, wie auch hier einige Parallelbestimmungen, sei es zur Entlastung einer Sonde, zur Kontrolle oder zur Lieferung zusätzlicher Aussagen durchgeführt worden sind. Die für die Mikroreflexionsmessung erforderliche erstklassige Schliffpräparation ist für beide Verfahren jeweils von größtem Nutzen.

Außerdem bietet eine Kombination mit der Sonde ein weites Arbeitsgebiet zur erstmaligen Bestimmung des Reflexionswertes von mit der Sonde hinsichtlich Zusammensetzung geichteten Phasen.

Summary

Measurement of reflectivity of micro-constituents in solid bodies is a very helpful aid especially in metallography. A new instrument, developed by C. Reichert, Optical Works, Vienna, permits precise and very well reproducible measurements down to areas of about one micron in diameter. Several examples are given, which demonstrate that the reflectivity values backed by morphological data yield very good identification.

From the results gained one may see that the method of measuring the microreflectivity will also be a very useful supplemental research tool in connection with microprobe-analysis. For the first time we have given the microreflectivity values of constituents, of which the chemical composition has been checked by microprobe-analyzer.

Résumé

La méthode de mesure par micro-réflexion sur coupes polies, présentée dans son principe avec plusieurs exemples d'application, permet de mesurer, avec l'appareil C. Reichert (Vienne), les valeurs de la réflexion avec une bonne reproductibilité sur les phases jusqu'aux dimensions linéaires d'un micron. En général les valeurs exactes de réflexion jointes aux propriétés morphologiques permettent un identification sûre des phases.

En résumé, la mesure de la micro-réflexion peut aussi être appliquée avec succès en combinaison avec

une microsonde. Nous en avons effectué quelques expériences soit pour alléger le travail d'une sonde, soit pour son contrôle ou bien pour obtenir des renseignements supplémentaires. La préparation d'échantillons métallographiques doit être de première qualité pour une bonne mesure de la micro-réflexion. Cette préparation est très utile aussi pour la microsonde.

Nous avons indiqué pour la première fois les valeurs de micro-réflexion de phases dont la composition chimique a été identifiée à l'aide de la microsonde.

Literaturverzeichnis

1. Mitsche, R., und H. Scheidl, Die Anwendung der Mikroreflexionsmessung in der Metallographie. Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, Jg. 109, H. 3 (1964), S. 82/85.
2. Mitsche, R., und H. Scheidl, Die Identifizierung metallischer und nichtmetallischer Phasen mittels Mikroreflexionsmessung. Mikrochimica acta, H. 3 (1965), S. 551/570.
3. Gabler, F., R. Mitsche, O. Rüker und H. Scheidl. Die Anwendung der Mikroreflexionsmessung in der Metall-
4. Scheidl, H., „Die Identifizierung von Phasen, insbesondere nichtmetallischer Einschlüsse, mittels Mikroreflexionsmessung“. Dissertationsarbeit (1965), Montan. Hochschule Leoben.
5. Trojer, F., Das Wechslichtphotometer und Reflexionsmessungen damit. Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Bd. IV, Teil 3, S. 313/332, Frankfurt 1965.

DK 543.226.083.6 : 669.017

Einige Anwendungsbeispiele der Differential-Thermoanalyse (DTA) in der Metallkunde*)

Von H. J. Dichtl, Leoben

Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung, Montanistische Hochschule Leoben

(Kurze Besprechung der Differential-Thermoanalyse; Anwendungsbeispiele aus der Metallkunde: Quantitative DTA, Bestimmung von Schmelz- und Umwandlungstemperaturen, Anlaßvorgänge und Restaustenitzerfall, Aushärten, mikrometallurgische Untersuchungen, Mikro-DTA.)

(Short review on the differential thermal analysis; examples of application taken from the metallography and physical metallurgy: Quantitative DTA, determination of melting and transformation temperatures, tempering processes and decomposition of retained austenite, hardening, micrometallurgical investigations, micro-DTA.)

(Court exposé de l'analyse thermique différentielle ATD; exemples d'emploi en métallographie: ATD quantitative, détermination des températures de fusion et de transformation, processus de revenu et décomposition de l'austénite résiduelle, durcissement structural, recherches micrométallurgiques, micro-ATD.)

Einleitung

Die Differential-Thermoanalyse gehört zu den ältesten metallkundlichen Analysen-Verfahren und wurde um die Jahrhundertwende von Roberts-Austin (1), Le Chatelier (2) und Saladin (2a) entwickelt. Der Schritt von der üblichen thermischen Analyse zur DTA wurde damals getan, um die Empfindlichkeit des Verfahrens zu steigern, so daß damit vor allem auch Phasenumwandlungen im festen Zustand, die vielfach nur mit geringen Wärmetönungen verbunden sind, noch nachgewiesen werden können.

Das Meßprinzip ist seit diesen ersten Versuchen unverändert geblieben; eine wesentliche Verbesserung erfuhr dieses Verfahren nur durch die Entwicklung im Meß- und Steuergerätebau. Dadurch und vor allem durch den Bau verbesserter Meßköpfe, welche eine reproduzierbare Anordnung der Proben ermöglichen, wurde aus einem bislang qualitativen Anzeigeverfahren eine quantitative oder zumindestens halbquantitative Methode, deren Einfachheit und Aussagekraft überrascht.

Durch das Vorliegen zahlreicher zusammenfassender Darstellungen (3) — (6) erübrigt sich eine nähere Beschreibung des Verfahrens. Da sich aber die gesamte DTA-Literatur zum überwiegenden Teil mit mineralogischen oder keramischen Problemen befaßt, erscheint es zweckmäßig zu sein, einen kurzen Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten moderner DTA-Geräte in der Metallkunde zu geben.

Die in der vorliegenden Arbeit gebrachten Beispiele wurden mit einer DTA-Anlage der Fa. Linseis durchgeführt. Der Ofen und die Meßsystemhalterung sind bei dieser Anlage vertikal angeordnet und gestatten ein Arbeiten in Schutzgas oder Vakuum mit Aufheizgeschwindigkeiten von 2,5, 5 und 10 °C/min. Mit einem X_1X_2 -Kompensationsschreiber werden die

Probentemperatur und die Differenztemperatur gleichzeitig registriert, wobei der kleinste Meßbereich im ΔT -Eingang 0,05 mV ist. Diese hohe Empfindlichkeit hat aber nur für Mikrountersuchungen einen effektiven Wert.

Bei den vorliegenden Arbeiten an Metallproben mit einem Gewicht über 1 g kamen Meßbereiche von 0,5 mV bei Pt/PtRh und 2 mV bei Ni/NiCr in Anwendung, die Aufheizgeschwindigkeit betrug im allgemeinen 10 °C/min.

Die Probengefäße und möglichen Anordnungen am Meßkopf für Untersuchungen an Metallen zeigt Abb. 1.

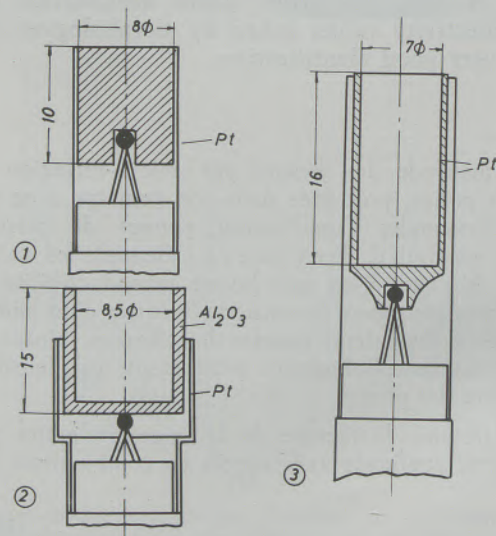


Abb. 1

Probenhalterungen für Metalluntersuchungen

Die Anordnung Abb. 1—1 ist für kompakte Proben vorgesehen; es wird dabei der zylindrische Probekörper mit einer kleinen zentrischen Bohrung direkt

*) Die vorliegende Arbeit wurde aus Mitteln der Wissenschaftshilfe der Eisenhütte Österreichs durchgeführt.

auf die Thermoperle aufgesetzt. Diese Anordnung ergibt verglichen mit den indirekten Ankopplungen (2 und 3) wesentlich größere Differenzausschläge und ist, sofern keine Gefahr des Aufschmelzens besteht, für qualitative Untersuchungen sehr gut geeignet.

Für Schmelz- und Erstarrungsvorgänge empfiehlt sich eine Anordnung entsprechend der Abb. 1—2 und 1—3. Mit diesen Metall- oder Keramiktiegeln können aber auch jederzeit kompakte Proben oder Späne untersucht werden. Der Pt-Tiegel in Abb. 1—3 entspricht einem Vorschlag von Schwiete und Ziegler (7) und ist speziell für quantitative Messungen geeignet.

1. Schmelz- und Umwandlungspunktbestimmungen

Die bisherige Hauptanwendung der DTA in der Metallkunde galt der Bestimmung von Schmelz- und Umwandlungspunkten in Zwei- und Drei-Stoffsystemen. Dafür besitzt dieses Verfahren den großen Vorteil, daß auch die Curietemperatur und Ausscheidungsvorgänge beim Unterschreiten von Löslichkeitslinien exakt aufgezeigt werden. Eine weitere wertvolle Eigenschaft ist die gute Trennschärfe von eng beieinander liegenden Reaktionen, was besonders bei der Untersuchung von komplizierteren Systemen von Vorteil ist.

Die Schwierigkeit bei all diesen Messungen liegt in der genauen Bestimmung der Umwandlungstemperatur. Betrachtet man eine schematische DTA-Kurve, Abb. 2, so erhebt sich die Frage, welche der 3 ein-

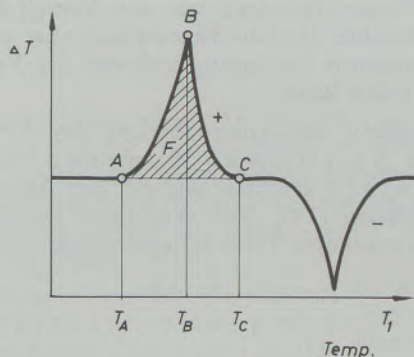


Abb. 2

Schematische Differential-Thermokurve

gezeichneten Temperaturen, T_A , T_B oder T_C entspricht der tatsächlichen Umwandlungstemperatur T_X .

In den meisten Fällen ist es keine der drei Temperaturen und T_X liegt am Kurvenanstieg zwischen T_A und T_B ; dies hängt in erster Linie vom Ort der Temperaturmessung (8) ab.

Wenn man die Temperatur an der Oberfläche, wo die erste Umwandlung einsetzt, messen könnte, dann müßte rein theoretisch $T_X = T_A$ sein. Dies gilt aber nur dann, wenn die Differenztemperaturanzeige trägheitslos einsetzen würde. Mißt man dagegen die Tem-

peratur mit einem Differenzschenkel im Innern der Probe, so müßte $T_X = T_B$ sein, vorausgesetzt, daß der Ort der Temperaturmessung mit dem zuletzt umwandelnden Probenbereich identisch ist und danach die ΔT -Linie sofort abfällt.

Beide Voraussetzungen sind aber praktisch nicht erreichbar, so daß mit der DTA meist nur die Angabe eines Temperaturbereiches, in dem die Umwandlungstemperatur liegt, gemacht werden kann.

Falls das Temperaturintervall sehr klein ist und T_A und T_B nahezu bei einer Temperatur liegen, was nicht selten zutrifft, fällt die oben aufgezeigte Schwierigkeit weg.

Neben dem Ort der Temperaturmessung haben auch die Art der Ankopplung, das Tiegelmaterial, die Probenmenge und die Größe der Reaktionswärme einen Einfluß auf den Verlauf der Reaktionsspitzen und auf die Lage von T_A und T_B .

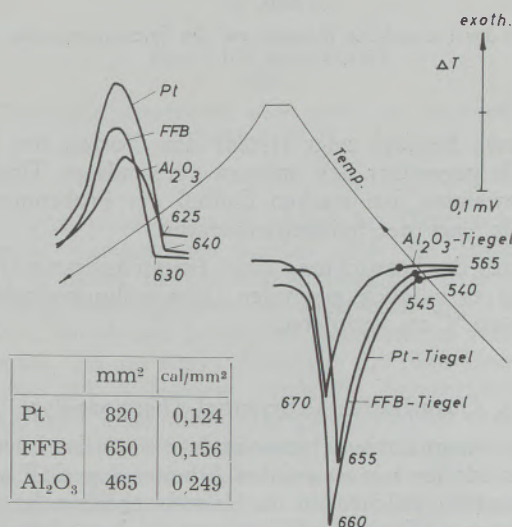


Abb. 3

Einfluß des Tiegelmaterials auf die DTA-Kurven beim Schmelzen und Erstarren von Reinst-Aluminium

Die Verhältnisse beim Schmelzen und Erstarren von Reinst-Aluminium in verschiedenen Tiegeln bei sonst gleich gehaltenen Versuchsbedingungen zeigt Abb. 3.

Man sieht aus den Kurven einen deutlichen Einfluß des Tiegelmaterials sowohl auf die Fläche des Peaks als auch auf die Temperatur des ersten Abweichens von der Null-Linie und der Spitzentemperatur; dies gilt für das Aufschmelzen und auch für das Erstarren. Wie zu erwarten war, ergibt der Tonerdetiegel mit seiner gegenüber Pt sehr geringen Wärmeleitung die kleinsten Reaktionsflächen und einen verzögerten Kurvenanstieg.

Den Einfluß der Probenmenge, hier ausgedrückt durch die Probenhöhe bei gleichem Zylinderdurchmesser, auf die Spitzentemperatur des Schmelz-Peaks von Rein-Aluminium ist in Abb. 4 dargestellt. Hierbei steigt beim Al₂O₃- und Stahltiegel (Anti-therm FFB, X 15 Cr Ni Si 2520) die Spitzentemperatur linear mit der Probenhöhe an. Anders verhält sich

der Pt-Tiegel, der von 6 mm — 15 mm Probenhöhe eine konstante Spitzentemperatur von 660 °C, die der tatsächlichen Schmelztemperatur des Al entspricht, ergibt. Bei beiden anderen Tiegeln ist die Spitzentemperatur nur bei einer bestimmten Probenhöhe identisch mit der Umwandlungstemperatur.

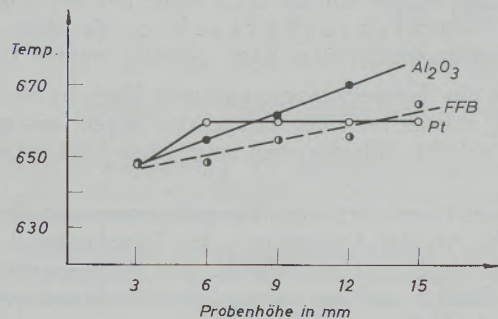


Abb. 4

Einfluß der Probenhöhe (Menge) auf die Spitzentemperatur der DTA-Kurven (Al 99,99)

Dieses Beispiel zeigt erstens den Vorteil des Pt-Tiegels gegenüber den anderen verwendeten Tiegeln und zweitens den starken Einfluß der Probenmenge auf die Lage der Spitzentemperatur.

Durch die Entwicklung einer Hochtemperatur DTA (9) ist es möglich geworden Umwandlungsvorgänge bis 3600 °C zu verfolgen.

2. Quantitative Differential-Thermoanalyse

Die quantitative Thermoanalyse (30) bei metallischen Stoffen basiert auf den Arbeiten von G. Tammann (10), welcher aus der Haltedauer normaler Abkühlkurven (Temp. = f(Zeit)) auf die beim Erstarren freierwerdende Wärmemenge schließt.

Durch die wesentlich exaktere und vor allem auch empfindlichere Anzeige von Umwandlungsvorgängen mit der DTA war es naheliegend, die bei der DTA auftretenden Reaktionsspitzen als ein Maß für die Umwandlungswärme heranzuziehen. Die ersten Versuche in dieser Richtung wurden von G. M. Schaffer und M. B. Russell (11), R. W. Grimshaw und A. L. Roberts (12) sowie L. G. Berg (13) unternommen, deren Ziel eine quantitative Mineralbestimmung war.

Wie die Arbeiten von S. L. Boersma (14) und später jene von E. Deeg (15) zeigten, ist es aber sehr fraglich, ob und wie weit mit einer in der DTA üblichen Probenanordnung eine quantitative Messung überhaupt möglich ist. Die Hauptschwierigkeit ist durch die Tatsache gegeben, daß von der Gesamtprobe, die um das Thermolement herum gelagert ist, nur eine relativ kleine Probenmenge, welche in unmittelbarer Nähe der Thermoperle liegt, den größten Teil der Reaktionsspitze verursacht. Dazu kommt noch die teilweise Wärmeabfuhr durch die Thermodrähte und Änderungen der Dichte und der Wärmeleitung der Probe während des Versuches.

Deeg (15) wies in seiner Arbeit darauf hin, daß bei einer allgemeinen Behandlung der DTA sechzehn Variablen zu berücksichtigen sind und eine quantitative Auswertung praktisch sinnlos sei.

Auf Grund dieser Feststellungen ist man bei den quantitativen Messungen von der ursprünglichen Anordnung abgegangen und verwendet einen Kalorimeterbecher, wie in Boersma (14) vorgeschlagen hat. Dabei wird die Temperatur außerhalb der Probe am Probenbehälter gemessen; auf diese Weise erfährt man die Wärmetönung der gesamten Probe und schaltet gleichzeitig störende Einflüsse, wie Änderungen der Dichte und Wärmeleitung aus. Nach Angaben mehrerer Autoren (7), (14), (15), (16), (17) kann bei Verwendung dieser Probenanordnung die Fläche unter der DTA-Spitze proportional der Reaktionswärme gesetzt werden (Lugscheide (17) verwendet die Fläche bis zur Reaktionsspitze). Daraus folgt:

$$m \cdot q = C \int_{t_1}^{t_2} \Delta T \cdot dt$$

m: Probenmasse (g)

q: Reaktionswärme (cal/g)

C: Proportionalitätsfaktor (cal/mm², cal/°Csek, cal/mV. sek).

Der Faktor C berücksichtigt neben der geometrischen Anordnung von Probe und Thermolement, die Ankoppelung, den Wärmeübergang und die Strahlungsverluste (17). C ist temperaturabhängig und muß für jedes Kalorimetergefäß experimentell bestimmt werden. Die Ermittlung geschieht mit Stoffen, deren Wärmetönung bekannt ist oder durch Zufuhr elektrischer Wärme (16), (18), was den Vorteil hat, daß jede gewünschte Modell-Wärmetönung bei praktisch jeder Temperatur gleichzeitig während des Versuches erzeugt werden kann.

Zur Prüfung der Anwendbarkeit des Verfahrens wurde die A₂O₃-Umwandlungswärme von Reinst Eisen ermittelt und mit den Angaben aus dem Schrifttum (19), (20) verglichen. Der bei dem Versuch verwendete Tonerdetiegel wurde mit Reinst-

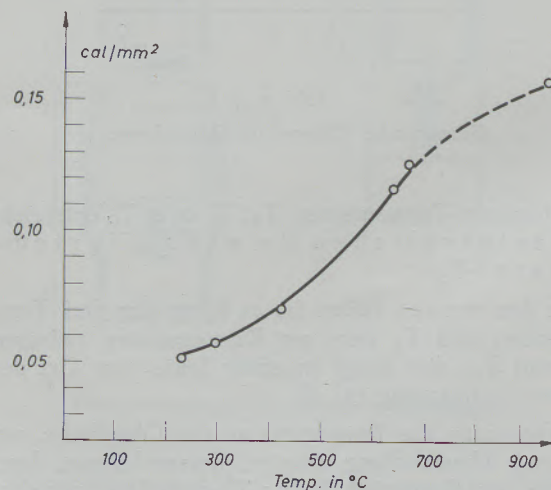


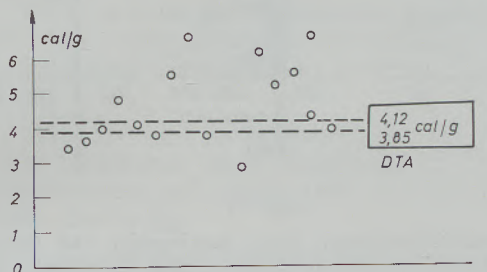
Abb. 5

Eichkurve für einen Al₂O₃-Tiegel C[cal/mm²] = f(Temp.)

stoffen bekannter Schmelzwärme geeicht. Die dabei ermittelte Temperaturabhängigkeit von C wird in Abb. 5 gezeigt. Daraus ergibt sich für 900 °C ein C von 0,152 cal/mm². Bei der Auswertung zweier DTA-Kurven von Reinst-Eisen ergab sich eine A_{C3}-Umwandlungswärme von 3,83 und 4,12 cal/g. Ein Vergleich dieser Werte mit den Literaturwerten wird in Abb. 6 gebracht und es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung.

Der wesentliche Vorteil dieser Differenz-Kalorimetrie, wie diese Methode auch vielfach genannt wird, ist die rasche und einfache Durchführung der Messung sowie das Auskommen mit nur geringen Probenmengen.

Bestimmungen von Erstarrungsenthalpien von Metallen nach dieser Methode wurden von B. Priedel und Th. Heumann (16), Lugscheider (17), Dobovisek (21) u. a. durchgeführt.



Meßdaten : 2,587g, Al₂O₃ -Tiegel
Ni/Ni Cr ΔT= 1mV 10°C/Min. 120mm/h
Prop Faktor 0,152 cal/mm²

Abb. 6

Vergleich der ermittelten A_{C3}-Umwandlungswärme von Reinst-eisen mit den Literaturwerten (19), (20)

In vielen Fällen reicht aber eine quantitative Abschätzung der Gehalte einzelner Phasen nebeneinander aus. Für solche Messungen ist es zweckmäßig über synthetische Mischungen oder durch Vergleichsmessungen die Fläche unter den DTA-Spitzen zu eichen.

Ein Beispiel aus der Metallkunde ist die Restaustenitbestimmung mit der DTA. In einer früheren Arbeit (22) konnte gezeigt werden, daß die bei den DTA-Aufheizkurven gehärteter Stähle auftretenden Zerfallsspitzen des Restaustenits proportional dem Restaustenitgehalt gesetzt werden können. Da jedoch die Wärmetönung des Zerfallsvorganges von der Zusammensetzung des Stahles und weiters von der Temperatur des Zerfallsvorganges abhängt, ist es notwendig für jeden einzelnen Stahltyp eine solche Eichreihe aufzustellen. Abb. 7 zeigt eine DTA-Aufheizkurve eines gehärteten Stahles mit Martensit und Restaustenit (Analyse: 2,12 % C, 0,50 % Si, 0,31 % Mn, 4,38 % Cr; Wärmebehandlung: 1025 °C/30 min/H₂O). Beim Aufheizen in der DTA treten neben den beiden endothermen Reaktionen, der A_{C1}- und A_{C2}-Umwandlung zwei deutlich getrennte exotherme Reaktionen mit Spitzentemperaturen bei 355 °C und 540 °C auf. Durch Abschreckversuche aus den Stadien a, b und c der Differenzkurve und nach-

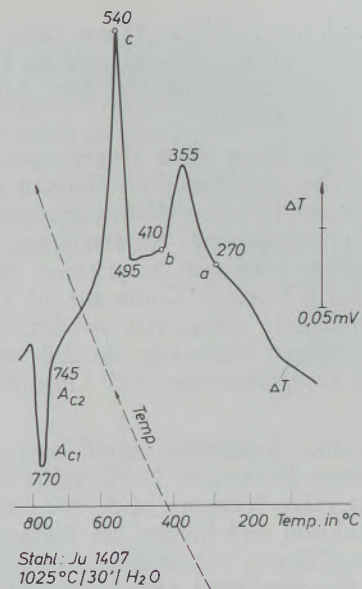


Abb. 7

Temperaturdifferenzkurve eines Stahles mit Martensit und Restaustenit (22)

trägliche elektronenmikroskopische Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß die Spitze bei 355 °C durch die bei 270 °C beginnende Zementitbildung beim Anlassen des Martensits und jene bei 540 °C durch den Zerfall des Restaustenits verursacht werden. Ob das starke Ansteigen der Null-Linie beim Beginn des Aufheizens durch die Ausscheidung des ε-Karbides oder eines Übergangskarbides verursacht wird, konnte bisher noch nicht eindeutig geklärt werden. Dieses Beispiel sollte zeigen, daß an Hand einer einzigen DTA-Anlaßkurve sowohl die Temperaturlage der 2. und 3. Anlaßstufe als auch Angaben über die Phasenverteilung rasch gegeben werden können. Durch Veränderung der Aufheizgeschwindigkeit kann auch der Einfluß der Erhitzungsgeschwindigkeit auf diese Vorgänge studiert werden.

Die hohe Empfindlichkeit der DTA ermöglicht den Nachweis kleinster Wärmetönungen, wie sie z. B. bei allen Ausscheidungsvorgängen und

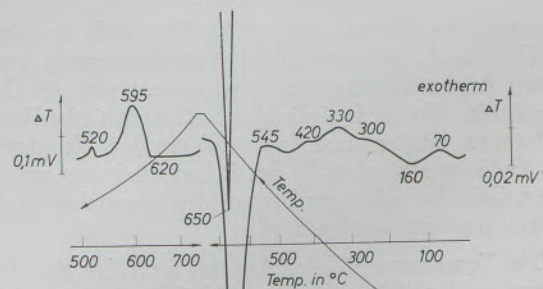


Abb. 8

Temperaturdifferenzkurve einer 5 % AlCu-Legierung, Vorbehandlung: 520 °C/21 h/H₂O

bei der Rekrystallisation (22), (17) auftreten. Als ein typisches Beispiel wird die DTA-Kurve einer 5% Al-Cu-Legierung für diese Anwendungsgruppe in Abb. 8 gezeigt.

Bevor auf die Kurve näher eingegangen wird, muß auf eine bei den üblichen DTA-Geräten auftretende Schwierigkeit, die bei allen Untersuchungen, wo praktisch ab Raumtemperatur Ausscheidungs- oder Erholungsvorgänge einsetzen, hingewiesen werden. Der Ofen muß bei RT von 0°C/min auf 10°C/min Aufheizgeschwindigkeit eingeregelt werden, was immer Regelschwankungen verursacht, so daß erst ab etwa 100°C ein kontrollierbarer Null-Linienverlauf einsetzt*).

Aus dem oben genannten Grund kann daher auch über den ersten Buckel bei 70°C nichts Sicheres gesagt werden. Der Richtung nach wäre es eine exotherme Reaktion und könnte der Bildung der Guinier Preston I-Zonen zugeschrieben werden. Die danach folgende endotherme Abweichung zeigt die Auflösung der Guinier Preston I-Zonen an. Bei 160°C setzt dann der kontinuierliche Ausscheidungsvorgang der Θ' -Phase ein; die darauf folgende Spitze mit dem Beginn bei 300°C zeigt die Bildung der stabilen Θ -Phase an. Verfolgt man die Kurve weiter, so beginnt bei 420°C das Auflösen der stabilen Θ -Phase und bei 545°C schmilzt die Probe auf. Die Abkühlkurve läßt sowohl das Erstarren als auch das Ausscheiden des CuAl_2 beim Unterschreiten der Löslichkeitslinie erkennen. Ähnliche Untersuchungen am Duraluminium mit der DTA wurden von mehreren Autoren (24), (25) durchgeführt.

Eine weitere und bisher wenig ausgenützte Anwendungsmöglichkeit dieses Verfahrens sind mikro-metallurgische Untersuchungen. Die DTA besitzt hierfür folgende Vorteile:

Kontrollierbares Aufheizen auf gut reproduzierbare Überhitzungstemperaturen bis 1500°C (gilt für vorliegende Apparatur), einstellbare Konstante Abkühlgeschwindigkeiten auch während der Erstarrung, gleichzeitiges Registrieren der Erstarrungsvorgänge oder sonstiger Reaktionen der Probe mit Legierungs- oder Impfsätzen, das Tiegelmateriale und die Ofenatmosphäre können beliebig variiert werden.

Als ein Beispiel hierzu wird in Abb. 9 das Veredeln von Silumin in der DTA gezeigt.

Unveredeltes Silumin mit 12% Si wurde in einem Al_2O_3 -Tiegel mit und ohne Veredelungssalz unter Reinst-Argon Schutzgas aufgeschmolzen und im Ofen abgekühlt. Wie nachträgliche metallographische Untersuchungen zeigten, trat eine vollständige Veredelung des Gefüges ein, obwohl das Salzgemisch aus apparativen Gründen schon zu Beginn des Versuches in den Tiegel gegeben werden mußte.

Die Temperaturdifferenzkurven sind für das Aufheizen in der Mitte, für das Abkühlen links und für das Salzgemisch alleine, rechts im Bild, dargestellt.

*) Durch die Anwendungen einer Tieftemperaturanlage, bei der das Aufheizprogramm unter 0°C begonnen werden kann, könnte diese Schwierigkeit ausgeschaltet werden.

Wie die rechte Kurve zeigt schmilzt das Salzgemisch zwischen 520 und 543°C auf und danach folgt eine sehr starke exotherme Reaktion durch die Bildung eines Fluorids. Die Differenzkurve für das unveredelte $\text{AlSi} + \text{Salz}$ zeigt ebenfalls einen kleinen Aufschmelzpeak des Salzes, danach tritt eine exotherme Reaktion auf und bei 550°C beginnt die Schmelzspitze des Silumins. Bei 560°C wird der Kurvenverlauf des Schmelz-

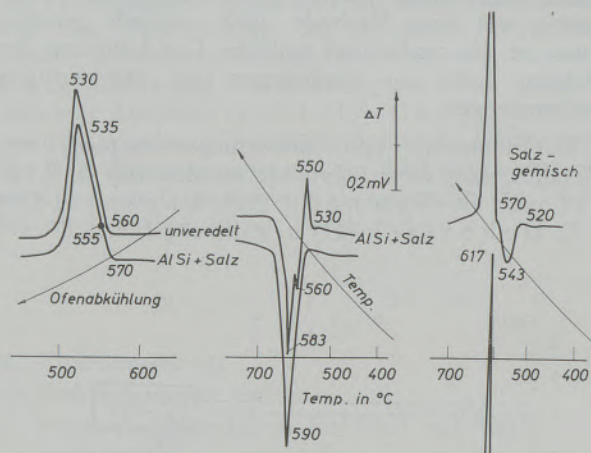


Abb. 9

Temperaturdifferenzkurven beim Aufschmelzen und Erstarren von unveredeltem Silumin mit und ohne Veredelungssalz

peaks infolge der exothermen Bildung des AlF_3 unterbrochen. In der Abkühlkurve des veredelten Silumins tritt gegenüber dem unveredelten eine deutliche Anzeige einer Primärausscheidung auf und der Beginn der eutektischen Erstarrung ist zu tieferen Temperaturen verschoben.

Eine stärkere Unterkühlung beim veredelten Silumin wurde schon mehrfach gefunden und trat auch bei unseren Versuchen auf. Bei den bisherigen thermoanalytischen Untersuchungen waren die Vorgänge beim Aufschmelzen mit und ohne Veredelungssalz noch nicht untersucht worden. Über ähnliche Versuche an Gußeisen mit verschiedensten Impfsätzen wird gesondert berichtet werden.

Weitere metallurgische Untersuchungen mit der DTA, wie z. B. die Reduktion von Erzen, das Rösten von Sulfiden und die Bestimmung der Verbrennungseigenschaften von Koksen wurde von Dobovisek (26), (27) durchgeführt.

Mikro-Differentialthermoanalyse

Die Mikro-DTA an Probenmengen um 1 mg gleicht im Prinzip der normalen Differential-Thermoanalyse mit dem einzigen Unterschied, daß die Meßköpfe den kleinen Probenmengen, es sind meist nur winzige Späne oder Körner, angepaßt werden müssen.

Die dazu verwendeten Meßköpfe sind in Abb. 10 aufgezeigt. Abb. 10a zeigt eine selbst entwickelte einfache und doch sehr empfindliche Anordnung; die beiden Thermolemente sind in Tonerdepulver ein-

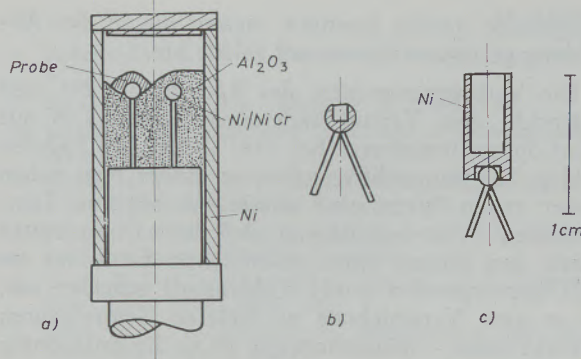


Abb. 10
Probenhalterungen für Mikromessungen

gebettet, wobei eine Thermoperle etwas herausragt, worauf dann die Probe gegeben wird.

In Abb. 10 b ist das Thermoelement selbst aufgebohrt und stellt gleichsam das Probengefäß dar, Schwierigkeiten treten hierbei vor allem beim Reinigen auf.

In Abb. 10c wird ein Ni-Behälter auf das Thermoelement aufgesetzt; diese Anordnung ist am unempfindlichsten und eignet sich nur für Probenmengen über 5 mg.

Bisher wurde dieses Mikroverfahren nur vereinzelt angewandt; ein Beispiel hierfür ist der Nachweis von Quarz in Stäuben (27) in der Silikoseforschung. In der Metallkunde ist dieses Verfahren kaum bekannt, obwohl es z. B. bei der Identifizierung von Isolierungsrückständen (28), (29) als ein wertvolles Nachweisverfahren herangezogen werden kann. Auch überall dort, wo man infolge des Preises mit kleinsten Probenmengen auskommen muß, können mit diesem Verfahren einfach Umwandlungs- und Schmelzpunkte bestimmt werden.

Bei kleinen Probenmengen hat man dazu noch den Vorteil, daß die DTA-Spitzen exakter als bei großen Mengen sind, da bei den wenigen mg die gesamte Probe mit der Thermoperle in direktem Kontakt steht.

Zum qualitativen Nachweis von Mikroproben können die Umwandlungs-, Schmelz- oder Verbrennungstemperaturen als Indikator herangezogen werden.

Es könnten zum Beispiel 5 % SiO_2 in Isolierungsrückständen von nur 2 mg auf Grund der α - β -Quarz-Umwandlung bei 573°C in der DTA-Abkühlkurve noch eindeutig nachgewiesen werden. Infolge der unterschiedlichen Umwandlungstemperaturen der einzelnen Quarzmodifikationen ist auch eine Unterscheidung zwischen Quarz, Cristobalit und Tridymit möglich.

In der Abb. 11 wird die Temperaturdifferenzkurve von 2 mg Vanadinkarbid gezeigt. Die exotherme Verbrennungsspitze setzt bei 295°C ein, es treten danach charakteristische Oxydationsstufen auf und bei 520°C Spitzentemperatur ist mit dem Endprodukt V_2O_5 die Oxydation abgeschlossen. Daß es tatsächlich V_2O_5 ist wird durch die endotherme Schmelz-

spitze bestätigt, 670°C entspricht exakt der Schmelztemperatur von Vanadiumpentoxiden (31).

Dieser Versuch wurde an Luft mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$ Aufheizgeschwindigkeit gefahren.

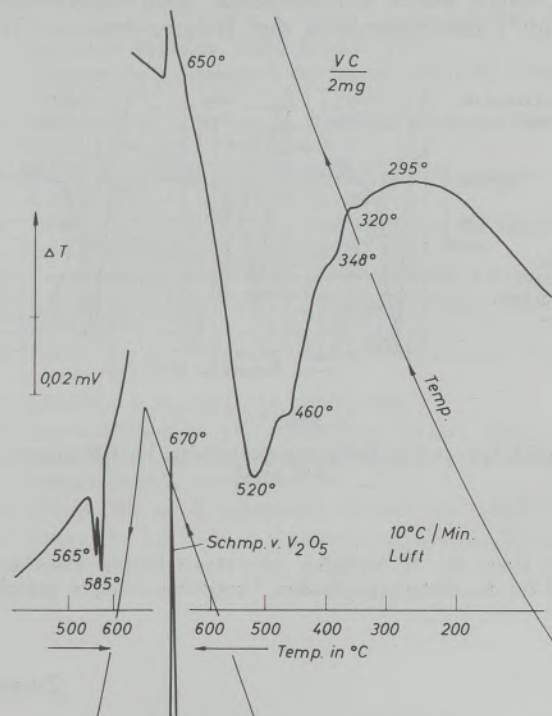


Abb. 11
DTA-Kurve von 2 mg Vanadinkarbid

Die DTA-Verbrennungskurven für synth. TiC und TiN sind in Abb. 12 dargestellt. Die Verbrennungsspitze des TiC beginnt bei 375°C und hat eine Spitzentemperatur von 480°C , TiN verbrennt erst ab 500°C mit einer Spitzentemperatur von 730°C . Der Kurvenverlauf mit einem vorgelagerten Höcker ist typisch für TiN. Diese sehr unterschiedlichen Verbrennungstemperaturen des TiC und TiN gestatten eine eindeutige qualitative Trennung dieser beiden Phasen. Liegt das Titancarbonitrid vor, so stellt sich eine mittlere Verbrennungstemperatur ein.

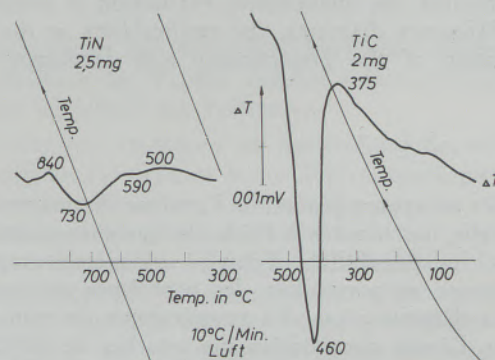


Abb. 12
DTA-Kurven von synthetischen TiC und TiN

Die DTA-Kurven von drei Isolierungsrückständen von Ti stabilisierten Cr-Ni-Stählen mit größeren Anteilen von TiN im Rückstand werden als ein letztes praktisches Anwendungsbeispiel in Abb. 13 gezeigt.

Obwohl weder mikrochemisch noch röntgenographisch*) Unterschiede in den Isolaten bzw. im TiN

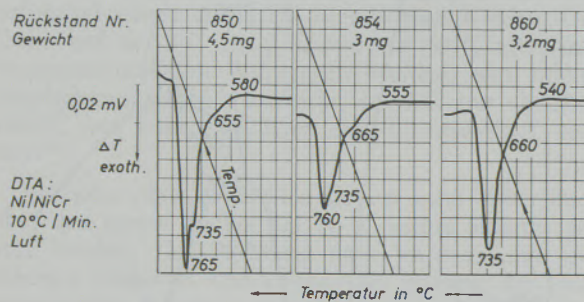


Abb. 13

DTA-Kurven von Isolierungsrückständen Ti stabilisierter Cr-Ni-Stähle

*) Herrn Dr. H. Kudielka, Max-Planck-Institut Düsseldorf, wird für die röntgenographischen Vergleichsmessungen gedankt.

festgestellt werden konnten, weisen die in der Abbildung gezeigten Kurven auf solche hin.

Die Verbrennungsspitze des Rückstandes Nr. 860 entspricht dem Verlauf nach einem reinen TiN mit einer Spitzentemperatur bei 735 °C. Bei den anderen beiden Temperaturdifferenzkurven findet man neben dieser ersten Spitze eine zweite bei höheren Temperaturen. Es ist naheliegend, daß diese Doppelspitze durch den Einbau eines zusätzlichen Elementes im TiN hervorgerufen wird; Kohlenstoff scheidet aus, da er eine Verschiebung zu tieferen Temperaturen bewirkt hätte, — möglicherweise ist es die Einlagerung von Sauerstoff.

Wie diese Beispiele gezeigt haben ist diese Mikro-Methode sehr empfindlich und gestattet die Unterscheidung von Nitriden, Karbiden sowie den Nachweis von Silikaten, sofern sie eine Umwandlung durchlaufen.

Der Verfasser ist Herrn Prof. Dr. R. Mitsche, dem Vorstand des Institutes für Metallkunde und Werkstoffprüfung der Mont. Hochschule Leoben, für die wertvollen Anregungen und die stets gewährte Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

Nach einer allgemeinen Übersicht über die Differential-Thermoanalyse wurden an Hand einiger ausgewählter Beispiele die Anwendungsmöglichkeiten in der Metallkunde aufgezeigt. Im besonderen wurden besprochen: Probleme bei der Bestimmung von Umwandlungstemperaturen, die quantitative Auswertung von Temperaturdifferenzkurven, die Anwendungsmöglichkeit bei der Untersuchung der Ausscheidungs-

und Zerfallsvorgänge, wie sie z. B. beim Anlassen gehärteter Stahlproben mit Restaustenit auftreten, die DTA-Aufheizkurve einer aushärtbaren AlCu-Legierung und mikrometallurgische Untersuchungen.

Abschließend wurde gezeigt, wie mit Hilfe der Mikro-DTA Karbide, Nitride und Silikate in Isolierungsrückständen qualitativ nachgewiesen werden können.

Summary

After a general survey on the differential thermal analysis the applicabilities in metallography and physical metallurgy were demonstrated by some selected examples. In particular there were discussed: Problems in the determination of transformation temperatures, the quantitative evaluation of temperature difference diagrams, the applicability at the investigation of the precipitation and decomposition

processes, such as occurring at tempering of hardened steel samples with retained austenite, the DTA heating-up diagram of a precipitation hardenable AlCu alloy and micrometallurgical investigations. Finally there was demonstrated how by micro-DTA carbides, nitrides and silicates can be proved qualitatively in insulating residues.

Résumé

Après un aperçu général de l'analyse thermique différentielle, on montre à l'aide de quelques exemples choisis, les possibilités d'emploi en métallographie. On discute en particulier: les problèmes rencontrés dans la détermination des températures de transformation, l'étude quantitative des courbes de différences de température, la possibilité d'emploi dans l'étude des processus de séparation et de décomposition, tels qu'il s'en produit par exemple lors du revenu d'échan-

tillons d'acier trempés contenant de l'austénite résiduelle, la courbe de chauffage de l'ATD d'un alliage AlCu apte au durcissement structural et des recherches micrometallurgiques.

Pour finir, il est indiqué comment à l'aide de la micro-ATD, on peut déceler qualitativement des carbures, des nitrures et des silicates dans des résidus d'extraction.

Literaturverzeichnis

1. Roberts-Austen, W. C., Proc. Instr. mechan. Engr. (1899), 55.
2. Le Chatelier, H., Rev. métallurg. 1 (1904), 134.
- 2a. Saladin, E., Iron and Steel Metallurgy a Metallography 7 (1904), 237.
3. Smothers, W. J., u. Y. Chiang, Differential thermo Analysis. Chemical publishing Co. inc. 1958.
4. Lehmann, H., S. S. Das und H. H. Paetsch, Die Differentialthermoanalyse, Tlz-Zbl. 1. Beiheft.
5. Garn, P. D., Thermoanalytical Methods of Investigation. New York, Acad. Press, 1965.
6. Berg, L. G., Introduction to Thermography. Izd. Akad. Nauk. SSR, Moscow 1961.
7. Schwiete, H. E., u. G. Ziegler, Ber. dtsh. keram. Ges. 35 (1958), 193.
8. Smyth, H. T., I. Am. Ceram. Soc. 34 (1951), 221.
9. Heetderks, H. D., E. Rudy u. T. Eckert, Planseebericht 13 (1965), 105.
10. Tammann, G., Z. anorg. Chem. 37 (1903), 303, 45 (1905), 24.
11. Schafer, G. M., u. M. B. Russell, Soil Sci. 53 (1942), 353.
12. Grimshaw, R. W., E. Heaton u. A. L. Roberts, Trans. Brit. Ceram. Soc. 52 (1953), 50.
13. Berg, L. G., Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S. 49 (1945), 648.
14. Boersma, S. L., J. Am. Ceram. Soc. 38 (1955), 281.
15. Deeg, E., Ber. DKG. 33 (1956), 321.
16. Heumann, Th., u. B. Predel, Zeitschr. f. Elektrochemie, 63 (1959), 988.
17. Lugscheider, W., Dissertation Techn. Hochschule Wien 1964.
18. Wittig, F. E., u. F. Huber, Z. Elektrochemie, Ber. 60 (1956), 1181.
19. Kubaschewski, O., u. E. L. Evans, Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, London 1958.
20. Houdremont, E., Handbuch der Sonderstahlkunde, Springer-Verlag 1958.
21. Dobovisek, B., u. A. Paulin, Rudarsko Metalurski Zbornik (1962), 229 (1962), 353 (1964), 7.
22. Dichtl, H. J., Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 111 (1966), 430.
23. Taoko, T., K. Suzuki, A. Yoshikawa, u. M. Okamoto, Acta Metallurgica, Vol. 13 (1965), 1311.
24. Czochralski, J., Arch. Wiss. Techn. 6 (1940), 167.
25. Lushnikow, L. P., u. L. G. Berg, Zavodskaja Labor 14 (1948), 824.
26. Oprea, F., u. P. Jagodic, Rudarsko-Metallurski Zbornik (1963), 345.
27. Schedling, J. A., Staub 19 (1959), 161.
28. Severus-Laubenfeld, H., Dissertation, Leoben 1964.
29. Bandi, W. R., H. S. Kapp, W. A. Straub u. L. M. Melnick, Talanta (1964), 1327.
30. Oelsen, W., u. E. Schürmann, Gießerei 44 (1957), 113.
31. Remy, H., Lehrbuch d. anorganischen Chemie, II. Band, S. 123, Leipzig 1961.

DK 548.1 : 515.5 : 778.4

Photographische Aufzeichnung von Polfiguren zur röntgenographischen Texturbestimmung

Von H. Ebel und B. Ortner, Wien

Mitteilung aus dem Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule in Wien.
Vorstand: o. Prof. Dr. Franz Lihl

(Stereographische Projektion; Möglichkeit der photographischen Direktaufzeichnung; Beschreibung eines solchen Gerätes; Anwendungsbeispiele.)

(Stereographic projection; direct registration; description of the apparatus; examples of application.)

(Projection stéréographique; possibilité de reproduction photographique directe; description d'un tel appareil; exemples d'emploi.)

Zur Bestimmung der Textur eines vielkristallinen Werkstoffes ist die Kenntnis der Orientierung der einzelnen Kristallite bezüglich eines mit der Probe fest verbundenen Koordinatensystems erforderlich. Dazu bedient man sich des in der Kristallographie üblichen Verfahrens der stereographischen Projektion, wobei die Netzebenenormale mit der Lagenkugel zum Schnitt gebracht und dieser Punkt mit dem Südpol verbunden wird. Der Durchstoßpunkt der Verbindungsgeraden durch die Äquatorebene der Lagenkugel bestimmt die Orientierung der Netzebene. Da die Zahl der Durchstoßpunkte durch die Flächeneinheit der Lagenkugel der relativen Häufigkeit der Kristalllagen proportional ist, können auf diese Weise etwaige

Vorzugslagen der Kristallite bestimmt werden. Die Verbindung der Punkte gleicher relativer Häufigkeit ergibt schließlich die Polfiguren.

Unter den Verfahren zur Bestimmung der relativen Häufigkeit (1) nehmen heute Zählrohrgoniometerverfahren eine besondere Rolle ein. Bei der von Schulz (2) angegebenen Rückstrahlmethode kann man jenen Bereich der Polfiguren erfassen, in welchem der Neigungswinkel der Ebenennormalen nicht größer als etwa 75° ist. Die von der Theorie verlangte Unabhängigkeit der reflektierten Intensität texturfreier Proben vom Neigungswinkel ist experimentell bis etwa 75° Grad bestätigt, so daß in diesem Winkel-

bereich keine rechnerische Korrektur der Intensitäten erforderlich ist. Dies ist für die automatische Registrierung von Wichtigkeit, da eine solche Korrektur sehr umständlich durchzuführen wäre. Bei diesem Verfahren wird die Polfigur längs einer Spirale abgetastet (5), (6).

In dem Bereich, in dem der Neigungswinkel der Probe nahe um 90° liegt, kommt das Durchstrahlverfahren von Decker, Asp und Harker (3) zur Anwendung. Es wird hier eine dünne Probe, die unter einem bestimmten Winkel zur Symmetrale zwischen einfallendem und gebeugtem Strahl angeordnet ist, durchstrahlt und die reflektierte Intensität gemessen. Für das hier beschriebene Gerät empfiehlt es sich, das von Schulz (4) modifizierte Durchstrahlverfahren zu verwenden, bei dem mit Hilfe sehr dünner Proben und besonderer Blenden die Konstanz der Intensität texturfreier Proben in einem breiten Winkelbereich gewährleistet ist. Das hat den großen Vorteil, daß dann die Intensität der Belegungsichte auf der Lagenkugel direkt proportional ist und daher ohne Korrektur, also auch automatisch in die Polfigur übertragen werden kann. Bei diesem Goniometer kann nur das Azimut kontinuierlich verändert werden, so daß das Poldiagramm in Kreisen abgetastet wird.

Die Bestimmung einer Polfigur erfolgt so, daß ein Schreiber die vom Zählrohr registrierte Intensität über der Winkelstellung des Goniometers aufzeichnet. Das Poldiagramm stellt dann die Verbindung von Punkten gleicher Intensität dar. Diese Auswertung erfordert einen durchschnittlichen Zeitaufwand von rund zwei Stunden.

Es erscheint nun naheliegend, die gebeugten Intensitäten auf einem, dem Spiraldiagramm entsprechend geführten, photographischen Film zu registrieren und damit ein direktes Bild der Polfigur zu erhalten.

Bei dem ersten Versuch in dieser Richtung wurde ein Film hinter der Zählrohrblende an Stelle des Zählrohres gesetzt und in einer Spirale vorbeibewegt. Der reflektierte Strahl traf also genau auf jene Stelle des Films, die der Stellung der Probe im Goniometer entsprach. Das heißt, der Röntgenstrahl beschrieb am Film die Registrierspirale des Poldiagrammes. Wie dieser Versuch lehrte, reichen die gebeugten Intensitäten nicht für eine auswertbare Schwärzung des Filmes aus.

Es mußte also ein anderer Weg zur Realisierung der oben beschriebenen Idee gesucht werden. Die, wie bisher, mit einem Zählrohr registrierte Intensität

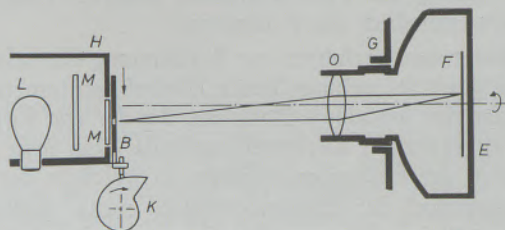


Abb. 1

Prinzipdarstellung der Versuchsanordnung (H-Lampengehäuse, L-Glühlampe, M_1 - und M_2 -Mattscheiben, B-Lochblende, K-Kurvenscheibe, F-Film, E-Kamera, O-Optik, G-Gleitlager)

steuert über einen Verstärker die Helligkeit einer Lampe, die dann einen Film direkt belichtet (7).

Abb. 1 zeigt eine prinzipielle Darstellung eines auf diesen Überlegungen beruhenden Registriergerätes. In einem kleinen Gehäuse H befindet sich die Lampe L (12 V, 15 W). Diese Glühlampe wird zwischen 7 V und 10 V angesteuert, entsprechend einem die ganze Skala überstreichenden Ausschlag des Schreibergerätes. Abb. 2 zeigt für einen Blendenwert von 5,6,

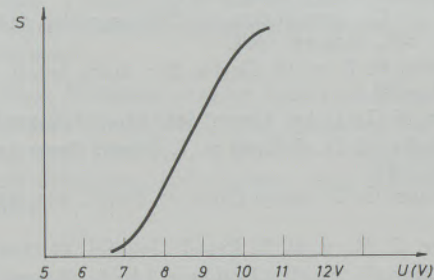


Abb. 2

Die Schwärzung S in Abhängigkeit von der Lampenspannung U für orthochromatisches Filmmaterial und Blende 5,6

einer Belichtungsdauer von 1 sec. und einen orthochromatischen Dokumentenfilm den Zusammenhang zwischen der Filmschwärzung und der Lampenspannung. Die steile Gradation des Filmmaterials hat den Vorteil, daß die Lampe nur in einem kleinen Bereich angesteuert werden muß und am Film trotzdem der gesamte Schwärzungsbereich erfaßt wird.

In dem Lampengehäuse befindet sich ferner eine Mattscheibe M_1 , die der diffusen Zerstreung und der Schwächung des Lichtes dient. Diese Mattscheibe beleuchtet eine zweite Scheibe (M_2) aus Opalglas. Vor M_2 ist eine vertikal verschiebbare Blende B mit einem kleinen Loch angeordnet, welches mit einer Kamera ($f = 50$ mm) photographiert wird. Der Abbildungsmaßstab beträgt 1 : 2. Damit der Lichtpunkt am Film die Registrierspirale beschreibt, sind Kamera und Optik auf dem Zwischenring drehbar gelagert und werden von einem Synchronmotor bewegt. Außerdem wird die Stellung der Blende B von einer vom gleichen Motor gedrehten Kurvenscheibe kontinuierlich verändert. Eine volle Drehung der Kamera dauert wahlweise 6 oder 12 Minuten. Die Kurve K ist daher mit der Bewegung der Kamera so gekoppelt, daß bei der erstgenannten Drehgeschwindigkeit der Spiralabstand 5° beträgt, während er bei der halben Drehgeschwindigkeit wahlweise 5 oder $2,5^\circ$ sein kann. Für Aufnahmen im Durchstrahlbereich ist die Blende zu fixieren.

Zur Blende B ist noch folgendes zu bemerken. Da sich der Film F mit konstanter Geschwindigkeit, unabhängig von der Lage des Lichtpunktes dreht, ist die Geschwindigkeit des Lichtpunktes am Film vom Radius in der Polfigur abhängig. Die Folge davon sind ungleiche Belichtungszeiten und daher vom Radius abhängige Schwärzungen bei sonst gleicher Intensität der Lampe. Es wurden deshalb auf der Matt-

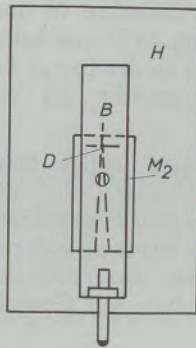


Abb. 3

Blendenanordnung (B-Blende mit kreisförmiger Öffnung, H-Lampengehäuse, M_2 -Opelglas mit aufgeklebten Al-Folien, D-Drehachse der Kamera)

scheibe M_2 zwei Aluminiumfolien so aufgeklebt, daß sie einen keilförmigen Spalt freilassen. Der Scheitel dieses Keiles befindet sich genau in der Drehachse. Der Spalt selbst steht immer hinter der kreisförmigen Blendenöffnung (Abb. 3). Wie man sieht, bedeutet dies, daß die freigelassene Öffnung auf der Mattscheibe in ihrer Breite linear mit dem Radius ansteigt, ebenso

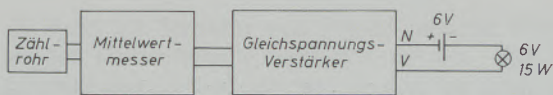


Abb. 4

Schematische Darstellung der Lampensteuerung

wie die Geschwindigkeit des Lichtpunktes am Film. Da die Intensität über der Mattscheibe M_2 konstant ist, ist mit dieser Anordnung eine vom Radius unabhängige Schwärzung des Filmes gewährleistet. Zur Steuerung der Spannung an der Glühlampe dient ein Gleichspannungsverstärker. Der Eingang dieses Ge-

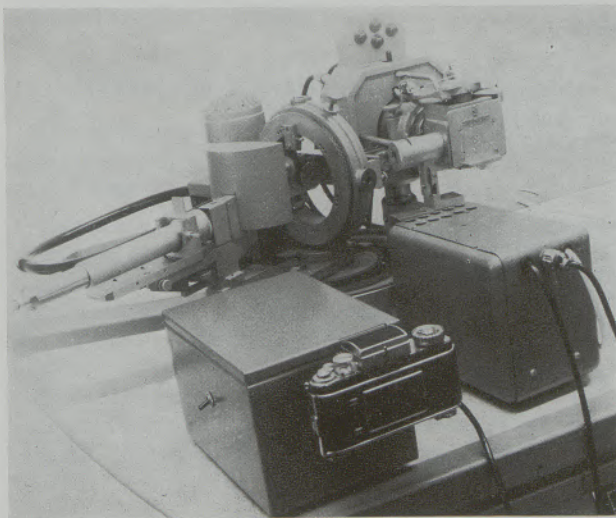


Abb. 5

Die betriebsfertige Versuchsanordnung

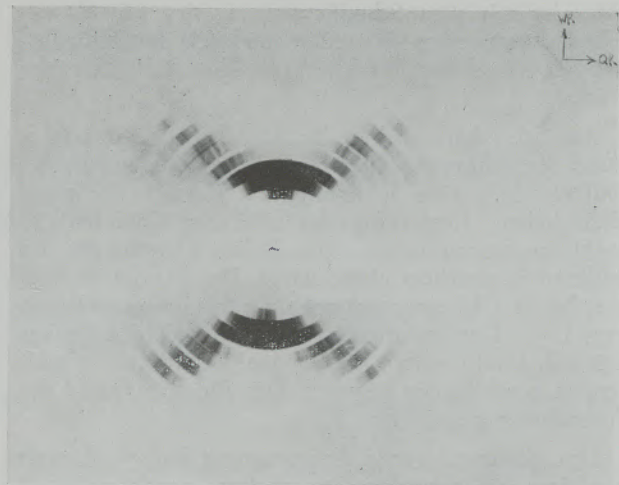


Abb. 6a

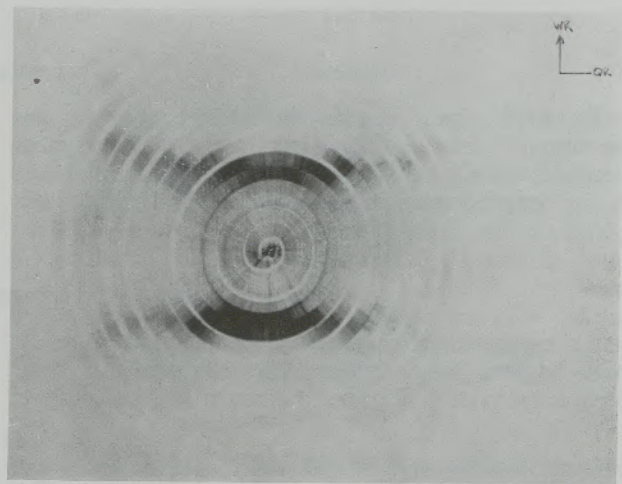


Abb. 6b

Texturbilder von einsinnig kalt gewalztem Aluminium
a) (111)-Ebene b) (002)-Ebene



Abb. 7

Goss-Textur (002)-Ebene

rätes ist mit dem Schreiberanschluss des Mittelwertmessers verbunden. Es steuert dadurch die Zählrohrimpulse über den Integrierkreis die Helligkeit der Lampe.

Am Schreiberanschluß des Mittelwertmessers (Siemens Meßschrank) sind zwei Pole vorhanden, die bei Nullausschlag eine Spannung von etwa 70 V gegen Erde haben. Registriert das Zählrohr Quanten, so sinkt die Spannung des einen Poles, während die des anderen in gleichem Maße steigt. Das Maximum liegt hier bei je 5 V, entsprechend einer Spannungsdifferenz von 10 V. Der Innenwiderstand dieser Quelle beträgt 1,5 k Ω . Damit waren die an den Verstärker zu stellenden Forderungen gegeben. Das Blockschaltbild der Anordnung zeigt Abb. 4.

Um genügend große Aussteuerung bei gleichzeitig niedriger Nullpunktlage zu erhalten, wurde zwischen die Lampe und das Steuergerät noch ein 6 V Akku-

mulator geschaltet. Zwischen N und V liegen nämlich bei Nullausschlag 13 V und bei Maximalausschlag 16 V. Die Spannung an der Lampe beträgt somit 7 bis 10 V. Eine Gesamtansicht der Versuchsanordnung zeigt Abb. 5.

Im folgenden seien einige Beispiele angeführt, welche die Brauchbarkeit der Versuchsanordnung unter Beweis stellen. Die Texturdiagramme der Abb. 6 stammen von einem einsinnig kaltgewalzten Al-Blech. In Abb. 7 ist ferner das (200)-Poldiagramm eines Transformatorenbleches mit Goss-Textur wiedergegeben.

Herrn Prof. Dr. F. Lihl danken wir für Diskussionen, Herrn Dr. R. Patzelt für die Entwicklung des Gleichspannungsverstärkers und der Ludwig Boltzmann Gesellschaft für die finanzielle Unterstützung.

Zusammenfassung

Es wird eine Versuchsanordnung zur direkten photographischen Aufzeichnung von Poldiagrammen beschrieben. Die Bilder sind mit den in üblicher Weise aufgenommenen Diagrammen vergleichbar und

gestatten unter Umgehung der verhältnismäßig langwierigen graphischen Auswertung eine qualitative Aussage über eine Vorzugsorientierung der untersuchten Probe.

Summary

An experimental setup for a direct registration of pole-diagrams is described. The pictures are comparable with the diagrams taken in the usual way

and allow by avoiding the graphic evaluation a qualitative statement on a preferred orientation of the specimen examined.

Résumé

On décrit un dispositif d'essai de reproduction photographique directe de diagrammes polaires. Les images sont comparables aux diagrammes obtenus par la méthode usuelle et permettent, par le détour d'une

analyse graphique relativement longue, d'obtenir un résultat quantitatif sur l'orientation préférentielle des échantillons étudiés.

Literaturverzeichnis

1. Wassermann, G., Texturen metallischer Werkstoffe, Springer/Berlin 1959.
2. Schulz, L. G., J. Appl. Phys. 20 (1949), 1030.
3. Decker, B. F., E. T. Asp, D. Harker, J. Appl. Phys. 19 (1948), 388.
4. Schulz, L. G., J. Appl. Phys. 20 (1949), 1033.
5. Textur-Goniometer, Eg-Anleitung 416/1 Siemens u. Halske AG.
6. Neff, H., Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstrukturanalyse, Oldenbourg/München 1962.
7. Ebel, H., u. B. Ortner, J. Sci. Instr. 43 (1966), 959.

DK 548.734.5 : 620.179.152.1-977

Erfahrungen mit einer neuen Hochtemperaturkammer für röntgenographische Feinstrukturuntersuchungen*)

Von H. Ebel, Wien

Mitteilung aus dem Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule in Wien.
Vorstand: o. Prof. Dr. Franz Lihl

(Anwendungsgebiete von Röntgenhochtemperaturkammern; Gerätebeschreibung; Eigenschaften des Gerätes; Versuchsbeispiele.)

(Ranges of application of the X-ray high-temperature-cameras; description of the apparatus; properties of the apparatus; examples of experiments.)

(Domaines d'emploi des chambres à haute température pour rayons X; description de l'appareil; caractéristiques de l'appareil; exemples d'emploi.)

Röntgenographische Feinstrukturuntersuchungen bei hohen Temperaturen gestatten sehr wichtige Aussagen über kristalline Stoffe. Als bevorzugte Anwendungsgebiete seien genannt:

1. Konstitutionsforschung

Es kann die Struktur von Phasen und die Dimension der Elementarzelle ermittelt werden. Aus der Änderung der Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Temperatur können Aussagen über etwaige polymorphe Umwandlungen, ferner über Änderungen der Löslichkeit gemacht werden. Solche Untersuchungen leisten daher bei der Aufstellung von Zustandsdiagrammen sehr wertvolle Dienste.

2. Umwandlungen zweiter Ordnung

Die Möglichkeit der röntgenographischen Erfassung solcher Ordnungszustände beruht darauf, daß beim Übergang vom geordneten in den ungeordneten Zustand zumeist Anomalien in der Gitterkonstante-Temperatur-Kurve auftreten.

3. Messung der Wärmeausdehnungskoeffizienten

Die Kenntnis der Ausdehnungskoeffizienten ist sowohl technisch wie auch für die Grundlagenforschung von Bedeutung.

In manchen Fällen ist die röntgenographische Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten einfacher als die übliche dilatometrische Messung. Allerdings birgt das Verfahren Quellen systematischer Abweichungen in sich, da die röntgenographische Dilatometrie einerseits die Anisotropie der Ausdehnung berücksichtigt und andererseits nur die Dilatometrie bei höheren Temperaturen den Zuwachs der thermodynamisch bedingten Leerstellenkonzentration zu erfassen gestattet.

*) Das hier beschriebene Gerät wird von der Anton Paar KG, Graz/Strabgang gefertigt.

4. Linienbreite

Aus der Linienbreite der Röntgeninterferenzen plastisch verformter Materialien sind Informationen über Gitterfehler zu erhalten. Linienbreitenuntersuchungen bei verschiedenen Temperaturen geben Aufschluß über die Erholungskinetik des Materials. Allerdings sind röntgenographische Linienbreitenuntersuchungen bei hohen Temperaturen äußerst schwierig, da eine nur geringfügige zeitliche Inkonzanz der Temperatur zu Fehlern führt, deren Größe die tatsächlich zu untersuchenden Effekte leicht überragt.

5. Messung der Intensität von Röntgeninterferenzen

Die Intensität der Beugungslinien kann zur Mengenanalyse mehrphasiger Systeme oder auch zur Bestimmung der Debye-Temperatur herangezogen werden. Die Mengenanalyse ist besonders dann von Interesse, wenn eine der Komponenten eine Umwandlung in eine andere Modifikation erfährt. Auf diese Weise können sowohl Nichtgleichgewichtszustände wie auch mehrphasige Bereiche erfaßt werden.

Mit einer neu entwickelten Hochtemperaturkammer wurden nun zahlreiche Untersuchungen vorgenommen, die die Leistungsfähigkeit dieses, für Goniometerregistrierung bestimmten Instrumentes zeigen sollten. Auf eine Diskussion des Gerätes selbst kann verzichtet werden, da die der Konstruktion zugrundeliegenden Voruntersuchungen (1) über Geräteeinflüsse bei Hochtemperaturuntersuchungen, die Einzelheiten der Konstruktion (2) der Kammer und schließlich eine umfassende Beschreibung (3) des Gerätes bereits an anderen Stellen behandelt wurden. Es sei hier nur angeführt, daß die Kammer den gesamten, mit einem Röntgengoniometer erfassbaren Glanzwinkelbereich zu überstreichen gestattet. Die Höchsttemperatur beträgt derzeit 1600 °C bei einem Vakuum von 10^{-5} Torr. Als Fenstermaterial wird eine aluminiumierte Kunststoff-Folie verwendet, die Probenheizung erfolgt auf einem gerade ausgespannten, massiven Tantal-, Wolfram- oder Stahlheizband, wobei sich die

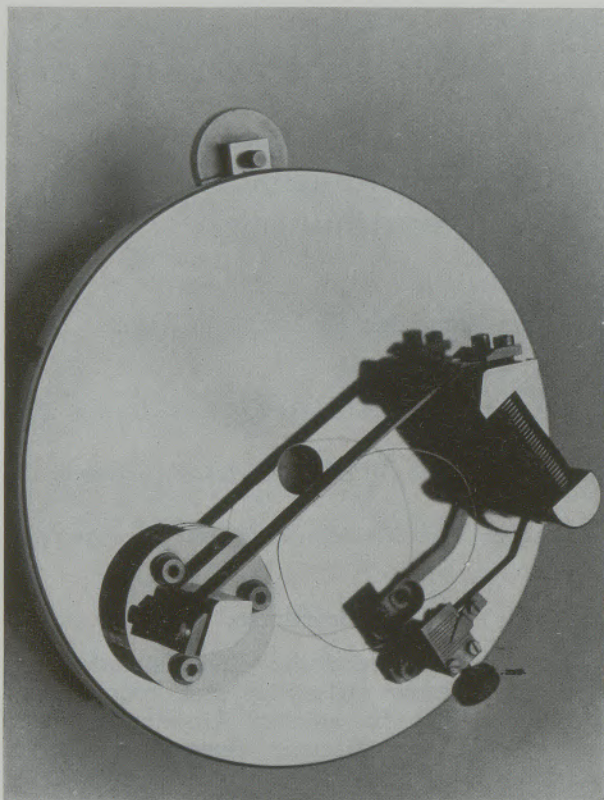


Abb. 1
Innenansicht des Gerätes

Probe (am günstigsten in Pulverform) auf einem damit fest verbundenen Platinblech befindet. Außerdem sind Justiermöglichkeiten, laufende Vakuumkontrolle, eine ausreichende Kühlung der verschiedenen Kammerenteile, sowie eine automatische Kompensation der thermischen Bandausdehnung vorgesehen. Eine Nachjustierung bei hohen Temperaturen ist nicht nötig. Abb. 1 zeigt das Gerät in geöffnetem und Abb. 2 in betriebsfertigem Zustand.

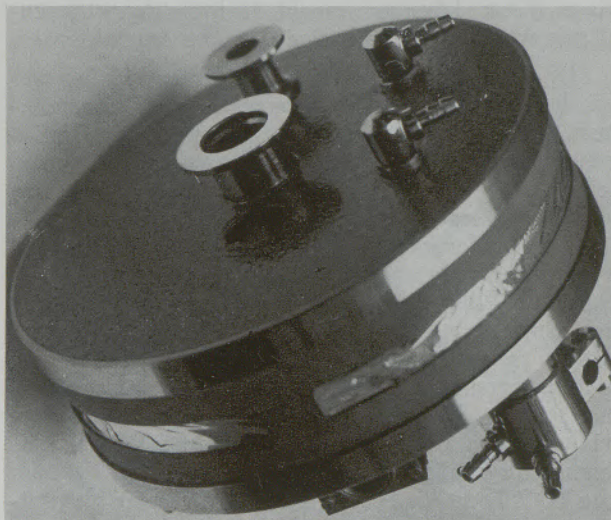


Abb. 2
Das Gerät in betriebsfertigem Zustand

Mit dieser Kammer wurden zunächst Untersuchungen über die Genauigkeit der Temperaturmessung angestellt. Zu diesem Zweck wurde die Gitterkonstante-Temperatur-Kurve von Reineisen aufgenommen und mit dem Ergebnis von Basinski et al (4) verglichen. Das Resultat vermittelt Abb. 3. Im Bereich

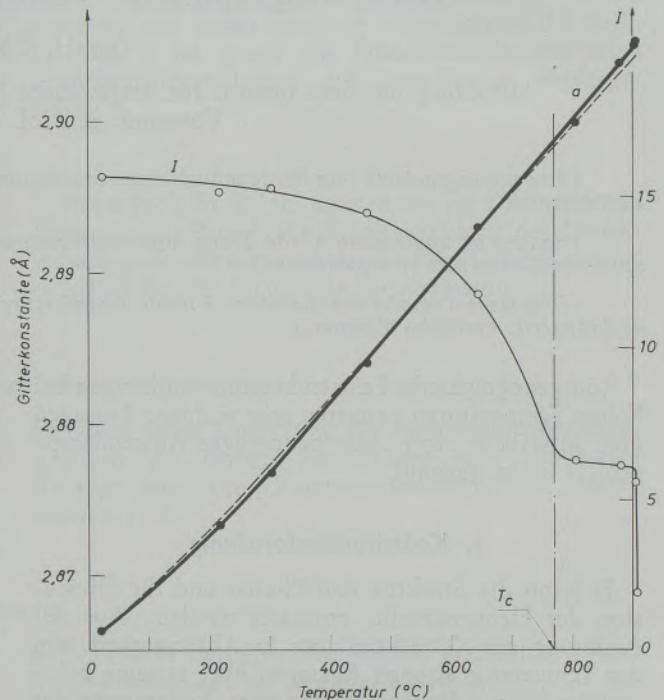


Abb. 3

Abhängigkeit der Gitterkonstante des Reineisens von der Temperatur im Gebiet des kurz α -Eisens. Die mit I bezeichnete Kurve gibt die Abhängigkeit der (013)-Co K α -Interferenzintensität von der Temperatur an

zwischen Raumtemperatur und 900 °C beträgt somit die maximale Abweichung 10 °C. Da nun gerade bei 900 °C die größte Abweichung zwischen den beiden Kurven festzustellen ist, dürfte unter Berücksichtigung der Intensitätsänderung (siehe Kurve I) der eigenen Messung größere Bedeutung zukommen. Der steile Intensitätsabfall knapp oberhalb 900 °C ist auf die α - γ -Umwandlung zurückzuführen. Die Temperatur, bei der die Interferenzen der α -Phase verschwinden, weicht vom Literaturwert (5) nur um 2 °C ab. Die oben erwähnten 10 °C stellen also sicher nur eine oberste Schranke für den Temperaturmeßfehler in dem genannten Temperaturbereich dar. Weitere Versuche, bekannte Temperaturfestpunkte zur Überprüfung der Temperaturmeßgenauigkeit heranzuziehen, sind derzeit noch im Gange.

Abb. 4 zeigt den Verlauf der Temperatur-Heizstrom- bzw. Temperatur-Heizspannungs-Kurve für ein Tantalband. Die beiden Kurven gelten für ein Vakuum im Bereiche von 10^{-5} bis etwa 10^{-3} Torr. Im Falle eines schlechteren Vakuums (10^{-1} Torr) ist sowohl die erforderliche Heizleistung höher — siehe die gestrichelt eingetragenen Kurven — als auch die obere Grenztemperatur des Kunststoff-Fensters be-

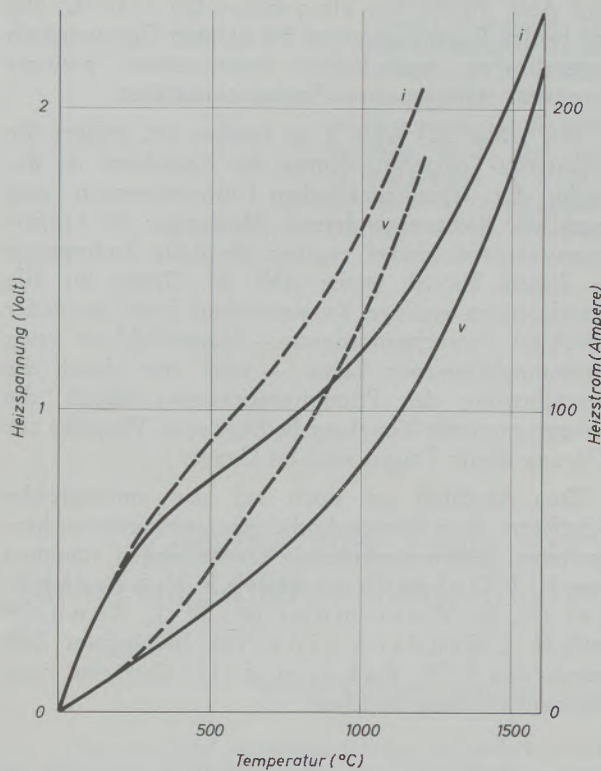


Abb. 4

Abhängigkeit des für eine bestimmte Proben­temperatur erforderlichen Heizstromes i und der zugehörigen Heizspannung v . Die voll gezeichneten Kurven gelten für ein Vakuum von 10^{-5} Torr und die gestrichelt gezeichneten für 10^{-1} Torr

reits bei 1300°C erreicht. Im Falle eines besseren Vakuums wird nämlich das Fenster nur durch Strahlung erhitzt, gegen die es, bedingt durch die Aluminiumbeschichtung gut geschützt ist. Für die Evakuierung des Rezipienten über eine Vakuumleitung mit einem Innendurchmesser von 20 mm — in deren Verlauf sich eine Hochvakuumdrehverbindung befindet — ist mit einem Zeitaufwand von etwa 10 bis 15 Minuten zu rechnen.

Da die Kontaktprobleme für die Hochstromversorgung des Heizbandes bei dieser Kammer einwandfrei gelöst sind, können Temperaturschwankungen der Probe nur von Schwankungen der Speisespannung herrühren. Kurzzeitige Schwankungen der Netzspannung werden von der thermischen Trägheit des Heizsystems überbrückt. Zuzufolge der Trägheit wird bei der Einstellung der gewünschten Temperatur diese nach etwa 2 Minuten erreicht. Längerdauernde Netzspannungsschwankungen (> 1 Sekunde) bewirken eine Temperaturdrift, deren Größe aus der Heizspannungs-Temperatur-Kurve für jede Temperatur und Größe der Spannungsschwankung entnommen werden kann. Mit zunehmender Temperatur sinkt, wie der Kurvenverlauf erkennen läßt, für eine gegebene Netzspannungsschwankung die zugehörige Temperaturschwankung. Ein ungestörter Betrieb ist natürlich über einen Spannungskonstanthalter zu erzielen, dessen maximale Belastbarkeit bei der angegebenen

Höchsttemperatur von 1600°C 0,5 kW beträgt. Die Stromversorgung für das Heizsystem erfolgt üblicherweise über einen primärseitig von einem Regeltransformator gespeisten Hochstromtransformator.

Bezüglich der Probenvorbereitung sei erwähnt, daß die besten Erfolge mit feinkörnigem Pulver erzielt wurden (Abmessungen 1 bis $10\ \mu\text{m}$). In diesem Falle genügt nämlich ein Aufschlämmen in Azeton unter Beigabe geringer Mengen von Zaponlack. Grobkörniges Pulver kann auf dem Probeträger nahezu nicht gehalten werden und gibt auch im Rekristallisationsbereich Anlaß zur Entstehung von scharf ausgeprägten Einzelreflexen einschließlich Streupunkten, wodurch Fehlmessungen entstehen können. Der aufgeschlämmte Probenfilm hat eine günstige Dicke von etwa 0,2 mm. Dünne Filme ergeben zu geringe Interferenzintensitäten, dickere Filme können zu Temperaturfehlmessungen führen. Schließlich konnte festgestellt werden, daß die Probenfilme erst nach völliger Trocknung erhitzt werden dürfen, anderenfalls unweigerlich Blasen innerhalb der Schicht entstehen.

Außer Pulverproben können natürlich auch Blechproben mit ausreichend feinkörnigem Gefüge — mittlere Größe der kohärenten Bereiche ungefähr $1\ \mu\text{m}$ — direkt als Heizband eingesetzt, der röntgenographischen Hochtemperaturuntersuchung zugeführt werden. Im Rekristallisationsbereich des Bleches treten allerdings durch Kornvergrößerung die bereits oben angeführten Schwierigkeiten auf.

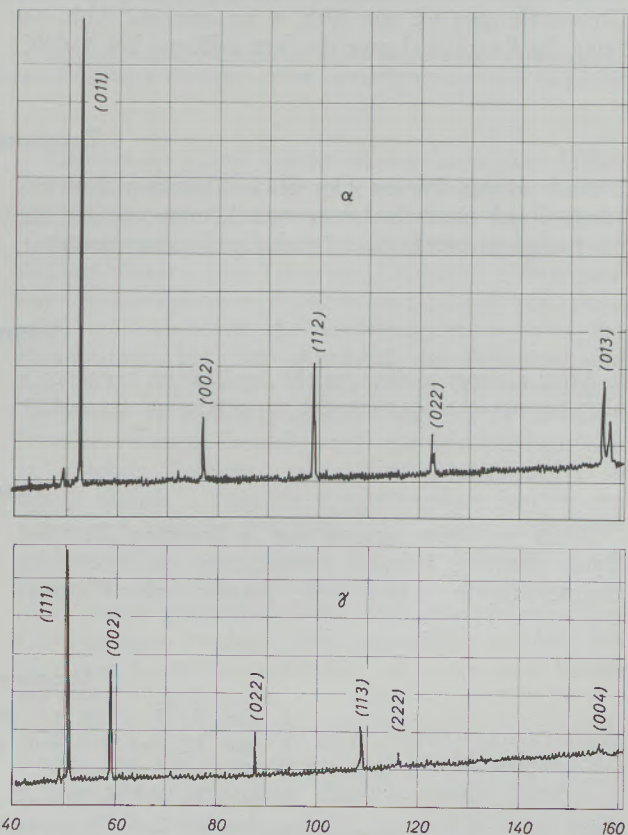


Abb. 5

Mit Co-K α -Strahlung aufgenommene Registrierdiagramme von α - und γ -Eisen

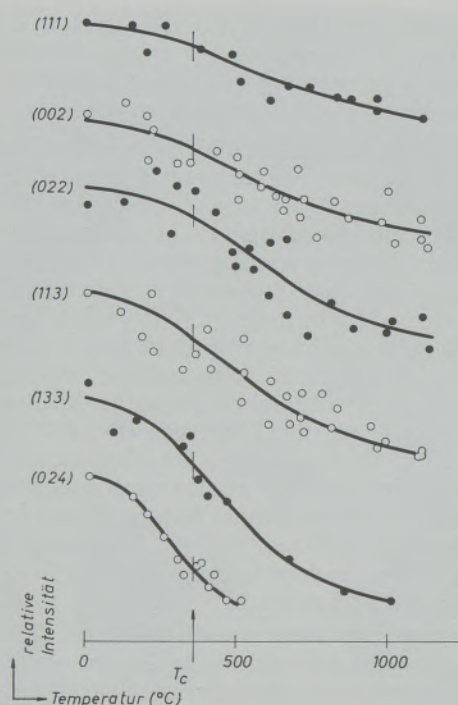


Abb. 6

Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität für verschiedene Reflexe (hkl) von reinem Nickel

Ein Beispiel für die Untersuchung von polymorphen Umwandlungen ist aus Abb. 5 zu ersehen. Abb. 5a zeigt die Registrierkurve des kfz α -Eisens bei 550 °C

und Abb. 5b die des kfz γ -Eisens bei 1150 °C. Die auf beiden Registrierkurven bei kleinen Glanzwinkeln feststellbaren zusätzlichen Interferenzen geringer Intensität stammen vom Platinprobenträger.

Wie schon aus Abb. 3 zu ersehen ist, erfährt die Intensitäts-Temperatur-Kurve des Reineisens im Bereiche der ferromagnetischen Curietemperatur eine merkliche Richtungsänderung. Messungen der Linienintensität von Nickel ergaben ebenfalls Änderungen in diesem Bereich (siehe Abb. 6). Dieser für alle Interferenzen analoge Kurvenverlauf kann entweder durch die Versuchsanordnung — Magnetfeld um einen stromdurchflossenen Leiter — oder aber durch die Beeinflussung des Phononenspektrums durch die ferromagnetische Kopplung bedingt sein. Versuche zur Klärung dieser Fragen sind im Gange.

Zum Abschluß sei noch auf das umfangreiche Schrifttum über Röntgenhochtemperaturkammern hingewiesen. Zusammenfassende Darstellungen stammen von H. J. Goldschmidt (6), F. Schossberger (7), H. Warlimont (8), W. L. Baun (9) und H. J. Goldschmidt (10). In jüngster Zeit wurde von T. W. Baker et al (11) über eine neue Eigenentwicklung berichtet.

Herrn Prof. Dr. F. Lihl danke ich für das äußerst wohlwollende Interesse an der vorliegenden Arbeit, den Herren H. Kruschik und A. Kaminitshchek für ihren experimentellen Beitrag und Herrn Dr. W. Lugscheider für die Diskussionsbeiträge.

Zusammenfassung

Nach einem kurzen Überblick über den Anwendungsbereich einer Hochtemperaturkammer werden die Eigenschaften einer neu entwickelten Hochtemperatur-

kammer beschrieben und durch einige Anwendungsbeispiele ergänzt.

Summary

After a short review on the application range of a high-temperature camera the properties of a recently

developed high-temperature camera are described and supplemented by some application examples.

Résumé

Après un court aperçu sur le domaine d'emploi d'une chambre à haute température, on décrit les caractéristiques d'une telle chambre nouvellement

mise au point et on complète par quelques exemples d'applications.

Literaturverzeichnis

1. Ebel H., Z. A. Ph. 16 (1964), 490.
2. Ebel, H., und W. Novak, Acta Phys. Austriaca 24 (1966), 161.
3. Lihl, F., und H. Ebel, Z. A. Ph., im Druck.
4. Basinski, Z. S., W. Hume-Rothery und A. L. Sutton, Proc. Roy Soc. A 229 (1955), 459.
5. Pearson, W. B., A Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys, Pergamon Press, New York 1958, S. 625.

6. Goldschmidt, H. J., 1964, High-Temperature X-ray Diffraction Techniques (Utrecht: Oosthoek's Uitgevers Mij for International Union of Crystallographers)
7. Schossberger, F., in Encyclopedia of x-rays, Reinhold Publ. Comp. N. Y. (1963), 450 — 454.
8. Warlimont, H., Ibid. 454 — 461.
9. Baun, W. L., Ibid. 461 — 471.
10. Goldschmidt, H. J., X-ray diffraction by polycrystalline materials, Chapman and Hall, London (1960), 242 — 264.
11. Baker, T. W., P. J. Baldock, W. E. Spindler, J. Sci. Instr., 43 (1966), 803.

DK 620.182.2 : 620.183 : 535.826.4 : 669.21/.23

Versuche zum Ersatz des Schleifens und Polierens von Edelmetall-Schliffen durch Mikrotom-Schneiden mit Diamant-Messern

Von G. Reinacher, Hanau

Metall-Laboratorium der DEGUSSA Zweigniederlassung Hanau

(Ag-, Au- und Pd-Proben werden zur metallographischen Präparation mit einem Diamant-Messer überschritten; die sichtbaren Gefügestörungen der Schnittflächen werden mit denjenigen verglichen, die auf geschliffenen bzw. mechanisch polierten Flächen auftreten.)

(Ag-, Au- and Pd specimens are cut with a diamond knife for metallographic preparation; the visible structural disturbances of the surface of the cut are compared with those occurring on surfaces ground and mechanically polished respectively.)

(Des coupes d'Ag, Au et Pd ont été préparées au moyen d'un couteau en diamant en vue d'un examen métallographique; les dégradations de structure des surfaces découpées ont été comparées avec celles de surfaces meulées ou polies mécaniquement.)

1. Problemstellung

Seit einer ganzen Reihe von Jahren befindet sich die Metallographie in einer stürmischen Entwicklung von der handwerklich gekonnten Präparation und subjektiven subtilen mikroskopischen Auswertung zur Rationalisierung durch Mechanisierung. Die metallographische Erfahrung und Qualifikation des Werkstoffprüfers wird in zunehmendem Maße ersetzt durch Geräte, die mit hoher Präzision, Gleichmäßigkeit und Schnelligkeit arbeiten. Zur Charakterisierung der apparativen Fortschritte in der Schliff-Auswertung sei an das Lichtpunktmikroskop erinnert, über welches D. C a u s l e y (1) vor drei Jahren hier berichtet hat, oder an zwei Geräte, die auf dem Vortragsprogramm dieser Tagung stehen: das Quantitative Fernseh-mikroskop „Quantimet“ und die Elektronenstrahl-Mikrosonde zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Gefügebestandteilen. Diese Geräte geben uns dank der elektronischen Bauteile, die zur eigentlichen Optik hinzugefügt worden sind, in Sekundenschnelle Auskunft über qualitative und quantitative Fragen des Gefügebauaufbaues.

Durch die Ausstattung der Metallmikroskope mit Belichtungsautomaten und durch die Möglichkeit, diese mit der Polaroid-Phototechnik zu koppeln, ist auch die mikro-photographische Dokumentation diesen Auswertegeschwindigkeiten angepaßt worden.

Keineswegs damit Schritt halten kann aber bisher die Schliffpräparation. Es gibt zwar eine verwirrend große Zahl von Geräten und Verfahren zur Proben-Trennung und -Einbettung, zum Schleifen mit Viel-Proben-Haltern, zum Tonerde-, Diamant-, Vibrations- oder elektrolytischen Polieren und zum Ätzen. Dennoch muß man für die Schliffpräparation von der Probenahme bis zum Abschluß des Polierens und Ätzens im allgemeinen Arbeitszeiten von mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde, in schwierigen Fällen aber bis zu mehreren Stunden rechnen. Deshalb stellt die Schliffpräparation in solchen Betriebs- oder Entwicklungslabors, in denen täglich ... zig bis einige hundert Schliffe anzufertigen und auszuwerten sind, einen ausgesprochenen Engpaß dar. Dadurch wird die Ausnutzung der enormen Auswerte-Kapazitäten von Quantimet und Mikrosonde gefährdet, wenn nicht die notwendigen Einrichtungen beschafft oder geschaffen werden, um sie, ohne Leerzeiten entstehen zu lassen, mit Schliffen füttern zu können.

In dieser Situation wird jedes Präparationsverfahren interessant, das Aussicht auf eine Beschleunigung der Schliffvorbereitung ohne Qualitätseinbuße bietet.

Früher (2), (3) ist gezeigt worden, daß es bei Edelmetall- und Kupfer-Werkstoffen möglich und von Vorteil ist, die Stufe der schleifenden Verebnung der Schlifffläche durch ein Überschneiden mit einem

Mikrotom, das mit einem Hartmetall-Messer ausgerüstet ist, zu ersetzen. Dabei entstehen zwar Schneidriefen auf der Proben-Oberfläche, diese sind aber im Gegensatz zu Schleifkratzern parallel gerichtet und ergeben bereits ohne vorheriges Polieren bei der Gefügeentwicklung durch Ätzen in sich einheitlich reflektierende Kornflächen. Die Schneidriefen behindern die Auswertung wesentlich weniger als die Fragmentierung der Kornflächen durch das Schleifen, die eine diffus reflektierende Schmierschicht entstehen läßt.

Die Schneidriefen rühren von Mikroscharten in der Messerschneide her, die wegen der enormen Härteunterschiede der Gefügebestandteile des Hartmetalls unvermeidlich sind. Im allgemeinen werden die Schneidriefen auf der Probenoberfläche durch einen anschließenden Poliervorgang beseitigt. Es ergab sich deshalb die Frage, ob man den Poliervorgang einsparen kann, wenn man zum Überschneiden ein Messer aus einem Werkstoff von der Homogenität und Härte des Diamanten verwendet, der theoretisch die Herstellung einer mikroskopisch schartenfreien Schneide ermöglicht. Erste Erfahrungen (4) an einer Ag/3Si-Legierung mit Silumin-artigem Gefüge sowie neuere, zusammen mit H. Kirchberg (5) durchgeführte Versuche an Kupfer- und Silber-Werkstoffen, deren Ergebnisse in Abb. 1 und 2 demonstriert werden, ermutigten zur Fortsetzung. Abb. 1 zeigt

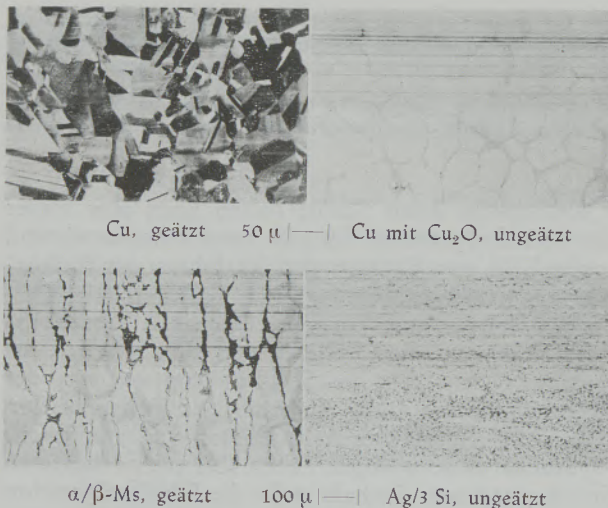
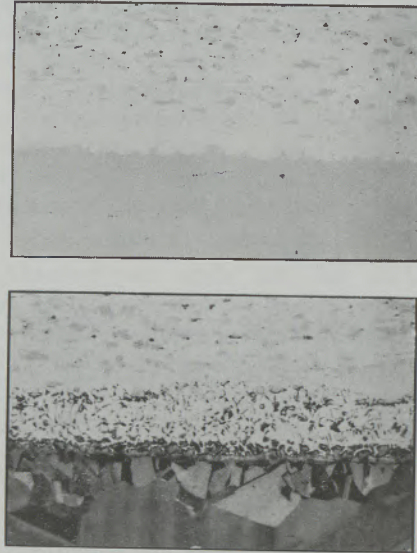


Abb. 1

Vergleich von mit Hartmetall- und Diamant-Messern überschnittenen Gefügen.

oben links das Gefüge von Rein-Cu, das unmittelbar nach dem Überschneiden mit dem Diamant-Messer anodisch mit einem Thiosulfat-Elektrolyten geätzt worden ist, und oben rechts das ungeätzte Gefüge einer Cu-Granalie mit Oxydul-Eutektikum in den Korngrenzen: die untere riefenfreie Hälfte ist mit dem Diamant-Messer, die obere riefige Hälfte mit dem Hartmetall-Messer überschnitten. Unten links ist die Anwendung beider Messer auf α/β-Messing mit anschließender Thiosulfat-Ätzung wiedergegeben mit dem Ergebnis, daß sich die β-Phase in dem mit Hartmetall präparierten Bereich auffallend rasch dunkel

anätzt. Rechts unten ist die Wirkung beider Messer auf eine Silber-Silizium-Legierung mit Silumin-artigem Gefüge verglichen. Das Hartmetall-Messer schiebt die harten Si-Einlagerungen so in der Silber-Matrix vorwärts, daß die Schnittfläche den Gefügecharakter nicht erkennen läßt. — In Abb. 2 ist das Gefüge eines nur



Ätzung anod./Thiosulfat 50 μ

Abb. 2

Mit Diamant überschnittene Lotplattierung von gesintertem Sintram N 10^R (Ag-Ni) auf Cu

mit dem Diamant-Messer überschnittenen Verbundwerkstoffes für elektrische Kontakte festgehalten: Es handelt sich um eine Lotplattierung von Cu mit einer gesinterten heterogenen Silber-Nickel-Legierung Sintram N 10^R unter Verwendung des Silber-Lotes LAg 45. Auf dem oberen Bild des ungeätzten Gefüges kann man die Lotzone zwischen dem Kupfer und der Silber-Nickel-Auflage bereits ahnen, die durch die anschließende Ätzung mit Thiosulfat sehr klar hervorgehoben wird.

2. Versuchsprogramm

Zur Beurteilung der Vor- und Nachteile des Überschneidens metallographischer Proben mit einem Diamant-Messer wurde folgendes Programm aufgestellt:

Blechproben aus Silber, Gold und Palladium wurden nachstehenden Operationen unterworfen:

Überschneiden mit Diamant-Messer; oder

Naßschleifen bis Papier 600; oder

Naßschleifen bis Papier 600 + Polieren mit Tonerde.

Um die durch jede einzelne Operation bewirkte Deformation des Gefüges der Oberfläche beurteilen zu können, wird dieses durch Ätzen freigelegt. Erweist sich das Gefüge dabei als deformiert, werden so lange definierte Schichtdicken (Bestimmung durch Messung der Verkürzung der Diagonalen eines vorher

angebrachten HV-Eindruckes) durch Elektrowischpolieren abgetragen, bis beim Ätzen das Gefügebild ungestört klar erscheint. Es wird also nicht die absolute Verformungstiefe gemessen, sondern festgestellt, bis in welche Tiefe unter der Oberfläche wirkt sich die Bearbeitung erkennbar auf das Gefüge aus.

3. Versuchsdurchführung

Blechproben von 1,5–2 mm Dicke und 12–15 mm Länge der genannten drei Metalle wurden zur Herstellung von Querschliffen in Technovit^R eingebettet. Da die verfügbaren Diamant-Schneiden eine maximale Breite von 4–6 mm haben, wurden die zum Überschneiden vorgesehenen Einbettungen rechts und links von der Probe soweit reduziert, daß der verbleibende und zu überschneidende Steg < 6 mm breit war.

Zum Überschneiden wurde das in Abb. 3 wieder-gegebene Mikrotom K mot. der Fa. R. Jung benutzt,

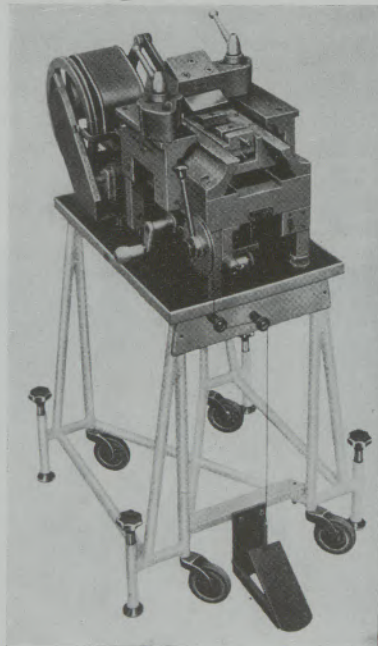


Abb. 3

Metall-Mikrotom K mot. der R. Jung AG., Heidelberg

dessen Bau und Handhabung H. Kirchberg (6) bei der vorigen Tagung beschrieben hat. Schliff, Schneidwinkel und Anordnung des Diamant-Messers gehen aus Abb. 4 hervor. Um die Entstehung von Rattermarken auf der überschrittenen Oberfläche auf ein Minimum zu beschränken, erwies es sich als vorteilhaft, die mit Bohrwasser oder Petroleum benetzten Schnittflächen sehr langsam zu überschneiden, so daß diese Operation etwa 5 min dauerte. — Das Naßschleifen geschah mit dem Knuth-Rotor auf den Papieren 180, 320, 400 und 600 und erforderte insgesamt 3–4 min. — Mechanisch poliert wurde 1 min mit Tonerde 1 und 5 min mit der feinen Tonerde 3. Das Elektrowischpolieren erfolgte auf dem Relapol-

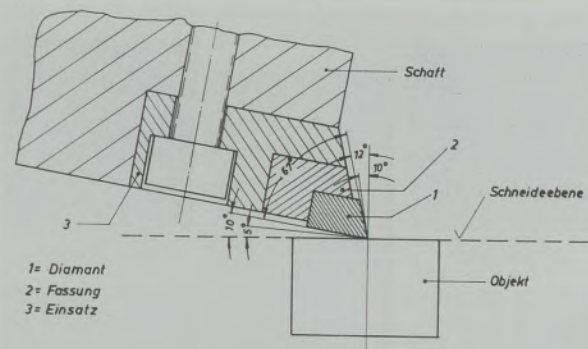


Abb. 4

Mikrotom-Messer mit Diamant-Schneide der R. Jung AG.

Gerät der Fa. H. Struers, Kopenhagen. Die verwendeten Elektrolyte und Stromstärken waren:

bei Ag: 1 % Thiosulfat, 5 mA = Strom,

bei Au: je 2 % Thiosulfat, KCNS und NH_4Cl ,
30–50 mA = Strom,

bei Pd: 14 % KCNS und je 12 % Thiosulfat und
KCl, ~ 80 mA = Strom.

Die Bedingungen für das elektrolytische Ätzen waren:

bei Ag: Thiosulfat-Elektrolyt, 1–2 mA = Strom,

bei Au und Pd: 10 % KCN/~Strom.

4. Ergebnisse

4.1. Silber

Der Gefügestand von Silber mit $\text{HV} = 39 \text{ kp/mm}^2$ nach jedem der drei Oberflächen-Bearbeitungsverfahren ist in Abb. 5 fixiert. Auf der bis zum Papier 600 naßgeschliffenen Fläche oben links sind durch Ätzen nur Andeutungen von Kornflächen und Korngrenzen zu entwickeln, da eine typische Schmier-schicht entstanden ist. Darunter ist dieselbe Probe wiedergegeben nach Abtragung von 3,5 bzw. 14 μm dicken Schichten durch Elektrowischpolieren und nach anschließendem Ätzen. Der Schleifvorgang hat bei hierfür günstig orientierten Kristalliten Deformationen unter Ausbildung von Gleitlinien ausgelöst. Bereits 3,5 μm unterhalb der Schliff-Fläche weisen nur noch einzelne Kristallite Gleitlinien auf, deren Reste aber selbst nach Abtragung von 14 μm noch erkennbar sind. — Die mittlere Aufnahme der oberen Reihe wurde gemacht, nachdem die Probe erneut überschleifen, zusätzlich 6 min lang mechanisch mit Tonerde poliert — was einen Abtrag von 10 μm bewirkte — und wieder geätzt worden war. Wie man an der partiellen Entwicklung der Korngrenzen feststellen kann, ist die beim Schleifen entstandene Schmier-schicht durch den Polierabtrag bereits weitgehend entfernt worden. Deshalb ist es nicht verwunderlich, daß nach zusätzlicher Abtragung von nur 2 μm durch Elektrowischpolieren ein ungestörtes klares Gefügebild erhalten wird (Mittl. Aufnahme, Abb. 5 unten). Die Aufnahme in Abb. 5 oben rechts zeigt die mit dem

zelne Kornflächen (vgl. die Aufnahme unten rechts). Wahrscheinlich hätte sich dieser Gefügestand auch schon mit wesentlich geringerem Polierabtrag erzielen lassen.

Auch in der Versuchsreihe mit Gold wiederholte sich der unerwartete Befund, daß zur Beseitigung der beim Schleifen gebildeten Schmierschicht ein Ablösen von 3 µm ausreicht, wenn es auf dem Wege des Elektrowischpolierens geschieht, daß aber mehr als 6 µm mechanisch abpoliert werden müssen! Das Gefüge der grobkörnigen Gold-Probe ätzt sich nach dem Überschneiden mit dem Diamant-Messer erwartungsgemäß so klar an, daß es beurteilt werden kann.

4.3. Palladium

Das untersuchte grobkörnige Palladium ist härter als Silber und Gold; mit $HV = 65 \text{ kp/mm}^2$ hat es etwa die Härte von Kupfer. Die Beeinflussung seines Gefüges durch die drei Präparationsverfahren soll Abb. 7 vor Augen führen. — Auch das Gefüge der

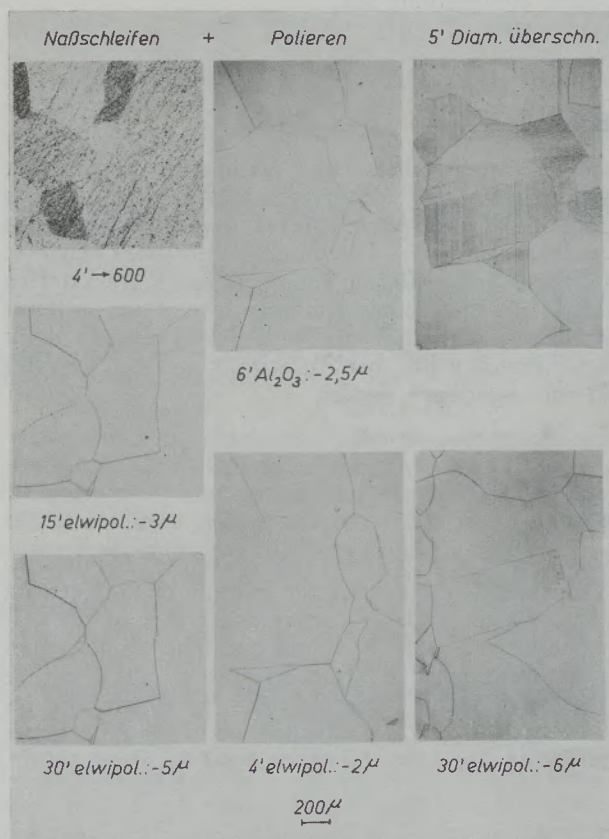


Abb. 7

Metallographische Präparation von Ag ($HV = 65$)
 Ätzung 1,5-5'/30 mA ~ Strom/10 % KCN

naß bis zum Papier 600 geschliffenen Palladium-Probe läßt sich wegen der entstandenen Schmierschicht nur andeutungsweise durch Ätzen entwickeln, wie die Aufnahme links oben beweist. Es genügt aber — wie bei Silber und Gold — bereits das Ablösen von 3 µm durch Elektrowischpolieren, um eine klare Korngrenzen-Ätzung zu erzielen (vgl. die Aufnahme darunter). — Mit gleicher Klarheit läßt sich nach

der mittleren Aufnahme in der oberen Reihe das Gefüge durch Ätzen entwickeln, wenn von der geschliffenen Oberfläche 2,5 µm mechanisch abpoliert werden. Hier ist die klärende Wirkung des Elektrowischpolierens und des mechanischen Polierens auf das Gefüge also gleich. Die untere Aufnahme gibt das Gefüge wieder, das vorliegt, wenn weitere 2 µm durch Elektrowischpolieren abgelöst worden sind. — Die rechts oben abgebildete, mit dem Diamant-Messer überschchnittene Oberfläche läßt eine deutliche Abhängigkeit der Verformungsspuren von der Orientierung der einzelnen Kristallite erkennen. In manchen Kristalliten werden nach dem Ätzen feinste Schneidriefen sichtbar. Andere Kristallite weisen eine feine Querstreifung auf als Folge einer Zusammenschiebung von Oberflächenpartien durch die Messerschneide. Für eine betriebsmäßige Beurteilung des Gefüges wäre der durch das Überschneiden erhaltene Oberflächenzustand ausreichend. Schon das Ablösen einer nur 1 µm dicken Schicht durch Elektrowischpolieren beseitigt die feinen Linien in Schneidrichtung und reduziert die Querstreifung. Die erreichte Gefügequalität, wenn man sich den Luxus leistet, in dieser Weise 6 µm abzulösen, zeigt die Aufnahme unten rechts.

Die Feststellung, daß die durch die Präparation hervorgerufene Verformung bei dem härteren Palladium weniger tief reicht als bei Silber und Gold, entspricht den Erfahrungen, die man bei anderen Werkstoffen gemacht hat.

5. Besprechung der Ergebnisse

Es wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß es zur Entfernung der beim Schleifen der drei Metalle entstandenen Schmierschicht genügt für die Auswertung, wenn eine Schicht von etwa 3 µm durch Elektrowischpolieren abgelöst wird. Bei Palladium wurde das gleiche Ergebnis auch durch mechanisches Abpolieren von 3 µm erreicht. Das soll keineswegs besagen, daß die Kristallite 3 µm unterhalb der Schliff-Fläche verformungsfrei seien, sondern nur, daß ihr Gefügebild so verformungsarm ist, daß es auswertbar ist. Aus röntgenographischen Untersuchungen von F. Lihl und H. Mayer (7) weiß man, daß die Verformung bei rekristallisiertem Elektrolytkupfer unter vergleichbaren Bedingungen z. B. erst in einer Tiefe von etwa 16 µm unter der Schliff-Fläche abgeklingen ist. Am mühsamsten war die Entfernung der vom Schleifen herrührenden Schmierschicht durch mechanisches Polieren mit Tonerde bei Silber bzw. Gold, bei denen hierfür ein Abtrag von 12 bzw. 7 µm nötig war.

Die Frage, ob das Überschneiden von Edelmetallproben mit einem Diamant-Messer das metallographische Schleifen + Polieren ersetzen kann, läßt sich auf Grund der mitgeteilten Ergebnisse in folgender Weise beantworten:

Überschnittene Palladium- und Gold-Proben ergeben beim Ätzen ein klares, auswertbares Gefügebild, obwohl die Pd-Schnittfläche nicht frei von feinen Verformungsspuren ist und auf der Au-Schnittfläche

durch eine Belagbildung eine Kornflächen-Ätzung entsteht. — Etwa 30% der Kristallite der überschnittenen Silber-Probe weisen stärkere Deformationen auf unter Ausbildung zahlreicher Gleitlinien. Letztere färben sich beim Ätzen dunkel und erschweren dadurch die Gefügebeurteilung. Diese wird möglich, wenn man von der Schnittfläche etwa 3 μm durch Elektrowischpolieren ablöst. Vermutlich läßt sich durch Variation von Schneiden- und Anstellwinkel des Diamant-Messers die Gleitlinienbildung spürbar reduzieren.

Die bisherigen Ergebnisse ermutigen zur Fortsetzung der Schneidversuche mit Diamant-Messern mit dem Ziel, die optimalen Schneiden- und Anstellwinkel zu ermitteln, die ein Verformungsminium der Schnittfläche ergeben. Die Anwendbarkeit von Diamant-Messern ist in der Metallographie keineswegs auf Edelmetalle beschränkt, wie G. Petzow und D. Hölscher (8) kürzlich berichtet haben. Diese Autoren haben das Verfahren mit Erfolg angewendet auf metallographische Proben aus Ni, Mg, In, Pb, Sn, Cd, Cd-Sn-Legierungen, MS 58 sowie aus Verbund-

werkstoffen auf Cu-Basis. Das Verfahren gewinnt dadurch zusätzliche Bedeutung, daß das Überschneiden mit Diamant-Messern als beste Vorbereitung für Mikrosonden-Proben gilt. Hierfür ist eine absolut ebene Probenoberfläche erforderlich. Da die charakteristischen Röntgenstrahlen die Probe unter einem sehr flachen Winkel verlassen, können schon geringfügige Unebenheiten und Mikroreliefs störend wirken.

Der Verfasser dankt der Fa. R. Jung A. G., Heidelberg, für die leihweise Überlassung eines Mikrotoms K mot. und von Diamant-Messern sowie der Fa. Joh. Urbanek & Co., K.G., Frankfurt/Main, für das Nachschleifen und Nachpolieren der Messer. Die Herren H. Kirchner (Jung A.G.) und Fellingner (Joh. Urbanek) haben dankenswerterweise in Diskussionen ihre Erfahrungen beim Arbeiten mit Diamanten für die Versuche bereitwillig zur Verfügung gestellt. — Ferner dankt der Verfasser Herrn R. Habermann, der die Versuche mit gewohntem metallographischem Geschick durchgeführt hat.

Zusammenfassung

Zur Prüfung, ob das metallographische Schleifen und Polieren von Ag, Au und Pd durch ein Überschneiden mit einem Diamant-Messer ersetzt werden kann, werden nach beiden Methoden präparierte Flächen geätzt, um die bei den einzelnen Operationen auftretenden sichtbaren Gefügestörungen vergleichen zu können. Dabei ergeben überschnittene Proben aus Au und Pd sofort auswertbare Gefüge, während das Gefüge von Ag durch starke Gleitlinienbildung ge-

stört ist und deshalb einer Nachpolitur bedarf. Zur weiteren Klärung der Frage müßten der optimale Schneiden- und Anstellwinkel des Diamantmessers ermittelt werden. — Die durch Naßschleifen bewirkte sichtbare Gefügestörung kann bei allen 3 Werkstoffen durch elektrolytisches Abtragen von 3 μm entfernt werden; durch mechanisches Polieren müssen dafür bei Pd auch 3 μm , bei Au etwa 7 und bei Ag etwa 11 μm abgetragen werden.

Summary

For the examination, if the metallographic grinding and polishing of Ag, Au and Pd can be replaced by a cutting with a diamond knife, areas prepared according to both methods are etched for comparing the visible structural disturbances occurring at the single operations. Thus cut specimens of Au and Pd provide structures which are at once evaluable, whereas the structure of Ag is disturbed by strong

formations of slip lines and, therefore, requires an after polishing. For a further solution of the question the optimum angle of cutting and attack of the diamond knife should be found out. The visible structural disturbance effected by wet grinding can be eliminated in all three materials by electrolytic removing of 3 μm ; at mechanical polishing Pd requires removing also 3 μm , Au about 7 and Ag about 11 μm .

Résumé

Pour vérifier si le meulage et le polissage des coupes métallographiques d'Ag, Au et Pd peuvent être remplacés par un découpage au couteau en diamant, on a soumis à l'attaque des surfaces préparées par les deux méthodes, afin de pouvoir comparer les dégradations de structure visibles. Les coupes d'Au et Pd obtenues au diamant présentent des structures que l'on peut immédiatement interpréter, alors que la structure d'Ag est fortement perturbée par la formation de lignes de glissement et doit être par con-

séquent soumise à un polissage complémentaire. Pour obtenir une explication plus précise des faits, il faudrait déterminer l'angle optimal de découpage et de réglage du couteau en diamant. La dégradation de structure visible résultant du meulage humide peut être supprimée, dans le cas de ces trois métaux, par l'enlèvement électrolytique d'une couche de 3 μm ; si l'on applique le polissage mécanique, il faut également enlever une couche de 3 μm pour le Pd, d'environ 7 μm pour l'Au et d'environ 11 μm pour l'Ag.

Literaturverzeichnis

1. Causley, D., Berg- u. Hüttenmänn. Mtsh. 109 (1964), S. 86/87.
2. Reinacher, G., Z. Metallkde 47 (1956), S. 607/13.
3. Reinacher, G., Metall 11 (1957), S. 593/98.
4. Reinacher, G., loc. cit. (2), Abb. 28 u. 29.
5. Reinacher, G., Vortrag beim 8. Metallkunde-Kolloquium des Inst. f. Metallkunde und Werkstoffprüfung der Mont. Hochschule Leoben am 28. 4. 1962 in St. Christoph a. A.
6. Kirchberg, H., Berg- u. Hüttenmänn. Mtsh. 109 (1964), S. 70/71.
7. Lihl, F., u. H. Mayer, Z. Metallkde 51 (1960), S. 186/90.
8. Hölscher, D., Vortrag bei der Metallographie-Tagung in Berlin am 3. 3. 1966.

DK 620.182.253 : 535.417 : 669.14

Zur Frage der Güte elektrolytisch polierter Stähle

Von H.-J. Eckstein, Freiberg/Sachsen

Mitteilung aus dem Eisenhütten-Institut der Bergakademie Freiberg

(Bestimmung der Oberflächenqualität von elektrolytisch polierten Proben mit dem NOMARSKI-Interferometer; Veränderung der Oberflächenqualität während des Poliervorganges und der Einfluß der Erschmelzungsart auf die erzielbare Oberfläche.)

(Determinations of the surface quality of electrolytically polished sections by means of the NOMARSKI-type interferometer; variation of surface quality during the polishing process and in relations to the steel purity.)

(Détermination de la qualité de surface de coupes soumises au polissage électrolytique avec l'interféromètre de polarisation d'après NOMARSKI; variation de la qualité de surface pendant le polissage électrolytique et sa relation avec la pureté d'acier.)

Die beim elektrolytischen Polieren von Stahlproben erreichbare Oberflächengüte hängt von verschiedenen Faktoren ab, insbesondere von der Polierspannung, der Stromdichte, der Polierzeit, dem Elektrolyten, seiner Temperatur und Bewegung, dem Vorschleiff und der Vorgeschichte der Probe. Die Festlegung der günstigsten Bedingungen erfolgt in der Regel durch Versuchsreihen und Vergleich der erzielten Oberfläche unter dem Mikroskop. Eine Abschätzung der Wirkung einzelner Einflußgrößen erfordert dagegen die Ermittlung der Oberflächenrauigkeit. Wir bemühen uns seit einiger Zeit, zu einer zahlenmäßigen Kennzeichnung der einzelnen Einflußfaktoren zu kommen und durch Gegenüberstellung mit der Veränderung der elektrischen Größen Gesetzmäßigkeiten zu finden, welche die Bestimmung optimaler reproduzierbarer Polierbedingungen erleichtern. Aus den bisherigen Ergebnissen ragen besonders die erschmelzungsbedingten Einflüsse auf die erzielbare Oberflächengüte hervor. Im folgenden soll besonders darüber berichtet werden.

Zur Messung der Rauigkeit von polierten Oberflächen stehen verschiedene Einrichtungen zur Verfügung. Am einfachsten und geeignetsten erschien der Einsatz des Interferometers nach Nomarski in Verbindung mit dem MeF. Um dabei zu einem Zahlenwert zu kommen, wurde folgendermaßen verfahren:

Von dem einzustufenden Schleiff wurden 10 willkürlich ausgewählte Gesichtsfelder unter Anwendung des Polarisations-Interferometers bei 112facher Vergrößerung auf Film aufgenommen. 10 Streifen jedes Bildes sind bei einer Nachvergrößerung von 17,2fach im Mikrolesegerät mit einem Kurvimeter ausgemessen worden. Bei ideal glatter Oberfläche (Abb. 1) sind die Streifen vollkommen gerade und der ausgemessene Wert muß die 10fache Länge der Auswertungsgrundlinie betragen. Jede Unebenheit auf dem Schleiff äußert sich in einer Auslenkung der Streifen und ergibt eine Vergrößerung des ausgemessenen Wertes. Als Vergleichszahl wurde einmal die Differenz zwischen dem tatsächlich gemessenen und dem rechnerischen Wert festgehalten und als Qualitätskennzahl bezeichnet. Sie steigt mit schlechter werdender Schleiffqualität. Andererseits kann der Quotient zwischen idealem und tatsächlich gemessenen Wert $\times 100$ als Qualitätskennziffer herangezogen werden. Der Idealzustand, d. h. z. B. der diamantpolierte Schleiff weist dann den Wert 100 auf. Diese Ziffern sind miteinander vergleichbar, auch wenn eine abweichende Nachvergrößerung verwendet oder eine unterschiedliche Streifenanzahl ausgemessen wurde. Nach dem praktizierten Verfahrensgang sind Rauigkeiten bedingt durch Schleiffriefen, Einschlüsse und grobe Karbiden gut erfassbar, wie aus den folgenden

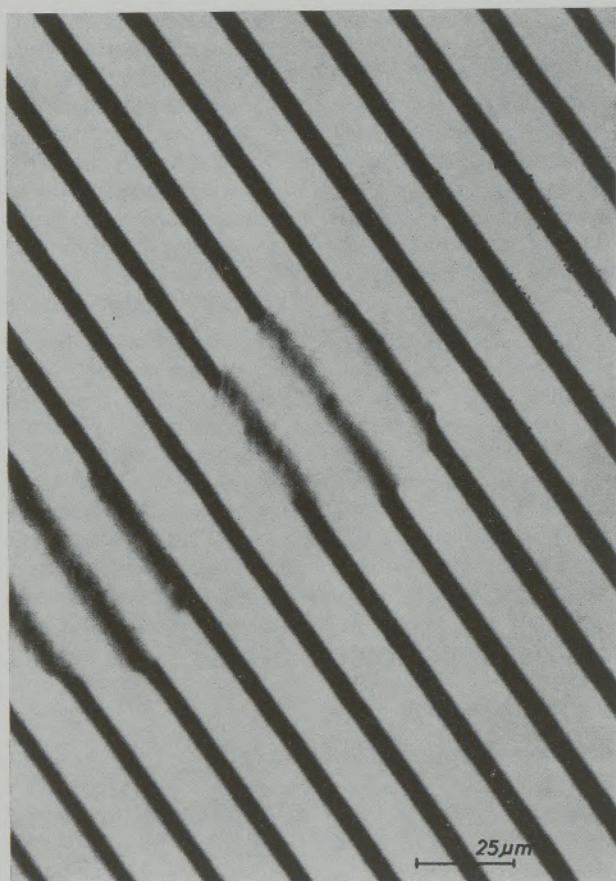


Abb. 1

Interferogramm eines diamantpolierten Schliffes

Bildern ersichtlich ist (Abb. 2, 3, 4). Durch feine Karbide erzeugtes Relief ist zwar sichtbar, bei der gewählten Nachvergrößerung kann man den schwachen Auslenkungen der Streifen mit dem Kurvimeter aber nicht mehr folgen (Abb. 5). Ein Einfluß auf die Qualitätszahlen ist demnach nicht zu erwarten.

Die Polierversuche wurden an dem Gerät Mark 5 der Firma STRUERS, Kopenhagen, durchgeführt.

Abb. 6 zeigt die Veränderung der Qualitätskennziffer in Abhängigkeit von den Polierbedingungen. Als Elektrolyt wurde der von E. K n u t h - W i n t e r f e l d t (1) mit A 5 bezeichnete perchlorsäurehaltige Elektrolyt verwendet. Vorschleiff, Temperatur und Elektrolytgeschwindigkeit waren für alle Proben konstant. Die polierte Fläche betrug jeweils 100 mm². Bei diesem Stahl befindet man sich oberhalb von etwa 10 Volt im Polierbereich. Bei niedrigen Polierspannungen werden die Schleifriefen erst nach längerer Zeit eingeebnet. Höhere Spannung beschleunigt den Vorgang. Im Bereich der untersuchten Polierzeiten beginnt jedoch bei Spannungen von 44 Volt und darüber nach Erreichen einer maximalen Oberflächen-güte eine schnelle Qualitätsverschlechterung. Sie ist auf die Sauerstoffentwicklung und die damit verbundene selektive Korrosion besonders an Einschlüssen zurückzuführen. Als optimale Polierspannung ist bei diesem sehr karbidreichen Stahl diejenige zu be-

zeichnen, bei der gerade noch keine Sauerstoffbildung eintritt. Sie liegt für die gegebenen Randbedingungen demnach zwischen 31 und 44 Volt. Hier erfolgt die Einebnung der Schleifriefen mit großer Geschwindigkeit. Die Differenzierung zwischen Karbid und Grundmasse und das dadurch bedingte Relief ist bei dieser kürzest-möglichen Polierzeit am geringsten. Für die Ermittlung der schmelzbedingten Einflüsse wurde deshalb auf eine Polierspannung von 39,5 Volt und 20 sec Polierzeit zurückgegriffen. Zur Untersuchung kamen die in der Tabelle 1 angeführten Stähle unterschiedlicher Erschmelzungsart. Die Proben des Wälzlagerstahles lagen sämtlich im Gußzustand vor. Sie waren jeweils aus einer Blockebene in gleichmäßigen Abständen vom Rand zum Kern hin entnommen worden. Für einige Schmelzvarianten standen Blöcke mit unterschiedlicher Abschmelzgeschwindigkeit zur Verfügung. Die in der Tabelle eingetragenen linearen mittleren Kristallisationsgeschwindigkeiten sind aus der Beziehung

$$V_k = V_{st} \cdot \cos \psi$$

errechnet. Der mittlere Winkel der Kristallisationsfront gegen die Blockachse wurde an geätzten Blockscheiben ausgemessen. Das Ergebnis der Polierversuche

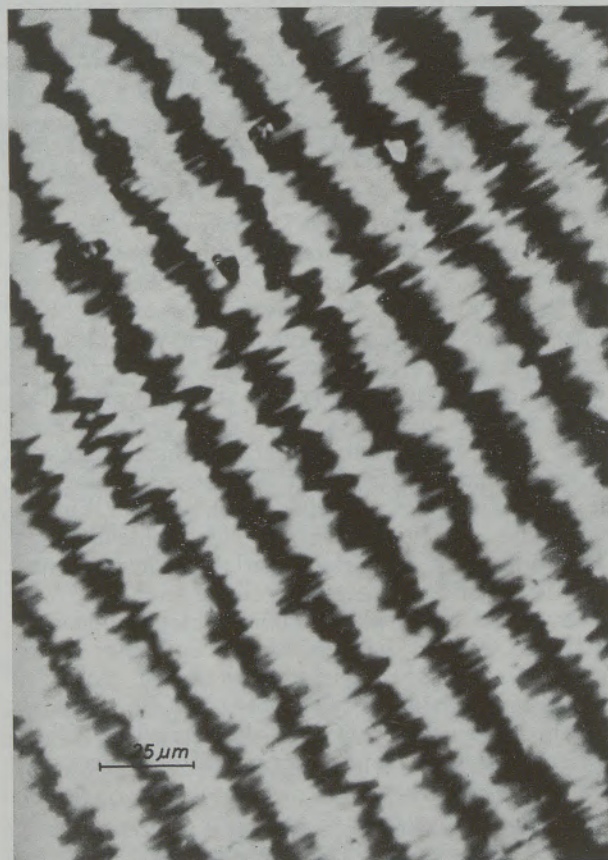


Abb. 2

Interferogramm eines elektrolytisch polierten Schliffes mit Schleifriefen (Papier 900)

Tabelle 1

Zusammenstellung der Kenndaten der untersuchten Stähle

Nr.	Stahlmarke	Erschmelzungsart	Ofenkennwert	Blockformat	Kristallisationsgeschw. cm/min	Probenanzahl		
1	100 Cr 6	Lichtbogenofen	10 Mp	300 □	—	10		
2		Elektronenstrahlmehrkammerofen	60 kW	130 ϕ	0,44	5		
3					0,76	5		
4					200 kW	230 □	0,26	4
5							0,38	4
6			0,51	4				
7		Vakuum-Lichtbogenofen	70 kW	80 ϕ	—	4		
8			—	—	—	4		
9		Elektro-Schlacken-Umschmelzanlage	80 kVA	110 ϕ	0,85	5		
10					1,08	5		
11					1,61	5		
12	X 20 Cr 13	Lichtbogenofen	10 Mp	gewalzt	—	8		
13		Elektronenstrahlmehrkammerofen	200 kW		—	6		
14		Elektro-Schlacken-Umschmelzanlage	360 kVA		—	6		



Abb. 3

Interferogramm eines elektrolytisch polierten Schliffes mit Einschlüssen

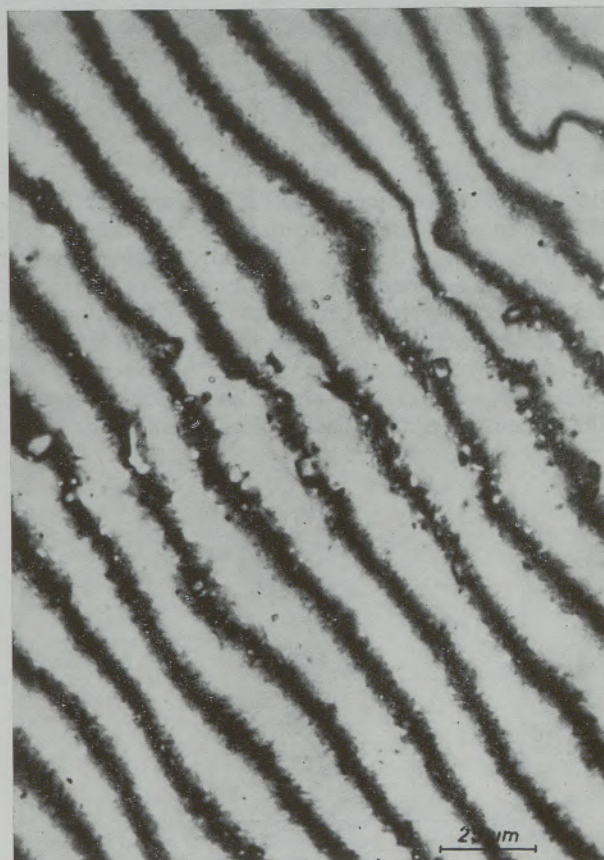


Abb. 4

Interferogramm eines elektrolytisch polierten Schliffes mit groben Karbiden

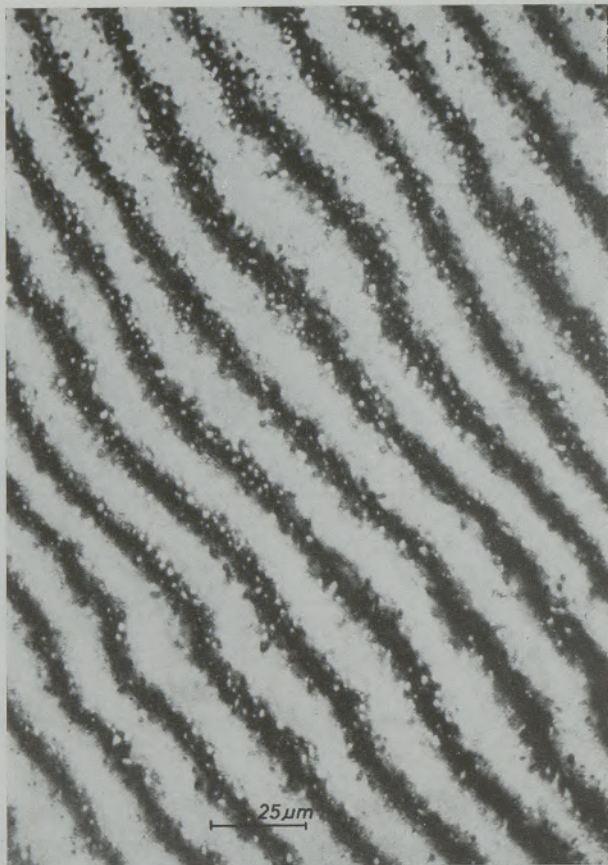


Abb. 5

Interferogramm eines elektrolytisch polierten Schliffes mit fein verteilten Karbiden

ist in Abb. 7 zusammengefaßt. Die gefundenen Qualitätsziffern schwanken bei normal erschmolzenem Stahl in einem weiten Bereich. Die beiden Proben aus der Transkristallisationszone des Blockrandes liegen dabei am günstigsten. Die mittleren Qualitätsziffern aller umgeschmolzenen Stähle sind deutlich besser als die des Lichtbogenofenstahls. Die Streubereiche der Einzelwerte wurden ebenfalls wesentlich eingengt. Im Gegensatz zum normalen Block sind keine syste-

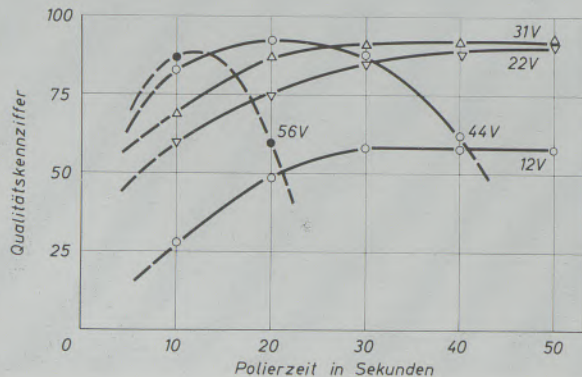


Abb. 6

Erzielte Oberflächengüte bei gehärtetem Wälzlagerstahl in Abhängigkeit von den Polierbedingungen

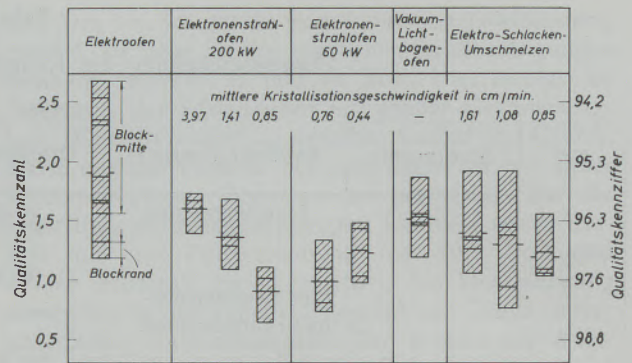


Abb. 7

Ergebnis der Polierversuche an verschieden umgeschmolzenem Wälzlagerstahl

matischen Unterschiede über dem Blockquerschnitt zu erkennen. Hierzu ist allerdings zu bemerken, daß der erste Schliff etwa 20 mm vom Blockrand entnommen wurde. Die äußerste Zone umgeschmolzener Blöcke mit den sehr unterschiedlichen Kristallisationsgeschwindigkeiten wird also nicht erfaßt. Erwartungsgemäß treten jedoch Abstufungen mit veränderter Abschmelzgeschwindigkeit bzw. Kristallisation auf. Sie sind besonders deutlich bei dem Stahl aus dem Elektronenstrahl-Mehrkammerofen. Die höchste Abschmelzleistung bringt die schlechtesten Qualitätsziffern. Innerhalb der einzelnen Umschmelzvarianten sind die Unterschiede nicht erheblich. Es steht allerdings außer Zweifel, daß der Stahl aus dem Elektronenstrahl-Mehrkammerofen die besten Qualitätsziffern und engsten Streubereiche aufweist.

Eine Erläuterung für die gefundenen Unterschiede läßt sich über den Gehalt der Stähle an nichtmetallischen Verunreinigungen finden. Die Verteilungskurven aller nichtmetallischen Einschlüsse für die verschiedenen Schmelzvarianten wurden in den Abb. 8

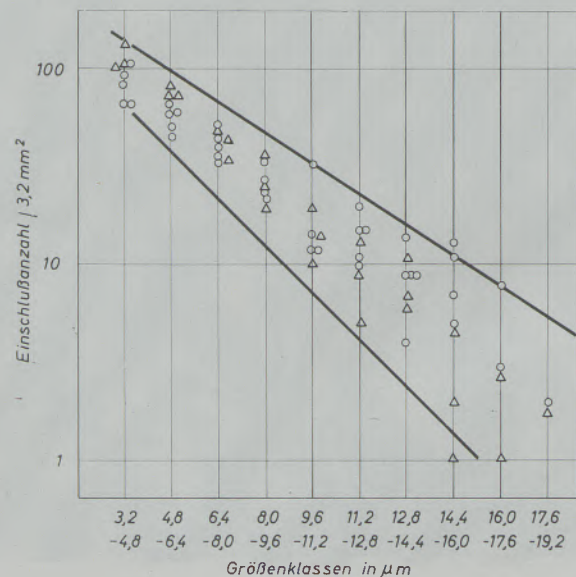


Abb. 8

Einschlußverteilung in Gußproben aus im Elektrofen erschmolzenen Wälzlagerstahl

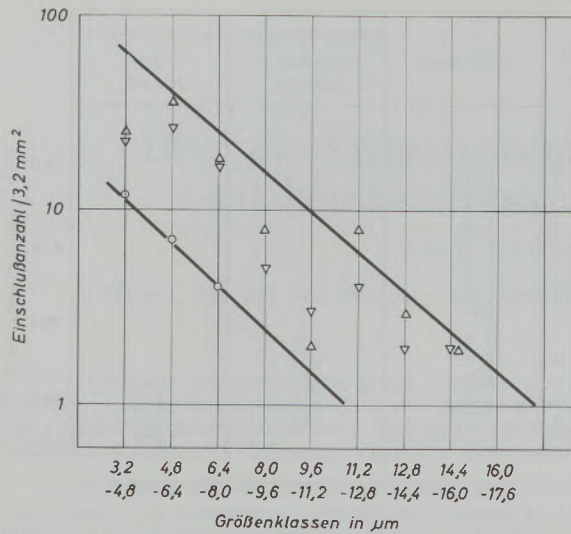


Abb. 9

Einschlußverteilung in Gußproben aus im Elektronenstrahl-ofen umgeschmolzenen Wälzlagerstahl (200 kW-Ofen)

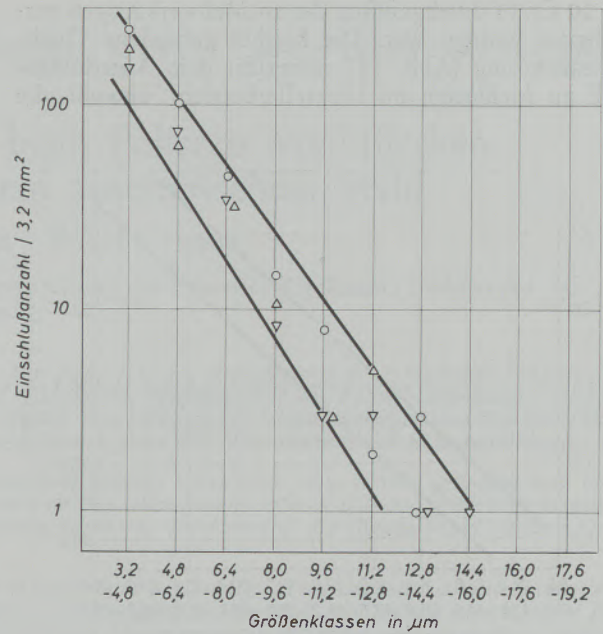


Abb. 11

Einschlußverteilung in Gußproben aus im Vakuumlichtbogenofen umgeschmolzenen Wälzlagerstahl (70 kW)

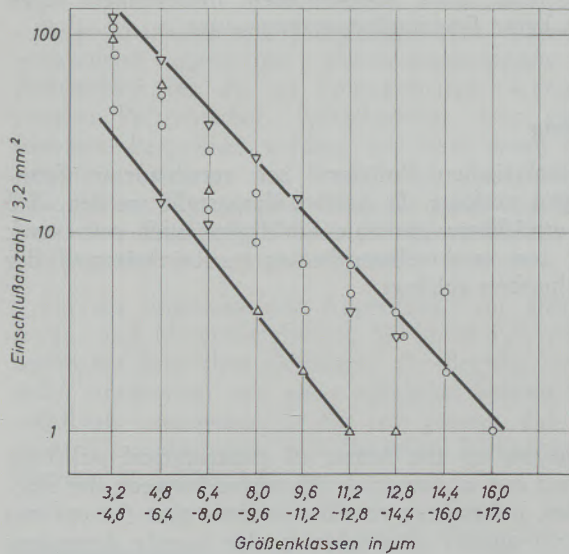


Abb. 10

Einschlußverteilung in Gußproben aus im Elektronenstrahl-ofen umgeschmolzenen Wälzlagerstahl (60-kW-Ofen)

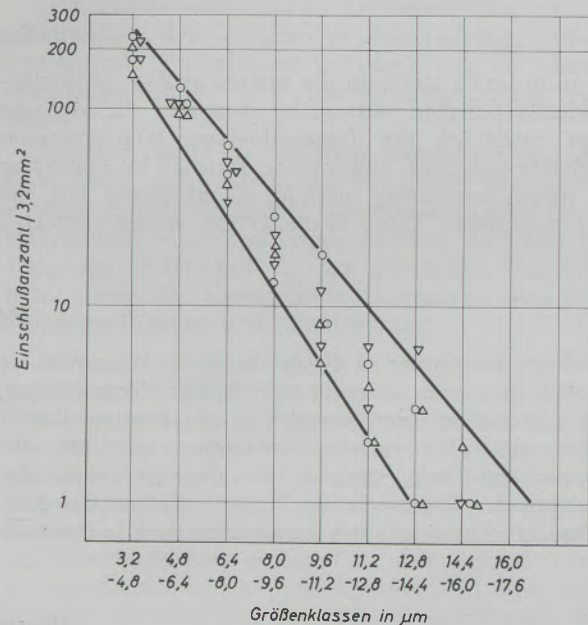


Abb. 12

Einschlußverteilung in Gußproben aus nach dem ESU-Verfahren umgeschmolzenen Wälzlagerstahl (80-kVA-Anlage)

bis 12 aufgezeichnet. Die Einschlußbestimmung erfolgte nach einem modifizierten Linearverschiebungsverfahren bei einer Verschiebungslänge von 200 mm je Probe und 800facher Vergrößerung. Geprüft wurden die gleichen Proben, welche auch für Polierversuche verwendet wurden. Schon bei einer vergleichenden Gegenüberstellung der Streubereiche zeigt sich eine ähnliche Abstufung wie die der Qualitätsziffern beim elektrolytischen Polieren. Zum direkten Vergleich wurde die Begrenzung der Streufelder bei 10 Einschlüssen pro untersuchter Fläche herangezogen. In Abb. 13 ist eine ziemlich gute Korrelation zwischen diesen Werten und den entsprechenden höchsten und niedrigsten Qualitätszahlen pro Materialart zu er-

X 20 Cr 13 durchgeführt, der zu Meßwerkzeugen verarbeitet worden war. Die hierbei gefundene Qualitätsabstufung (Abb. 14) entspricht dem Ausschußfall an Meßplatten im Herstellerbetrieb, obwohl die

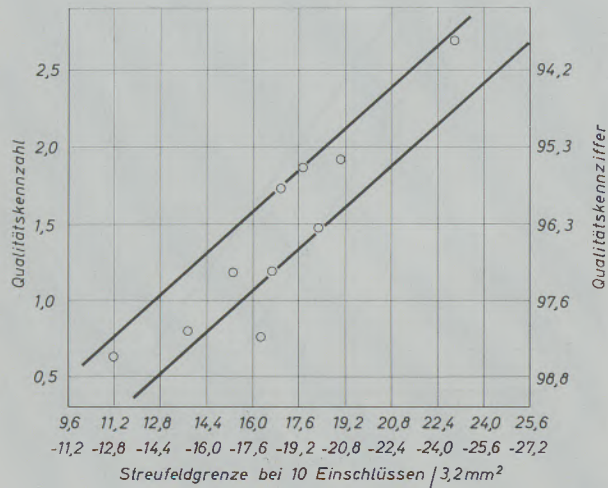


Abb. 13

Gegenüberstellung der Qualitätszahl beim elektrolytischen Polieren mit dem Ergebnis der Einschlußbewertung

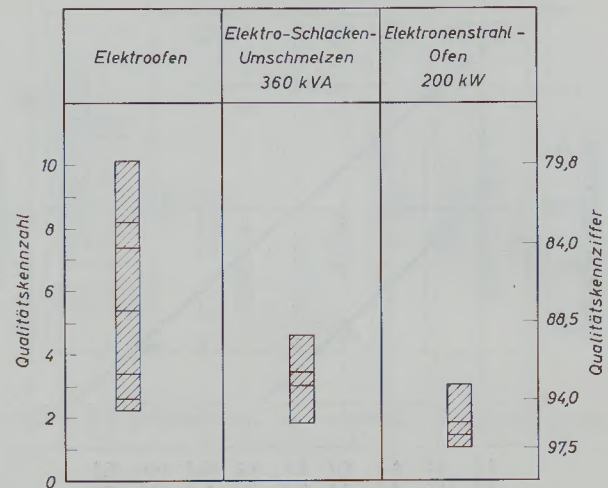


Abb. 14

Ergebnis der Polierversuche an verschieden umgeschmolzenem Chromstahl der Marke X 20 Cr 13

Meßwerkzeuge mit Tonerdeaufschlammung poliert wurden. Die Untersuchungen für diesen Werkstoff sind noch nicht abgeschlossen. Insbesondere lagen noch keine Einschlußbewertungen vor.

Zusammenfassung

Zur Ermittlung der Oberflächengüte elektrolytisch polierter Schlitze am MeF wurde das Polarisationsinterferometer nach Nomarski herangezogen. Ein einfaches Auswerteverfahren durch Ausmessen der Interferogramme lieferte einen brauchbaren Zahlenwert. Mit diesen Kennziffern wurde der Ablauf des

elektrolytischen Polierens bei verschiedenen Spannungen verfolgt. Es konnte dargestellt werden, daß die erreichbare optimale Schliffgüte auch sehr stark von dem erschmelzungsbedingten Reinheitsgrad der Stahlproben abhängt.

Summary

In order to ascertain the surface quality of electrolytically polished sections by means of the MeF use was made of the Nomarski-type interferometer. Reliable numerical values were obtained by employing a simple evaluating method of measuring out the interferograms. These characteristic values permitted

to follow up the course of electrolytical polishing carried out at potential differences between the electrodes. It has been possible to show that the optimal section quality obtainable is also largely dependent upon the degree of purity of the steel specimens as conditioned by the various melting processes.

Résumé

Pour déterminer, à l'aide du MeF, la qualité de surface de coupes soumises au polissage électrolytique, on a utilisé un interféromètre de polarisation d'après Nomarski. Des valeurs numériques ont été obtenues par une méthode d'évaluation simple des mesures des diagrammes de l'interféromètre. Ces données caractéristiques ont permis de suivre le cours du

polissage électrolytique effectué sous des potentiels différents. Il a été possible de démontrer que la qualité optimale de la coupe polie que l'on peut atteindre dépend aussi dans une très grande mesure du degré de pureté des échantillons d'acier qui est donné par les conditions de fusion.

Literaturverzeichnis

1. Knuth-Winterfeldt, E., Elektropolieren unter besonderer Beachtung zweier üblicher Poliereinrichtungen für metallographische Proben. *Mikroskopie* 5 (1950), S. 184—193.

DK 620.191 : 621.923.7 : 669.15-194.56 : 669.14.018.8-41

Über die Kometenbildung beim Polieren von Blechen aus korrosionsbeständigem austenitischem Stahl

Von F. Bauer und J. Riedl, Ternitz

Mitteilung aus der Forschungs- und Entwicklungsabteilung der Schoeller-Bleckmann Stahlwerke AG., Ternitz

(Definition und Beschreibung von Kometen und ähnlichen Polierfehlern; Erläuterung einer einfachen Schleif- und Poliervorrichtung zur genauen Kontrolle der primären und sekundären Einflüsse auf die Feinstbearbeitung; Auswirkung einiger verfahrenstechnischer Maßnahmen auf die gewählten Vergleichsgrößen (Gewichtsverlust und Kometenzahl); Entwicklung einer auf strömungskinetischer Basis aufgebauten Theorie über den Mechanismus der Kometenbildung.)

(Definition and description of comets and similar polishing defects; illustration of a simple grinding and polishing device for controlling primary and secondary influences on the microfinish; effects of some operating arrangements on the chosen comparative data (loss in weight and comet number); development of a theory based on flow kinetics on the mechanism of comet formation.)

(Définition et description de comètes et autres défauts de polissage; présentation d'un dispositif simple de meulage et de polissage pour le contrôle précis des influences primaires et secondaires s'exerçant sur le travail extrêmement fin; répercussion de certaines mesures techniques sur les caractéristiques de comparaison choisies (perte de poids et nombre de comètes); développement d'une théorie édictée sur la base de l'écoulement cinétique, décrivant le mécanisme de la formation des comètes.)

Beim mechanischen Hochglanzpolieren treten bei vorwiegend einsinniger Bearbeitungsrichtung oft Polierfehler auf, die als Polierkometen, Kometenstreifen, Polierwischer, Polierkommas oder Polierschwänze bezeichnet werden, und über deren Definition in Literatur und Praxis noch keine einheitliche Auffassung herrscht. Auch die meist rein hypothetischen Erklärungen über Auslösungsursache und Bildungsmechanismus widersprechen einander.

Für die Erfassung und Abgrenzung von Bearbeitungs- und Materialeinflüssen auf diese Polierfehler sowie für eine klare Definition der Begriffe war es daher notwendig, von einer möglichst breiten Versuchsbasis auszugehen. Es hat sich gezeigt, daß man generell zwischen zwei sehr ähnlichen Fehlern unterscheiden muß (Abb. 1).

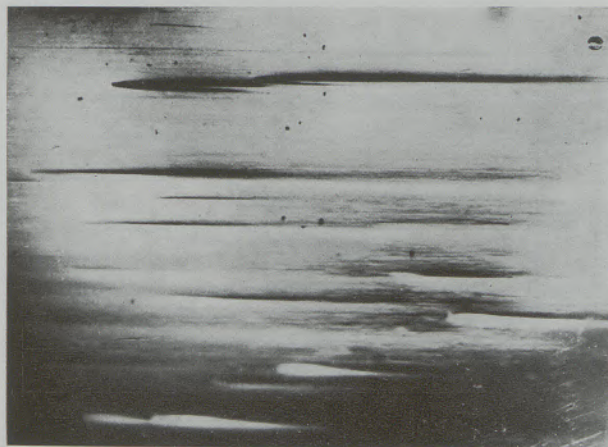


Abb. 1

Schräglichtaufnahme einer mechanisch polierten Oberfläche (Polierriefen und Kometen)

Die meist vorbehandlungsbedingten Fehler ohne definierbare Auslösungsursache, wie im unteren Teil der Abb. 1, haben wir in Anlehnung an DIN 4761 als Schleif- und Polierriefen bezeichnet. Sie werden von anderer Seite auch Polierkommas genannt. Oberflächenfehler mit eindeutig feststellbarer Bildungsursache (im oberen Teil der Schräglichtaufnahme), die auf Grund ihrer Ausbildungsform unter anderem als Kometen bekannt sind, sollen hier etwas eingehender besprochen werden. Die Auslösungsursache für diese Fehler sind stabile Erhöhungen oder Vertiefungen der metallischen Oberfläche.

Eckstein und Spies (1) haben eine weitere Unterteilung der Kometen in Polierwischer, Polierkomma und Polierkomet getroffen, die als Unterscheidungsmerkmal die Bearbeitungsrichtung aufweisen.

Während sich die sanften Randübergänge der Polierriefen meist nur in der Welligkeit der Mikrostruktur zeigen, verhindern Kometen eine satte Hochglanzbildung, beeinträchtigen weiters die Verwendung des Materiales in der gesamten Plastikindustrie, sowie die einwandfreie Herstellung von Präzisionswerkzeugen und -vorrichtungen.

Es wurde bald klar, daß die in der Praxis üblichen qualitativen Polierproben sowie die subjektiven Methoden zur Beurteilung der Polierbarkeit, zur Kennzeichnung von Einflüssen verschiedener Verfahrensbedingungen vollkommen unzulänglich sind. Der kaum definierte, jedoch universell verwendete Ausdruck „Polierfähigkeit“ soll hier nur in Bezug auf Kometenbildung gelten. Nur eine genaue, quantitative Kontrolle der Arbeitsgrößen und eine weitgehende Ausschaltung der äußerst vielfältigen, unkontrollierbaren Nebenerscheinungen läßt einigermaßen reproduzierbare Ergebnisse erwarten. In einer kürzlich erschienenen Arbeit über die Polierfähig-

keit von Chromstählen haben die Herren Schöberl, Horst und Schwarz (2) ebenfalls darauf hingewiesen.

Die Schwierigkeiten der einwandfreien Reproduzierbarkeit der Feinstbearbeitung liegen vor allem bei den im Betriebszustand auftretenden und sich gegenseitig beeinflussenden, ständigen Veränderungen des inhomogenen Werkzeuges bzw. Werkzeugträgers. Wir haben diese un stetigen Verfahrensbedingungen wie die Mikrorauheit als Funktion des Schleifbandverschleisses, die effektive Arbeitstemperatur, das Poliermittelangebot, Oberflächenzustand und Verschleiß der Schwabbelscheibe sowie alle bearbeitungs- und materialbedingten, kristallphysikalischen Veränderungen der Werkstoffoberfläche „Sekundäreinflussgrößen“ genannt.

Die physikalischen und technologischen Größen wie Arbeitszeit, Anpreßdruck, Drehzahl, Längs- und Quervorschub, Verfahrensweise usw., die analog als „Primäreinflussgrößen“ bezeichnet wurden, sind mittels entsprechender Vorrichtungen technisch relativ einfach zu beherrschen. Es wurde daher eine einfache Schleif- und Polierapparatur gebaut (Abb. 2), die es erlaubt, durch kontrollierte Variation der Primärgrößen, die Arbeitsbedingungen weitgehend den Verhältnissen im praktischen Betrieb

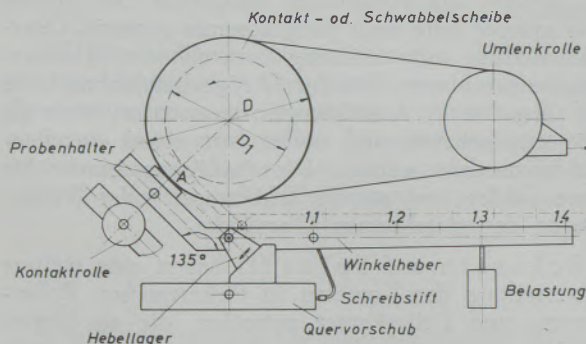


Abb. 2

Schematische Darstellung der Schleif- und Poliervorrichtung (Aufbau für das Bandschleifen)

anzupassen. Die Sekundäreinflüsse können dabei nur durch ständige, mit ziemlichem Zeitaufwand verbundene Kontrollen in erträglichen Grenzen gehalten werden.

Die Vorrichtung selbst besteht aus einem drehbar gelagerten Winkelhebel, der auf einem in Achsenrichtung der Arbeitswelle verschiebbaren Schlitten montiert ist. Auf dem kurzen Hebelarm ist der Probenhalter angebracht, über den langen Hebel kann die Belastung variiert werden. In Abb. 2 ist der Aufbau für das Bandschleifen zu sehen. Eine steuerbare Zusatzvorrichtung (Abb. 3) ermöglicht eine kontinuierliche Zufuhr der festen Polierpaste während des Poliervorganges. Die allgemein im Betrieb übliche intermittierende Poliermittelaufbringungsmethode ist für reproduzierbare Reihenuntersuchungen vollkommen unbrauchbar.

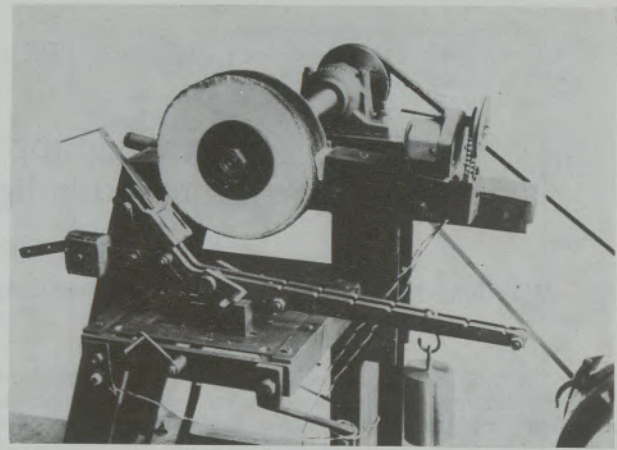


Abb. 3

Gesamtansicht der Vorrichtung mit Zusatzeinrichtung für die kontinuierliche Zufuhr der Polierpaste

Die Vergleichsbasis zur Beurteilung der polierten Oberfläche bildete als absolute Meßgröße der Gewichtsverlust und als halbquantitativer Oberflächenbeurteilungsmaßstab eine durch Auszählung zu ermittelnde Kometenzahl. Zwischen Abschleiß und Kometenzahl besteht ein annähernd reziproker Zusammenhang.

Alle bearbeitungstechnischen Untersuchungen wurden an Proben einer einzigen Stahlblechtafel aus der Blockmitte der Qualität X5CrNi18 8 durchgeführt. Einige für die Praxis interessante Verfahrenseinflüsse sollen nun im folgenden kurz besprochen werden.

Seitens der Schleifvorbehandlung sind die Vorschleifrichtung und die Ausgangsrauhtiefe vor dem Polieren von entscheidendem Einfluß auf die Kometenbildung. Beim Polieren quer zur Schleifrichtung sowie mit zunehmender Feinheit des Schleifkornes sinkt die Kometenzahl, ohne daß hier und das ist die einzige Ausnahme, ein ausgeprägter Zusammenhang mit der Abschleißmenge besteht.

Die nächsten beiden Abbildungen (Abb. 4, 5) zeigen den gewaltigen Unterschied zwischen der be-

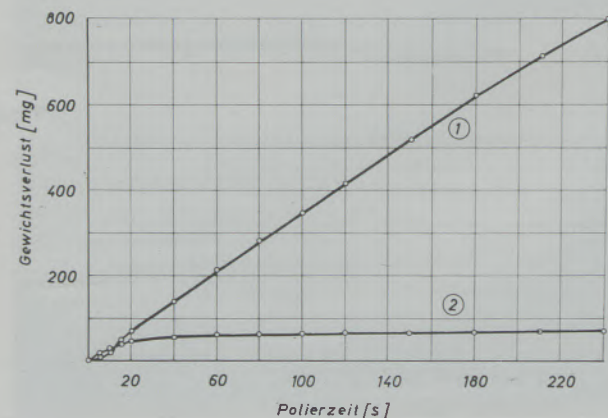


Abb. 4

Gegenüberstellung des Gewichtsverlustes bei kontinuierlicher und intermittierender Poliermittelaufuhr

triebsüblichen, intermittierenden und der kontinuierlichen Poliermittelaufbringung bezüglich Kometenbildung und Gewichtsverlust.

Im Diagramm Gewichtsverlust über Polierdauer liegt z. B. der Gesamtabschliff bei kontinuierlicher Poliermittelaufbringung (Kurve 1) nach 240 Sekunden Polierzeit bereits um eine Zehnerpotenz höher als bei einmaliger, maximal möglicher Pastenaufbringung (Kurve 2).

Die Abb. 5 zeigt die Gegenüberstellung der Oberflächenbilder und der Abschiffmenge nach einer Polierzeit von 20, 60 und 240 Sekunden.

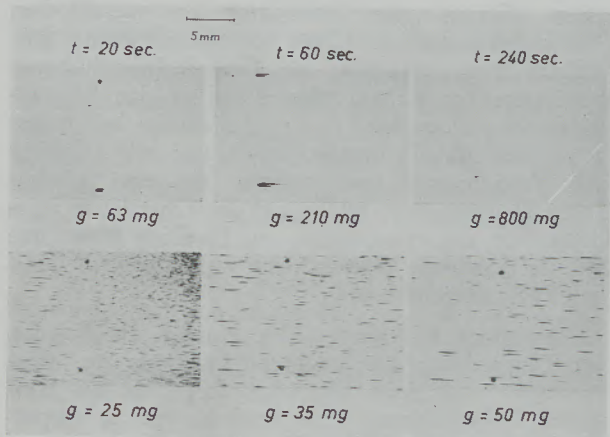


Abb. 5

Gegenüberstellung der Oberflächenbilder bei kontinuierlicher (oben) und intermittierender (unten) Poliermittelaufbringung

Mit steigender Polierdauer wachsen die stabilen Kometen, gleichzeitig tritt eine Verminderung der Gesamtzahl ein, d. h. viele Kometen werden mit der Schleifrauheit wieder auspoliert. Während die Oberfläche bei kontinuierlicher Pastenzufuhr bereits nach kurzer Zeit kometenfrei ist, bilden sich bei geringem Poliermittelangebot kräftige, stabile Kometen, d. h., Einsparmaßnahmen an Polierpaste können sich sehr unangenehm im Oberflächenzustand auswirken.

Die Abhängigkeit des Abschiffes von verschiedenen Einflußgrößen, bei denen zwischen Abschiff und Kometenzahl eine übereinstimmend gegenläufige Tendenz vorliegt, ist in Abb. 6 als Zusammenfassung dargestellt.

Die Kurve 1 zeigt an vollkommen gleich behandelten Proben den negativen Einfluß der steigenden Arbeitstemperatur auf die Abschiffwerte, die hier im Diagramm über der Probenfolge beim Polieren aufgetragen wurden. Als meßbare Relativgröße zur effektiven Arbeitstemperatur ist die steigende Oberflächentemperatur der Schwabbelnscheibe in Kurve 2 ebenfalls über der Probenfolge zu sehen.

Kurve 3 zeigt den für die Praxis vielleicht entscheidendsten Einfluß, u. zw. den Anpreßdruck. Nach Erreichen eines Maximalwertes sinkt der Abschiffwert trotz steigender Belastung.

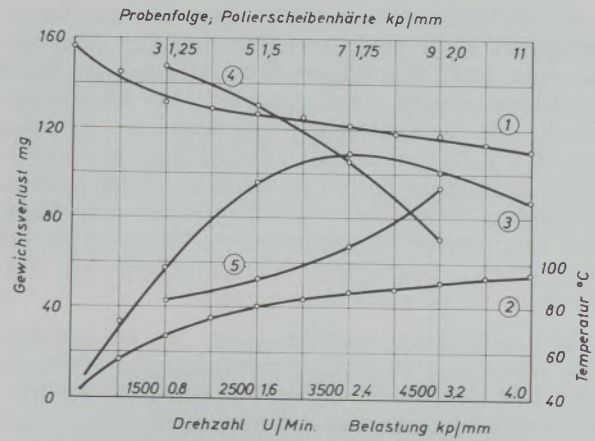


Abb. 6

Auswirkung verschiedener Verfahrenseinflüsse auf die Materialabtragung beim Polieren

Die zunehmende Polierscheibenhärte ist, wie Kurve 4 zeigt, eine beachtliche negative Einflußgröße. Für den Begriff „Polierscheibenhärte“ wurde eine Vergleichszahl geschaffen, die sich aus dem Anpreßdruck einer im Betriebszustand über die Schwabbelnscheibenoberfläche geführten Kontaktrolle (Abb. 2), geteilt durch die dabei gemessene Eindringtiefe [kp/mm], errechnet.

Die Kurve 5 zeigt den positiven Einfluß der Umfangsgeschwindigkeit der Schwabbelnscheibe, der allerdings nur bei kontinuierlicher Pastenaufbringung so ausgeprägt vorhanden ist.

In der nächsten Abbildung (Abb. 7) ist als Beispiel die Auswirkung der Belastungssteigerung auf den

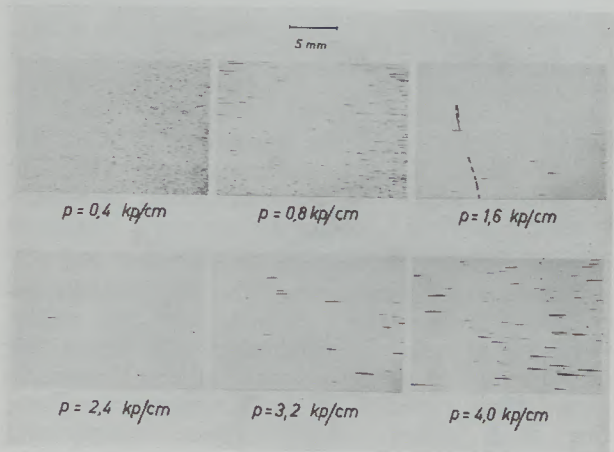


Abb. 7

Veränderung der Oberflächenbilder beim Polieren mit steigender Anpreßkraft

Oberflächenzustand zu sehen. Mit zunehmender Anpreßkraft sinkt vorerst die Kometenzahl, um nach Überschreiten eines Maximalwertes von 2,4 kp/cm Probenbreite, was allerdings nur einen verfahrensbedingten Relativwert darstellt, wieder entsprechend dem fallenden Gewichtsverlust anzusteigen.

Die Polierversuche beweisen also, daß die Kometenbildung nicht allein materialtechnischen Ursprunges sein muß. Unsachgemäßes Arbeiten ist dafür mindestens ebenso ausschlaggebend. Als Auslösungsursache für die Entstehung von Kometen, kommen bei 18 8 CrNi-Stählen fast ausschließlich nichtmetallische Einschlüsse in Frage. Poren, Zunderstellen, Beizgruben, bzw. alle Verletzungen der Oberfläche sind zwar ebenso Ausgangspunkte, können aber bei entsprechend sorgfältiger Vorbehandlung als Bildungsursache ausgeschlossen werden.

Untersuchungen wurden daher an 18 verschiedenen desoxydierten Industrieschmelzen, 2 Vakuumschmelzen und 10 Schmelzen aus einem 10 kg Mittelfrequenz-Versuchsofen durchgeführt. Eine eingehende Besprechung der materialeseitigen Einflüsse würde jedoch zu weit führen, so daß nur einige Ergebnisse, die teilweise im Widerspruch zu früheren Auffassungen stehen, erwähnt werden sollen:

So ist z. B. nicht die Menge des Gesamtrückstandes, also der Reinheitsgrad des Materiales, sondern die chemische Zusammensetzung der nichtmetallischen Einschlüsse, damit vor allem, aber nicht ausschließlich, die Art der Schlußdesoxydation von entscheidendem Einfluß auf die Kometenbildung.

Kein eindeutiger Zusammenhang war zwischen dem Gewichtsverlust beim Polieren und den technologischen Materialwerten Eindringhärte, Zugfestigkeit und Bruchdehnung festzustellen.

Noch weitgehend ungeklärt sind die Verhältnisse bezüglich Abtragungsfähigkeit der Matrix als Funktion von Art und Menge der nichtmetallischen Einschlüsse.

Kometenbildende Einschlüsse in CrNi-Stählen sind meist Mischoxide verschiedenster Graufärbung mit anisotropen An- und Einlagerungen, die oft in verschieden deutlicher Spinellstruktur vorliegen und deren Zusammensetzung auf optischer Basis nicht ermittelt werden konnte. Weiters sind Ti- und Zr-Karbonitride, AlFe-Spinelle sowie Zr-, Ti-, Cr-, Mg- und vor allem Al-Oxide starke Kometenbilder. Gut zu polieren sind z. B. reine Chromite, Fe-Mn-Cr-Spinelle, komplexe CaSi-Einschlüsse sowie bestimmte Silikate und alle auftretenden Sulfide.

Die eigenen Beobachtungen über die Entstehungsursache von Kometen stimmen mit den widersprechenden, rein hypothetischen Meinungen der Literatur nur in ganz wenigen Punkten überein. Es wurde daher versucht, auf vollkommen neuer Basis, eine durch analoge Modellversuche untermauerte Bildungstheorie aufzustellen. Dabei wird die Tatsache der Entstehung von Kometen aus Einschlüssen und Vertiefungen auf eine Erosionswirkung des freibeweglichen Poliermittels, also auf einen Strömungseffekt zurückgeführt.

Das Schleifkorn hinterläßt eine sehr zerklüftete und zerfurchte Oberfläche (Abb. 8). Wird nun ein geschliffenes Material mit entsprechend schwer polierbaren Einschlüssen poliert, so erfolgt dann in den

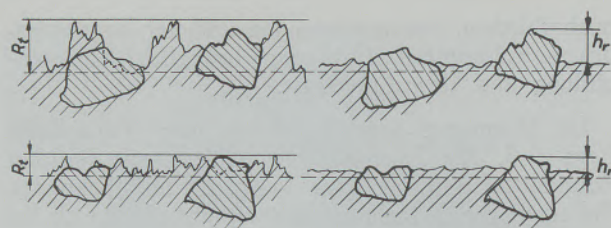


Abb. 8

Schematische Darstellung der Reliefbildung nichtmetallischer Einschlüsse beim Polieren von grob (oben) und fein (unten) vorgeschliffenem Material

ersten Phasen die Einebnung der metallischen Oberflächenrauheiten. Die nichtmetallischen Einschlüsse treten dadurch, auf Grund ihrer höheren Polierhärte ins Relief. Man sieht in der Schemaskizze den Unterschied in der Reliefföhe bei grober und feiner Schleifkörnigkeit. Einschlüsse aller Größen und Vertiefungen (nur soferne sie eine gewisse Größe überschreiten) bilden auf der Oberfläche Störstellen für die erzwungene, im Idealfall homogene und als wandnahe Grenzschicht wahrscheinlich laminare Poliermittelströmung.

Die nächste Abbildung (Abb. 9) zeigt die Ansicht, den Längsschnitt und mehrere Profilschnitte eines Einschlusses und eines Vertiefungskometen bei konstanter Polierrichtung. Ihre Struktur konnte schrittweise, vom Auslöschungspunkt ausgehend, mit einem Rauhtiefenmeßgerät bzw. am Lichtinterferenzmikroskop erfaßt werden.

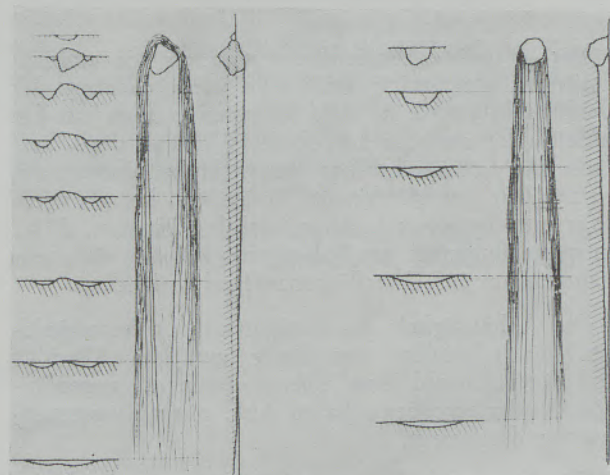


Abb. 9

Schematische Darstellung eines „Einschlusses“ und eines „Vertiefungskometen“

Vor dem Einschluß entsteht zufolge Aufstauung der mit hoher Geschwindigkeit auftreffenden Poliermittelteilchen eine erhöhte Turbulenz. Das Poliermittel wird teilweise über den Einschluß hinweggehoben, teilweise am Umfang abgelenkt und führt zur Verdichtung der seitlichen Strömungsfäden. Dadurch wird zufolge Ablösung der Strömung an den

äußeren Begrenzungspunkten der Stirnfläche des Einschlusses die Ausbildung erhöhter Energiepotentiale in Form von sehr stabilen Randturbulenzen oder Verwirbelungen und somit eine örtliche Anreicherung an Poliermittel hervorgerufen. Diese Vorgänge bilden die eigentliche Ursache für eine aktivere Materialabtragung. In den energetisch höheren Poliermittelverdichtungsgebieten entstehen also Vertiefungen, im Totwasserraum unmittelbar hinter dem Einschluß Erhöhungen mit Einschlußniveau gegenüber der umgebenden Matrix.

Der Einschluß kann durch weiteres Polieren von vorne unterwaschen und nach einiger Zeit herausgerissen werden, so daß bei Betrachtung einer polierten Oberfläche meist der Eindruck erweckt wird, Kometen entstehen nur aus Poren oder Einschlußlöchern.

An Vertiefungen oder Verletzungen der Oberfläche entstehen stabile Nachlaufwirbel, deren Stärke sehr von der Ausdehnung vor allem scharfkantig begrenzter Störobjekte abhängt. Je nach Polierdauer können sie zur Ausbildung ziemlich langer Vertiefungen führen. Im allgemeinen verursachen aber stabile Einschlüsse kräftigere Kometen als Vertiefungen.

Für die Ausbildungsform von Kometen sind natürlich viele Faktoren maßgebend, so z. B. die Veränderung der Polierrichtung, Art, Form, Größe und Polierhärte der nichtmetallischen Einschlüsse, die Art des Poliermittels, das Polierverfahren usw.

Aus den gegebenen Annahmen sind alle aus der Literatur bekannten bzw. bisher in der Praxis festgestellten Effekte und Modifikationen der Kometenbildung erklärbar.

Zur Beweisführung der strömungskinetischen Vorstellungen wurden in einem Strömungskanal Modellversuche, an mit etwa 3 t/cm^2 gepreßten Salzplatten durchgeführt. Die entsprechenden Analogien mit den Verhältnissen beim Polieren sollten dabei

1. über die lösungsbedingte Abtragung des Modellwerkstoffes durch Wasser,
2. die Nachbildung von Strömungsstörungen durch Einbringen von unlöslichen Substanzen und Vertiefungen in die Modelloberfläche und
3. durch Zwangsführung in einem möglichst engen und geschlossenen Stromsystem erreicht werden.

Eine hydrodynamische Modellähnlichkeit über die Reynolds-Zahl läßt sich auf Grund der heterogenen

Poliermittelströmung und der unbekanntenen kinematischen Zähigkeit natürlich nicht erreichen. Trotzdem ist allein der Ausbildungseffekt und die strukturelle und geometrische Übereinstimmung zwischen Mikro- und Makroauswaschungen überraschend.

Bei Schrägbeleuchtung (Abb. 10) konnte die laufende Veränderung der Oberflächenstruktur bei laminarer und turbulenter Gesamtströmung fotografisch verfolgt werden.

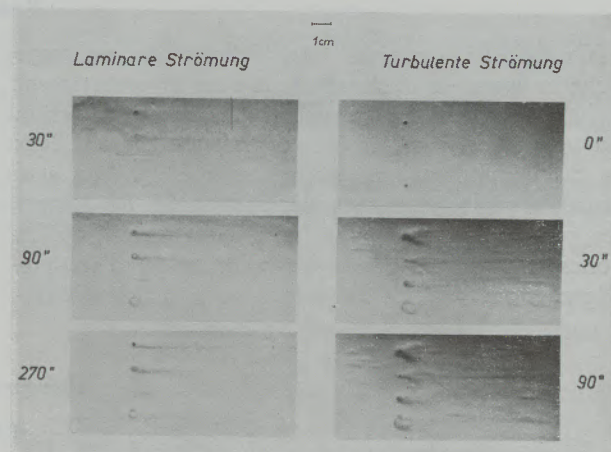


Abb. 10

Schräglichtaufnahme der im Strömungskanal an gepreßten Kaliumnitrat-Platten erhaltenen Erosionserscheinungen

Die Oberfläche von KNO_3 -Platten wurde dazu mit je 2 zylindrischen Wachseinschlüssen und Bohrungen verschiedener Größe (Strömungsstörstellen) präpariert. Man sieht bei laminarer Strömung sehr deutlich die lange, bei den Einschlüssen wesentlich intensivere Turbulenzschleppe und die ausgeprägte Erhöhung im Totwasserraum. Diese spezifische Ausbildungsform ist bei allgemeiner Turbulenz nicht mehr zu finden.

Die Energieverhältnisse einer gestörten Potentialströmung, deren mathematische Analyse auf Theodor von Karman (3) zurückgeht, sind auch bei idealen Strömungsverhältnissen noch nicht ganz geklärt (4), so daß wohl die Tatsache der Auswirkung aufgezeigt, eine einwandfreie, theoretische Erklärung aber nicht gegeben werden kann.

Zusammenfassung

Als „Kometen“ werden Polierfehler mit eindeutig definierbarer Auslösungsursache und langgezogenem Auslauf in Bearbeitungsrichtung bezeichnet, die vor allem bei einsinniger mechanischer Politur auftreten. Als Auslösungsursache gelten Erhöhungen (nichtmetallische Einschlüsse) oder Vertiefungen (Poren, Zunder- und Beizstellen, Verletzungen usw.) der

Matrixoberfläche, also alle stabilen Störstellen für die quasi-freie Poliermittelströmung.

Primär- und Sekundärbedingungen der Bearbeitung können ebenso wie metallurgische Maßnahmen die Ausbildung von Kometen entscheidend beeinflussen.

Eine Theorie über den Mechanismus der Kometenbildung wird an Hand anschaulicher Modellversuche in einem Strömungskanal erläutert.

Summary

Polishing defects originating from a cause definable unambiguously and of elongated run out in working direction are called comets, which above all appear at singlemation mechanical polishing. As original cause elevations (non-metallic inclusions) are taken into consideration or pits (voids, scale- and pickling places injuries etc.) of the matrix surface,

that is, all stable defects for the quasi-free flow of the polishing medium.

Primary and secondary finishing conditions may as well as metallurgical measures decisively influence the formation of comets. A theory on the mechanism of formation of comets is illustrated by aid of model tests in a flow test canal.

Résumé

On appelle „comètes“ des défauts de polissage dont la cause de déclenchement peut être nettement définie, qui prennent une allure allongée en direction du travail du métal, et qui apparaissent surtout dans le cas de polissage mécanique exercé dans un seul sens. Parmi les causes de déclenchement, on compte les convexités (inclusions non métalliques) ou les concavités (pores, points d'oxydation ou d'attaque, dégradations etc.) de la surface de la matrice, c'est-

à-dire tous les points de perturbation stables pour le courant d'agent de polissage qui est quasi libre.

Les conditions primaire et secondaire de l'opération peuvent influencer, aussi bien que les mesures métallurgiques, sur la formation de comètes, et ce d'une manière déterminante.

On expose une théorie sur le mécanisme de formation des comètes, basée sur des essais sur modèles clairs, représentant un canal d'écoulement.

Literaturverzeichnis

1. Eckstein, H. J., H. J. Spies, *Neue Hütte*, 11. Jg., H. 5, Mai 1966, S. 286.
2. Schöberl, A., E. Horst u. W. Schwarz, *Radex-Rundschau*, H. 3, 1966, S. 170.
3. Wille, R., *Flugwissenschaften* 9 (1961), H. 4/5, S. 150.
4. Richter, W., *Intern. Bibliographie der Strömungstechnik*, VEB Verlag Technik, Berlin.

DK 620.183.25 : 620.187 : 669.15'26'74-194.56 : 669.15'26'24-194.56

Erfahrungen mit Brommethylazetat als Ätzmittel für Sonderstähle

Von H. Sauer und H. Enöckl, Ternitz

Mitteilung aus der Forschungs- und Entwicklungsabteilung der Schoeller-Bleckmann Edelstahlwerke, Ternitz

(Untersuchung von submikroskopischen Korngrenzenausscheidungen mittels des Elektronenmikroskops; die Bedeutung des Ätzmittels für die Qualität der Ausziehabdücke; die Wirkung von Brommethylazetat als Ätzmittel bei austenitischen CrMn- und CrNi-Stählen; einige Beispiele aus der Praxis.)

(Investigation of submicroscopic grain boundary precipitates by the electron microscope; the importance of the etchant on the quality of the extraction replicas; the effect of bromine methylacetate as etchant in austenite CrMn- and CrNi-steels; some examples taken from the practice.)

(Etude des précipitations submicroscopiques aux joints de grains au moyen du microscope électronique; importance du réactif d'attaque pour la qualité des répliques; action du bromo-méthyl-acétate utilisé comme réactif d'attaque pour les aciers austénitiques au Cr-Mn et au Cr-Ni; exemples tirés de la pratique.)

Bei der Erzeugung von hochlegierten CrMn- oder CrNi-Stählen wird man immer wieder gezwungen, sich auch mit dem Problem der Ausscheidung von Korngrenzsubstanzen auseinanderzusetzen. Diese zum Teil hochschmelzenden kristallinen Phasen entlang der Korngrenzen beeinflussen nicht unerheblich die Eigenschaften der davon betroffenen Stähle. So wird zum Beispiel bei manchen Qualitäten die Duktilität bei der Warmverformungstemperatur vermindert, bei manchen die Zähigkeit bei Raumtemperatur verschlechtert und bei anderen, vor allem bei säurebeständigen Stählen, die Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion herabgesetzt. Die Bildung dieser Ausscheidungen läßt sich durch entsprechende Maßnahmen vor allem durch Steuerung der Abkühlungsgeschwindigkeit bis zu einem gewissen Grad beeinflussen, doch muß man diese Ausscheidungen zuerst als solche erkennen und nach Möglichkeit identifizieren.

Die Korngröße dieser Ausscheidungen liegt in der Größenordnung von etwa 1 μm . Zu ihrer Beobachtung reicht die Leistungsfähigkeit des Lichtmikroskops nicht mehr aus und man ist gezwungen sich des Elektronenmikroskops zu bedienen.

Von den verschiedenen Möglichkeiten der elektronenmikroskopischen Präparation bei metallkundlichen Untersuchungen, wie Dünnschliff, Reliefabdruck oder Ausziehabdruck ist für die Untersuchung von Ausscheidungen der Ausziehabdruck am besten geeignet. Dieser vermittelt nicht nur ein Bild der Form der kristallinen Ausscheidungen, sondern bietet darüber hinaus noch den Vorteil, die extrahierten Kristalle nach der Beobachtung im Mikroskop auch der Elektronenbeugung zu unterziehen und damit mit großer Wahrscheinlichkeit auch zu identifizieren. Voraussetzung dazu ist, daß die Kristalle genügend dünn sind, um eine Durchstrahlung zu erlauben, und daß es sich um Einkristalle handelt, was glücklicherweise meistens der Fall ist. Das Ätzmittel für Ausziehabdücke muß allerdings ganz bestimmte Bedingungen erfüllen.

Es muß:

1. das Kristallgefüge des Stahles in der Grundmasse angreifen und abtragen,
2. auf die Phasengrenzen nicht oder nur geringfügig einwirken,
3. mit Ausscheidungen keine Reaktionen eingehen und
4. eine hohe Löslichkeit für Reaktionsprodukte besitzen, so daß keine Sedimente gebildet werden.

Mit diesen Forderungen wird der Kreis der in Frage kommenden Ätzmittel beträchtlich eingeschränkt. Die meisten in der Metallographie gebräuchlichen Ätzmittel greifen auch die Korngrenzen an, was im vorliegenden Fall nicht erwünscht ist.

Beeghly hat im Zusammenhang mit Isolierversuchen an Al-Nitrid-hältigen Stählen vorgeschlagen, Halogene gelöst in Ester oder Alkohol anzuwenden. Für die Auflösung von Stahl schien eine Lösung von Brom in Methylazetat sehr wirksam zu sein. Durch umfangreiche Vergleiche mit anderen Elektrolyten konnte Beeghly schließlich die Gleichmäßigkeit des Ätzangriffes nachweisen und Brom-Ester-Lösungen zur Entwicklung des Gefüges an Stählen empfehlen.

Plateau erwähnt im Rahmen einer Diskussion, daß Brom in vielen Fällen besser geeignet ist als andere Ätzmittel.

Mahla und Nielsen haben als erste mitgeteilt, daß die austenitische Grundmasse von Brom angegriffen wird, Reaktionen mit den Karbiden jedoch nicht stattfinden. Nach einer anderen Arbeit von Beeghly werden Sulfide, Oxide, Nitride und Carbide von wasserfreien Brom-Lösungen nicht angegriffen. Eine Ausnahme bilden nur Eisen II- und Mangan II-Oxid und Eisen II-Mangan II-Sulfid.

Nach eigenen Versuchen mit verschiedenen Bromkonzentrationen, die vor allem von Freißmuth durchgeführt worden sind, hat sich schließlich eine Lösung von 3 Gewichtsprozent Brom in wasserfreiem Methylazetat am verlässlichsten erwiesen. Geätzt wird ausschließlich bei Raumtemperatur. Die Ätzdauer beträgt

in der Regel 3–4 Minuten, sie variiert etwas mit der Stahlqualität. Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß Methylazetat zu den Nervengiften zählt und man daher durch starke Absaugvorrichtungen für eine gute Entlüftung des Arbeitsraumes sorgen muß.

Bei den ersten praktischen Versuchen zeigte sich bereits, daß es nicht gelingt, sämtliche Ausscheidungen in einem Schliff zu isolieren oder zumindest abzudrücken. Wenn zu intensiv, also zu lang geätzt wird, werden Feinausscheidungen während der Ätzung oder bei der Reinigung des Schliffes weggeschwemmt. Andererseits ist aber eine verstärkte Ätzung notwendig, um die Ausscheidungen ausreichend für die Extraktion freizulegen. Bei sehr feinen Ausscheidungen ist es äußerst schwierig, immer den richtigen Ätzgrad zu finden. Durch sinngemäße Abwandlung des bekannten Ablöseverfahrens für Kohlefilme auf Schliffen und Bruchflächen kann trotzdem eine sichere Isolierung der Ausscheidungen erreicht werden, wenn man die Schliffe durch den Mowitalfilm hindurchätzt. Es wird die Grundmasse gelöst und die Ausscheidungen in ihrer ursprünglichen Anordnung erhalten. Der Film wird dann nach Verstärkung durch eine Kolloidiumschiicht mechanisch abgezogen und für die elektronenmikroskopische Beobachtung nach dem üblichen Verfahren fertigpräpariert.

Der Ätz- und Abdruckvorgang ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Bei diesem Ätzverfahren werden die Korngrenzen nicht oder nur geringfügig angegriffen. Der Plastikfilm wird gelegentlich durch die Ätzlösung in Mitleidenschaft gezogen. Bei sehr starkem Ätzangriff entstehen im Film Löcher. Manchmal bilden sich nur dünne Stellen aus, die aber bei der Betrachtung im Elektronenmikroskop meistens als Artefakte erkannt werden können. Die Menge der

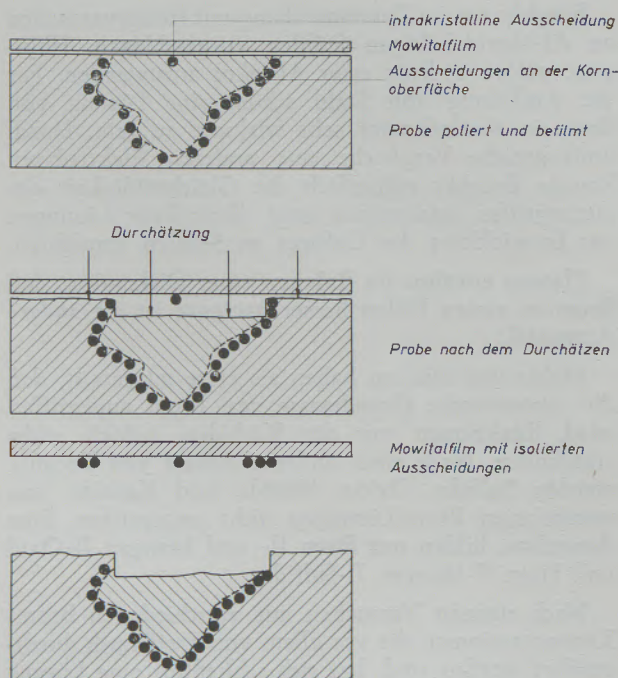


Abb. 1

Schematische Darstellung der Durchätzung

isolierten Ausscheidungen hängt von der Ätzdauer ab. Bei langer Ätzdauer werden die auch in tieferen Schichten gelegenen Phasen freigelegt und extrahiert. So kann der Eindruck einer intensiveren Ausscheidung erzeugt werden, als im untersuchten Material tatsächlich vorhanden ist. Eine schematische Darstellung dieses Vorganges bringt Abb. 2.

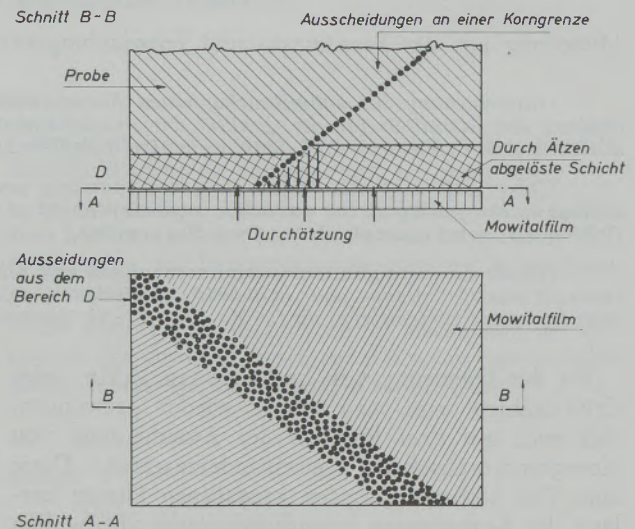


Abb. 2

Schematische Darstellung der Extraktion

Das nächste Bild (Abb. 3) zeigt Beispiele von auf diese Weise gewonnenen Ausziehabdrücken. Das von der Kolloidumverstärkung befreite Häutchen liegt auf einer Gitternetzblende mit 50 µm Maschenweite, deren Felder im Elektronenmikroskop gute Beobachtungsmöglichkeiten bieten. Darunter sehen wir den

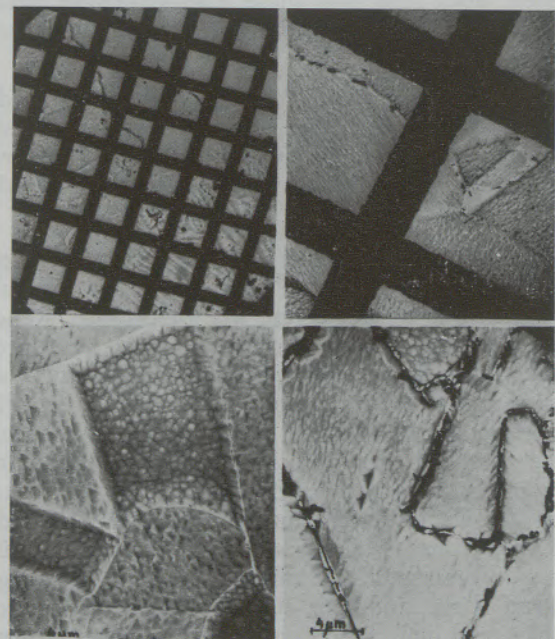


Abb. 3

Beispiele von Mowitalabdrücken nach Ätzung von CrNi-Austenit mit Brommethylazetat

Abdruck eines ausscheidungsfreien Cr-Ni-Austenits und rechts einen CrNi-Austenit mit Ausscheidungen.

Im folgenden werden zur Illustration der Leistungsfähigkeit dieser Ätz- und Abdrucktechnik einige Beispiele aus der Praxis vorgeführt.

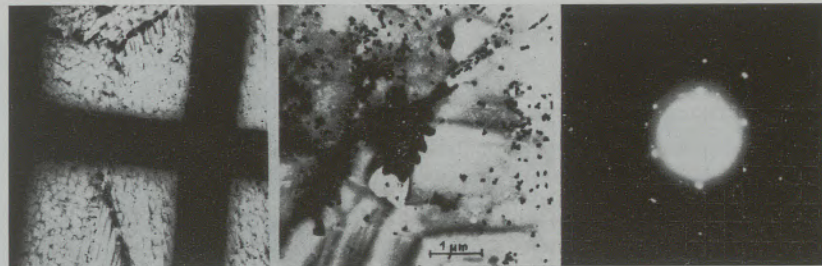
Da ist zuerst ein Fall aus der Technik der Rohrerzeugung. Ein Stahl entsprechend X 10 CrNiNb 18/9 zeigte beim Warmpressen eine starke Neigung zur Ribbildung. Da sich weder in der Schmelzenkartei noch bei der Verarbeitung Hinweise für das un-

ter vor dem Verpressen konnte in der Folge die Ausscheidungen so weit vermindert werden, daß die Warmrißempfindlichkeit des Materials beseitigt wurde.

Das nächste Beispiel betrifft Bleche eines nichtmagnetisierbaren Stahles der Type X 5 CrNiMo 22/14 (Abb. 5). Bei der üblichen Qualitätskontrolle fiel auf, daß im Mikrogefüge an manchen Stellen dunkle Längsstreifen zu erkennen sind. Wir hielten diese Streifen für Ausscheidungen, befürchteten, daß sie die

Abb. 4

NbC-Extraktion und
Elektronenbeugungsaufnahme



günstige Verhalten dieser Schmelze finden ließen, hat man mit Recht vermutet, daß die verminderte Warmduktilität durch submikroskopische Ausscheidungen an den Korngrenzen verursacht sein könnte. Wir haben verschiedene Proben dieses Materials in mehreren Wärmebehandlungszuständen untersucht und an bestimmten Proben nach dem Ätzen mit Brommethylazetat kristalline Substanzen extrahieren können (Abb. 4). Das linke Bild zeigt eine solche Extraktion, das Bild daneben vergrößert einen isolierten Kristall, das rechte Bild bringt die Aufnahme der Elektronenbeugung. Mit Hilfe der metallurgischen Abteilung des Reaktorzentrums Seibersdorf konnte nachgewiesen werden, daß es sich bei der isolierten Substanz um

das kubische Nb-Karbid (NbC) handelt. Durch Erhöhung der Haltezeit auf Warmverformungstemperaturfähigkeit des Materials beeinträchtigen könnten und haben sie daher der elektronenmikroskopischen Untersuchung unterzogen. Die erste Aufnahme zeigt das Bild dieser Ausscheidungen bei 500-facher lichtoptischer Vergrößerung (Salz-Salpetersäureätzung). Rechts davon sieht man eine ähnliche Stelle im polarisierten Licht bei 1000facher Vergrößerung (Brom-Ester-Ätzung). Eine Aufnahme des Ausziehabdruckes mit der isolierten Substanz sieht man darunter, rechts davon die Aufnahme der Elektronenbeugung. Mit Hilfe der entsprechenden ASTM-Tabellen wurde die isolierte Substanz als Chi-Phase identifiziert ($\text{Mo}_5\text{Cr}_6\text{Fe}_{18}$). Offensichtlich waren bei der Wärmebehandlung dieser Schmelze nicht ganz entsprechende Temperaturen angewendet worden. Durch neuerliche Ablöschbehandlung von 1100 °C in Wasser konnte diese Phase zur Auflösung gebracht werden.

Als weiteres Beispiel dient ein Satz Bleche des säurebeständigen Stahles X 5 CrNiMo 18/12, der eine starke Neigung zur interkristallinen Korrosion zeigte (Abb. 6). Wir haben vermutet, daß es sich hier um besonders intensive Ausscheidungen an den Korngrenzen handeln müßte und versucht, diese elektronenmikroskopisch nachzuweisen. Auch hier gelang es, durch Behandlung des Schliffes mit Brom-Methylazetat die erwähnte kristalline Korngrenzsubstanz zu extrahieren, die nach Ausmessung der Elektronenbeugungsaufnahme sich als das bekannte kubische $(\text{Fe, Cr})_{2,3}\text{C}_6$ erwies. Offensichtlich waren diese Bleche beim Kunden einer kritischen Glühbehandlung unterzogen worden.

Zum Schluß ein Bild aus unseren Untersuchungen über die Aufweitung des Austenitgitters durch Stickstoff, ausgeführt an einem Stahl entsprechend X 5 CrNi 18/9 (Abb. 7). Wie aus dem Diagramm zu ersehen, wachsen bis zu einem Gehalt von etwa 0,30 % Stickstoff die Abstände im Austenitgitter an, um von

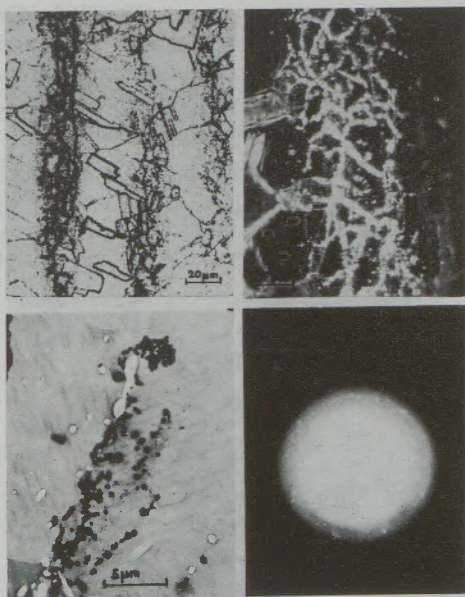


Abb. 5

Chi-Phase, lichtoptisch, elektronenoptisch und Elektronenbeugungsaufnahme

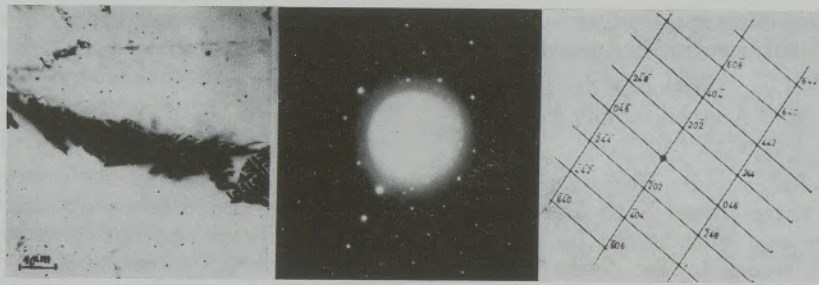


Abb. 6

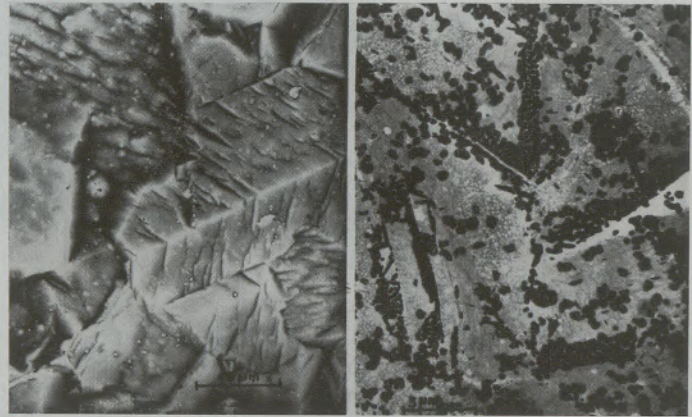
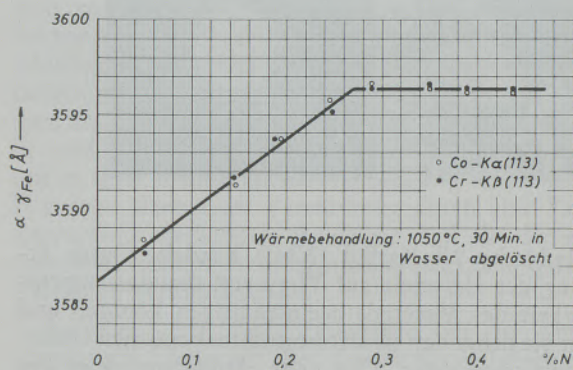
(FeCr)₂₃C₆-Extraktion, Elektronenbeugungsaufnahme und Indizierung

Abb. 7

Aufweitung des Austenitgitters durch Stickstoff-Zusatz (Diagramm) und je eine elektronenoptische Aufnahme links und rechts vom Knickpunkt

diesem Gehalt an wieder gleich zu bleiben. Angesichts dieses Verhaltens konnte vermutet werden, daß im aufsteigenden Ast der Kurve der Stickstoff im Gitter gelöst bleibt, im waagrechten Teil dagegen sich in Form eines Nitrides ausscheidet. Auch diese Erwartung konnte durch elektronenmikroskopische Untersuchungen bestätigt werden. Das linke Bild zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme eines Stahls links vom Knickpunkt der Kurve und die rechte Aufnahme einen Stahl rechts vom Knickpunkt. Das linke Bild weist noch keine Ausscheidungen, das rechte dagegen schon solche von beträchtlicher Intensität auf. Im nächsten Bild (Abb. 8) sieht man einen Ausschnitt und eine Vergrößerung dieser kristallinen Extraktion und daneben die damit erzielte Beugungsaufnahme samt Indizierung. Es handelt sich im vorliegenden

Fall um das hexagonale Cr₂N, dessen Cr-Gehalt nach gesonderten Untersuchungen mittels der Mikrosonde nachgewiesen werden konnte.

Wie diese wenigen Beispiele aus der Praxis eines Edelstahlwerkes erkennen lassen ist die Elektronenmikroskopie heute nicht mehr ausschließliche Domäne des Grundlagenforschers. Mit einer leistungsfähigen Präparationstechnik gepaart ist sie heute durchaus in der Lage auch dem Betriebsmann bei der Lösung schwieriger Aufgaben wirkungsvoll zu helfen.

Soweit es sich dabei um das Studium von Ausscheidungen in austenitischen CrMn- und CrNi-Stählen handelt, hat sich Brommethylazetat als zuverlässiges und in seiner Wirkung leicht zu dosierendes Ätzmittel erwiesen.

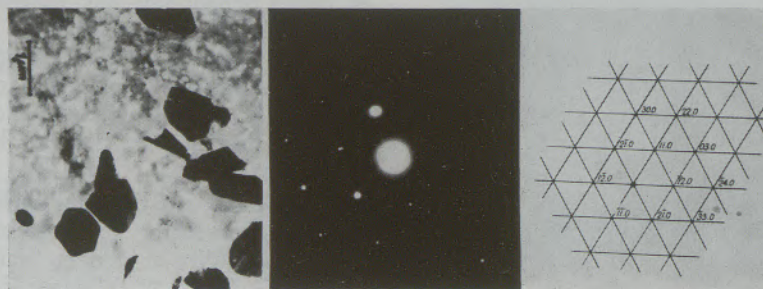


Abb. 8

Cr₂N-Extraktion, Elektronenbeugungsaufnahme und Indizierung

Zusammenfassung

Unerwünschte submikroskopische Ausscheidungen an den Korngrenzen können die Eigenschaften von austenitischen CrMn- und CrNi-Stählen in negativer Weise beeinflussen. Die Elektronenmikroskopie bietet die Möglichkeit zu ihrer Untersuchung. Der Auszieh-Abdruck hat sich zur Isolierung und Identifizierung solcher Ausscheidungen als geeignet erwiesen. Bei der Herstellung von Auszieh-Abdrücken werden aber be-

sondere Anforderungen an das Ätzmittel gestellt. Brommethylazetat hat sich bei austenitischen CrMn- und CrNi-Stählen als Ätzmittel gut bewährt, da es das Kristallgefüge gleichmäßig abträgt, sich in seiner Wirkung gut dosieren läßt und die Korngrenzen nicht bevorzugt angreift. Einige Beispiele aus der Praxis eines Edelstahlwerkes werden gezeigt.

Summary

Undesired submicroscopic precipitates at the grain boundaries may negatively influence the properties of austenite CrMn- or CrNi-steels. The electron-microscopy provides the possibility of their investigation. The extraction replicas proved to be capable of the isolation and identification of such precipitates. When making extraction replicas special requirements have

to be fulfilled by the etchant. Bromine methyl-acetate turned out to be a useful etchant in CrMn- and CrNi-steels, as it provides an equal abrasion of the crystal structure, can well be dosed in its effect and does not preferentially attack the grain boundaries. Some examples taken from the practice of a high-grade steel work are demonstrated.

Résumé

Des précipités submicroscopiques indésirables aux joints de grains peuvent exercer une influence nuisible sur les aciers austénitiques au Cr-Mn ou au Cr-Ni. La microscopie électronique offre la possibilité de les étudier. La méthode des répliques convient pour effectuer l'isolement et l'identification de tels précipités. Mais la préparation de ces répliques comporte des exigences spéciales en ce qui concerne le

réactif d'attaque. On a obtenu de bons résultats en utilisant comme réactif d'attaque sur des aciers austénitiques au Cr-Mn et au Cr-Ni, du bromo-méthyl-acétate, car celui-ci enlève régulièrement les structures cristallines, est facile à doser suivant son action et attaque préférentiellement les joints de grains. On donne quelques exemples tirés de la pratique d'une aciérie élaborant des aciers alliés.

Literaturverzeichnis

1. Beeghly, H. F., Analytical Chemistry, Bd. 21, Nr. 11, 1949, S. 1513 — 1515.
2. Craig, W. J., Herstellung von Abdrücken für elektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen. Metal Progress 60 (1951), Nr. 2, S. 68 — 71.
3. Mahla, M., und N. A. Nielsen, Trans. ASM, Bd. 43, 1951, S. 290.
4. Dargent, R., Abdruckverfahren in der Elektronenmikroskopie. Métaux Corrosion-Ind. 28 (1953), Nr. 335/36, S. 285 — 292.
5. Plateau, J., Precipitation processes in steel, I.S.I. Rep. Nr. 64, London, 1959, S. 65.
6. Habraken, L., G.Greday u. P. Cuveleir, Anwendung neuer elektronenmikroskopischer Untersuchungsverfahren (u. a. Auszieh-Abdrücke) Internat. Kongreß für Elektronenmikroskopie in Berlin, Sept. 58. Verhandlungen Bd. I, Hrsg. von G. Möllenstedt, N. Niehrs und E. Ruska, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1960, S. 677 — 686, Physikal.-Technischer Teil.
7. Mühlethaler, K., Die Präparationstechnik der Elektronenmikroskopie. Schweizer Archiv 1960, S. 157.
8. Freißmuth, A., Die Anwendung höherer Stickstoffgehalte als Legierungsbestandteil in austenitischen Cr-Ni-Stählen unter besonderer Berücksichtigung der Ausscheidungsvorgänge. Dissertation, 1964, Mont. Hochschule, Leoben, Steiermark.
9. Maurer, K. L., und L. Nidetzky, Elektronenoptische Untersuchungen von geätzten Reinsteisenoberflächen. Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, März 1964, S. 122.
10. Riedrich, G., und A. Freißmuth, Das Ausscheidungsgefüge nichtrostender Stähle, licht- und elektronenoptisch betrachtet, Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, März 1964, S. 125.
11. Habraken, J., und J. L. de Brouwer, Atlas: De Ferri Metallographia, 1965, Bd. I.
12. Schrader, A., und A. Rose, Atlas: De Ferri Metallographia, 1965, Bd. II.

DK 620.183.2 : 669.13

Die Entwicklung des Primärgefüges bei Gußeisen, eine Weiterentwicklung des W-2 Ätzmittels

Von F. R i e d l, Sulzau-Werfen
Konkordiahütte Sulzau-Werfen

(Die Bedeutung des Primärgefüges bei Gußwerkstoffen, insbesondere graues Gußeisen; Kontrolle der Beeinflussung des Primärgefüges durch Beschreibung des Verfahrens; Beispiele; Grenzen der Methode.)

(The importance of the dendritic structure in castings, especially in gray cast iron; control of influencing the dendritic structure by description of the technique; examples; limits of the method.)

(Importance de la structure primaire des métaux coulés, surtout de la fonte grise: réglage de l'influence de la structure primaire au moyen de son développement; description du procédé; exemples; limites de la méthode.)

Die normal übliche Beurteilung eines Gußeisengefüges nach Graphitusbildung und Grundgefüge ist unvollständig und sagt über das Primärgefüge nichts aus. Die Kenntnis des Primärgefüges ist aber für einen Werkstoff, der im Gußzustand Verwendung findet, von ausschlaggebender Bedeutung. Von der Ausbildung des Primärgefüges hängen ja viele Eigenschaften ab. Allgemein wird ein feines Primärkorn angestrebt, da dies in der Regel die mechanischen Eigenschaften verbessert.

Will man die Primärkristallisation beeinflussen und das ist meist der einzige Weg, die Eigenschaften eines Gußwerkstoffes zu verbessern, so muß man sie sichtbar machen, sonst kann man keine Wirkungen studieren. Am einfachsten hat man es hier bei Gußeisen, wenn es metastabil erstarrt. Hier macht jede Sekundärätzung auch das Primärgefüge sichtbar. Erstarrt das Gußeisen aber stabil, dann widersetzt sich das Material.

Wir versuchten zunächst an einem grauen Gußeisen für Walzen das Primärgefüge zu entwickeln. In der Literatur sind eine ganze Reihe von Primärätzmitteln angegeben, die in erster Linie für Stahl Anwendung finden. Tabelle 1 zeigt uns jene Ätzmittel, die wir

nach Beckert-Klemm für diese Versuchsreihe verwendet haben. Die Wirkung dieser verschiedenen salzsäure- und kupferhaltigen Ätzmittel zeigt uns Abb. 1. Die verwendeten Proben stammen alle aus ein und der gleichen Schmelze, waren mit gleicher Abkühlungsgeschwindigkeit erstarrt und mit den verschiedenen Ätzmitteln behandelt. Diese Ätzmittel zeigen uns ganz verschiedene Primärgefügeentwicklungen. Alle sprechen sie auf die Phosphoreigerungen an. Wir haben das in einem weiteren Versuch kontrolliert, wo verschiedene Proben mit steigendem P-Gehalt mit den gleichen Ätzmitteln behandelt wurden. Dies zeigt uns Abb. 2.

Diese Gefügeentwicklungen brachten uns zwar einen Schritt weiter, doch befriedigten uns diese Resultate nicht ganz. Wir versuchten dann das Wallner Ätzmittel bei Gußeisen anzuwenden. Auch dieses Resultat befriedigte uns nicht voll, aber es ermutigte uns doch, es auf dieser Basis weiter zu versuchen. Bei diesen Versuchen hat sich herausgestellt, daß es zweckmäßig ist, die Probe nicht nur fein zu schleifen, wie das sonst bei Primärätzungen üblich ist, sondern auch zu polieren. Bei der Fortführung der Versuche

Tabelle 1

Verwendete Ätzmittel

Ätzmittel	Lösungsmittel					Sonstige Zusätze
	H ₂ O (ml)	C ₂ H ₅ OH (ml)	HCL (ml)	CuCl ₂ (g)	FeCl ₃ (g)	
1	100	—	8—10	0,1—0,6	8—20	0,05 g SnCl ₂
2	100	—	10	0,1	3	12 g (NH ₄) ₂ [CuCl ₄]
3	100	—	5	—	—	12 g (NH ₄) ₂ [CuCl ₄]
4	100	—	200	—	60	45 g Ni(NO ₃) ₂
5	100	—	—	12	50	4 g MgCl ₂
6	—	100	2	1	—	
7	100	30	30	1,5	—	
8	100	50	50	10	—	
9	100	5	2—3	0,3	—	
10	100	500	5	25	—	20 g MgCl ₂
11	100	100	3	0,2	3	0,1 g SnCl ₂

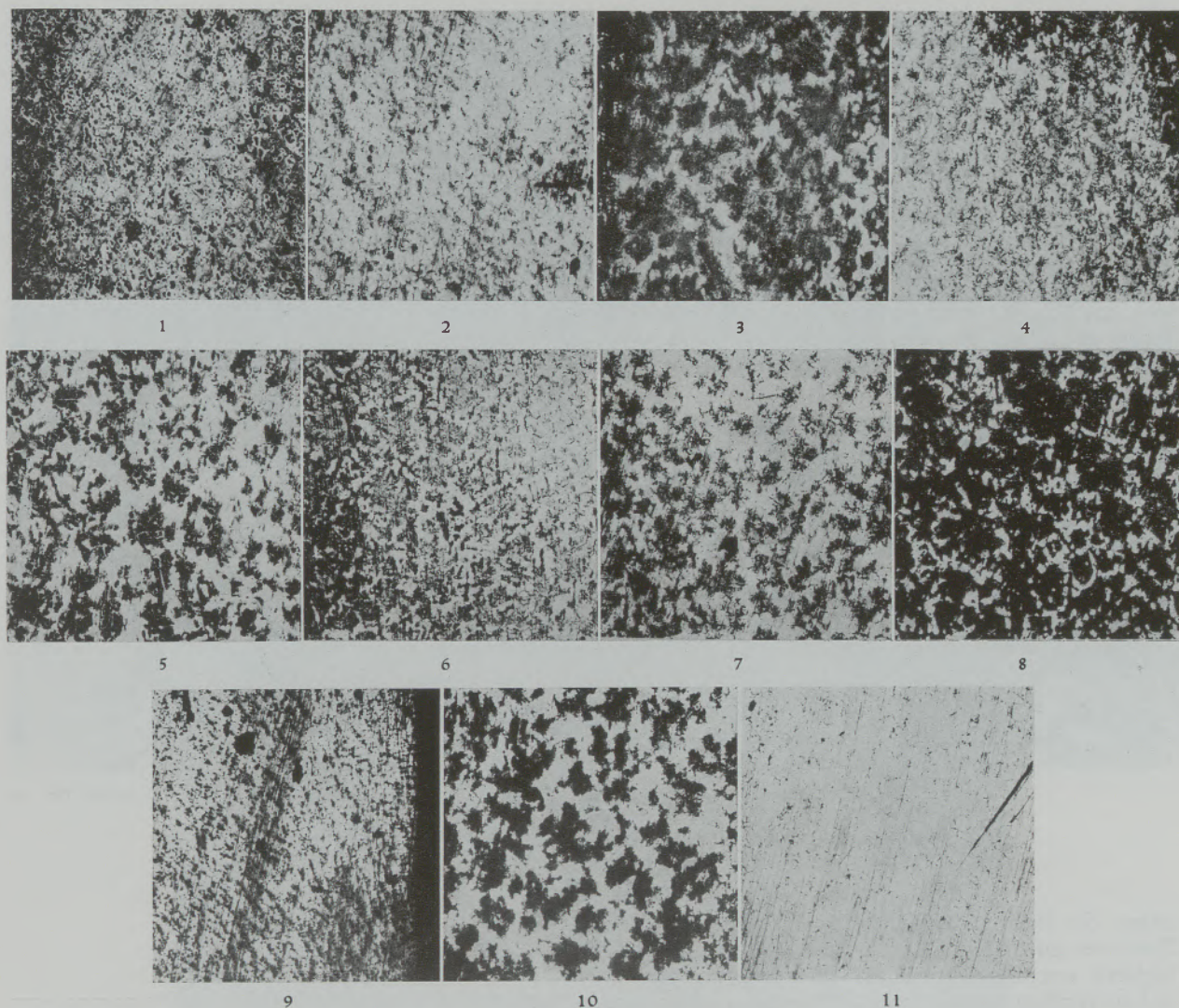


Abb. 1

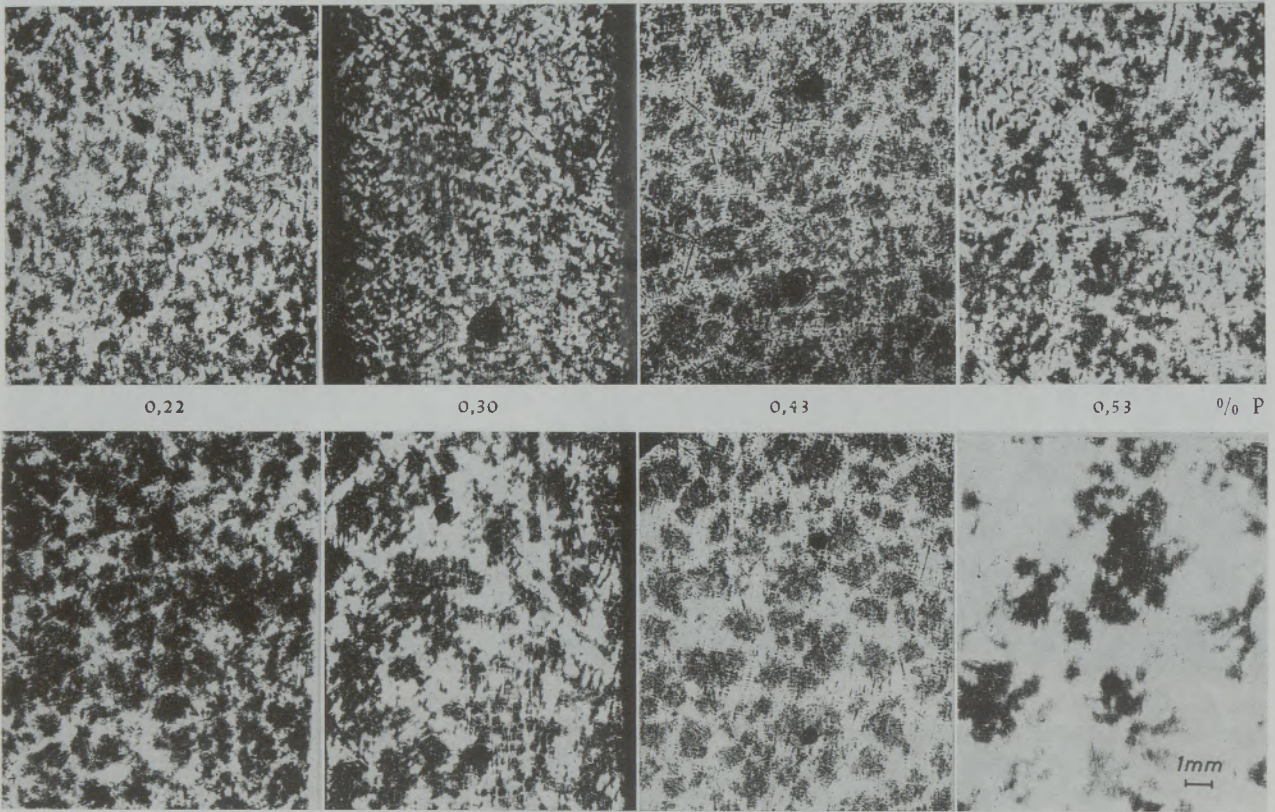
Wirkung verschiedener Primärätzmittel bei GE

haben wir die Konzentrationen der verschiedenen Bestandteile des Ätzmittels variiert, ausgetauscht und anders kombiniert. Das Resultat zeigt Abb. 3 im Vergleich mit verschiedenen kupferfreien Ätzmitteln. Die Aufnahmen stammen von ein und demselben Schliff; nachdem diese Ätzmittel ziemlich tief angreifen, muß nach jedem Ätzversuch eine ziemliche Schicht abgeschliffen werden. Genau dieselbe Stelle dann sichtbar zu machen, ist damit praktisch nicht möglich. Das erste Bild zeigt ein schwach salpetersäuregeätztes Gefüge. Es sind sehr schwach die Dendriten sichtbar. Die Perchlorsäure macht das primär dendritische Gefüge bedeutend deutlicher sichtbar. Ein Nachpolieren verstärkt die Bildqualität einer solchen Ätzung. Natriumthiosulfat macht sehr schön die Zellen sichtbar. Beide Gefügeentwicklungen, die Primärdendriten und Zellen, beschreiben das Gefüge korrekt. Mit unserem Ätzmittel, wir nennen es WW 6, kommen sowohl die primären Dendriten als auch die Zellen deutlich hervor. Wir kommen so zu einer weitgehend vollständi-

gen Beschreibung des Primärgefüges und erkennen deutlich, wo der Graphit eigentlich sitzt. Ein Nachpolieren nach der Ätzung ist nach dieser Methode nicht erforderlich. Röntgen-Durchstrahlungsaufnahmen nach Mitsche-Dichtel zeigen ähnliche Gefüge von wesentlich schneller erstarrten Proben.

Die Zusammensetzung dieses Ätzmittels ist in Tabelle 2 zusammengestellt und dem Ätzmittel nach Wallner 2 gegenübergestellt. Die Verwandtschaft dieser beiden Ätzmittel kann man gerade noch erkennen. Nur Eisenchlorid und Natriumthiosulfat haben die beiden Mittel noch gemeinsam.

Nun wollen wir uns einige praktische Anwendungsmöglichkeiten ansehen: Auch bei SG funktioniert das Ätzmittel. In Abb. 4 ist eine Probe aus dem Inneren einer SG-Walze dargestellt. Sehr gut sind die Dendriten zu erkennen. Nachdem die Probenlage genau bekannt ist, — im Bild oben ist auch im Gußstück oben — sieht man deutlich wo die Graphitkugeln



Perlitisches GE 2,2 % C; 0,3 % Cr; 0,5 % Ni, feingeschliffen

Ätzmittel Nr. 10

Abb. 2

Einfluß von P auf die Ätzwirkung

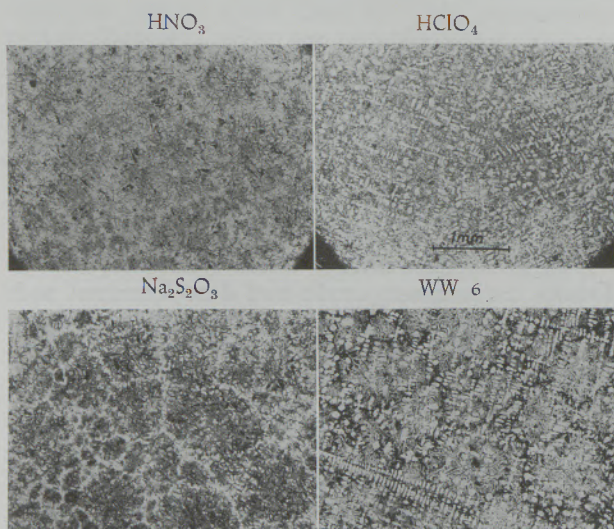
sitzen. Sie sind hauptsächlich an der Unterseite der Dendriten zu finden. Scheil hatte 1961 durch Zentrifugieren von SG während der Erstarrung das gleiche an Laborproben nachgewiesen. Wir hatten es einfacher.

Bei einer vergleichenden Untersuchung an Gußeisen aus Kupolofen und NF-Ofen konnte diese

Tabelle 2

Ätzmittel WW6 und WII

WW 6	W II
4 g FeCl ₃	16 g FeCl ₃
40 ml H ₂ SO ₄	9 g (NH ₄) ₂ SO ₄
2 g Na ₂ SO ₃	60 ml HCl
100 ml H ₂ O	100 ml H ₂ O
	0,1 ml Na ₂ S ₂ O ₃



Gußeisen 3,57 % C; 1,25 % Si; poliert

Abb. 3

Primär-Ätzmittel ohne Kupfer

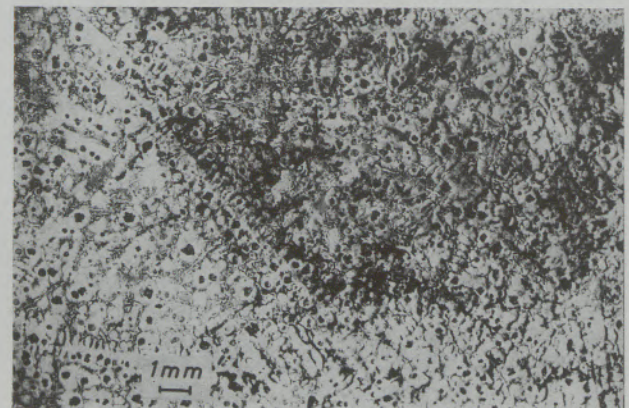


Abb. 4

SG WW6 geätzt

Methode angewendet werden. Die Frage war, zu klären, wie sich bei gleichem Einsatz eine unterschiedliche Erschmelzung auswirkt. Zwei Proben aus der

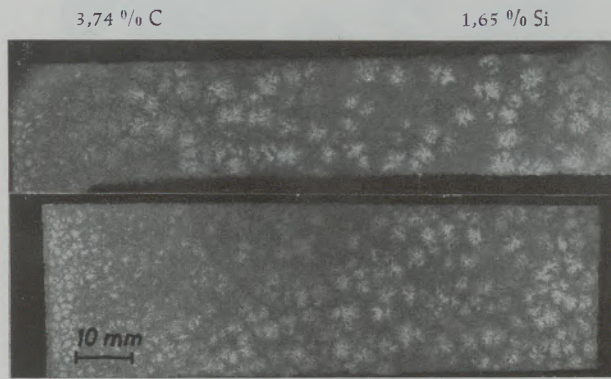


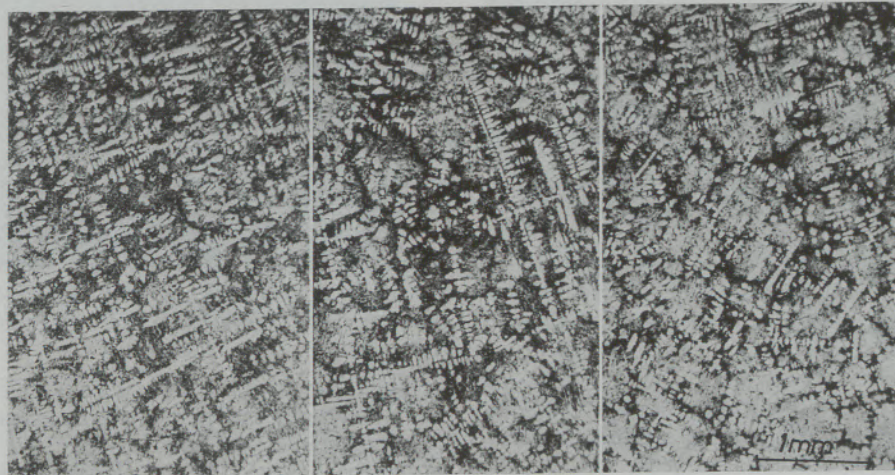
Abb. 5

Einfluß verschiedener Erschmelzung
oben Kupolofen, unten Netzfrequenzofen

Wand einer Kokille sind in Abb. 5 zu sehen. Der Unterschied, verursacht durch die verschiedene Erschmelzung, ist deutlich. Das Material ist praktisch eutektisch zusammengesetzt, so daß die primären Dendriten nur sehr schwach ausgebildet sind und auch bei stärkerer Vergrößerung kaum gesehen werden können.

Bei einem Gußeisen für Kokillen studierten wir die Auswirkung einer Impfung. Hier war es sehr schwer, repräsentative Proben zu bekommen, da die Gußstücke nicht zerstört werden konnten. Die Untersuchung mußte deshalb an gesondert abgegossenen Proben gemacht werden, deren Abkühlungsbedingungen gleichgehalten wurden. Die Impfung beeinflusst die Zellengröße (Abb. 6) und die Dendriten erscheinen kürzer und dicker. Ob diese Beobachtungen zutreffen, muß noch näher untersucht werden.

So lange das Gußeisen weitgehend perlitisch vorliegt, läßt sich diese Ätzung gut anwenden. Enthält jedoch das Gefüge vorwiegend Ferrit, so greift das Mittel nicht an. Hier hat es seine Grenze.



ohne

Si
Abb. 6

CaSiMn

Impfversuch bei Kokillen GE

Zusammenfassung

Diese Beispiele haben gezeigt, wie eine Entwicklung des Primärgefüges vorgenommen werden kann, wobei betont sei, daß dieses gewiß nicht der einzige Weg ist, um zum Ziel zu gelangen. Einige Anwen-

dungen zeigten, wie mit Hilfe dieser Ätzung Aussagen gewonnen werden können, die uns möglicherweise instandsetzen werden, genauere Kenntnisse der Vorgänge bei der Erstarrung zu erhalten.

Summary

These examples indicated how an appearance of the dendritic structure can be made, whereby emphasis is laid upon the fact that this is certainly not the only way for attaining the object. Some applica-

tions showed, how by aid of this etching, interpretations can be obtained which will possibly enable us to gain more precise knowledge of the processes during solidification.

Résumé

Ces exemples ont montré comment on peut effectuer le développement de la structure primaire. Il faut souligner à ce sujet que ce n'est pas le seul moyen pour arriver à ce but. Plusieurs applications ont mon-

tré que l'on peut, grâce à cette attaque, recueillir des renseignements qui pourront probablement nous permettre d'acquérir des connaissances plus précises sur les processus de la solidification.

Literaturverzeichnis

- Beckert, M., u. H. Klemm, Verl. f. Grundstoffindustrie, Leipzig 1962.
- Scheil, E., Gießerei-Techn.-Wissenschaftl. Beihefte 13 (1961), S. 203—13.
- Mitsche, R., H. J. Dichtl, Radex-Rundschau 3 (1964), S. 192.
- Wallner, J., Berg- u. Hüttenmänn. Mh. 109 (1964), S. 107/110.

DK 620.183.27 : 543.258

Das elektrolytisch-potentiostatische Ätzen

Von H. Lüdering, Duisburg

Rheinstahl Wanheim G. m. b. H., Duisburg-Wanheim

(Grundsätzliche Betrachtungen über das metallographische Ätzen; größere Reproduzierbarkeit beim Ätzen durch Verwendung von Potentiostat und Coulometer; hohe Nachweisempfindlichkeit geringer Unterschiede durch Kornorientierung und Seigerungen beim Ätzen mit Deckschichtenbildung; Anwendungsmöglichkeiten bei Stahl und Eisen und bei Nichteisenmetallen.)

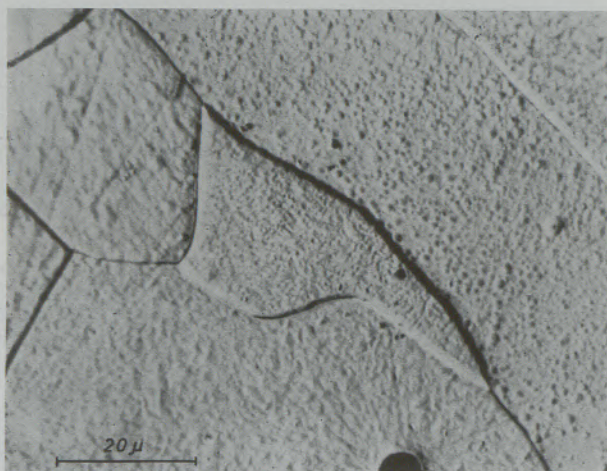
(Principal considerations on the metallographic etching; major reproducibility at etching by using potentiostat and coulometer; high sensitiveness in detecting small differences by grain orientation and segregations at etching with surface layer formation; applicabilities in steel and iron and non-ferrous metals.)

(Observations fondamentales sur l'attaque métallographique; meilleure reproductibilité obtenue à l'attaque par l'emploi d'un potentiostat et d'un coulomètre; forte sensibilité de détection de petites différences réalisée par orientation des grains et ségrégations au cours de l'attaque avec formation de couches de couverture; possibilités d'application à l'étude du fer, de l'acier et des métaux non ferreux.)

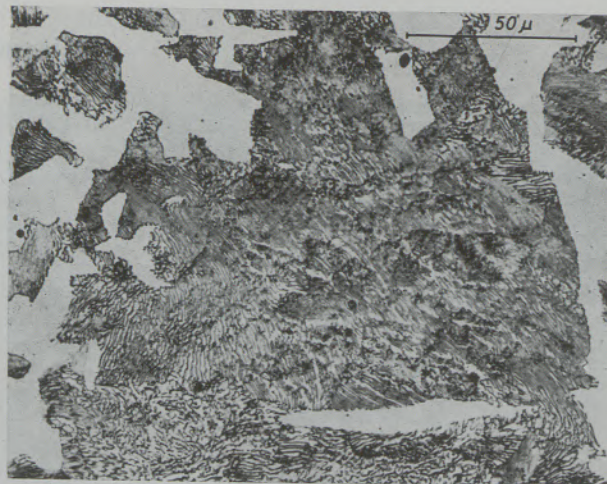
Von den Verfahren, die angewendet werden, um unterschiedliche Gefügebestandteile in metallischen Schliften erkennen zu können, nimmt das Ätzen in wäßrigen Lösungen einen gebührenden Platz ein. Zu dieser Gruppe von Ätzverfahren gehören auch die Ätzmittel, die z. T. einen sehr hohen Anteil von Alkohol aufweisen und die wegen besonders günstigem Verhalten beim Ätzen sehr große Verbreitung gefunden haben. Durch den Alkoholzusatz werden die Leitfähigkeit der Lösung und die Diffusion verschiedener Ionen in der Phasengrenzschicht stark her-

abgesetzt, die sich einstellenden Potentiale jedoch nur geringfügig beeinflußt, so daß die Einordnung in die Gruppe der wäßrigen Lösungen voll und ganz gerechtfertigt ist.

Beim Ätzen, und hier speziell im Fall des Ätzens in wäßrigen Lösungen, gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Möglichkeiten, die zum Erkennen verschiedener Phasen führen. Einmal wird die polierte Oberfläche stellenweise dadurch unterschiedlich abgetragen, daß verschiedene Phasen oder verschieden orientierte Körner (1) unterschiedlich stark ange-



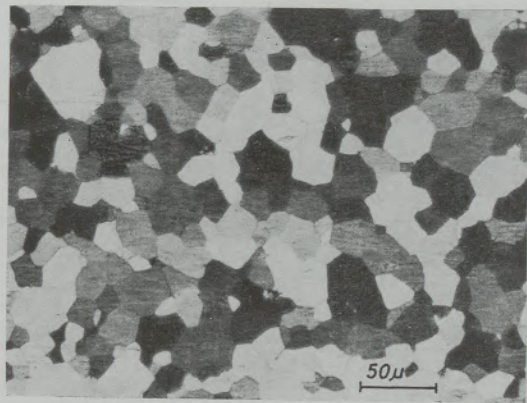
Stahl mit sehr niedrigem Kohlenstoffgehalt



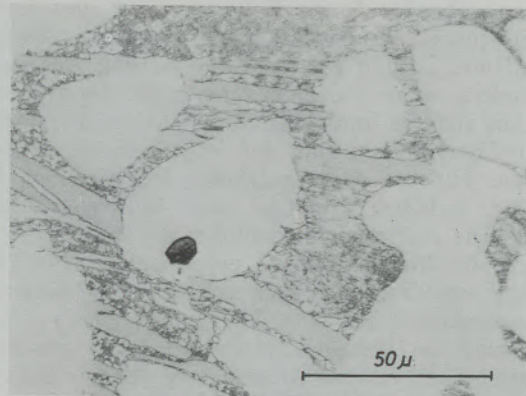
Stahl mit 0,45 % C

Abb. 1

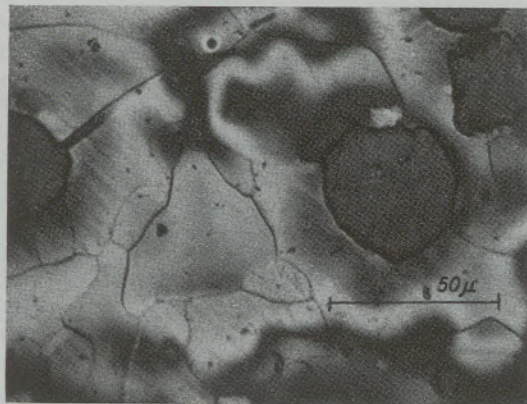
Ätzung in 1 n Ammoniumsulfatlösung



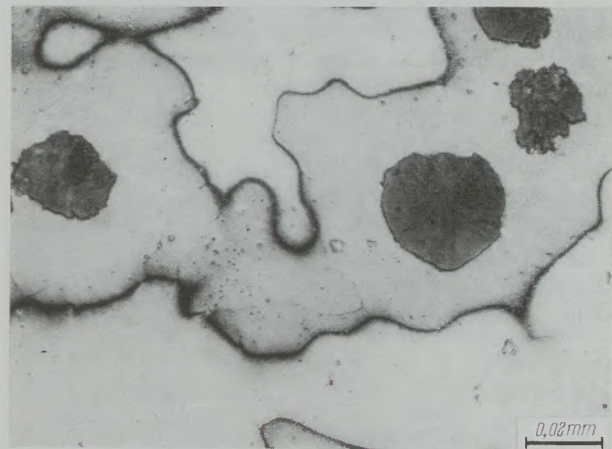
Kornflächenätzung in 1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



Ätzung von Phosphid in 1,25 n NaOH



Ätzung von Siliziumseigerungen in NaOH (1,4) 100 °C



Ätzung siliziumreicher Gebiete in NaOH (1,4) 20 °C

Abb. 2

Ätzen mit Schichtbildung

griffen werden. Die Phasen oder verschieden orientierten Körner werden dann im Mikroskop durch Schattenschwefel an dem gebildeten Relief sichtbar, wobei gegebenenfalls der Eindruck durch etwas schräge Beleuchtung oder andere optische Methoden verstärkt werden kann (Abb. 1). Zum anderen kann ein Teil oder das gesamte aufgelöste Material in Form nichtmetallischer Schichten wieder niedergeschlagen werden. Die gebildeten Schichten werden auf den Phasen, die stärker aufgelöst werden, dicker sein. Diese Phasen lassen sich von anderen durch die Eigenfarbe oder die Interferenzfarben der gebildeten Schichten unterscheiden (2). Da insbesondere die Interferenzfarben bei kleinen Änderungen der Schichtdicke, d. h. bei geringen Unterschieden in der Auflösungsgeschwindigkeit, starke Veränderungen durchlaufen können, ist es möglich, auf diese Weise Seigerungen gewisser Komponenten im Material erkennen zu können (Abb. 2). Diese grundsätzlichen Möglichkeiten der Abtragung und Schichtbildung sollen in Abb. 3 noch einmal zusammengefaßt werden.

Es erhebt sich nun die Frage, durch welche Gesetzmäßigkeiten die verschiedenen Abtragungerscheinungen und die Bildung von Schichten in wäßrigen

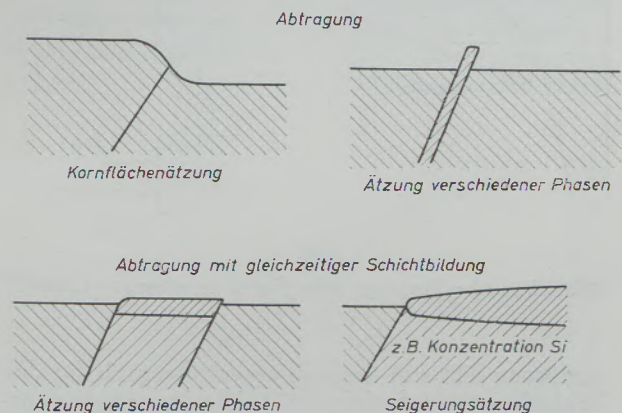


Abb. 3

Schematische Darstellung von Querschnitten durch die geätzte Oberfläche

Lösungen bedingt sind und wie sich derartige Vorgänge möglichst reproduzierbar hervorrufen lassen. Bei der Auflösung von Metallen in wäßrigen Lösungen bleiben entsprechend der Wertigkeit der in

Lösung gehenden Ionen Elektronen auf dem festen Metall zurück. Es baut sich ein Potential zwischen Metall und Lösung auf, das die weitere Auflösung verhindert, wenn die Elektronen nicht durch Reaktion mit anderen Ionen oder durch Abtransport durch einen Leitungsdraht aus der Phasengrenze entfernt werden. Für die Metallauflösung besteht eine Beziehung zwischen Potential und Auflösungsstromdichte. Die Auflösungsstromdichte ist der Geschwindigkeit der Metallauflösung proportional. Diese Beziehung bezeichnet man auch als anodische Teilstromspannungskurve der Metallauflösung. Eine weitere Auflösung des Metalles findet dann aber nur statt, wenn eine kathodische Stromspannungskurve für eine Ionenumladung, Wasserstoffabscheidung oder Sauerstoffauflösung vorhanden ist. Erfolgt diese kathodische Reaktion bei dem gleichen Potential wie die anodische der Metallauflösung und an der sich auflösenden Oberfläche selbst, so spricht man von einem chemischen Ätzen. Trennt man die anodische und kathodische Reaktion voneinander und läßt man die kathodische Reaktion z. B. an einer unangreifbaren Kathode aus Platin ablaufen, so spricht man vom elektrolytischen Ätzen. Da man in einem derartigen Fall auf das Oxydationsmittel (z. B. Salpetersäure oder Pikrinsäure) verzichtet, läuft unter günstigen Bedingungen an dem sich auflösenden Metall selbst keine kathodische Reaktion mehr ab. Die gesamte

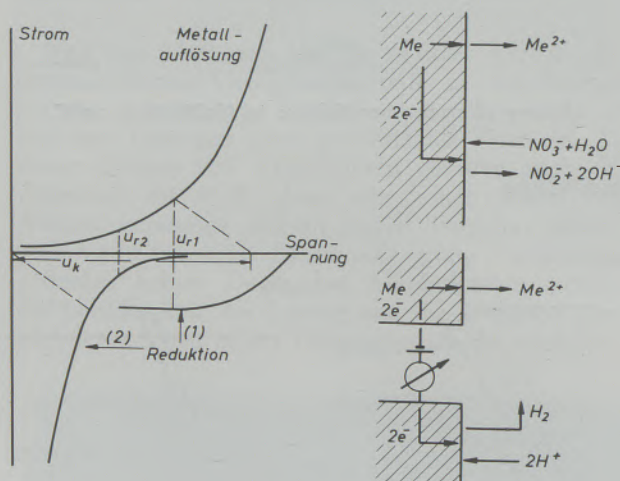


Abb. 4

Elektrochemische Vorgänge beim Ätzen in wässrigen Lösungen

Auflösung läßt sich dann an einem Meßgerät für den Elektrolysestrom verfolgen (3). Die Stromdichte entspricht unmittelbar der Auflösungsgeschwindigkeit, und die elektrische Ladungsdichte, d. h. das Integral der Stromdichte über der Zeit, der abgelösten Menge pro Flächeneinheit. Abb. 4 gibt eine schematische Übersicht über die Teilstromspannungskurven und die ablaufenden Reaktionen. Um von der Reaktion an der Gegenelektrode (Kathode) und dem elektrischen Widerstand des Elektrolyten unabhängig zu sein, ist es in vielen Fällen zweckmäßig, in manchen sogar notwendig, eine potentiostatische Anordnung zu wählen,

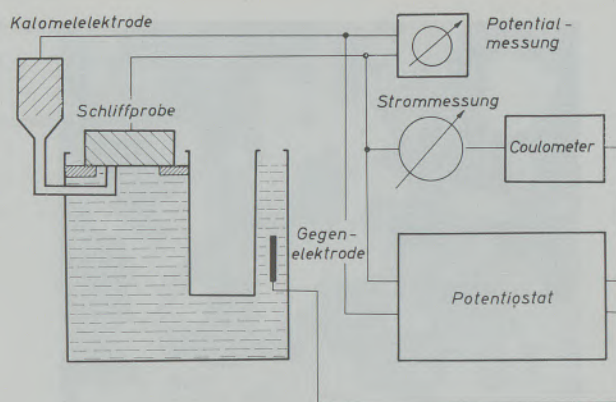


Abb. 5

Anordnung zum potentiostatischen Ätzen

um einwandfreie Ätzergebnisse zu erhalten. Bei dieser Anordnung (Abb. 5)*) wird mit Hilfe eines elektronisch arbeitenden Gerätes das Potential der Schliifprobe in bezug auf eine Normalbezugselektrode weitgehend konstant und unabhängig vom Elektrolysestrom gehalten. Da die Reaktionen, die ablaufen können, im wesentlichen von dem Elektrodenpotential abhängen, so erlaubt es eine derartige Anordnung, nur die Reaktionen ablaufen zu lassen, die gewünscht sind, soweit sie sich überhaupt trennen lassen. Beim chemischen Ätzen, bei dem infolge des Diffusionsgrenzstromes der kathodischen Reaktion die Auflösungsgeschwindigkeit im wesentlichen konstant gehalten wird, tritt bei Reaktionen, die bei konstantem Potential laufend in ihrer Geschwindigkeit abnehmen, ein dauernder Potentialanstieg auf, der vielfach eine deutliche Trennung verschiedener Phasen durch Ätzung verhindert.

Bei Abwesenheit von Nebenreaktionen — diese Bedingung erfordert bei den verschiedenen Metallen die Auswahl geeigneter Elektrolyte und ist bei Eisenwerkstoffen im allgemeinen bei neutralen und basischen sowie sauren Elektrolyten mit hinreichendem Alkoholzusatz erfüllt — entspricht der Elektrolysestrom der Ätzgeschwindigkeit. Stromspannungskurven werden also das Ätzverhalten in Abhängigkeit vom Potential kennzeichnen (Abb. 6). Dies ist aber nur so lange gültig, wie die Einstellung eines annähernd konstanten Stromes in einer Zeit erfolgt, die wesentlich kleiner als die später anzuwendende Ätzzeit ist. Dies trifft bei Eisenwerkstoffen wohl in neutralen, in basischen Elektrolyten aber kaum noch zu. In derartigen Fällen dürfte es vorteilhafter sein, die Zeitabhängigkeit der elektrischen Ladung und damit die der aufgelösten Menge nach Einschalten bestimmter fester Potentiale zu ermitteln. Abb. 7 zeigt derartige Ladungszeitkurven von Stahl und Messing in sauren Elektrolyten. Während die Kurven für Stahl geradlinig verlaufen, zeigen sie für Messing einen mehr parabolischen Verlauf. Dieser parabolische Verlauf deutet auf ein Schichtwachstum beim Ätzen von Messing in 10%iger alkoholischer Salzsäure, das bei

*) Vertrieb: Jean Wirtz, Düsseldorf.

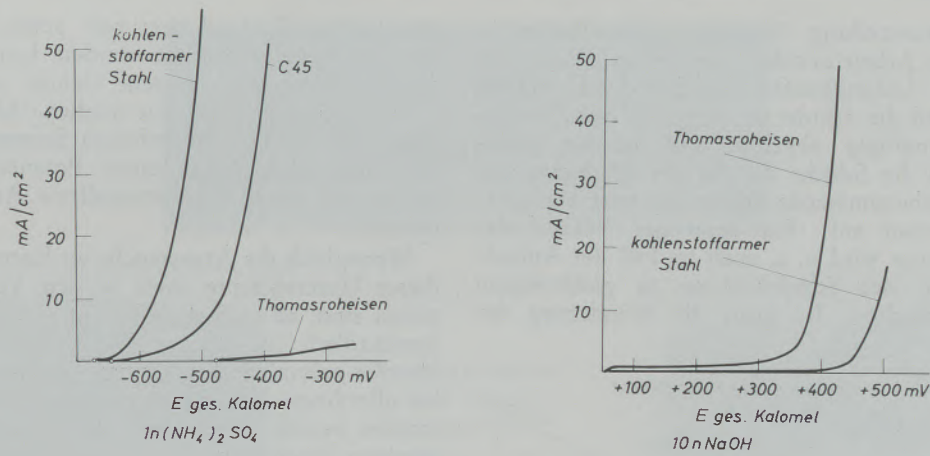


Abb. 6

Stromdichtespannungskurven verschiedener Eisenkohlenstofflegierungen

der mikroskopischen Betrachtung bestätigt wird. Bei gegossenen Kupferlegierungen wie Messing, Rotguss und Zinnbronze konnten durch eine solche Ätzung Seigerungen sichtbar gemacht werden. Aber auch bei dem geradlinigen Verlauf wie bei der Ätzung von Eisen in Natriumthiosulfatlösung wird eine Schichtbildung, d. h. Anfärbung des Schliffes, beobachtet. Ein Beispiel zeigten wir in Abb. 2. Unter Berücksichtigung des Coulomb'schen Gesetzes entspricht die umgesetzte

wird bereits nach kürzeren Zeiten erzielt. Eine Steigerung des Potentials und damit der Ätzgeschwindigkeit ist natürlich nur so lange sinnvoll, wie keine weitere Phase, die ungeätzt bleiben soll, angegriffen wird. Beim Ätzen von Eisenkohlenstofflegierungen in basischen Elektrolyten verlaufen die Ladungszeitkurven weitgehend parabolisch (Abb. 8). Der Einfluß des Potentials wirkt sich auf die phosphidhaltige Probe wesentlich stärker aus als auf die karbidhaltige. Eine Beobachtung, über die von Langenscheid und Naumann (4) auf Grund von gemessenen Stromspannungskurven bereits ausführlich berichtet wurde. Jedoch entspricht der parabolische Verlauf der Ladungszeitkurven einem stetigen Abfall des Stromes mit der Zeit, so daß die gemessenen Stromspannungskurven von der Haltedauer je Potentialeinstellung abhängen. Deshalb dürfte der Vergleich des Einflusses des Potentials auf das Ätzverhalten verschiedener Phasen mit Hilfe der Ladungszeitkurven eindeutiger sein und auch mehr den tatsächlichen Bedingungen beim Ätzen entsprechen. Hierdurch weisen diese Kurven eine unmittelbare Anschaulichkeit auf. Auf Grund

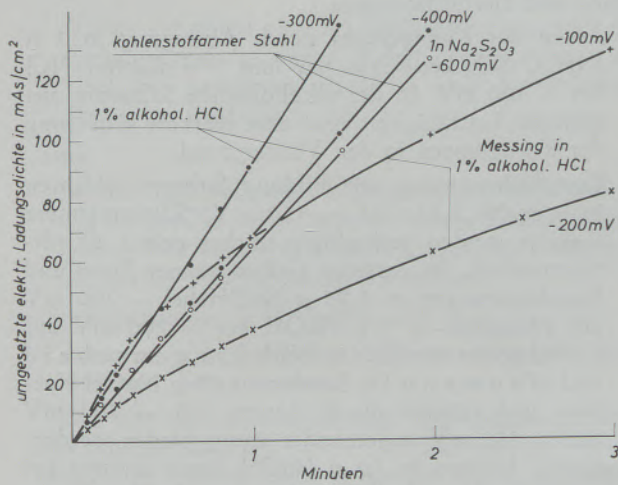


Abb. 7

Ladungszeitkurven in 1% alkohol. HCl und 1 n Na₂S₂O₃

Ladung unmittelbar der mittleren abgeätzten Menge und ist, falls die Auflösung der Schicht gegen die Neubildung zu vernachlässigen ist, der Dicke der neugebildeten Schicht proportional, die dann ihrerseits zu einer bestimmten Interferenzfarbe führt. Wird jeweils bis zu einer vorgegebenen Ladung geätzt, so wird das Ergebnis der Ätzung weitgehend reproduzierbar sein. Durch eine Erhöhung des Potentials wird im vorliegenden Fall ein steilerer Anstieg der Ladungszeitkurven erreicht, d. h. eine bestimmte Ätztiefe

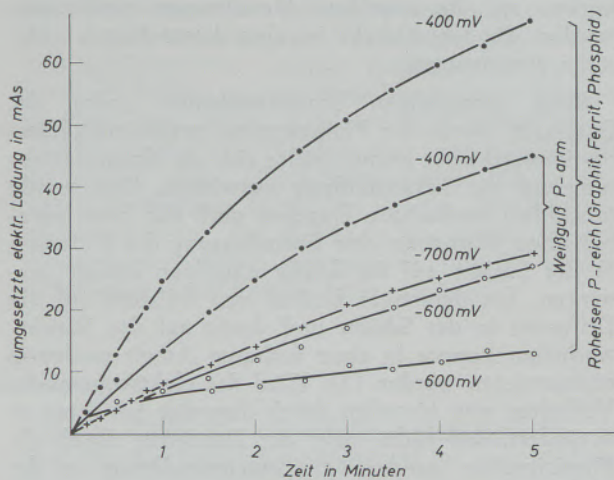


Abb. 8

Ladungszeitkurven in 8 n NaOH

einer Modellvorstellung, über deren Einzelheiten in einer späteren Arbeit berichtet werden soll, kann der Verlauf von Ladungszeitkurven berechnet werden (Abb. 9). Wird die Schicht im Vergleich zum Wachstum nur geringfügig abgelöst und ist die Ionenwanderung in der Schicht der für das Wachstum geschwindigkeitsbestimmende Schritt, so tritt ein parabolischer Verlauf auf. Ein derartiger Verlauf des Schichtwachstums wird u. a. auch im Fall der Anlaufätzung, d. h. der Schichtbildung in gasförmigem Medium, beobachtet. Ist nicht die Wanderung der

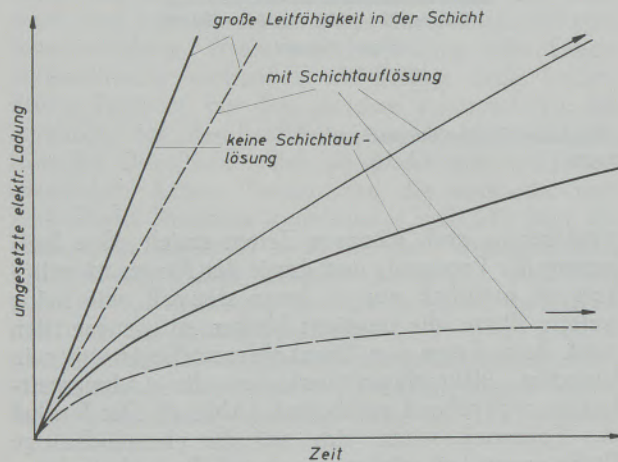


Abb. 9

Ladungszeitkurven bei Deckschichtbildung aus Modellvorstellung errechnet

Ionen in der Schicht, sondern der Durchtritt durch die Phasengrenze geschwindigkeitsbestimmend, tritt ein geradliniger Verlauf auf. Ein derartiger Fall wurde beim Ätzen von Eisen in Natriumthiosulfatlösung beobachtet. Ist die Schichtablösung nicht mehr klein gegen die Neubildung, so wird sich eine begrenzte Dicke der Schicht einstellen. Der Ladungszeitverlauf ist schließlich geradlinig. Der Strom entspricht der Auflösungsgeschwindigkeit der Schicht. Tritt ein derartiger Fall ein, so kann zwar aus den Ladungszeitkurven auf die abgelöste Metallmenge geschlossen werden, die Schichtdicke ist aber dieser Menge nicht mehr proportional.

Beim geradlinigen Schichtwachstum sollte der Durchtritt durch die Phasengrenze geschwindigkeitsbestimmend sein. Damit müßte sich die Kornorientierung auf die Schichtbildung auswirken. Dies wurde tatsächlich beobachtet. Dagegen muß sich beim parabolischen Wachstum eine Beeinflussung der Diffusion in der Schicht auf die Dicke einzelner Stellen auswirken. Ein derartiger Einfluß von Silizium auf die Diffusion in der Schicht und damit auf das Schichtwachstum konnte in einer früheren Arbeit eindeutig nachgewiesen werden (2). Wird das elektrochemische Verhalten von Metallen durch derartige Schichten so verändert, daß nicht mehr der Durchtritt durch die Phasengrenze, sondern die Ionenwanderung in der Schicht geschwindigkeitsbestimmend ist und die Auflösung gleichzeitig zu höheren Potentialen verschoben wird, so spricht man von Passivität. Da das Verhalten

im passiven Zustand aber sehr stark durch geringe Beimengungen verändert werden kann, lassen sich durch Ätzungen in diesem Gebiet verhältnismäßig leicht Seigerungen sichtbar machen. Allerdings ist es wegen der stark veränderlichen Stromstärke hier erforderlich, zum Ätzen einen Potentiostaten einzusetzen, um möglichst einwandfreie Aussagen zu erhalten.

Wenngleich die Ätzversuche an Eisenwerkstoffen in dieser Untersuchung stark in den Vordergrund getreten sind, so muß doch betont werden, daß selbstverständlich in gleicher Weise auch alle anderen Metalle geätzt werden können. Voraussetzung hierzu ist allerdings, daß dabei geeignete Elektrolyte verwendet werden. Elektrolyte, die beim Eisen zu einem passiven Ätzen führen, z. B. starke Basen, können bei anderen Metallen, z. B. Aluminium und Zink, zu einer aktiven Ätzung führen. Hierbei spielt der amphotere Charakter der Hydroxide eine Rolle, der in diesen Fällen zur Bildung von Aluminat- und Zinkationen führt.

Es wurden im Rahmen dieser Untersuchung geätzt: Aluminiumlegierungen AlMgSi und AlZnMgCu in 1,25 n NaOH.

Ätzung im aktiven Gebiet bei -1600 bis 1700 mV gegen die Kalomelnormalelektrode. Bei höheren Konzentrationen von NaOH findet bereits im Ruhepotential (außenstromloser Zustand) eine Gasbildung statt. Hierdurch ist eine kontrollierbare Ätzung nicht möglich.

Eisen und Eisenlegierungen

Ätzen des Kleingefüges durch Abtragung in 1 n $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bei -500 mV und 1 % alkohol. HCl bei -300 mV. In der alkoholischen Salzsäure mit geringer Leitfähigkeit tritt eine stärkere Anätzung der Korngrenzen in den Vordergrund.

Kornflächenätzung mit Bildung farbiger Schichten in 1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei -550 mV. Siliziumärmere Gebiete werden geringfügig stärker geätzt als siliziumreichere. Im passiven Gebiet können Eisen und Eisenlegierungen in 1,25 n NaOH bei -200 mV auf Phosphid, in 8 n NaOH bei -700 mV auf Karbid geätzt werden (4). Nach Langenscheid und Naumann (5) können in 10 n NaOH Carbide und Nitride durch Ätzung bei -700 mV und -850 mV voneinander unterschieden werden. Ferner können in 10 n NaOH durch Ätzung bei $+100$ mV in hochchromlegierten Stählen Ferrit, Austenit und σ -Phase infolge ihrer durch den verschiedenen Chromgehalt bedingten, differenzierten Anfärbung unterschieden werden (6).

In stark konzentrierter NaOH (Dichte 1,4) werden bei $+400$ mV in Eisen-Siliziumlegierungen und Gußeisen Gebiete mit mehr als 2,6 % Si angefärbt, während es mit der gleichen Lösung, allerdings bei 100°C , im Bereich von -900 bis -700 mV je nach Siliziumgehalt möglich ist, die siliziumreichen Gebiete stärker anzufärben als die siliziumarmen.

Kupfer und Kupferlegierungen

werden in 1 n $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bei -250 mV und in 1 % alkohol. HCl bei -200 mV geätzt. Es treten

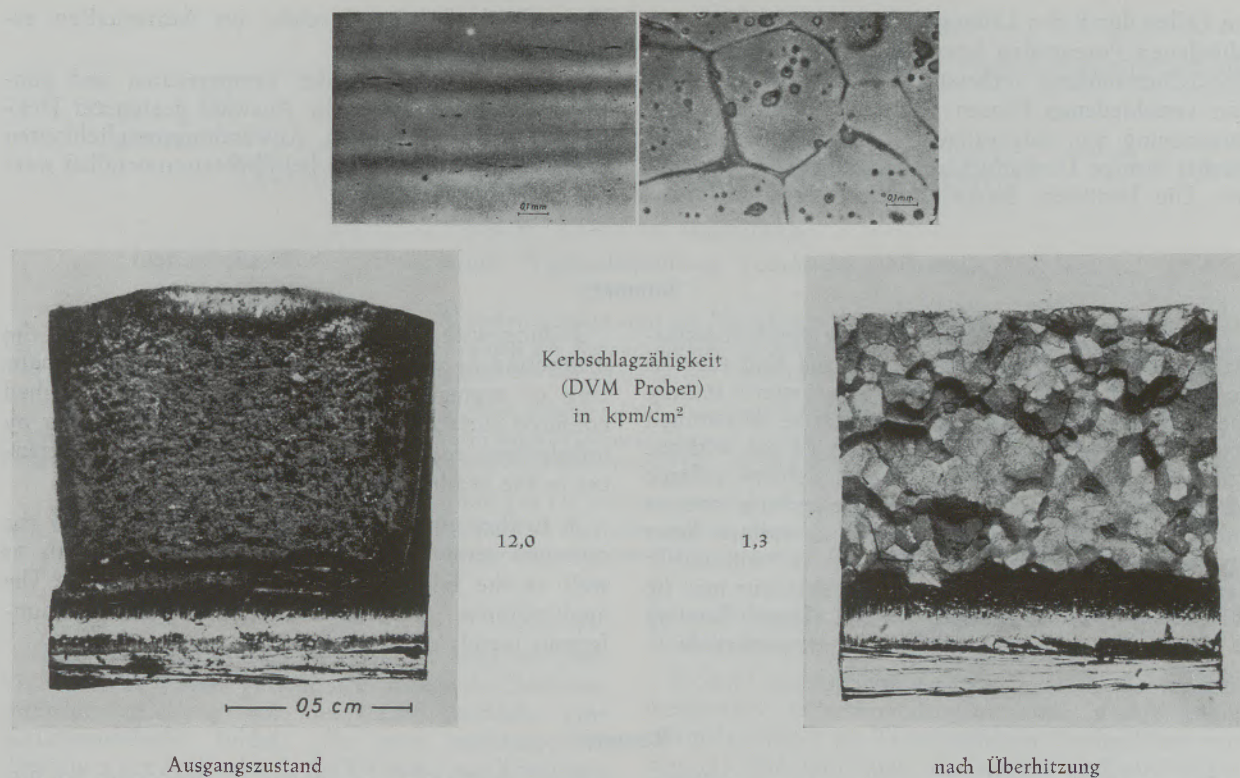


Abb. 10

Seigerungsätzung und Bruchgefüge von Kerbschlagbiegeproben aus Stahl 42 CrV 6

farbige Schichten auf. Bei Gußlegierungen tritt die Ätzung von Seigerungen in den Vordergrund, während bei gewalztem Material eine Kornflächenätzung zu beobachten ist.

Zink

wird in 1% alkohol. HCl bei -900 mV und in 1,25 n NaOH bei -1400 mV ohne Schichtbildung geätzt. Bei Ätzung in 1 n $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bei -800 mV wird eine Schichtbildung beobachtet.

Zinnlegierungen, z. B. Weißmetall,

konnten in 1% alkohol. HCl bei -300 mV einwandfrei geätzt werden.

Bei fast allen durchgeführten Ätzversuchen erwies sich eine Ätzung mit $300-500$ mC/cm² als zweckmäßig. Bei reinem Eisen entspricht dieser umgesetzten Ladung eine Ätztiefe von $110-190$ μm . Wird dieses ganze abgelöste Eisen als Fe_2O_3 -Schicht niedergeschlagen, so entspricht dies einer Schichtdicke von $150-250$ μm . Eine Schicht von dieser Dicke ergibt bei senkrechter Beleuchtung Interferenzfarben I. Ordnung.

Die Vorteile des elektrolytisch-potentiostatischen Ätzens liegen zweifellos darin, daß man bei der Wahl des Ätzmittels das Oxydationsmittel nicht zu berücksichtigen braucht. Dieses gibt man von außen in Form von elektrischem Strom willkürlich und dosiert zu, so daß sich jederzeit reproduzierbare Ätzungen erzielen lassen. Auf dem Gebiet der Farbätzungen, mit deren Hilfe sich erst manche feinere Unterschiede wie beispielsweise Seigerungen sichtbar machen lassen, werden mit der vorliegenden Methode Ergebnisse erzielt, die auf andere Weise kaum mit der notwendigen Sicherheit zu erreichen sind. Als nachteilig für eine breitere Anwendung dürften sich allerdings die apparativ bedingten Voraussetzungen erweisen und außerdem eine gewisse Tradition der Metallographen. Jedoch soll die Bedeutung dieser Methode an Hand eines Bildes (Abb. 10) noch einmal herausgestellt werden (7). Bei dem hier gezeigten Fall des Nachweises einer Überhitzung haben die anderen metallographischen Methoden versagt. Der Nachweis einer Seigerung, die zu besonders niedriger Kerbschlagzähigkeit führte, war nur mit Hilfe des elektrolytisch-potentiostatischen Ätzens möglich.

Zusammenfassung

Die Vorgänge in der Lösung beim einfachen metallographischen Ätzen werden erörtert. Daraus läßt sich ableiten, daß beim elektrolytisch-potentiostatischen Ätzen die abgelöste Metallmenge coulometrisch bestimmt werden kann. Beim Ätzen ohne Deckschicht-

bildung dient die Stromdichte-Spannungskurve als Maß für die Ätzgeschwindigkeiten bei verschiedenen Elektrodenpotentialen. Findet beim Ätzen eine Deckschichtbildung statt, ist die Ätzgeschwindigkeit zeitlich veränderlich. Das Ätzverhalten läßt sich in die-

sen Fällen durch den Ladungsdichtezeitverlauf bei verschiedenen Potentialen kennzeichnen. Das Ätzen mit Deckschichtbildung verbessert die Unterscheidbarkeit von verschiedenen Phasen und ermöglicht die Sichtbarmachung von Seigerungen. Zu unterscheiden sind hierbei farbige Deckschichten und dünne Deckschichten. Die letzteren lassen durch Interferenzfarben

Unterschiede lokaler Bereiche im Ätzverhalten erkennen.

Auf die Wahl optimaler Temperaturen und günstiger Potentiale sowie die Auswahl geeigneter Elektrolyte wird eingegangen. Anwendungsmöglichkeiten bei Stahl und Eisen sowie bei Nichteisenmetallen werden beschrieben.

Summary

The processes in the solution at the simple metallographic etching are demonstrated. From that may be deduced that at the electrolytic-potentiostatic etching the amount of the separated metal can be determined coulometrically. When etching is carried out without surface layer formation the current density voltage diagram serves as a criterion for the etching rates at various electrode potentials. When a surface layer formation occurs the etching speed is temporarily variable. In these cases the etching behaviour may be characterized by the density of the electric loading at various time intervals with different potentials.

Etching with surface layer formation improves the distinction of various phases and enables the visualizing of segregations. There must be distinguished coloured surface layers and thin ones. The latter by interference colours allow to discover local differences in the etching behaviour.

A further point of discussion is the choice of the optimum temperatures and favourable potentials as well as the selection of capable electrolytes. The applicabilities in steel and iron and also in non-ferrous metals are described.

Résumé

On a étudié les processus évoluant dans la solution au cours de l'attaque métallographique simple. On peut en conclure que l'attaque électrolytique potentiostatique permet de déterminer par coulométrie la quantité de métal séparé. Dans le cas d'attaque sans couche de couverture, la courbe de densité de courant-tension sert de mesure de la vitesse d'attaque pour différents potentiels d'électrode. S'il se forme au cours de l'attaque une couche de couverture, la vitesse d'attaque varie dans le temps. L'attaque est alors caractérisée par l'évolution dans le temps de la densité de charge électrique pour des potentiels différents. L'attaque avec formation de couche de cou-

verture améliore la possibilité de distinguer les différentes phases et permet de mettre en évidence les ségrégations. On distingue alors des couches de couverture colorées et des couches minces. On peut alors, grâce à ces dernières, reconnaître par les colorations d'interférence les différences de comportement à l'attaque de zones localisées.

On précise les conditions de choix des températures optimales et des potentiels les plus favorables ainsi que de celui d'électrolytes appropriés. On décrit les possibilités d'application dans le cas du fer et de l'acier ainsi que dans celui de métaux non ferreux.

Literaturverzeichnis

1. Engell, H. J., Arch. Eisenhüttenwesen 29 (1958), 73/76.
2. Lüdering, H., Arch. Eisenhüttenwesen 35 (1964), 153/158.
3. Lüdering, H., Arch. Eisenhüttenwesen 30 (1959), 605/611.
4. Langenscheid, G., und F. K. Naumann, Arch. Eisenhüttenw-37 (1966), 259/262.
5. Langenscheid, G., und F. K. Naumann, Arch. Eisenhüttenw. 36 (1965), 505/508.
6. Schaarwächter, W., H. Lüdering u. F. K. Naumann, Arch. Eisenhüttenw. 31 (1960), 385/391.
7. Lüdering, H., Arch. Eisenhüttenw. 36 (1965), 509/511.

DK 620.183.2 : 669.71 : 669.3 : 669.15'282-198

Neuere Untersuchungen zur Schraffurätzung

Von W. S c h a t t, Magdeburg

Institut für Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung, Technische Hochschule Magdeburg

(Untersuchungen an Al, Cu und Fe-Si haben gezeigt, daß die Parallelschraffur auf solchen Flächen auftritt, die der Zone [110] und [210] angehören; auf Fe-Si laufen die Schraffurlinien im allgemeinen den Richtungen <100>, <110> oder <120> parallel; damit wird eine Deutung der zur Bildung der Parallelschraffur führenden Vorgänge möglich.)

(Investigations with Al, Cu and Fe-Si gave evidence that the parallel hatching occurs on such areas as belonging to the zones [110] and [210]; on Fe-Si the hatch lines in general are parallel to the directions <100>, <110> or <120>; thus an interpretation of the processes effecting the formation of the parallel hatching becomes possible.)

(Des études sur Al, Cu et Fe-Si montrent que les hachures parallèles se produisent sur les surfaces qui appartiennent aux zones [110] et [210]; sur Fe-Si, les lignes de hachures sont en général parallèles aux directions <100>, <110> ou <120>; ainsi une interprétation des phénomènes conduisant à la formation des hachures parallèles est possible.)

Einleitung

Unter der Schraffurätzung versteht man ein Ätzverfahren, in dessen Verlauf sich infolge der Reaktion mit der Ätzlösung auf der Metalloberfläche eine Reaktionsschicht bildet, die beim nachfolgenden Trocknen der Probe durch die Wirkung von Schrumpfspannung rissig wird und dann mehr oder minder charakteristische Rißmuster, die Ättschraffur, zeigt. In einer früheren Arbeit (1) war bereits ausführlicher auf die bisher hierzu bekannt gewordenen Untersuchungen eingegangen worden.

H. K o s t r o n (2) hat als erster einen Zusammenhang zwischen dem Schraffurmuster und der kristallographischen Lage der von diesem bedeckten Kornschnittfläche vermutet. Die von ihm gefundenen Beziehungen, die in Tab. 1 wiedergegeben sind, wurden später von H. K l e m m (3), (4), (5) im wesentlichen bestätigt. Bei der Durchsicht einer größeren Anzahl von Körnern nicht texturierter Metalle fällt es jedoch auf, daß die sogenannte Parallelschraffur unverhältnismäßig häufig auftritt, so daß Zweifel hinsichtlich

der ausschließlichen Gültigkeit der von Kostron für diese gefundene Orientierungsbeziehung bestehen.

Es sind deshalb zur weiteren Klärung des Zusammenhanges zwischen Schraffurmuster und Kornlage erstmals Studien an Reinaluminium durchgeführt worden (1), die nun auch auf Kupfer und eine Eisen-Silizium-Legierung ausgedehnt wurden. Für die folgende Darstellung der an Cu und Fe-Si gewonnenen Ergebnisse wird zu einem geringen Teil auch noch einmal auf solche, die früher an Al erhalten wurden, zurückgegriffen werden müssen.

Probenbehandlung

Aluminium: Aus Einkristallmaterial oder einem grobkörnigen Reinaluminium herausgetrennte Proben wurden sorgfältig geschliffen und poliert. Für die Erzeugung der Ättschraffur wurden sie mit 33 %iger alkoholischer Salpetersäure im Gerät des VEB Carl Zeiß, Jena, elektrolytisch poliert und geätzt. Stichprobenweise Kontrollen durch Röntgenrückstrahl-

Tabelle 1

Für verschiedene Lagen der Kornschnittfläche beobachtete Schraffurmuster (2)

Lage der Kornschnittfläche	Schraffurmuster
(100), Würfellage	gleichmäßig dunkel und aufgeraut
(111), Oktaederlage	Netzwerk ohne Streckung oder ganz helle Körner
(110), Rhombendodekaederlage	Schraffur in Richtung der Würfelkante [001], Parallelschraffur
Flächen allgemeiner Indizierung	Schraffur umsomehr an Parallelschraffur angenähert, je näher die Kornschnittfläche an (110) liegt

Tabelle 2

Zusammenstellung der Flächen mit Parallelschraffur

Metall	Indizes der Korn-schnittfläche			Indizes der einem Teil der Korn-schnittflächen gemein-samen Zonenachse		
Al	8	8	7	1	$\overline{1}$	0
	1	2	5	2	$\overline{1}$	0
	1	2	4	2	$\overline{1}$	0
	4	8	1	2	$\overline{1}$	0
	1	2	3	2	$\overline{1}$	0
	1	2	2	2	$\overline{1}$	0
	1	1	8	1	$\overline{1}$	0
	30	30	1	1	$\overline{1}$	0
	3	3	11	1	$\overline{1}$	0
	1	2	8	2	$\overline{1}$	0
	1	1	3	1	$\overline{1}$	0
	2	4	3	2	$\overline{1}$	0
	1	1	0	1	$\overline{1}$	0
Cu	1	2	0	2	$\overline{1}$	0
	1	2	3	2	$\overline{1}$	0
	3	3	1	1	$\overline{1}$	0
	3	6	7	2	$\overline{1}$	0
	3	3	8	1	$\overline{1}$	0
	1	1	1	1	$\overline{1}$	0
	1	1	0	1	$\overline{1}$	0

aufnahmen ergaben, daß die bei der mechanischen Bearbeitung entstandene Bearbeitungsschicht durch den elektrolytischen Poliervorgang entfernt worden war. Die anschließend in Alkohol abgspülten Proben wurden naß auf das Metallmikroskop gesetzt, so daß die mit dem Trockenvorgang einsetzende Ribbildung beobachtet werden konnte. Für die weiteren Untersuchungen wurden ausschließlich Körner mit Parallelschraffur verwendet — das gilt auch für Cu und Fe-Si — da nur diese unter den in Tab. 1 aufgeführten Schraffurmustern mit ihrer Vielzahl möglicher Varianten ausreichend definiert erscheint. Die Orientierung der Flächen wurde röntgenographisch ermittelt.

Kupfer: Die aus grobkörnigem Elektrolytkupfer sowie Kupfereinkristallen herausgearbeiteten, geschliffenen und polierten Proben wurden in Chromphosphorsäurelösung (800 g Phosphorsäure, 130 g Chromsäure, 70 g Wasser) elektrolytisch bearbeitungsschichtfrei geätzt (stichprobenweise Kontrolle durch Laue-Rückstrahltaufnahmen). Die Schraffurätzung geschah nach H. Klemm (3) mit Natriumthiosulfatlösung III. Die Orientierung der parallelschraffurtragenden Korn-schnittflächen wurde röntgenographisch oder mit Hilfe eines Mikroreflexionsgoniometers (6) bestimmt.

Eisen-Silizium (3,4 % Si): Für die Probenherstellung gelangte nur Einkristallmaterial zur Verwendung. Die mit Chromphosphorsäurelösung elektrolytisch von einer Bearbeitungsschicht befreiten, mechanisch angearbeiteten Flächen (stichprobenweise Kontrolle durch Laue-Rückstrahltaufnahmen) wurden

in Natriumthiosulfatlösung I (5) auf Schraffur geätzt. Die Ätzlösung wurde vor jeder Ätzung frisch ange-setzt. Ihre Wirkung war am besten, wenn sie 1 bis 2 Stunden absteht konnte. Die Orientierung der interessierenden Flächen wurde mit einem Mikroreflexionsgoniometer festgestellt.

Ergebnisse an Aluminium und Kupfer

Das auf einer Schliff- bzw. Korn-schnittfläche nach der Schraffurätzung beim Trocknen der Reaktionsschicht entstehende Ribmuster ist nicht zufällig. Es steht mit der kristallographischen Lage der Fläche in einem gewissen Zusammenhang. Die Parallelschraffur wurde nicht nur auf (110)-Flächen, sondern allgemein auf solchen Flächen gefunden, die der Zone $[\overline{1}10]$ oder $[2\overline{1}0]$ angehören. Damit stellt sich der für Parallelschraffur von H. Kostron angegebene Orientierungszusammenhang als ein Spezialfall innerhalb allgemeinerer Beziehungen dar. Auch bei Flächenlagen, für die H. Kostron Netzwerk oder kein ausgeprägtes Schraffurmuster angibt, konnten Schraffurlinien mit Vorzugsrichtung festgestellt werden. In Tabelle 2 sind die untersuchten Flächen, auf denen sich eine Parallelschraffur ausbildete, zusammengestellt. Dabei soll nicht unerwähnt bleiben, daß eine größere Anzahl der angegebenen Flächen mehrmals vorlag.

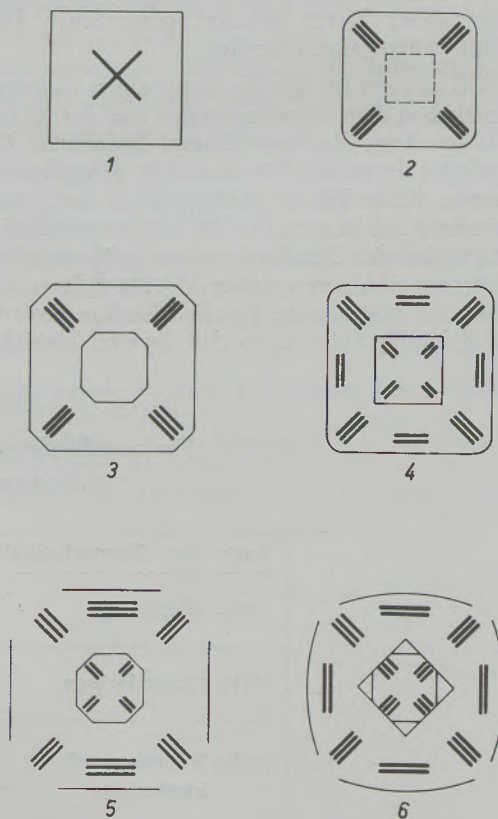


Abb. 1

Schematische Darstellung der auf den Wänden von Ätzgrübchen der Ätzflächenform $\{100\}$ beobachteten Schraffurlinienanordnungen; Lage der Korn-schnittflächen $\{100\}$, Aluminium

Werden auf Kornschnittflächen mit Würfel- oder Oktaederlage größere Ätzgrübchen erzeugt und diese anschließend schraffurgeätzt, dann bilden sich auf den Grübchenwänden Schraffurlinienanordnungen, die weitere Aufschlüsse und einen unmittelbaren Einblick in die möglichen Richtungszusammenhänge liefern.

Abb. 1 zeigt die an Würfelflächen auf den Wänden von Ätzgrübchen beobachteten Schraffurlinienanordnungen in schematischer Darstellung. Das für die Grübchenätzung benutzte Ätzmittel trägt das Metall so ab, daß Würfelflächen freigelegt werden, d. h. die Grübchenwände Würfelflächen sind (Ätzflächenform $\{100\}$). Bei kleineren Ätzgrübchen wird nur Typ 1 beobachtet. Die Schraffurlinien bilden auf der Grübchenbodenfläche ein Kreuz (s. a. Abb. 2). Ihre Richtung läuft der von Spuren der $\{110\}$ - oder $\{101\}$ -Ebene parallel. Mit zunehmender Größe der Grübchen werden neben den (001) -Bodenflächen noch schwach geneigte Seitenflächen, die von Vizinalen gebildet werden, freigelegt. Auf ihnen entstehen Schraffurlinien, deren Richtung sowohl mit Spuren von $\{110\}$ - und $\{111\}$ -Ebenen (Typ 2, 3), als auch mit der Richtung der Spuren von $\{100\}$ - bzw. $\{010\}$ - oder $\{h0l\}$ - bzw. $\{0kl\}$ -Flächen (Typ 4, 5, 6) zusammenfällt.

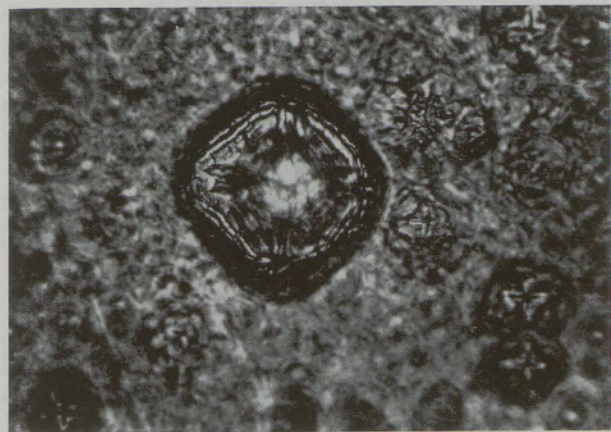
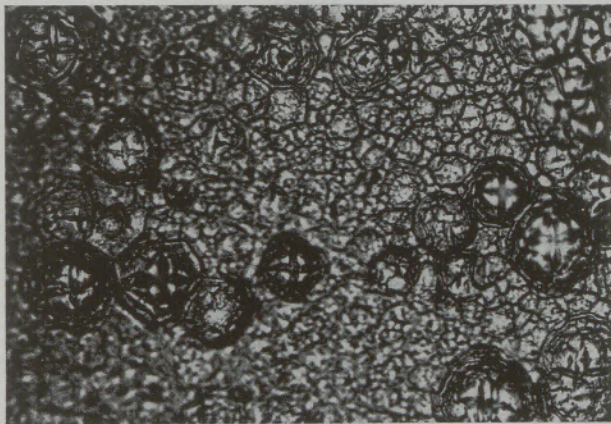


Abb. 2

Schraffurlinien auf Ätzgrübchenwänden des Kupfers, Flächenlage $\{100\}$, Ätzflächenform $\{100\}$, 500 : 1

Werden Ätzgrübchen- und Schraffurätzung nacheinander auf Oktaederflächen vorgenommen, so verlaufen die auf den Ätzflächen entstandenen Schraffurlinien in der Richtung der Spuren von $\{110\}$ - oder $\{100\}$ -Flächen (Abb. 3). Dies wird noch deutlicher, wenn als Ätzgrübchenwände außer Flächen der Form $\{100\}$ auch Vizinalen auftreten, wie es durch die Bodenfigur in Abb. 4 nahegelegt ist.

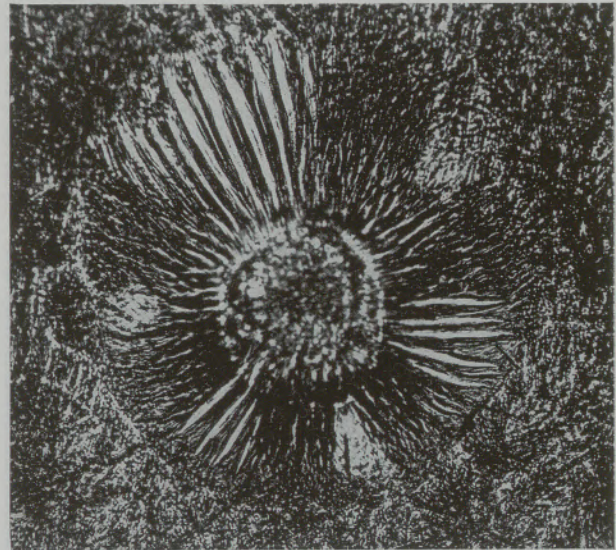


Abb. 3a

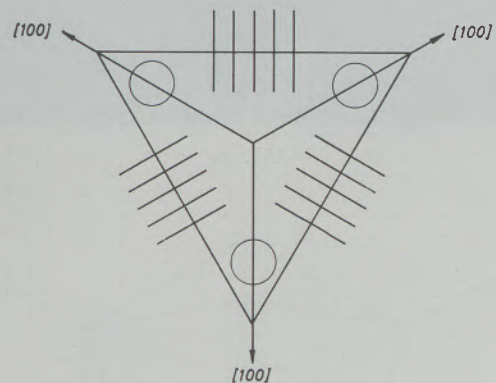


Abb. 3b

- a) Schraffurlinien auf Ätzgrübchenwänden des Kupfers
Flächenlage $\{111\}$, Ätzflächenform $\{100\}$, 400 : 1
b) Schematische Darstellung zu a)

Untersuchungen und Ergebnisse an Eisen-Silizium

In Anbetracht der an Al und Cu gefundenen Resultate wurden bei der Fe-Si-Einkristall-Legierung von vornherein nur solche Flächen ausgewählt, die der Zone $[1\bar{1}0]$ oder $[2\bar{1}0]$ angehören und die die Bildung von Parallelschraffur erwarten lassen: (110) , (331) , (553) , (111) , (112) , (115) , (001) und (120) , (121) , (122) , (124) , (001) .

Nachdem es bei Al und Cu nicht gelungen war, die Schraffurlinienrichtung eindeutig der Spurenrichtung einer einzigen Ebenenform zuzuordnen, erschien es angebracht, die Frage des Orientierungszusammenhanges noch einmal systematischer zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden aus dem Einkristall zwei Dreiecksegmente so herausgetrennt, daß ihre oberen, unteren und seitlichen Begrenzungsflächen Würfel-ebenen und die vordere Schlißfläche der (110)- bzw. (120)-Ebene entsprechen (Abb. 5). Die Festlegung der weiteren Schlißflächen geschah in der Weise, daß die Probensegmente um die Schnittkante von (001)/(110) bzw. (001)/(120), deren Richtung mit der jeweiligen Zonenachse [110] bzw. [210] identisch ist, gekippt und in einer Vorrichtung angeschliffen wurden. In dieser Stellung wurden auch die Mikroaufnahmen

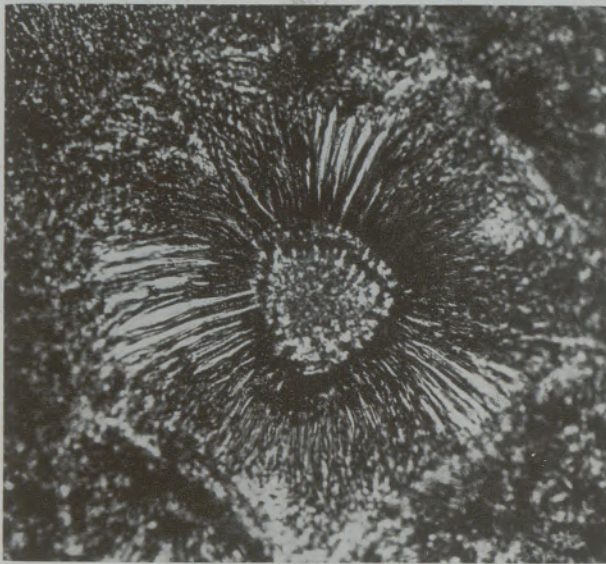


Abb. 4a

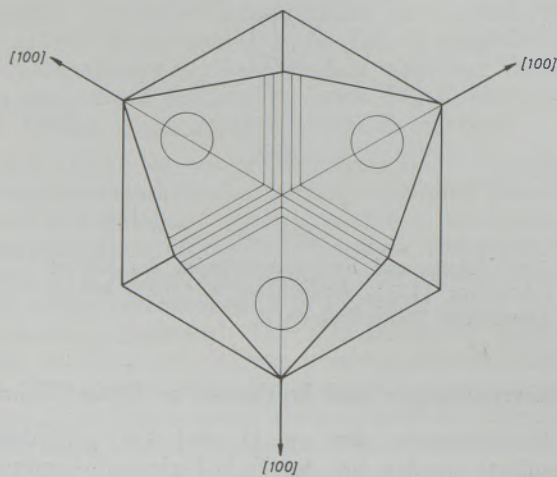


Abb. 4b

- a) Schraffurlinien auf Ätzgrübchenwänden des Kupfers, Flächenlage {111}, Ätzflächenform {100} und Vizinalen, 400 : 1
- b) Schematische Darstellung zu a)

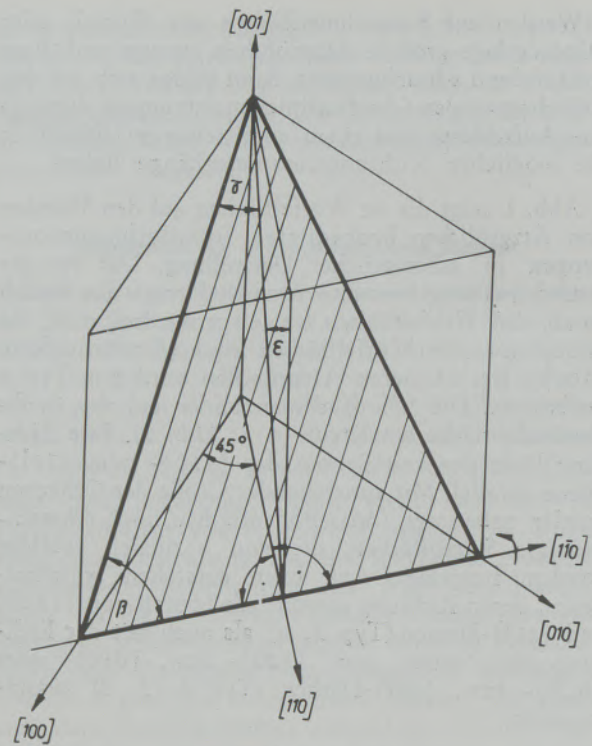


Abb. 5a

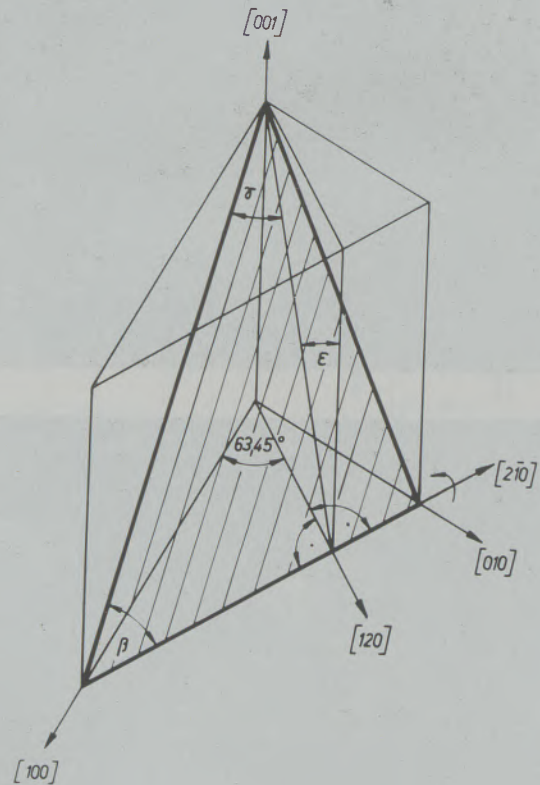


Abb. 5b

- Darstellung der Fe-Si-Probensegmente, des Kippwinkels ϵ und des Schraffurwinkels γ
- a) für Flächen der Zone [110]
 - b) für Flächen der Zone [210]

Tabelle 3

Zusammenstellung der den untersuchten Flächen zugehörigen Kippwinkel ε

Flächen der Zone [110] (h k l)	Kippwinkel ε [grd]	Flächen der Zone [210] (h k l)	Kippwinkel ε [grd]
1 1 0	0	1 2 0	0
3 3 1	13,26	1 2 1	24,10
5 5 3	23,00	1 2 2	41,80
1 1 1	35,27	1 2 4	60,79
1 1 2	54,73	0 0 1	90,00
1 1 5	74,21		
0 0 1	90,00		

(Abb. 7) gemacht, so daß die untere Bildkante stets der Kippachse, d. h. der Zonenachse [110] oder [210] parallel geht.

Der Kippwinkel ε , also der Winkel der von (110) und den Flächen der Zone [110] bzw. (120) und den Flächen der Zone [210] eingeschlossen wird (s. Tab. 3), wurde nach

$$\cos(h_1 k_1 l_1) / h_2 k_2 l_2 = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}$$

berechnet. Der Schraffurwinkel γ wird am Metallmikroskop gemessen oder den Mikroaufnahmen entnommen. Er ist der Winkel, den die Richtung der Parallelschraffur mit der Normalen zur Zonenachse, d. h. zur unteren Bildkante, bildet. In Abb. 5 ist er für den Fall, daß die Schraffurlinien in Richtung der (010)-Spur verlaufen, dargestellt. Der Komplementärwinkel $\beta = 90 - \gamma$ wird von der Schraffurrichtung und der Zonenachse eingeschlossen.

Ist der Schraffurwinkel für eine Fläche ermittelt, so muß, wenn dies durch die bloße Anschauung nicht ersichtlich ist, durch Rechnen probiert werden, welche Ebenenspur der Schraffurlinienrichtung parallel verläuft. Dies geschieht in zwei Schritten. Erstens: Bestimmung der Indizes $[u_1 v_1 w_1]$ der Spur, die durch den Schnitt der ins Auge gefaßten Ebene mit der schraffurtragenden Fläche entsteht.

Zweitens: Berechnung des von der Spur $[u_1 v_1 w_1]$ und der Kippachse $[u_2 v_2 w_2]$ (Zonenachse [110] oder [210]) eingeschlossenen Winkels β , bzw. über $\gamma = 90 - \beta$ Ermittlung des möglichen Schraffurwinkels.

Beispiel: Auf der (111)-Fläche wurde $\gamma = 30^\circ$ gemessen. Es soll untersucht werden, ob die Schraffurlinien den (101)-Spuren gleichgerichtet sind. Als gemeinsame Zonenachse $[u_1 v_1 w_1]$ erhält man

$$\begin{aligned} u_1 &= k_1 l_2 - l_1 k_2 = 1 - 0 = 1 \\ v_1 &= l_1 h_2 - h_1 l_2 = 1 - 1 = 0 \\ w_1 &= h_1 k_2 - k_1 h_2 = 0 - 1 = -1, \text{ also die } \\ &\text{Spurenindizes } [101]. \end{aligned}$$

Da $[u_2 v_2 w_2] = [\bar{1}10]$, folgt weiterhin

$$\begin{aligned} \cos \beta &= \cos [10\bar{1}] / [\bar{1}10] = \\ &= \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2} \sqrt{u_2^2 + v_2^2 + w_2^2}} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2} \sqrt{2}} = 0,5 \text{ und } \beta = 60^\circ, \gamma = 30^\circ. \end{aligned}$$

Das gleiche Ergebnis wird auch erhalten, wenn die (010) mit der Oktaederebene zum Schnitt gebracht wird, so daß als die Schraffurrichtung bestimmenden Elemente Spuren von Würfel- und Rhombendodekaederebenen in Betracht kämen (Natürlich werden die Bedingungen auch durch Spuren der (101) und (010), die den erstgenannten parallel liegen, erfüllt).

In Tabelle 4 und 5, sowie Abb. 6 sind die möglichen Fälle für die untersuchten Flächen der [110]- und [210]-Zone zusammengestellt. $\gamma_{(hkl)}$ ist der Winkel, den das Kippachsenlot mit der Spur einschließt.

Tabelle 4

Zusammenstellung der für die untersuchten Flächen der [110]-Zone ermittelten γ - und $\gamma_{(hkl)}$ -Winkel

Winkel [grd]	Untersuchte Ebene der Zone [110]						
	(110)	(331)	(553)	(111)	(112)	(115)	(001)
γ	0	0	0	30	90	90	45
γ (100)	0	—	—	—	—	—	45
γ (010)	0	—	—	30	—	—	45
γ (001)	—	—	—	—	90	90	—
γ (110)	—	—	—	—	90	90	—
γ (110)	0	0	0	—	—	—	—
γ (101)	—	—	—	30	—	—	45
γ (011)	—	—	—	—	—	—	45
γ (111)	—	—	—	—	90	90	—

die durch den Schnitt der untersuchten mit einer angenommenen zweiten Ebene entsteht. Es sind nur die Winkel $\gamma_{(hkl)}$ angeführt, die mit dem Schraffurwinkel γ übereinstimmen und die durch Spuren niedrig indizierten Ebenen verursacht sind. Ist $\gamma = \gamma_{(hkl)}$, so ist die (hkl)-Spur möglicherweise das Element, das die Schraffurlinienrichtung bestimmt. Diese Bedingung wird aber außer von den in den Tabellen angeführten Ebenen niedriger Indizes auch von höher indizierten Ebenen erfüllt, so bei (110) durch die Spuren von (hkO), (hkO), (hko), (hko) oder für (112) und (115) durch (hhl)-, (hhl)-, (hhl)- und (hhl)-Spuren.

Eine schematische Darstellung der kristallographischen Lage der untersuchten Flächen der Zone [110] ist in Verbindung mit den Mikroaufnahmen der auf

Tabelle 5

Zusammenstellung der für die untersuchten Flächen der [210]-Zone ermittelten γ - und $\gamma_{(hkl)}$ -Winkel

Winkel [grad]	Untersuchte Ebene der Zone [210]				
	(120)	(121)	(122)	(124)	(001)
γ	0	39	53	90	$\frac{64}{26}$
$\gamma (100)$	0	—	—	—	63,5
$\gamma (010)$	0	39,16	53	—	26,5
$\gamma (001)$	—	—	—	90	—
$\gamma (110)$	0	—	—	—	—
$\gamma (101)$	—	39,16	—	—	63,5
$\gamma (011)$	—	—	—	—	26,5
$\gamma (120)$	—	—	—	90	—
$\gamma (102)$	—	—	53	—	63,5
$\gamma (111)$	—	39,16	—	—	—
$\gamma (112)$	—	—	53	—	—

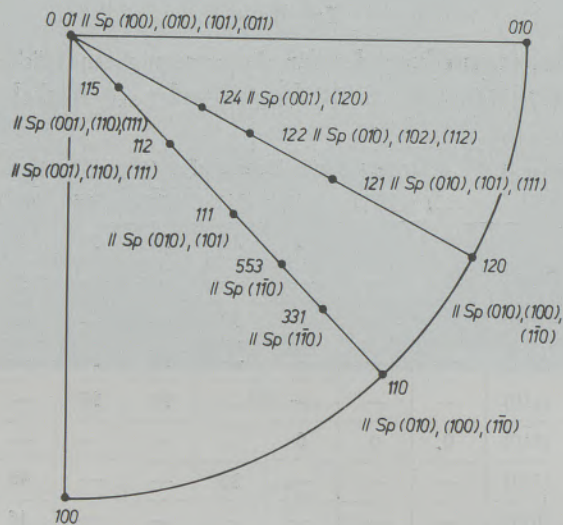


Abb. 6

Standardprojektion (001) mit den an FeSi-untersuchten Flächen. Bei jeder Fläche sind die Ebenen angegeben, deren Spuren mit der auf der jeweiligen Fläche beobachteten Parallelschraffur gleichgerichtet sind

ihnen beobachteten Ätzschraffur in Abb. 7a bis 7g als Beispiel wiedergegeben.

Die an Fe-Si erhaltenen Ergebnisse führen, wie auch beim Al und Cu, zu dem Schluß, daß eine eindeutige Zuordnung von Schraffurlinien- und Spurenrichtung einer einzigen Ebenenform nicht möglich ist. Die Schraffurlinienrichtung entspricht bei den Flächen der [110]-Zone immer der von Rhombendodekaederspuren, für Flächen der [210]-Zone stets den Spuren von Würfebenen. Darüber hinaus sind — außer für (331) und (553), die mehrfach untersucht wurden — noch Spuren anderer Ebenen denkbar, die ebenfalls der Parallelschraffur gleichgerichtet sind.

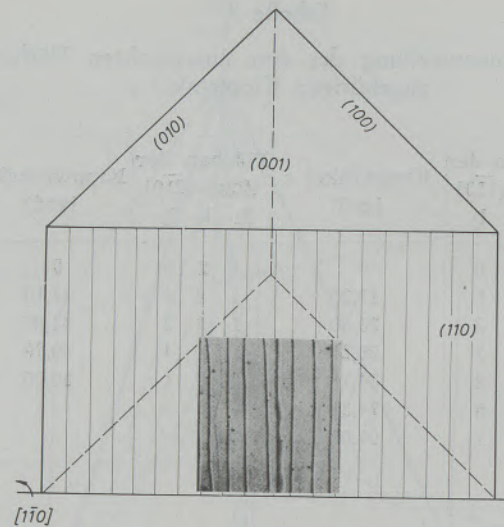


Abb. 7a

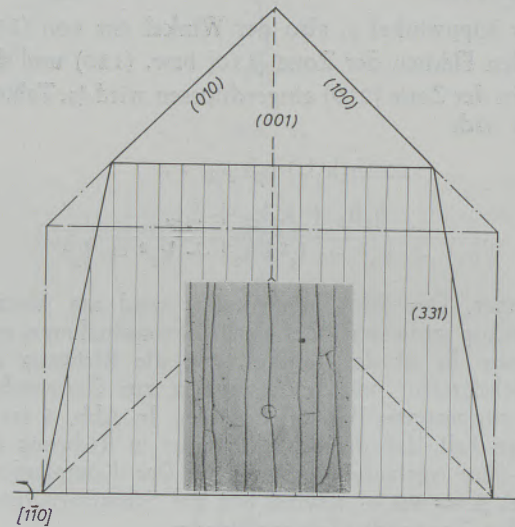


Abb. 7b

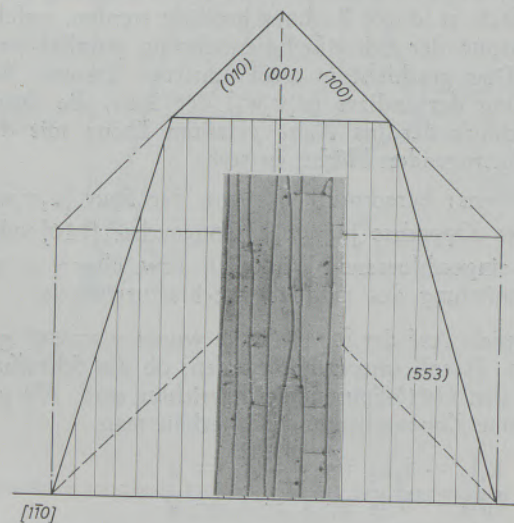


Abb. 7c

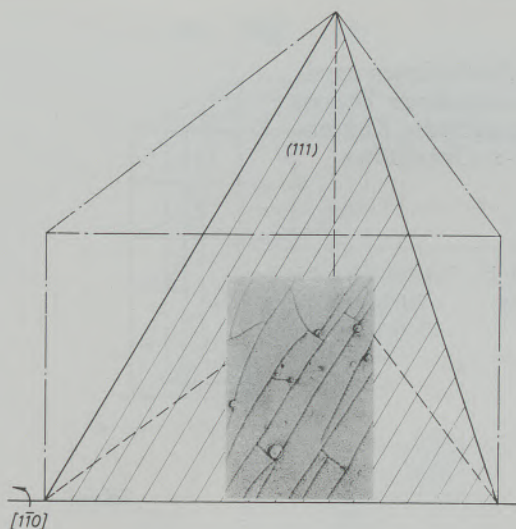


Abb. 7d

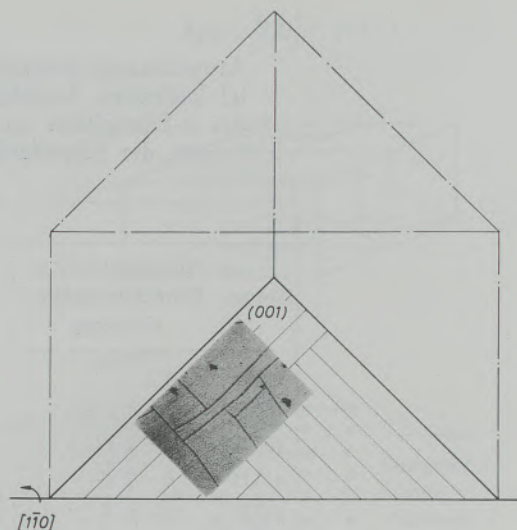


Abb. 7g

a) — g) Lage und Mikroaufnahmen der schraffurätzten Flächen der Zone $[110]$, 150 : 1. Die untere Bildkante entspricht der Kipp- bzw. Zonenachse

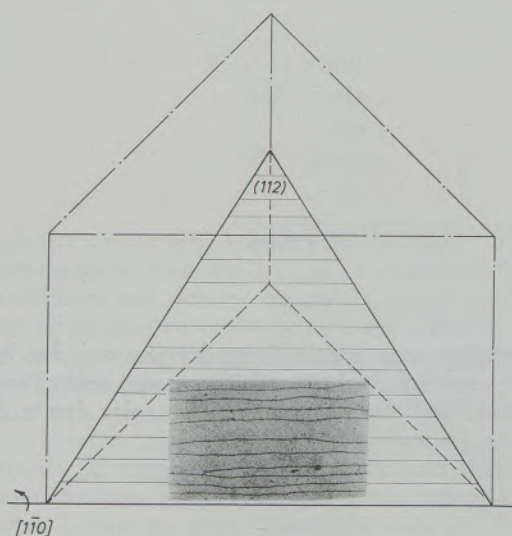


Abb. 7e

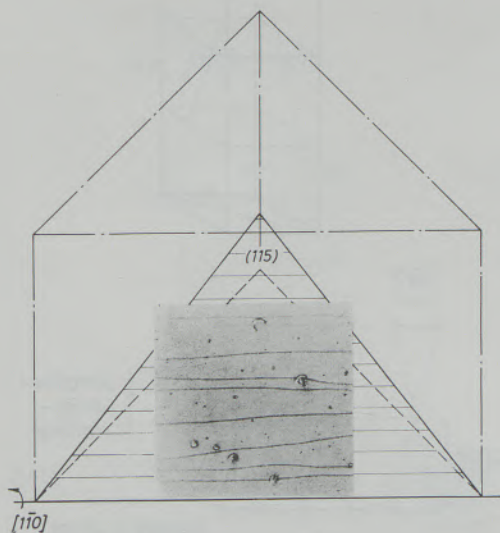


Abb. 7f

Weitere Aufschlüsse, die auf die Ursache des Zusammenhanges zwischen kristallographischer Lage einer Fläche und der auf ihr beobachteten Schraffurlinienrichtung hindeuten, ergeben sich, wenn die Atombelegung der untersuchten Fe-Si-Oberflächen mit in die Erörterungen einbezogen wird (s. Abb. 8 für die Flächen der Zone $[110]$).

(Die folgenden Betrachtungen erstrecken sich auf das krz-Gitter des α -Eisens, ohne Berücksichtigung der Si-Atome.) Es zeigt sich dann nämlich, daß — außer bei den weiter unten noch zu besprechenden Flächen (331) und (553) — die Schraffurlinien den in der ersten Atomschicht der Oberfläche liegenden Atomketten parallel gehen, die den kristallographischen Richtungen $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ oder $\langle 120 \rangle$ folgen und in denen die Atomabstände von der Größe a , $a\sqrt{2}$ oder $a\sqrt{5}$ (a ist die Gitterkonstante) sind (s. a. Tab. 6). Das sind gleichzeitig — ausgenommen die auf den Flächen (121) und (122) — auch die am dichtesten mit Atomen belegten Ketten.

Aus Untersuchungen über das Aufwachsen von Nichtmetallschichten auf Metallen und umgekehrt ist bekannt (7), (8), daß die im Anfangsstadium der Schichtformierung gebildeten Keime in den kristallographischen Richtungen angelagert werden und weiter wachsen, in denen zwischen den Atomen des Metalls und den Metallionen des Nichtmetalls in Bezug auf die wirksamen Bindungskräfte und die geometrische Anpassung optimale Bedingungen auftreten. Als erste Bedeckungsformen können deshalb „Punktreihen“ oder Nadeln entstehen, deren Richtung der mit der günstigsten Anpassungsmöglichkeit entspricht. In einem späteren Stadium des Schichtwachstums werden auch die zwischen den linearen Erstbedeckungen liegenden Flächen ausgefüllt. Da hier keine optimalen Anpassungsverhältnisse vorliegen und nicht mehr von

Tabelle 6

Atomabstände innerhalb der den Schraffurlinien parallel laufenden Atomketten auf verschiedenen Ebenen des α -Eisengitters sowie kristallographische Richtungen der Schraffurlinien auf Fe-Si-Oberflächen

Zone [110]			
Ebene	Atomabstand in Schraffurlinienrichtung	Atomabstand in Stegrichtung	kristallographische Richtung der Schraffurlinien
(110)	a^*	—	$\langle 100 \rangle$
(331)	$a \cdot 2 \sqrt{9,5}$	$a \cdot \sqrt{2}$	—
(553)	$a \cdot 2 \sqrt{21,5}$	$a \cdot \sqrt{2}$	—
(111)	$a \cdot \sqrt{2}$	—	$\langle 110 \rangle$
(112)	$a \cdot \sqrt{2}$	—	$\langle 110 \rangle$
(115)	$a \cdot \sqrt{2}$	—	$\langle 110 \rangle$
(001)	a	—	$\langle 100 \rangle$
Zone [210]			
(120)	a	—	$\langle 100 \rangle$
(121)	$a \cdot \sqrt{2}$	$a/2 \cdot \sqrt{3}$	$\langle 110 \rangle$
(122)	$a \cdot \sqrt{5}$	—	$\langle 120 \rangle$
(124)	$a \cdot \sqrt{5}$	—	$\langle 120 \rangle$
(001)	a	—	$\langle 100 \rangle$

*) a ist die Gitterkonstante

einer Kohärenz des Atom- und Ionengitters gesprochen werden kann, weisen diese Schichtbereiche innere Spannungen auf.

Überträgt man diese Vorstellungen auf die Entstehung solcher Reaktionsschichten, die beim Trocknen eine Parallelschraffur bilden, so folgt damit, daß

Krz, $[\bar{1}\bar{1}0]$, (110)

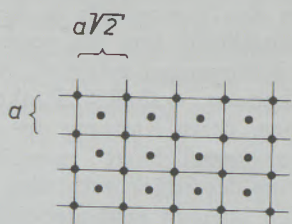
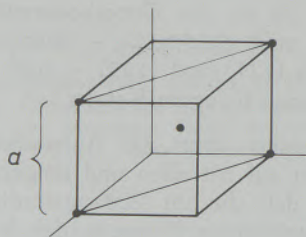


Abb. 8a

Krz, $[\bar{1}\bar{1}0]$, (331)

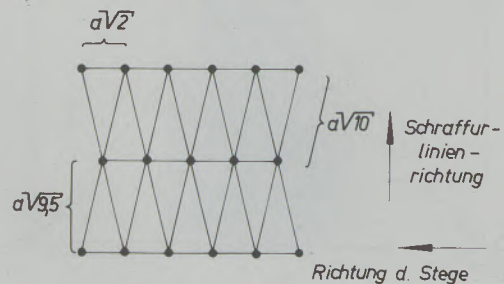


Abb. 8b

Krz, $[\bar{1}\bar{1}0]$, (553)

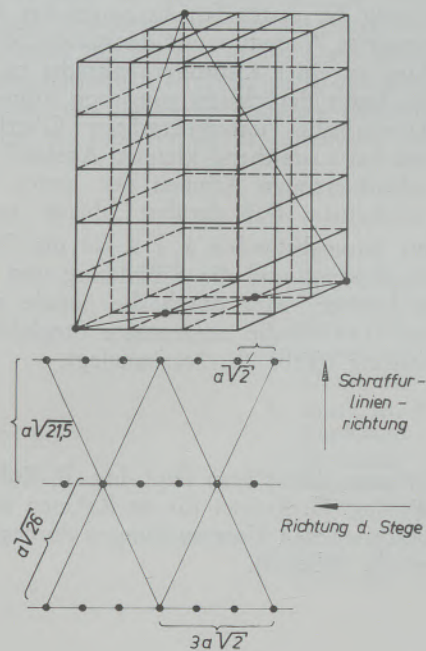


Abb. 8c

längs der erörterten Atomketten, in denen sich die Atomabstände etwa wie 1 : 1,5 : 2 verhalten, für die Metallionen der Schicht besonders günstige Anpassungsmöglichkeiten vorliegen. Die Schichtkeime wachsen vorzugsweise in der Richtung dieser Ketten, in der auch die inneren Spannungen minimal sind. Überlagern sich den in den übrigen Schichtbereichen größeren inneren Spannungen beim Trockenvorgang entstehende Schrumpfspannungen, so können Risse entstehen, die den ausgezeichneten Atomketten parallel laufen. Liegen in einer Oberfläche mehrere Scharen derartiger Ketten, die zwar in Bezug auf den Atomabstand „gleichwertig“, hinsichtlich ihrer Richtung

Krz, $[\bar{1}\bar{1}0]$, (112)

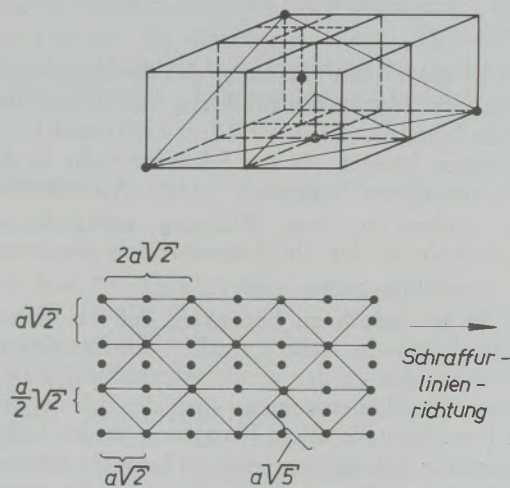


Abb. 8e

Krz, $[\bar{1}\bar{1}0]$, (115)

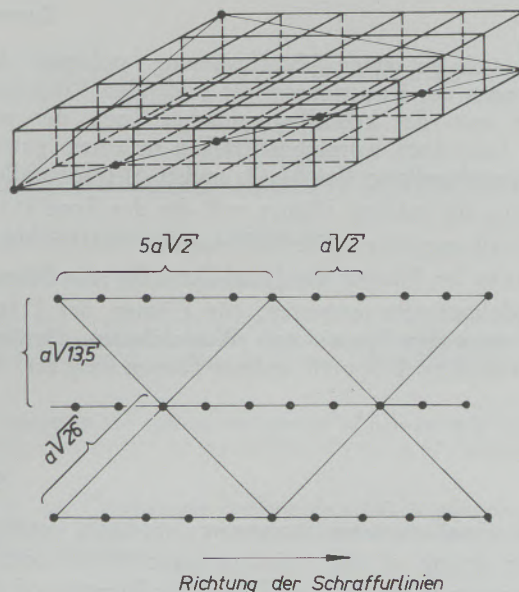


Abb. 8f

Krz, $[\bar{1}\bar{1}0]$, (111)

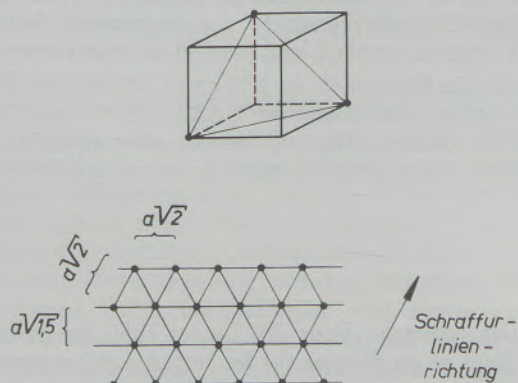


Abb. 8d

Krz, $[110]$, $[210]$, (001)

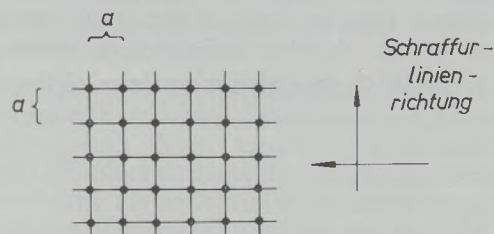


Abb. 8g

a) – g) Atombelegung verschiedener zur Zone $[110]$ gehörender kristallographischer Flächen des α -Eisengitters sowie Richtung der auf den entsprechenden Fe-Si-Oberflächen beobachteten Schraffurlinien

jedoch Unterschiede aufweisen — wie auf der (001)- oder (111)-Fläche —, dann ist auch mit dem Auftreten mehrerer Scharen von Schraffurlinien zu rechnen. Dies ist zumindest bei den (001)-Flächen gut erfüllt (Abb. 7g).

Zunächst hat es den Anschein, daß die dargelegten Vorgänge der Schraffurlinienbildung die Entstehung der Parallelschraffur auf den Flächen (331) und (553) nicht erklären können, da die Schraffur nicht in der Richtung günstigster Anpassung ($\langle 110 \rangle$, Atomabstand $a \sqrt{2}$), sondern in einer Richtung senkrecht zu $\langle 110 \rangle$ verläuft, in der die Atomabstände der ersten Schicht wesentlich größer sind ($2a \sqrt{9,5}$ und $2a \sqrt{21,5}$). Es ist jedoch zu bedenken, daß bei diesen das Kristallgebäude sehr „flach“ anscheinenden Flächen außer den in der ersten Atomschicht untergebrachten Oberflächenatomen — auf die sich die bisherigen Betrachtungen allein bezogen — in der nächst und übernächst tieferen Atomlage in Schraffurrichtung Oberflächenatome liegen, die zu einem in der ersten Lage befindlichen Atom bzw. untereinander den Ab-

stand a aufweisen. Zweifellos dürfte die Keimbildung — wegen der größeren atomaren Oberflächenenergie — bei Atomen der ersten Schicht eingeleitet werden. Das vorzugsweise Wachstum und die spätere Schraffurlinienbildung in einer Richtung senkrecht zu $\langle 110 \rangle$ aber dürfte unter Berücksichtigung von nicht in der ersten Atomschicht untergebrachten Oberflächenatomen und bei ausreichend kleinem Abstand zu den stärker adsorbierenden Atomen der ersten Schicht möglich erscheinen. Daß darüber hinaus auch die Ketten mit Atomabständen $a \sqrt{2}$ für die Richtung des Keimwachstums und die Ribbildung von Bedeutung sein können, wird durch die gerade auf der (331)- und (553)-Fläche ausgeprägte Stegbildung in $\langle 110 \rangle$ -Richtung (Abb. 7b, 7c) nahelegt.

Der Verfasser dankt Frau Dipl.-Ing. B. Zuber und Herrn Dipl.-Ing. H. Richter für im Rahmen der vorstehend beschriebenen Untersuchungen durchgeführte experimentelle Arbeiten.

Zusammenfassung

Die sich bei einer Schraffurätzung während des Trocknens der Reaktionsschicht bildenden Ribmuster stehen mit der kristallographischen Lage der von ihnen bedeckten Kornschnittflächen in einem gewissen Zusammenhang. Bei Al, Cu und Fe-Si trat Parallelschraffur auf solchen Flächen auf, die der Zone [110] und [210] angehören. Die Richtung der Schraffurlinien entspricht bei Flächen der [110]-Zone der von Rhombendodekaederebenenspielen, für Flächen der [210]-Zone stets den Spuren von Würfebenen. Darüber hinaus sind noch Spuren anderer Ebenen denkbar, die

ebenfalls der Parallelschraffur gleichgerichtet sind. Aus der Gegenüberstellung der auf Fe-Si-Oberflächen beobachteten Schraffurlinienrichtung und der Richtung der in den entsprechenden kristallographischen Flächen des α -Eisengitters auftretenden Atomketten ergibt sich, daß die Schraffurlinien im allgemeinen den Ketten mit Atomabständen a , $a \cdot \sqrt{2}$ oder $a \cdot \sqrt{5}$ parallel gehen und die Schraffurlinien selbst den Richtungen $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ oder $\langle 120 \rangle$ folgen. Damit wird eine Deutung der Vorgänge, die zur Bildung der Parallelschraffur führen, möglich.

Summary

The crack patterns occurring at hatch etching during drying of the reaction layer have certain relationship with the crystallographic location of the grain cutting areas covered by them. On Al, Cu and FeSi the parallel hatch occurred on such areas as belonging to the zones [110] and [210]. The direction of the hatch lines in areas of the [110] zone corresponds to the rhombic dodecahedron planes, for areas of the [210] zone always to those of the cubic planes.

Furthermore traces of other planes may be thought of, which are equally directed to the parallel hatch. Comparing the hatch line direction observed on Fe-Si surfaces with the direction of the atomic rows occurring in the corresponding crystallographic planes of the α -Fe-lattice leads to the conclusion that the hatch lines in general are parallel to the rows with the atomic distance a , $a \cdot \sqrt{2}$ or $a \cdot \sqrt{5}$ and the hatch lines follow the direction $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ or $\langle 120 \rangle$. Thus an interpretation of the processes effecting the formation of a parallel hatch becomes possible.

Résumé

Les figures de fissures formées lors d'une attaque par hachures pendant le séchage de la couche de réaction sont dans un certain rapport avec la position cristallographique des surfaces de coupe des grains

qu'elles couvrent. Pour Al, Cu, et FeSi des hachures parallèles se produisent sur les surfaces qui correspondent aux zones [110] et [210]. La direction des lignes de hachures correspond pour les surfaces de la zone

[110] à celle des traces de plans du dodécaèdre rhomboïdal et pour les surfaces de la zone [210] toujours aux traces des plans du cube. En outre on peut imaginer encore des traces d'autres plans qui sont parallèles aux hachures. Il ressort de la comparaison de la direction des lignes de hachures observées sur les surfaces du FeSi et de la direction des chaînes

d'atomes formées sur les faces cristallographiques correspondantes du réseau du fer α , que les lignes de hachures sont en général parallèles aux chaînes ayant des distances atomiques a , $a \cdot \sqrt{2}$, ou $a \cdot \sqrt{5}$ et suivent elles-mêmes les directions $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 120 \rangle$. Ainsi est possible une interprétation des phénomènes qui conduisent à la formation des hachures parallèles.

Literaturverzeichnis

1. Schatt, W., Neue Hütte 7 (1962), S. 559—566.
2. Kostron, H., Z. Metallkde 39 (1948), S. 333—342.
3. Klemm, H., Metall 10 (1956), S. 1117—1125.
4. Klemm, H., Neue Hütte 2 (1957), S. 44—46.
5. Klemm, H., Neue Hütte 5 (1960), S. 298—299.
6. Schatt, W., Wiss. Z. d. Techn. Hochsch. Otto v. Guericke, Magdeburg, 10 (1966), S. 151—158.
7. Francombe, M. H., u. H. Sato, Single-Crystal Film. Pergamon Press, Oxford—London—Edinburgh—New York—Paris—Frankfurt (1964), S. 31—41, 201—219, 231—239.
8. Boggs, W. E., R. H. Kadik u. G. E. Pelisier, J. Electrochem. Soc., 111 (1964), S. 636—646.

DK 620.186 : 535.822.6 : 548.1.022/.027 : 539.234

Polarisationsmikroskopie mit Hilfe aufgedampfter Interferenzschichten

Von W. Pepperhoff und H.-H. Ettwig, Duisburg

Mitteilung aus dem Forschungsinstitut der Mannesmann AG.

(Untersuchung des Einflusses von aufgedampften Interferenzschichten auf die optische Anisotropie nicht-kubischer absorbierender Kristalle; Nachweis des Verstärkungseffektes an theoretischen Beispielen; Gegenüberstellung von Meßergebnissen an bedampften und unbedampften Schlifffen.)

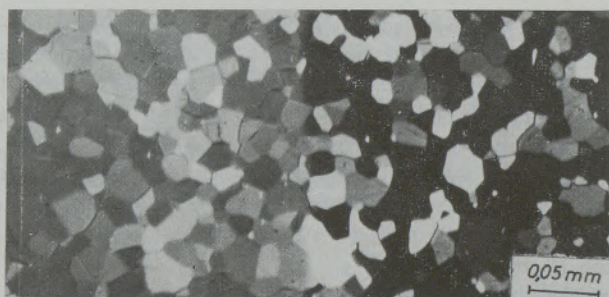
(Investigation of the influence of vaporized interference layers on the optical anisotropy of non-cubical absorbing crystals; proof of the amplification effect by theoretical examples; comparison of measurement results of vaporized and unvaporized specimens.)

(Etude de l'influence de couches d'interférence vaporisées, sur l'anisotropie optique de cristaux absorbants non cubiques; mise en évidence de l'effet d'amplification sur des exemples théoriques; comparaison des résultats de mesures effectuées sur des coupes polies soumises ou non soumises à la vaporisation.)

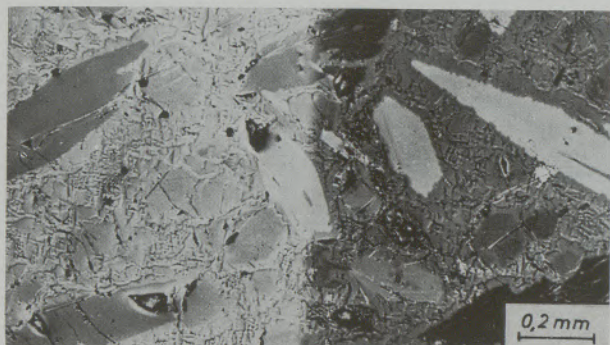
Die Auflicht-Polarisationsmikroskopie ist ein in der Mineralogie häufig angewendetes, ja unentbehrliches mikroskopisches Verfahren, das auf Grund der wegweisenden Arbeiten von Schneiderröhren (1) und vor allem von Berek (2) so weit entwickelt werden konnte, daß die Möglichkeit quantitativer mikroskopischer Untersuchungen besteht. Für die Metallmikroskopie konnte das polarisierte Licht eine gleiche Bedeutung nicht erlangen. Trotz der großen Zahl optisch anisotroper metallischer Phasen wird selbst die einfachste Anwendungsmöglichkeit, nämlich eine Unterscheidung zwischen isotropen und anisotropen Gefügebestandteilen, nur wenig genutzt. Die Ursache liegt darin begründet, daß die an metallischen Kristallen auftretenden Anisotropieeffekte häufig so gering sind, daß sie eine sichere mikroskopische Beobachtung ausschließen. Außerdem aber

beeinflusst die Oberflächenbeschaffenheit eines metallischen Schliffes (Oberflächenrelief, adsorbierte Fremdschichten usw.) den Polarisationszustand des Lichtes in manchen Fällen so stark, daß die eigentliche optische Anisotropie eines Kristalles verfälscht und sogar überdeckt wird.

Für die polarisationsmikroskopische Beobachtung auch schwach anisotroper Stoffe bietet sich eine Kontraststeigerung durch Interferenz-Aufdampfschichten an (3). Ebenso wie durch die Interferenzwirkung eine Verstärkung der optischen Unterschiede zwischen verschiedenen Gefügebestandteilen im Hellfeld erzielt wird, erfahren auch die kristallographisch bedingten optischen Unterschiede eine Verstärkung. An den in Abb. 1 gezeigten Aufnahmen von Titan und Chromkarbid (Cr_7C_3), deren Oberflächen nur z. T. bedampft wurden, ist die Verstärkung der optischen Anisotro-



Titan



unbedampft Cr_7C_3 bedampft
Abb. 1

Verstärkung der optischen Anisotropie durch eine ZnSe-Bedampfung im orthoskopischen Bild

pie bei Beobachtung zwischen gekreuzten Polarisatoren deutlich zu erkennen.

Ein weiterer empfindlicher Nachweis optischer Anisotropie kann durch die Beobachtung der Polarisationsfiguren im konoskopischen Bild erbracht werden. Die Veränderungen der Polarisationsfigur bei Drehung des Schliffes — wobei Polarisator und Analysator unverändert senkrecht zueinander stehen — stellen ein Maß für die Anisotropie dar. Die sogenannten Isozyren — das sind die aus dem ursprünglichen Kreuz in der Auslöschungslage entstandenen Hyperbeläste — sind um so weiter voneinander entfernt, je stärker die Anisotropie ist. Die obere Reihe der in Abb. 2 wiedergegebenen Polarisationsfiguren wurden an einem unbedampften, die untere Reihe an einem mit Zinkselenid bedampften Titankristalliten beobachtet. Die links angeordneten Bilder entsprechen der Auslöschungslage, die beiden anderen Polarisationsfiguren zeigen die Änderung der Kreuzform bei Drehung des Mikroskoptisches um $+45^\circ$ und -45° . Die aufgedampfte Interferenzschicht bewirkt eine deutliche Zunahme der Anisotropie.

Die durch Interferenz-Aufdampfschichten erreichbaren Kontraststeigerungen sind für die Metallmikroskopie im polarisierten Licht sehr nützlich. Darüber hinaus aber besteht das Problem einer quantitativen Behandlung der Verstärkerwirkung, da erwartet werden kann, daß die oft sehr geringe Anisotropie metallischer Stoffe einer Messung zugänglich wird, die dann die Herleitung quantitativer Methoden zur Be-

stimmung der Kristallsysteme ermöglichen sollte. Die sehr verwickelten mathematischen Zusammenhänge, die die Beschreibung des optischen Verhaltens anisotroper absorbierender Kristalle erfordert, können hier nicht erörtert werden. Ihre ausführliche Darstellung erfolgt an anderer Stelle. In diesem Vortrag sollen lediglich die Problemstellung, einige quantitative Ergebnisse und daraus folgende Aussagen kurz abgehandelt werden.

Die optischen Eigenschaften isotroper (kubischer) Kristalle werden durch zwei optische Konstanten — Brechzahl n und Absorptionskoeffizient K vollständig beschrieben. Ihr optisches Verhalten ist von der Kristallrichtung unabhängig, während einachsige Kristalle, d. h. solche mit tetragonaler, hexagonaler oder trigonaler Symmetrie, eine Hauptsymmetrieachse (optische Achse) besitzen. Die Schwingungskomponenten parallel und senkrecht zu dieser Achse müssen getrennt behandelt werden, da sich die optischen Konstanten in diesen beiden Fällen unterscheiden. Einachsige Kristalle erfordern somit zur vollständigen Beschreibung vier Größen, nämlich zwei Brechzahlen n_1 , n_2 und zwei Absorptionskoeffizienten K_1 , K_2 . Zweiachsige (orthorhombische) Kristalle besitzen drei Symmetrieachsen, so daß zur Beschreibung sechs Parameter notwendig sind: drei Werte für die Brechzahlen parallel dieser Achsen und die drei entsprechenden Werte der Absorptionskoeffizienten. Kristalle mit geringerer Symmetrie (trikline bzw. monokline Kristalle) haben für die Metallkunde kaum eine Bedeutung.

Grundsätzlich könnten die optischen Konstanten anisotroper Kristalle nach dem in einer früheren Arbeit (3) angegebenen Verfahren bestimmt werden. Es beruht auf Mikroreflexionsmessungen an einer bedampften und unbedampften Probenoberfläche. Doch welches Verfahren auch immer angewendet wird, es zeigt sich, daß bei den gebotenen experimentellen Möglichkeiten die Konstanten anisotroper Stoffe nicht

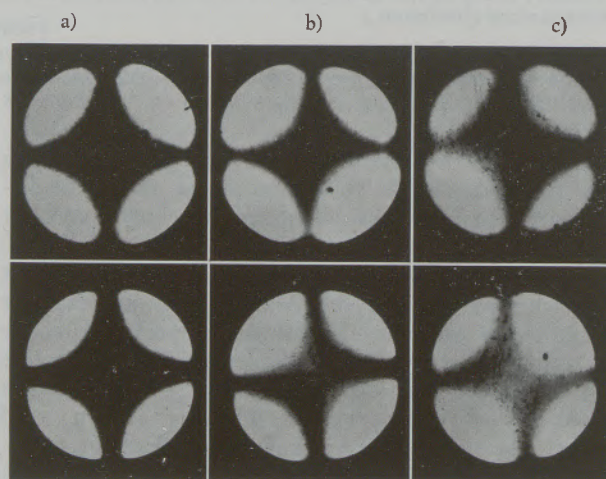


Abb. 2

Konoskopisches Bild für Titan

a) Auslöschlage, b) und c) bei Drehung des Schliffes um 45° nach links bzw. rechts
obere Reihe unbedampft untere Reihe mit ZnSe bedampft

mit ausreichender Genauigkeit ermittelt werden können. Die Vielzahl der erforderlichen Messungen und der verwickelte mathematische Aufbau der Gesetze, die die optischen Erscheinungen im polarisierten Licht beherrschen, stellen nicht erfüllbare Forderungen an die Meßgenauigkeit.

Um Aussagen über die Symmetrieeigenschaften optisch anisotroper Gefügebestandteile zu erlangen, scheint eine Analyse der Elliptizität des reflektierten Lichtes geeigneter. Senkrecht einfallendes, linear polarisiertes Licht ist nur nach der Reflexion an anisotropen Kristallen elliptisch polarisiert. Die Anisotropie des reflektierenden Mediums kann für jede Anschliffrichtung mit zwei sogenannten Anisotropieparametern beschrieben werden, die ihrerseits mit den optischen Konstanten verknüpft sind. Als Anisotropieparameter sollen im Anschluß an die Arbeiten Berek's das Azimut der großen Ellipsenachse zur Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes ψ und

die Elliptizität ϑ , die sich nach $\text{tg } \vartheta = \frac{b}{a}$ aus dem

Verhältnis der beiden Ellipsenachsen ergibt, als kennzeichnende Größen gewählt werden.

Zu jeder Anschliffrichtung gehört genau ein Wertepaar (ψ, ϑ) , also auch ein Punkt in einem ψ - ϑ -Koordinatensystem. Alle möglichen Wertepaare für einen anisotropen Kristall fügen sich nun zu einer die Anisotropie des Kristalls charakterisierenden Figur im ψ - ϑ -Koordinatensystem zusammen. So erhält man für einen optisch einachsigen Kristall eine Kurve, die durch den Nullpunkt geht, wie z. B. für Cd in Abb. 3.

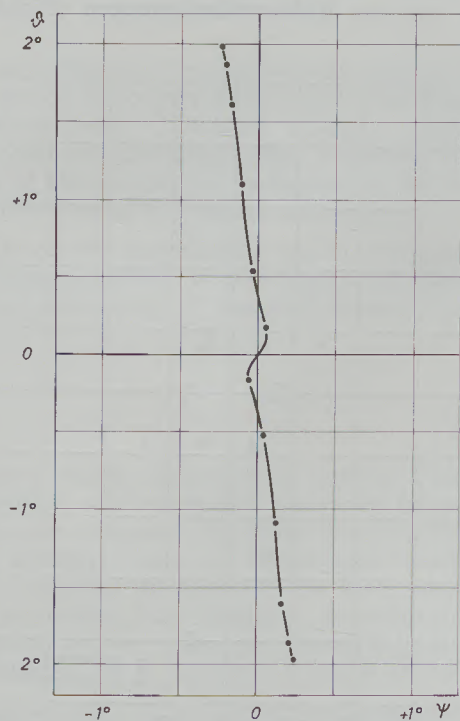
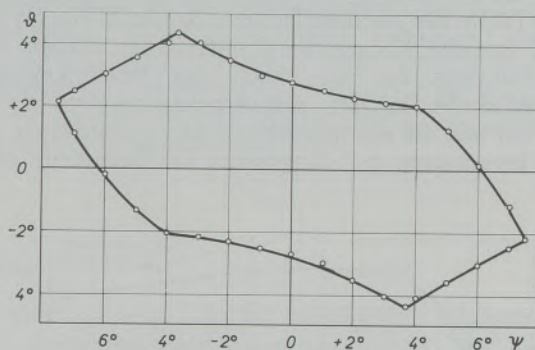


Abb. 3

ψ - ϑ -Diagramm für Kadmium

$n_x = 1,2 - 4,0 i, n_y = 0,85 - 3,5 i$, unbedampft

Bei einem optisch zweiachsigen Kristall oder einem Kristall niedriger Symmetrie liegen die ψ - ϑ -Wertepaare in einem Gebiet um den Koordinatenmittelpunkt, das durch einen geschlossenen Kurvenzug begrenzt wird, wie Abb. 4 für einen hypothetischen zweiachsigen Kristall nach Berek zeigt.



$n_x = 2 - 4 i, n_y = 4 - 3 i, n_z = 3 - 2 i$, unbedampft

Abb. 4

ψ - ϑ -Diagramm für einen angenommenen rhombischen Kristall

Hieraus folgt die Möglichkeit, optisch einachsige Kristalle von solchen mit niedriger Symmetrie zu unterscheiden. Liegen also die gemessenen Werte auf einer durch den Nullpunkt gehenden Kurve, so handelt es sich um einen optisch einachsigen Kristall, liegen sie um den Nullpunkt verstreut, um einen optisch zweiachsigen oder niedersymmetrischen Kristall.

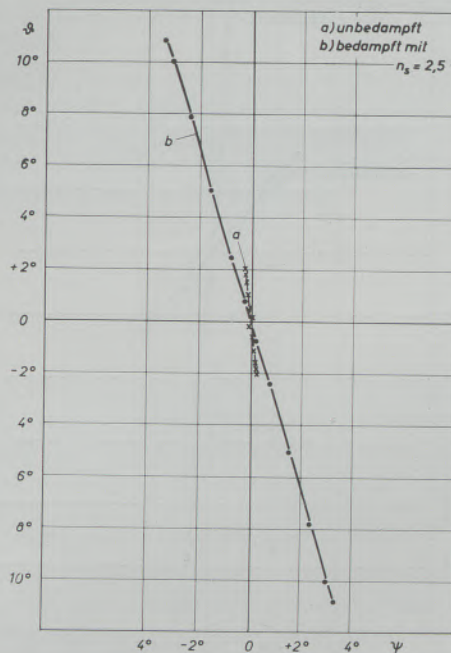


Abb. 5

ψ - ϑ -Diagramm für Kadmium

Die Änderung, die das Reflexionsvermögen eines Kristalls durch eine Interferenz-Aufdampfschicht erleidet, läßt sich nach Mayer (4), Born (5) und Vašiček (6) ganz eindeutig berechnen (Die Rechnung wird an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden.) Daraus ergeben sich auch Änderungen der Anisotropieparameter, die zwar ganz eindeutig berechnet werden können, die aber in sehr kompliziertem Zusammenhang mit den einzelnen Einflußgrößen, wie Dicke der Aufdampfschicht, Brechzahl der Schicht und optische Konstanten des Kristalles, stehen. Die Verstärkung, die man durch eine Interferenz-Aufdampfschicht in den Anisotropieparametern zu erwarten hat, ist aus den Abb. 5 und 6 ersichtlich, die die berechneten ψ - ϑ -Diagramme bei Benutzung einer

Aufdampfschicht für Kadmium und den in Abb. 4 dargestellten zweiachsigen Kristall zeigen. In beiden Fällen ist eine deutliche Vergrößerung der Anisotropieparameter zu erkennen.

Die Verstärkung der Anisotropieparameter ψ und ϑ wurde nach einer von M. Berek (2) angegebenen Methode experimentell untersucht. Dabei wird der Polarisationszustand des an der bedampften bzw. unbedampften Schliifoberfläche reflektierten Lichtes mit einem $\lambda/4$ -Kompensator analysiert. In den Abb. 7 und 8 sind die Ergebnisse für zwei optisch einachsige Stoffe (Titan und Rotnickelkies) dargestellt. Abb. 9 zeigt die Verstärkung für einen rhombischen Kristall

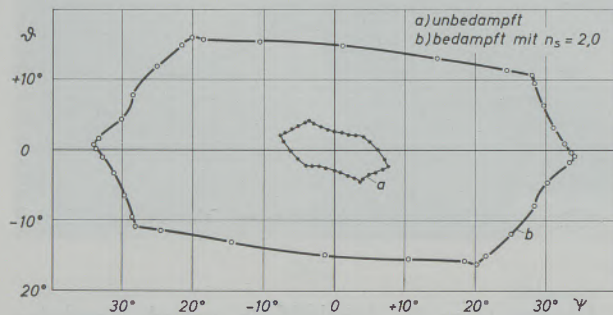


Abb. 6

ψ - ϑ -Diagramm für einen angenommenen rhombischen Kristall

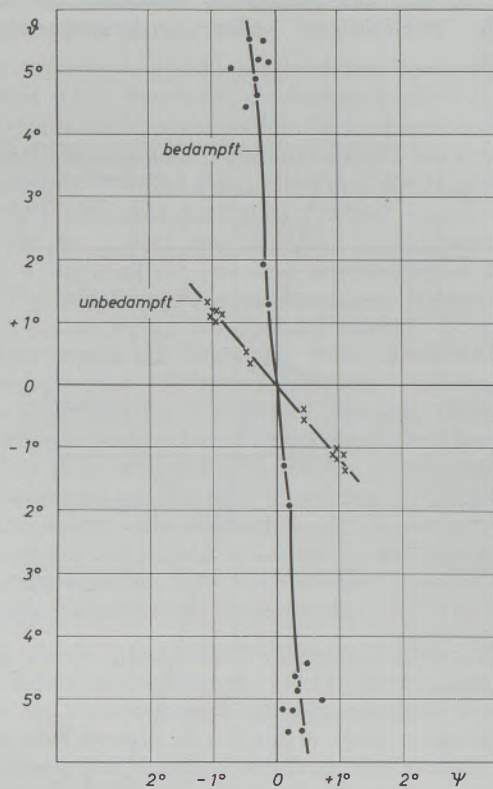


Abb. 7

Rotnickelkies mit ZnS bedampft

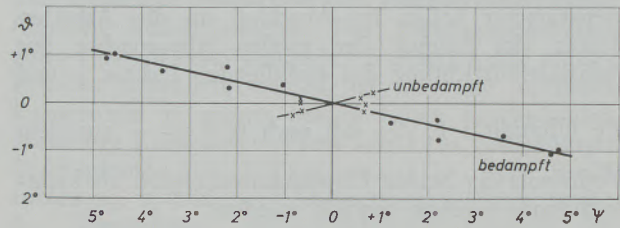


Abb. 8

Titan mit ZnSe bedampft

(Enargit). Trotz einer gewissen Streuung der Meßwerte ist eine deutliche Unterscheidung zwischen einachsigen Kristallen und solchen niedriger Symmetrie möglich. Obwohl Richtung und Neigung der Kurven, die an bedampften einachsigen Kristallen gewonnen werden, von den Aufdampfbedingungen (Dicke und

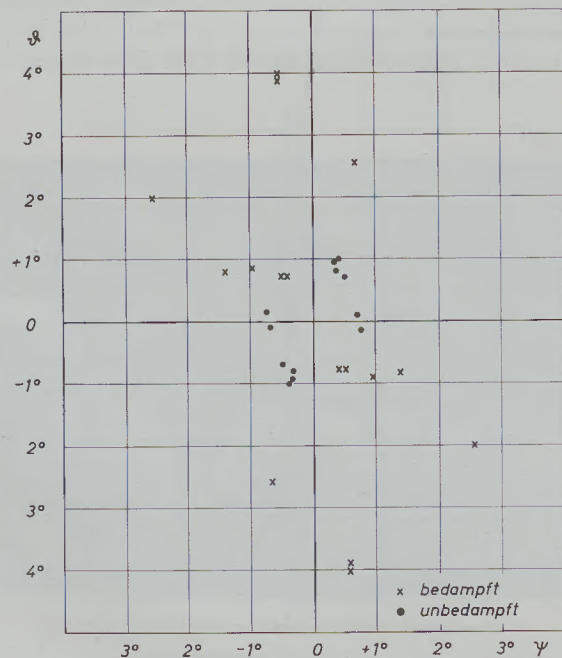


Abb. 9

Cu_3AsS_4 (Enargit) mit ZnO

Brechzahl der Aufdampfschicht, optische Konstanten der Schliffoberfläche) bestimmt werden, bleibt dennoch unabhängig von diesen Bedingungen das Charakteristikum für einachsige Kristalle erhalten: eine durch den Koordinatenursprung verlaufende Kurve.

Wenn auch durch die Verstärkerwirkung der Aufdampfschichten die Anisotropieparameter mit einer größeren Genauigkeit bestimmt werden können, in manchen Fällen einer Messung überhaupt erst zugänglich werden, so können aber aus diesen Messungen die optischen Konstanten nicht erschlossen werden. Die verwickelten mathematischen Zusammenhänge zwischen den optischen Konstanten und den Anisotropieparametern und ihre Abhängigkeit von

mehreren Einflußgrößen erlauben eine solche Bestimmung nicht.

So bleibt eine quantitative Polarisationsmikroskopie im Auflicht unbefriedigend, wenn man als Ziel die wechselseitige theoretische und experimentelle Verknüpfung zwischen den optischen Konstanten und den im Polarisationsmikroskop beobachtbaren und meßbaren Anisotropieeffekten ansieht. Selbst wenn durch weitere Vervollkommnung der experimentellen Hilfsmittel die Meßgenauigkeit gesteigert werden könnte, so bleibt als bisher nicht erfüllte Voraussetzung die Herstellung einer physikalisch einwandfreien, reproduzierbaren Schliffoberfläche mit definierten optischen Konstanten.

Zusammenfassung

Der Einfluß von aufgedampften Interferenzschichten auf die optische Anisotropie nicht-kubischer absorbierender Kristalle wird untersucht. Es werden aus einer mathematischen Ableitung gewonnene Rechenbeispiele mitgeteilt, die eine deutliche Vergrößerung der Anisotropieparameter ψ (das Azimut der großen Ellipsenachse zur Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes) und ϑ (die Elliptizität, die sich nach $\text{tg } \vartheta = \frac{b}{a}$ aus dem Verhältnis der beiden Ellipsenachsen ergibt), also eine Verstärkung der optischen Anisotropie erkennen lassen.

Von mehreren optisch einachsigen, zweiachsigen und niedersymmetrischen Stoffen werden die Anisotropieparameter ψ und ϑ an einem unbedampften und einem bedampften Schliff ausgemessen. Die Meßergebnisse bestätigen im wesentlichen die theoretisch berechnete Verstärkung der Anisotropie.

Wegen der zwar mathematisch eindeutigen, aber sehr verwickelten Verknüpfung der Anisotropieparameter mit den optischen Konstanten ist es nicht möglich, daraus die optischen Konstanten der anisotropen Stoffe herzuleiten.

Summary

The influence of evaporated interference layers on the optical anisotropy of non-cubic absorbing crystals is investigated. Calculated examples, gained from mathematical deduction show a distinct magnification of the anisotropic parameters ψ and ϑ , i. e. an amplification of the optical anisotropy.

Anisotropic parameters ψ and ϑ are measured from an evaporated and a non-evaporated specimen for several substances of uniaxial, biaxial, and lower

optical symmetry. In general the data obtained confirm the amplification of anisotropy theoretically calculated.

Because of the complicated relationship between the anisotropic parameters and the optical constants — however determined (mathematically) — it is not possible to calculate optical constants of anisotropic substances from these parameters.

Résumé

On a étudié l'influence de couches d'interférence vaporisées, sur l'anisotropie optique de cristaux absorbants non cubiques. On donne des exemples de calculs obtenus d'après un raisonnement mathématique qui permettent de constater une nette augmentation des paramètres d'anisotropie ψ (représentant l'azimut du grand axe de l'ellipse par rapport à la direction de polarisation de la lumière incidente) et ϑ (représentant l'ellipticité qui se calcule d'après $\text{tg } \vartheta = \frac{b}{a}$ à partir du rapport des deux axes de l'ellipse), c'est-à-dire: un accroissement de l'anisotropie optique.

On a mesuré les paramètres d'anisotropie ψ et ϑ sur des coupes polies soumises ou non à la vaporisation, prélevées dans des matières optiquement uniaxes, biaxes et à faible degré de symétrie. Les résultats de mesures confirment dans l'ensemble l'accroissement de l'anisotropie obtenu par calcul théorique.

En raison de la relation mathématiquement très nette mais en réalité très complexe entre les paramètres d'anisotropie et les constantes optiques, il n'est pas possible de calculer à partir de ces paramètres les constantes optiques des matières anisotropes.

Literaturverzeichnis

1. Schneiderhöhn, H., u. P. Ramdohr, Lehrbuch der Erzmikroskopie. Bd. 2, Berlin 1931.
2. Berek, M., Fortschr. Mineralog. 22 (1937), S. 1—104.
3. Pepperhoff, W., Arch. f. Eisenhüttenwes. 36 (1965), S. 941—50.
4. Mayer, H., Physik dünner Schichten., Teil I. Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft Stuttgart 1950, S. 146.
5. Born, M., u. E. Wolf, Principles of Optics. Pergamon Press 1959, S. 629.
6. Vašíček, A., Optics of Thin Films. North-Holland Publishing Comp., Amsterdam, 1960, S. 308.

DK 620.183.256 : 539.234 : 535.555

Ein Beitrag zur Gefügeentwicklung durch Interferenz-Aufdampfschichten

Von H.-E. Bühler, Duisburg-Hamborn

Mitteilung aus der Forschung der August-Thyssen-Hütte AG.

(Anwendung hochbrechender Schichtwerkstoffe für das Interferenzschichten-Verfahren; Einfluß der Brechzahl auf den Helligkeitskontrast zwischen verschiedenen Phasen; Ausnutzung der Wellenlängenabhängigkeit der Schichtbrechzahl.)

(Application of highly refractive layer forming materials for the interference layer method; influence of the refractive index on the brightness contrast between various phases; utilization of the wavelength dependence of the refractive index of the film.)

(Utilisation de substances à fort indice de réfraction pour le procédé de couches d'interférence; influence de l'indice de réfraction sur le contraste de clarté entre les différentes phases; exploitation de la relation entre la longueur d'onde et l'indice de réfraction des couches.)

Die klassischen Verfahren der Gefügeentwicklung durch Ätzmittel beruhen auf einem chemischen Angriff einer polierten Metalloberfläche, durch den entweder ein Oberflächenrelief oder unterschiedlich dicke oder verschieden gefärbte Oxidschichten auf der Oberfläche der Kristallite erzeugt werden. Die auf solche Art entwickelten Gefüge entsprechen der Forderung nach Wirklichkeitstreuer Abbildung nur dann, wenn durch den chemischen Angriff alle im Gefüge enthaltenen Phasen in wahrer Form und Größe wiedergegeben werden.

Im Gegensatz zu den Ätzverfahren stellt die Gefügeentwicklung durch Interferenz-Aufdampfschichten ein physikalisches Verfahren dar, das unter Verzicht auf einen chemischen Angriff auf rein optischem Wege die Gefügestruktur sichtbar werden läßt. Über die Anwendungsmöglichkeiten dieses Verfahrens wurde im Schrifttum bereits eingehend berichtet (1) bis (9).

Von den aufgedampften Schichten wird gefordert, daß sie, um gute Kontraste zu erhalten, weitgehend lichtdurchlässig sind und über hohe Brechzahlen verfügen. Diese Eigenschaften wurden bisher am besten von Zinksulfid (ZnS) (10), Zinkselenid (ZnSe) (11) bis (13) und Titandioxid (TiO₂) (10) erfüllt. Dabei ließen sich mit ZnSe zumeist die besten Ergebnisse erzielen. Das höherbrechende TiO₂ zersetzt sich während des Bedampfens teilweise in das stärker absor-

bierende Titanmonoxid (TiO), so daß hier der zu erwartende Kontrast häufig nicht erreicht wird.

Eine Veränderung der Schichtbrechzahl bewirkt eine starke Änderung im Helligkeitskontrast zwischen verschiedenen Phasen. So zeigt Abb. 1 den Einfluß der Brechzahl auf den Helligkeitskontrast im Interferenzminimum zwischen der α - und γ -Phase einer Eisen-Nickel-Legierung mit 32,5 % Ni sowie eines Stahles mit 1 % C und 0,6 % Mn (7). Mit steigender Brechzahl wird der Kontrast zwischen beiden Phasen stetig größer und wird unendlich, wenn für die α -Phase die Amplitudenbedingung erfüllt ist. Im nachfolgenden Steilabfall tritt eine Kontrastumkehr ein, die ihren Höchstwert erreicht, wenn die Amplitudenbedingung für die γ -Phase erreicht wird (7). Die unterschiedliche Lage des Steilabfalls erklärt sich aus dem Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die optischen Eigenschaften der untersuchten Phasen. Die Möglichkeit ihrer Bestimmung durch Mikroreflexionsmessungen wurde ebenfalls von W. P e p p e r h o f f (7) beschrieben. Dabei konnte nachgewiesen werden, daß die Bestimmung der optischen Konstanten um so genauer erfolgen kann, je höher die Brechzahl der aufgedampften Interferenzschicht ist. Die Bestimmung von Brechzahl und Absorptionskoeffizient durch Mikroreflexionsmessungen erfordert jedoch einen verhältnismäßig großen experimentellen und zeitlichen Auf-

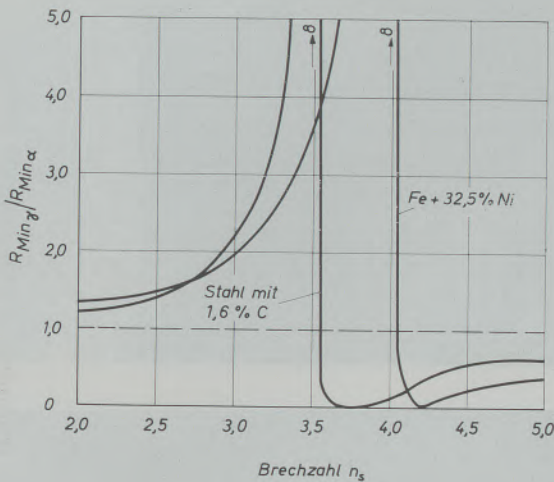


Abb. 1

Einfluß der Schichtbrechzahl n_s auf den Helligkeitskontrast zwischen der α - und γ -Phase (errechnet nach Meßergebnissen von W. Pepperhoff)

wand. Zudem wird eine exakte Messung dieser Konstanten aller Voraussicht nach in vielen Fällen an der mangelnden Reproduzierbarkeit einer physikalisch definierten Metalloberfläche scheitern.

Der für eine gute lichtoptische Trennung zweier Gefügebestandteile interessierende Brechzahlbereich, in dem beispielsweise nach Abb. 1 der Helligkeitskontrast sehr groß ist, müßte sich jedoch qualitativ in einfacher Weise einmal durch Verwendung von verschiedenen Schichtwerkstoffen mit unterschiedlicher Brechzahl oder durch Ausnutzung der Wellenlängen-

abhängigkeit der Brechzahl eines Schichtwerkstoffes erfassen lassen. Wie Abb. 2 zeigt, wird die Forderung nach hoher Schichtbrechzahl und geringer Restabsorption vor allem von Verbindungen der Gruppen IIb und VIb bzw. IIIb und Vb des periodischen Systems erfüllt. Einige dieser Verbindungen weisen zudem im sichtbaren Wellenlängenbereich eine genügend hohe Dispersion auf, um beispielsweise den für die beiden Eisenlegierungen in Abb. 1 interessierenden Bereich starker Hell-Dunkel-Kontraste zwischen den beiden Phasen zu erfassen. Durch Verwendung monochromatischen Lichtes (Einbringen eines Interferenz-Verlauffilters in den Mikroskop-Strahlengang oder Verwendung eines lichtstarken Monochromators) sollten die aus den Ergebnissen der Mikroreflexionsmessungen errechneten Kontrastfunktionen daher auch einer unmittelbaren Beobachtung im Auflicht-Mikroskop zugänglich sein.

Ziel der folgenden Untersuchung soll es sein:

- a) die hochbrechenden Halbleiter-Verbindungen der Gruppen IIb und VIb bzw. IIIb und Vb auf ihre Verwendbarkeit für das Interferenzschichten-Verfahren zu überprüfen und
- b) die in den Abb. 1 und 5 für Phasenpaare mit gleicher spektraler Lage der Interferenzminima errechneten Kontrastfunktionen unter Ausnutzung der Wellenlängenabhängigkeit der Schichtbrechzahl optisch an den Systemen Austenit-Martensit und Eisen-Nickel zu bestätigen.

Ferner sollen einige praktische Erfahrungen bei der Durchführung der Bedampfung mitgeteilt werden, die zur schnelleren Einarbeitung von Interesse sein können.

Versuchsdurchführung

Die Untersuchungen wurden an einer Eisen-Kohlenstoff-Legierung mit 1,6 % C durchgeführt, deren Gefüge nach Abschrecken von 1050 °C in Eiswasser neben Martensit noch etwa 40 % Restaustenit enthält. Ferner stand eine Eisen-Nickel-Legierung mit 33 % Ni zur Verfügung, die im Gußzustand Austenit sowie die kubisch raumzentrierte α' -Phase im Schlibbild erkennen ließ. Die chemische Zusammensetzung der beiden Werkstoffe entsprach mit guter Genauigkeit den von W. Pepperhoff untersuchten Legierungen (7), so daß die aus dieser Arbeit bekannten optischen Konstanten der einzelnen Phasen auch für die eigenen Untersuchungen verwendet werden durften.

Von den Halbleiter-Werkstoffen standen polykristalline Proben in einer Reinheit von 99,99 % zur Verfügung. Die Versuche wurden in einer Hochvakuum-Bedampfungsanlage bei einem Druck von etwa 10^{-4} Torr durchgeführt.

Versuchsergebnisse

- a) Auswahl der Schichtwerkstoffe

Aus den Angaben des Schrifttums ließ sich entnehmen, daß neben den bereits verwendeten Schicht-

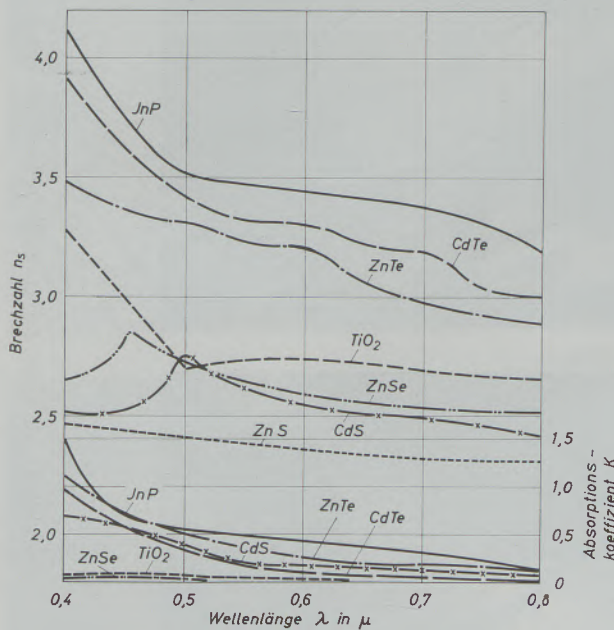
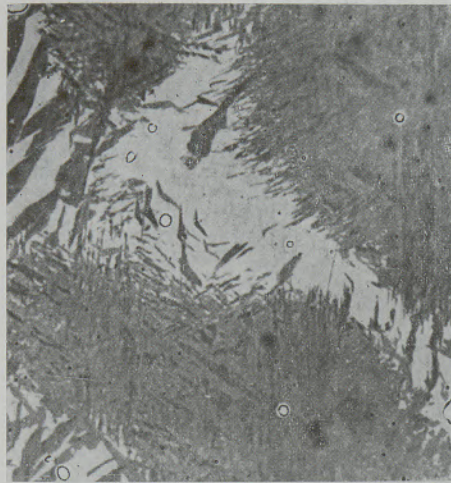


Abb. 2

Optische Konstanten verschiedener Schichtwerkstoffe in Abhängigkeit von der Wellenlänge

(Die Kurvenzüge im oberen Teil des Bildes geben die Werte für die Brechzahl, die Kurvenzüge im unteren Teil die Werte für den Absorptionskoeffizient wieder)



a) Kadmiumselenid



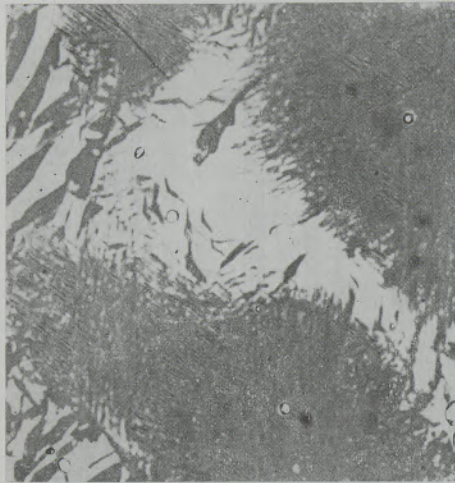
b) Antimon (III)-Sulfid



c) Zinksulfid



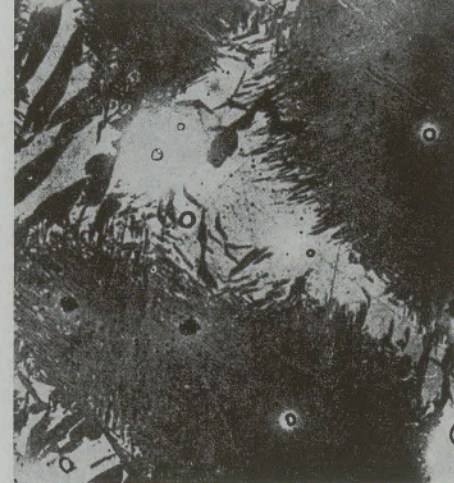
d) Zinkselenid



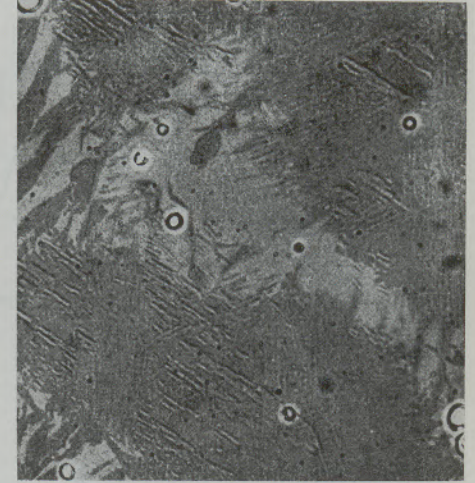
e) Kadmiumsulfid



f) Zinktellurid



g) Indiumphosphid

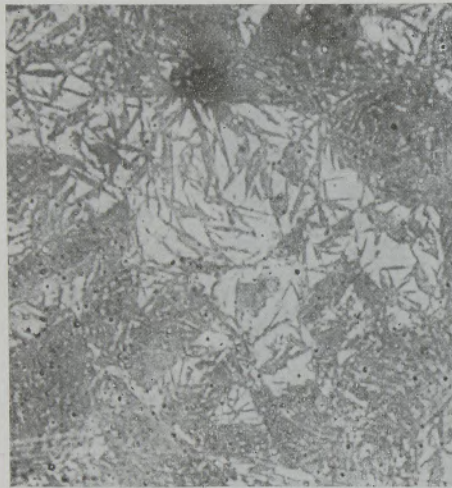


h) Kadmiumtellurid

Abb. 3

V = 200fach

Helligkeitskontrast der α - und γ -Phase einer Eisen-Nickel-Legierung mit 32,5 % Ni nach Bedampfung mit verschiedenen Schichtwerkstoffen



a)



b)



c)



d)

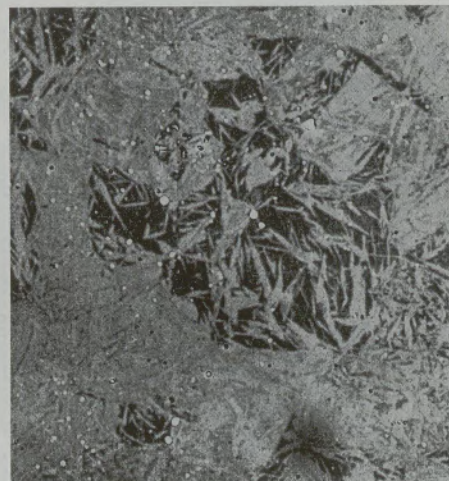
a) bis h) gleich wie Abb. 3 nur bei g) und h) zusätzlich (Kontrastumkehr)



e)



f)



g)



h)

Abb. 4

Helligkeitskontrast zwischen der α - und γ -Phase einer Eisen-Kohlenstoff-Legierung mit 1,6 % C nach Bedampfung mit verschiedenen Schichtwerkstoffen

V = 500fach

werkstoffen ZnS und ZnSe auch Zinkoxid (ZnO) (10) und Galliumphosphid (GaP) (10) bei Wellenlängen $\lambda \geq 0,5 \mu$ absorptionsfrei sind. Eine nur geringe Absorption bei ebenfalls hohen Brechzahlen wird bei den Verbindungen Zinktellurid (ZnTe) (13), (14), Cadmiumsulfid (CdS) (11), Cadmiumtellurid (CdTe) (13), (14), Indiumphosphid (InP) (14) und Galliumarsenid (GaAs) (15) gemessen.

Von diesen Verbindungen erwiesen sich GaP und GaAs als ungeeignet, da sie sich während des Bedampfens teilweise zersetzen. Einschränkend gilt diese Aussage auch für die Verwendung von CdTe. Dagegen ließen sich ZnO, CdS, CdSe (10), ZnTe und InP verhältnismäßig gut bedampfen.

Zur Verfahrensweise bei der Bedampfung des hochbrechenden InP sei bemerkt, daß gute Ergebnisse nur dann erzielt wurden, wenn die auf der Bedampferquelle liegenden Proben bis zum Schmelzpunkt erhitzt wurden. Ohne Schwierigkeiten lassen sich bei Rotglut CdSe, ZnS und CdS, bei schwacher Rotglut ZnTe bedampfen. Auch das in Abb. 2 nicht aufgeführte Antimon(III)-Sulfid (Sb_2S_3) erbringt bei einer Brechzahl von 2,3 bis 2,4 ($\lambda = 0,55 \mu$) gute Kontraste bei gleichzeitig niedrigen Bedampfungstemperaturen. Hinsichtlich der Haltbarkeit der Schichten muß darauf hingewiesen werden, daß ZnSe- und besonders ZnTe-Schichten hygroskopisch sind und eine längere Lagerung der bedampften Proben erschweren. Das in früheren Arbeiten häufiger verwendete TiO_2 erfordert sehr hohe Bedampfungstemperaturen, die die Verwendung von Wolfram als Trägerwerkstoff fordern. Wir verwenden TiO_2 auf Grund seiner guten Schichthaltbarkeit bei hohen Temperaturen (bis etwa $500^\circ C$) lediglich noch in der Hochtemperaturmikroskopie.

Pulverförmige Präparate sollten vor der Bedampfung zu kleinen Preßkörpern verarbeitet werden, da während der Erwärmung auf der Bedampferquelle leicht ein Abspritzen zu kleiner Partikel erfolgt.

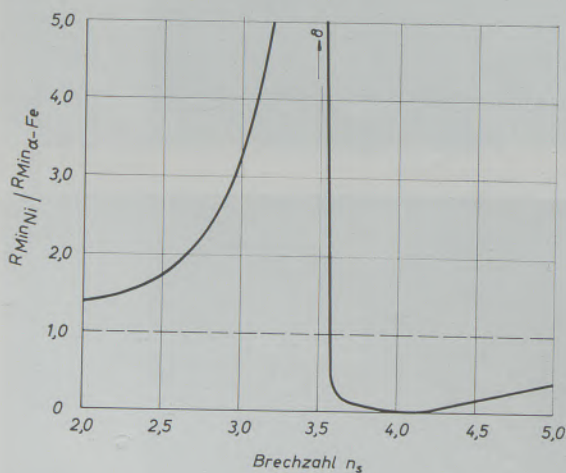
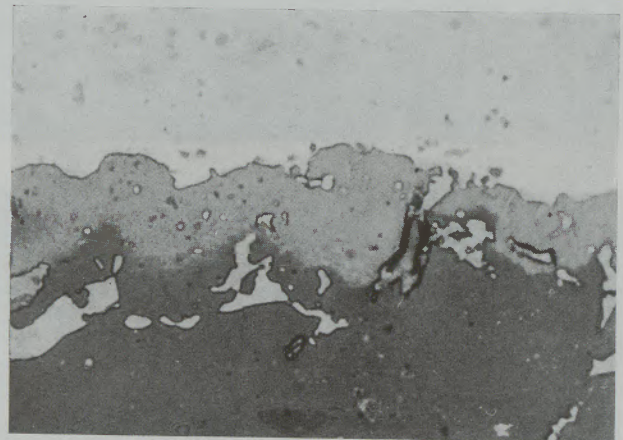


Abb. 5

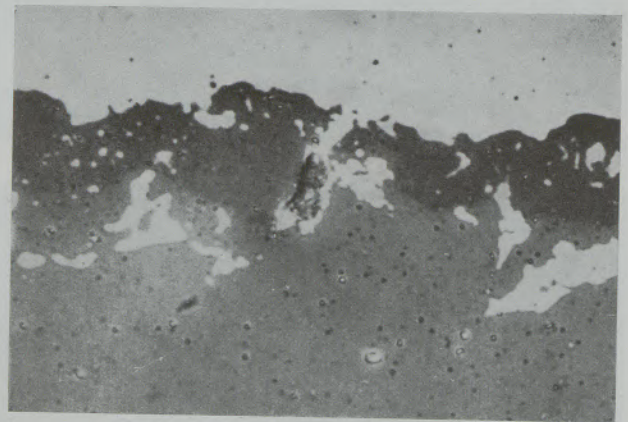
Einfluß der Schichtbrechzahl n_s auf den Helligkeitskontrast zwischen Nickel und α -Eisen
(errechnet nach Meßergebnissen von W. Pepperhoff)

b) Einfluß der Schichtbrechzahl auf den Helligkeitskontrast zwischen verschiedenen Phasen

Den Einfluß der Schichtbrechzahl auf den Helligkeitskontrast zwischen der α' - und der γ -Phase der Eisen-Nickel-Legierung bei Verwendung verschiedener Schichtwerkstoffe zeigt Abb. 3. Wie auf Grund der Ergebnisse in Abb. 1 erwartet werden konnte, wird mit steigender Brechzahl eine stetige, jedoch nur schwache Kontraststeigerung beobachtet, ohne daß bei Brechzahlen bis etwa 3,5 (InP und CdTe) eine Umkehr im Hell-Dunkel-Kontrast zwischen beiden Phasen eintritt. Im Falle des Stahles mit 1,6 % C war diese Kontrastumkehr zu erwarten und ließ sich auch bei Verwendung der beiden letztgenannten Schichtwerkstoffe nachweisen (Abb. 4). Hierbei wird deutlich, daß mit steigender Schichtbrechzahl der Helligkeitskontrast zwischen Martensit und Restaustenit stärker zunimmt als im Falle der Eisen-Nickel-Legierung. Als weiteres Beispiel einer aus Mikroreflexionsmessungen errechneten Kontrastfunktion sind in Abb. 5 die für die Elemente α -Eisen und Nickel bestimmten Werte angegeben. Auch dieser Kurvenverlauf konnte durch



a) ZnSe bedampft



b) InP bedampft

Abb. 6

Einfluß der Schichtbrechzahl auf den Helligkeitskontrast zwischen α -Eisen und Nickel

Phasengrenze Stahl/Email einer direktweißemailierten, langzeitvernickelten Probe

$V = 1500$ fach

Veränderung der Schichtbrechzahl bestätigt werden. In Abb. 6 ist ein Ausschnitt des Phasengrenzgebietes Stahl/Email an einer langzeitvernickelten, direktweiß-emaillierten Probe ausgewählt. Das während der stromlosen Tauchvernickelung auf der Stahloberfläche abgeschiedene Nickel erscheint nach Bedampfung mit ZnSe hell, nach InP-Beschichtung dagegen dunkel gegenüber dem α -Eisen.

Die Verwendung unterschiedlicher Schichtwerkstoffe gestattet somit im vorliegenden Falle die Einstellung eines fast beliebig starken Kontrastes zwischen zwei Phasen. Die Ermittlung der Kontrastfunk-

sich auf Grund der Ergebnisse der Abb. 1 und 2 am wirkungsvollsten durch eine Beschichtung der Probe mit InP darstellen lassen. Das Ergebnis dieser Versuche zeigt Abb. 7. Im Brechzahlbereich zwischen 3,4 und 3,7 wird der theoretisch zu erwartende Kurvenverlauf in guter Näherung erreicht. Bei der Bewertung der Gefügebilder muß berücksichtigt werden, daß die zu kurzen Wellenlängen steigende Absorption der InP-Schicht kontrastmindernd wirken kann. Ferner stand für die Untersuchungen kein Monochromator zur Verfügung, mit dem sich eine weitere Verbesserung der Ergebnisse erzielen ließe.



Abb. 7

Einfluß der Schichtbrechzahl auf den Helligkeitskontrast zwischen α - und γ -Phase eines Stahles mit 1,6 % C

tion ist jedoch in diesem Falle an eine Folge von Bedampfungsvorgängen gebunden.

Die Beobachtung der Kontrastfunktion bei Verwendung eines Schichtwerkstoffes im monochromatischen Licht durch Ausnutzung der Wellenlängenabhängigkeit der Schichtbrechzahl wurde am Beispiel des Stahles mit 1,6 % C durchgeführt. Bei dieser Verfahrensweise muß lediglich berücksichtigt werden, daß die in den Abb. 1 und 5 berechneten Kontrastfunktionen nur für die im Interferenzminimum gemessenen Reflexionswerte gelten. Soll höchstmöglicher Kontrast im gesamten interessierenden Spektralbereich erreicht werden, muß dieser Forderung durch eine Veränderung der Schichtdicke, die sich durch eine keilförmige Bedampfung in einfacher Weise verwirklichen läßt, Rechnung getragen werden.

Der im Falle des Stahles mit 1,6 % C interessierende Bereich starker Hell-Dunkel-Kontraste müßte

Die in den Abb. 3 und 4 erzielten Hell-Dunkel-Kontraste lassen sich mit den zur Verfügung stehenden Schichtwerkstoffen und unter Verwendung monochromatischen Lichtes für die meisten metallischen und nichtmetallischen Systeme darstellen. Daraus ergibt sich für die angewandte Metallographie der Vorteil, größtmöglichen Kontrast zwischen beliebigen Phasen zu erreichen. Hierüber wird in Kürze ausführlicher berichtet werden (16).

Herrn Dr. G. Iwantschew, Siemens-Schuckert-Werke A.G., Erlangen, danke ich für die Bereitstellung von hochreinem Indiumphosphid.

Mein besonderer Dank gilt Fräulein E. Thiemann für die sorgfältige Durchführung der metallographischen Untersuchungen.

Zusammenfassung

Das Interferenzschichten-Verfahren fordert Schichtwerkstoffe mit hoher Brechzahl und geringer Restabsorption. Die bisher verwendeten Verbindungen ZnS und ZnSe konnten durch eine größere Anzahl hochbrechender Verbindungen der Gruppen IIb und VIb bzw. IIIb und VIb des periodischen Systems ergänzt werden. Dabei erwiesen sich besonders CdS,

ZnTe und InP als geeignete Schichtwerkstoffe. Durch Bedampfung einer Probe mit verschiedenen Substanzen steigender Brechzahl kann höchstmöglicher Kontrast zwischen verschiedenen Phasen erreicht werden. Die aus Mikroreflexionsmessungen errechneten Kontrastfunktionen lassen sich auf diese Weise optisch überprüfen.

In gleicher Weise kann unter Ausnutzung der Wellenlängenabhängigkeit der Schichtbrechzahl der für die

Trennung zweier Phasen interessierende Brechzahlbereich starker Hell-Dunkel-Kontraste erfaßt werden.

Summary

The interference layer method requires layer-forming materials with a highly refractive index and a low remnant absorption. The compounds ZnS and ZnSe used up to now could be supplemented by a major number of highly refractive compounds of the groups IIb and VIb and IIIb and VIb respectively of the periodical system. Especially CdS, ZnTe and InP turned out to be suitable materials. By evaporation of a specimen with various substances of rising re-

fractive index a highest contrast possible between various phases may be achieved. The contrast functions calculated from micro reflection measurements thus may be checked optically. Likewise by utilization of the wavelength dependence of the refractive index of the layer the refractive index range of considerable bright-dark contrasts being significant for the separation of two phases may be determined.

Résumé

Le procédé des couches d'interférence favorise l'emploi de substances à fort indice de réfraction et à faible absorption résiduelle pour la formation de couches. Les composés ZnS et ZnSe utilisés jusqu'à présent ont pu être complétés par un assez grand nombre de composés à fort indice de réfraction appartenant aux groupes IIb et VIb ou IIIb et VIb du système périodique des éléments. On a constaté que les composés CdS, ZnTe et InP conviennent particulièrement à la formation de couches. En vaporisant sur un échantillon plusieurs substances à indice de

réfraction croissant, on peut obtenir le plus grand contraste possible entre les différentes phases. Les fonctions de contraste calculées d'après les mesures de microréflexion peuvent ainsi être vérifiées optiquement.

On peut de même, en exploitant la relation entre la longueur d'onde et l'indice de réfraction de la couche, déterminer le domaine des indices de réfraction de forts contrastes clair-obscur, présentant de l'intérêt pour la séparation de deux phases.

Literaturverzeichnis

1. Pepperhoff, W., Archiv Eisenhüttenwesen 32 (1961), S. 269/73.
2. Pepperhoff, W., Archiv Eisenhüttenwesen 32 (1961), S. 651/53.
3. Pepperhoff, W., H.-E. Bühler und N. Dautzenberg, Archiv Eisenhüttenwesen 33 (1962), S. 611/14.
4. Pepperhoff, W., und H.-E. Bühler, Archiv Eisenhüttenwesen 33 (1962), S. 711/13.
5. Pepperhoff, W., und H.-E. Bühler, Archiv Eisenhüttenwesen 34 (1963), S. 839/43.
6. Bühler, H.-E., W. Pepperhoff und H.-J. Schüller, Archiv Eisenhüttenwesen 36 (1965), S. 457/62.
7. Pepperhoff, W., Archiv Eisenhüttenwesen 36 (1965), S. 941/50.
8. Pepperhoff, W., und H.-E. Bühler, De Ferri Metallographia, Bd. I, Grundlagen der Metallographie, Presses Académiques Européennes S. C., Brüssel 1966, S. 116/18.
9. Schüller, H.-J., und H.-E. Bühler, Berg- und Hüttenm. Monatshefte 109 (1964), H. 3, S. 73/76.
10. Bond, W. L., J. Appl. Phys. 36 (1965), S. 1674/77.
11. Aven, M., D. T. F. Marple und B. Segall, J. Appl. Phys. 32 (1961), S. 2261/65.
12. Marple, D. T. F., J. Appl. Phys. 35 (1964), S. 539/42.
13. Rambauské, W. R., J. Appl. Phys. 35 (1964), S. 2958/59.
14. Cardona, M., J. Appl. Phys. 36 (1965), S. 2181/36.
15. Davey, J. E., und T. Pankey, J. Appl. Phys. 35 (1964), S. 2203/09.
16. Bühler, H.-E., demnächst.

DK 620.186 : 620.183.24 : 535.822.9 : 536.45

Körner und Korngrenzen im Hochtemperaturmikroskop

Von F. Jeglitsch, Leoben

Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung, Montanistische Hochschule Leoben

(Die thermische Ätzung; Erweiterung des Begriffes auf alle Vorgänge, die eine Direktbeobachtung von Phasenveränderungen erlauben; Einteilung dieser Vorgänge in 4 Gruppen; Besprechung derselben an Hand ausgewählter Beispiele; derzeitiger Stand der Hochtemperaturmikroskopie und mögliche Entwicklungen.)

(Thermal etching; extension of the term to all processes permitting a direct observation of the phase changes; classification of these processes into 4 groups; discussing them by using selected examples; present condition of the high-temperature microscopy and possible developments.)

(L'attaque thermique; élargissement de la notion à tous les processus permettant une observation directe des changements de phase; classement de ces processus en 4 groupes; présentation de ces groupes à l'aide d'exemples choisis; état actuel de la microscopie à haute température et développements possibles.)

Die ersten Versuche, über den „statischen“ Zustand der Metalle und Legierungen bei Raumtemperatur hinausgehend, auch ihr dynamisches Verhalten beim Erhitzen und Abkühlen unmittelbar durch Direktbeobachtung zu erfassen, sind nahezu 60 Jahre alt (1). In diesen Jahren und besonders in letzter Zeit sind zahlreiche Arbeiten (z. B. (2), (3), (4), (5), (6)) über eine Anwendung der Hochtemperaturmikroskopie erschienen. Da sich auch auf dieser Tagung eine Reihe von Arbeiten mit diesem Thema befaßten (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14), mag es zweckmäßig erscheinen, kurz zusammenzufassen, was man bereits alles weiß, welche Vorgänge beobachtet werden können, und wie man die Aussagekraft der Direktbeobachtung, die nicht in allen Fällen zufriedenstellend ist, erhöhen bzw. verbessern kann.

Die gesamte Hochtemperaturmikroskopie beruht auf der thermischen Ätzung, wobei man unter dieser zweckmäßigerweise alle Vorgänge verstehen sollte, durch die ohne zusätzliche Hilfsmittel wie z. B. chemisches Ätzen das Gefüge im Erhitzungsmikroskop beobachtet werden kann.

Man kann diese Vorgänge im wesentlichen in vier Gruppen einteilen, nämlich:

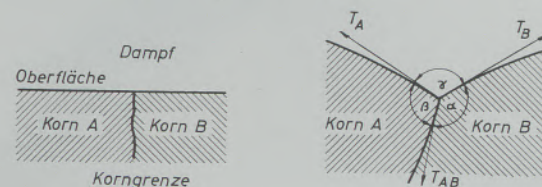
1. In das Auftreten von Korngrenzen bei ausreichend hohen Temperaturen.
2. In Vorgänge, die mit einer Volumsveränderung verbunden sind und die sich in einer ausreichenden Oberflächendeformation bemerkbar machen.
3. In stärkere Diffusionsvorgänge, da im Falle einer größeren Ionenwanderung an der Oberfläche Furchen, Säume oder Löcher entstehen.
4. Es lassen sich auch dann Phasen beim Erhitzen differenzieren, wenn sie ausreichend unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten haben.

Im folgenden soll jeder einzelne dieser Punkte an Hand einiger Beispiele etwas ausführlicher besprochen und kritisch beleuchtet werden.

Ad. 1) Als thermische Ätzung hat man ursprünglich nur das Auftreten von Korngrenzen an polierten Metallflächen, die im Vakuum oder inerter Atmo-

sphäre erhitzt werden, bezeichnet. Man weiß heute (15), (16), (17), daß die Kornfurchen nicht durch ein schnelleres Abdampfen der Korngrenzenbereiche entstehen, sondern daß die durch die thermische Ätzung gebildeten Flächen Gleichgewichtsflächen mit minimaler freier Energie sind. So zeigt Abb. 1 schematisch den Schnitt einer Korngrenze mit einer polierten

T_A Oberflächenspannung des Kornes A
 T_B Oberflächenspannung des Kornes B
 T_{AB} Oberflächenspannung der Korngrenze



Schnitt einer Korngrenze mit einer polierten Oberfläche

Gleichgewichtskonfiguration einer thermisch geätzten Oberfläche

Abb. 1

Thermische Ätzung

Oberfläche, eine Anordnung, die beim Erhitzen in die Gleichgewichtskonfiguration einer thermisch geätzten Oberfläche übergeht, wobei die Gleichgewichtsbedingung durch die Gleichung:

$$\frac{T_{AB}}{\sin \gamma} = \frac{T_A}{\sin \alpha} = \frac{T_B}{\sin \beta} \quad \text{gegeben ist.}$$

Für die Grubenbildung ist als Transportmechanismus in erster Linie die Oberflächendiffusion anzusehen. Die thermische Ätzung von Korngrenzen ist also zeitabhängig, d. h., die Direktbeobachtung hinkt dem tatsächlichen Korngefüge zeitlich mehr oder weniger nach. Dies stört meist kaum, da es sich um Minuten und bei höheren Temperaturen nur um Sekunden handelt, bis die Korngrenzen sichtbar werden. Entsteht durch Kornwachstum ein neues Kornnetzwerk (Abb. 2a), so bleibt das alte noch eine gewisse Zeit stehen, wird immer undeutlicher und letztlich durch die gleiche Triebkraft, die die thermische Ätzung verursacht, nämlich Verminderung der Ge-

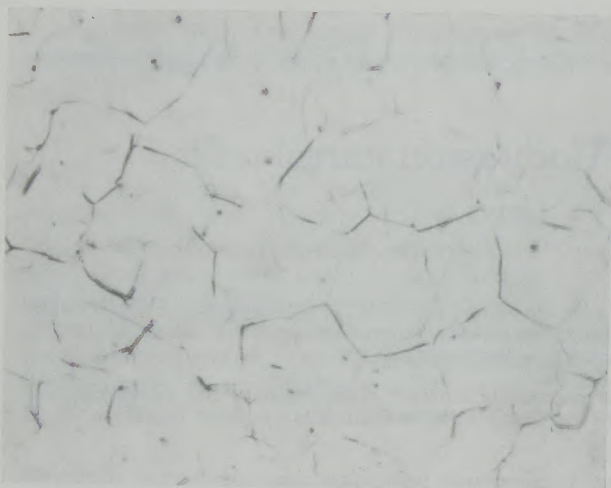


Abb. 2a

Zwischenzustand im isothermen Kornwachstum eines 14 %igen Mn-Stahles bei 1100 °C; Vak = 10^{-4} Torr; V = 100 x

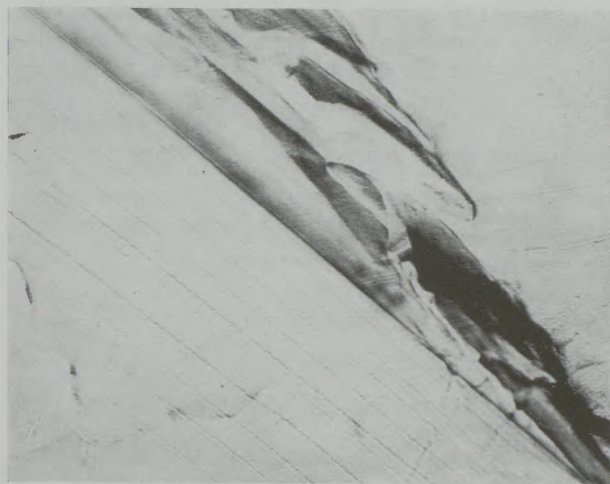


Abb. 2b

Rastlinien eines β -Titankornes bei seinem Wachstum. Die vor der β/α -Umwandlung vorliegende β -Korngrenze ist durch das Relief des neu entstehenden α -Titans begrenzt.
Vak = 10^{-4} Torr; V = 500 x

santoberflächenenergie, eingeebnet. Wie Abb. 2a weiters zeigt, stehen die neu entstandenen Korngrenzen mit dem alten Netzwerk in keinerlei Beziehung, der Kornwachstumsprozeß zeigt sich an der Oberfläche mehr oder weniger sprunghaft (18). Parallele Korngrenzenverschiebungen (Abb. 2b) sind nicht die Norm.

Durch die thermische Ätzung ist es also möglich, ab einer gewissen Temperaturhöhe, die in erster Annäherung mit 0,5 homologer Temperatur angenommen werden kann (42), Korngrenzen, Korngröße, Kornwachstum, Rekristallisation usw. zu beobachten (z. B. (3) — (6), (18) — (22)). Von Bedeutung erscheint in diesem Zusammenhang die Frage, ob in jedem Fall die Oberflächenkorngröße mit der im Inneren übereinstimmt. Nach theoretischen Überlegungen von W. Mullins (23) wird nämlich eine Oberflächenkorngrenze bei ihrer Wanderung durch die eigene Kornfurche innerhalb eines kritischen Winkelbereiches behindert. Praktische Versuche haben ergeben, daß

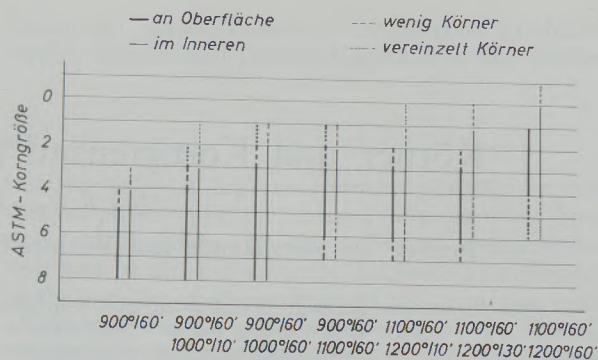


Abb. 3

Korngrößenvergleich Oberfläche — Probeninneres an einem 17/12-CrNi-Stahl mit 0,04 % C, 17,11 % Cr, 12,27 % Ni, 0,92 % Mn, 0,68 % Si, 0,13 % P und 0,20 % S: — an der Oberfläche; — im Inneren; ···· wenig Körner; ····· vereinzelt Körner (27)

eine Direktbestimmung der Hochtemperaturkorngröße für die Praxis mit meist ausreichender Genauigkeit möglich ist (24) — (27), daß aber auch dieses direkte Bestimmungsverfahren mit Fehlern behaftet ist (27). Abgesehen von jenen nicht sehr häufigen Fällen, wo ein ausmeßbares Kornnetzwerk an der Oberfläche nicht entsteht, bzw. wo das Ausmessen der Korngröße durch Mehrfachnetzwerke, Streifungen der Oberfläche usw. erschwert sein kann, zeigt die Oberfläche vielfach dann ein kleineres Korn, wenn es zu starken Kornwachstumsvorgängen kommt. Abb. 3 zeigt die Unterschiede in der Korngröße zwischen der Oberfläche und dem Korninneren eines 17/12 Cr-Ni-Stahles, bei dem durch Temperatursteigerungen ein starkes Kornwachstum ausgelöst wurde. Deutlich erkennt man z. B. bei der anschließenden Erhitzung von 1100 auf 1200 °C, daß das Innere sofort weiterwächst, während dies an der Oberfläche erst nach einer gewissen Zeit erfolgt.

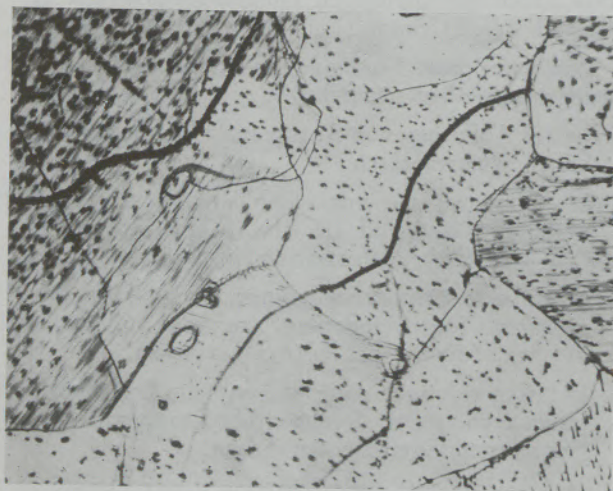


Abb. 4

Reinst Eisenprobe nach der γ/α -Umwandlung mit Eisenoxiden (FeO) und Sauerstoffadsorptionslinien. Die beiden starken, etwa unter 45° verlaufenden Linien sind die Korngrenzen des bei der Abkühlung entstandenen α -Eisens. Vak = 10^{-3} Torr;
V = 250fach

Ad. 2) Einen Übergang von der Kornfurchenätzung zum Sichtbarwerden des Gefüges im Heitzisch durch Volumsänderung und Deformation der Oberfläche stellt Abb. 4 dar. Es zeigt eine Reinst Eisenprobe, kurz nach der γ/α -Umwandlung beim Abkühlen. Die zwei starken Korngrenzen sind nicht, wie man vielleicht vermuten könnte, die γ - sondern die α -Korngrenzen, die durch die mit der Umwandlung verbundenen Volumsänderung so stark in Erscheinung getreten sind. Neben Eisenoxiden, die trotz eines Vakuums von 10^{-3} Torr orientiert auf der Eisenoberfläche aufwachsen, erkennt man noch eine streifige Ausbildung der Oberfläche, die ebenfalls durch die Anwesenheit von Sauerstoff verursacht wird und besonders bei Kupfer und Silber mehrfach studiert wurde (z. B. (15), (28) bis (31)).

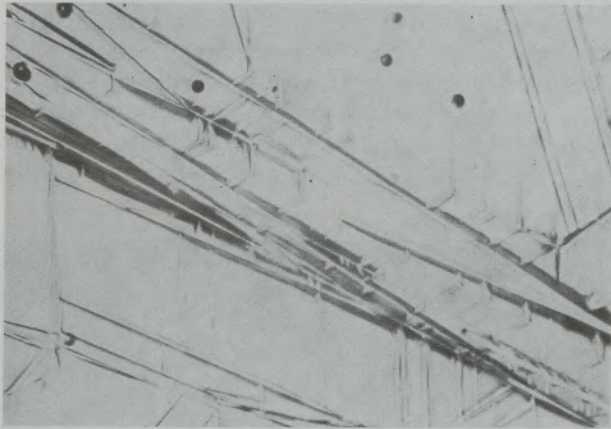


Abb. 5

Beginn der Martensitumwandlung bei einem leicht legierten Werkzeugstahl. Vak = 10^{-4} Torr; V = 250fach

Kohärente Umwandlungen, die mit einer starken Verzerrung der Oberfläche verlaufen, wie z. B. die Martensitbildung, die β/α -Umwandlung von Titan und z. T. auch die Bainitbildung gehören zu den Standardbeispielen in der Literatur der Hochtemperaturmikroskopie. Abb. 5 zeigt den Beginn einer Martensitumwandlung. Die ersten Nadeln schießen, meist bevorzugt in Zwillingen, über die ganze Kornlänge von einer Korngrenze zur anderen, oder bis zum Auftreffen auf andere Nadeln. Bei weiterer Umwandlung werden in Einzelschüben die restlichen freien Bezirke zwischen den ersten Martensitnadeln mehr und mehr vom Umwandlungsgefüge erfüllt. So kontrastreich diese Oberflächendeformationen verlaufen, so haben sie doch einen kleinen Nachteil: sie sind nämlich oft nicht sehr spezifisch für den betreffenden Umwandlungsvorgang, sondern könnten auch für einen anderen gelten. So zeigt Abb. 6a und b die Reliefs, die bei der Bildung von Widmannstättenferrit bzw. Zwischenstufe entstehen. Die Reliefs zeigen doch untereinander eine gewisse Ähnlichkeit, so daß die richtige Zuordnung von vornherein nicht ohne weiters möglich ist. Überdies sind die Gefüge in Abb. 5 bzw. 6a und 6b sehr grob; es ist klar, daß feinere Ausbildungsformen, wie sie in der Praxis meist auftreten, eine Unterscheidung noch viel weniger erlauben. Dieser Nachteil spielt natürlich dann keine

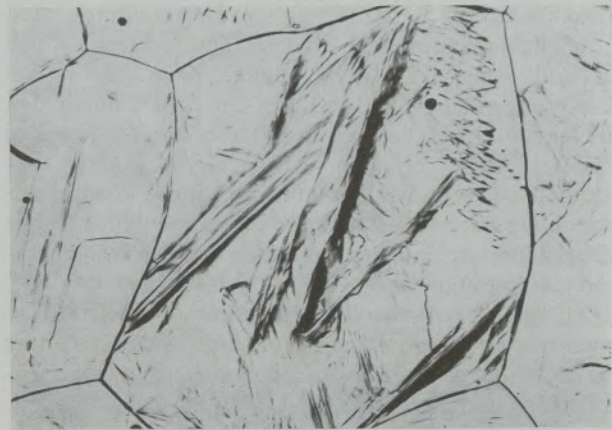


Abb. 6a

Oberflächenrelief bei der Bildung eines Widmannstättengefüges an einem Grobkornstahl mit 0,19% C. Vak. = 10^{-4} Torr; V = 250fach

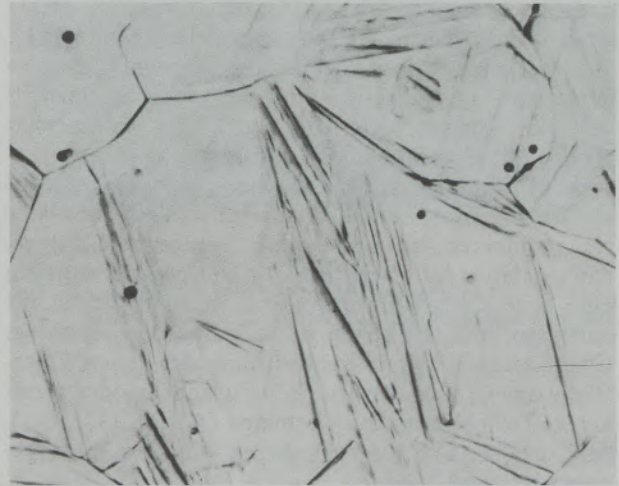


Abb. 6b

Oberflächenrelief bei der Bildung eines Zwischenstufengefüges an einem leicht legierten Werkzeugstahl. Vak = 10^{-4} Torr; V = 250fach

Rolle, wenn man von vornherein weiß, welche Umwandlungen man beobachtet. Das ist aber durchaus nicht immer der Fall. So ist z. B. ein Mischgefüge aus Zwischenstufe und Martensit nach vollendeter Umwandlung nur auf Grund seines Oberflächenreliefs nicht exakt zu differenzieren.

Weit wichtiger ist in diesem Zusammenhang jedoch die Frage, wie weit die Reliefbildungen an der Oberfläche mit dem Umwandlungsgefüge im Inneren übereinstimmen. Nach dem Le-Chatelier-Prinzip müssen an und für sich an der Oberfläche infolge des fehlenden Druckes alle solche Umwandlungen, die mit einer Volumsvergrößerung verbunden sind, leichter einsetzen und ablaufen als im Inneren. Rechnet man sich aber z. B. die Temperaturverschiebung aus, die die γ/α -Umwandlung infolge des fehlenden Druckes erfährt (5), (32), aus, so erhält man nur einige Hundertstel Grade. Die Schmelzpunktniedrigung des Eisens durch das Vakuum ist noch kleiner, nämlich nur etwa $0,0034^\circ\text{C}$. Wenn zwar der Einfluß des fehlenden

Druckes auf die Verschiebung von Umwandlungs- und Schmelztemperaturen an Reinmetallen so klein ist, daß er weit unter der Meßgenauigkeit liegt, gibt es bei Legierungen doch einige Fälle, bei denen durch den fehlenden Druck an der Oberfläche die Vorgänge in anderer Weise verlaufen können als im Inneren. Bekannt sind in diesem Zusammenhang die Graphitabscheidung statt der sekundären Zementitbildung an der Oberfläche eines übereutektoiden Stahles bei langsamer Abkühlung (z. B. (33), (34), (35), (3), (4), (5), (19), (32), (36)), sowie der weitaus schnellere Zementitfall bzw. die bevorzugte Graphitisierung beim Erhitzen von weißen oder melierten Gußeisensorten an der Oberfläche (z. B. (3), (4), (5), (37), (38)).

Ein weiterer Einfluß des Vakuums ist auch dann zu erwarten, wenn beim Schmelzen einer Verbindung neben einer flüssigen Phase eine Gasphase entsteht. Realbeispiele dieser Art sind z. B. in (39) zu finden. In neuerer Zeit konnte ein solcher Effekt auch beim Aufschmelzen des Phosphideutektikums in einem grauen Gußeisen im Heitzisch gefunden werden (11). Wie weit der fehlende Druck die Umwandlungen in der Perlit- und Zwischenstufe bei Stahl beeinflusst, läßt sich schwer sagen. Untersuchungen haben zwar ergeben, daß beim Abkühlen sowohl in der Perlitstufe (5), als auch in der Zwischenstufe (40), (19), (5) die Umwandlung schneller einsetzt und zu Ende läuft als im Inneren, aber man muß hier berücksichtigen, daß in diesem Falle praktisch alle Einflußgrößen, denen eine freie Oberfläche ausgesetzt ist, und die an ihr auftreten, wie Entkohlung, selektive Verdampfung, Oberflächendiffusion, Keimwirkung der freien Oberfläche sowie auch der Druckeinfluß, mehr oder weniger voll zur Auswirkung kommen (5), (6), (32), (41), (42), (43) und in ihrer anteiligen Wirkung kaum getrennt werden können.

In vielen Arbeiten ist auch die Volumsänderung, die sich beim Übergang fest-flüssig-fest ergibt, für eine Direktbeobachtung dieser Vorgänge ausgenützt

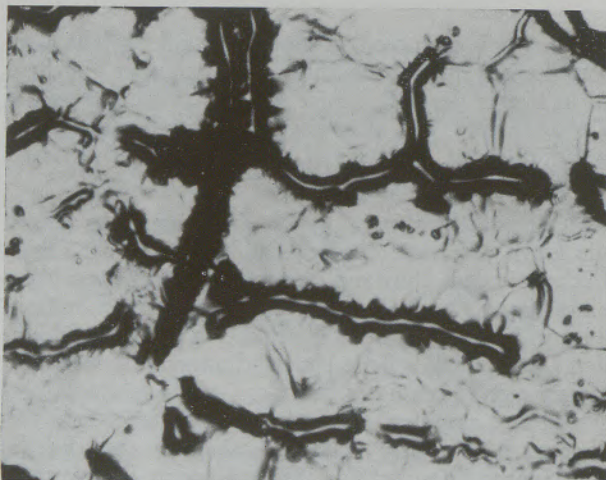


Abb. 7

Graues perlitisches Gußeisen mit Phosphideutektikum nach Aufschmelzen des Phosphideutektikums und weiterem Erhitzen auf 970 °C; Vak = 10⁻⁴ Torr; V = 150fach

worden. Es sei nur an die Arbeiten von D. Turnbull und R. E. Cech (44), die mit dem Erhitzungsmikroskop die maximale Unterkühlbarkeit einer Reihe von Metallen feststellen konnten, oder an die exakte Bestimmung vom Schmelzbeginn oder von Schmelzpunktsminima in noch unbekanntem Systemen durch G. Reinacher (45) erinnert. Für diese Arbeiten hat sich das Erhitzungsmikroskop als sehr brauchbares Gerät erwiesen. Es ist jedoch sehr fraglich, ob das Gefügebild, das sich beim Aufschmelzen oder Erstarren an der Oberfläche ergibt, Aussagen über das Verhalten einer kompakten Probe erlaubt (46).

So zeigt Abb. 7 das Aussehen eines grauen Gußeisens, das nach dem Aufschmelzen des Phosphideutektikums noch weiter auf 970 °C erhitzt wurde. Schmelzmenge und -verteilung an der Oberfläche können kaum als Maß für das Aussehen im Probeninneren herangezogen werden, da man einerseits weiß, daß die Korngrenzen als Kapillaren auf die Schmelze eine Saugwirkung ausüben und diese bevorzugt in die Kornfurchen hineinfließt und andererseits, weil die Schmelze oft über noch feste Kristalle hinwegfließt.

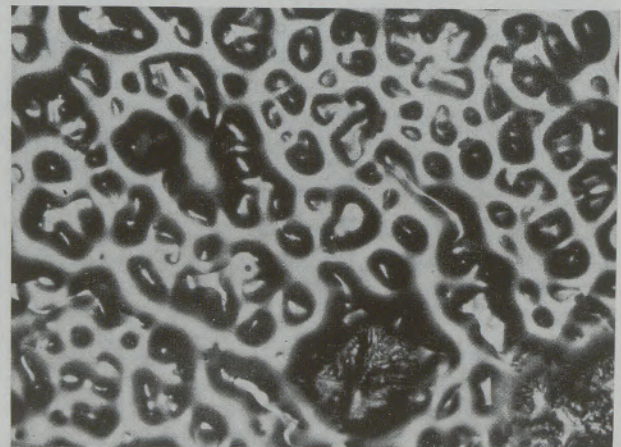


Abb. 8

Aus dem Erstarrungsverlauf eines Schnellarbeitsstahles (X 80 W Mo V Co Cr 18 1 2 5 4). Aussehen bei 1300 °C, Argon mit 700 Torr; V = 250fach (46)

Abb. 8 ist aus dem Erstarrungsverlauf eines oberflächlich vollkommen aufgeschmolzenen Schnellarbeitsstahles herausgegriffen. Untersuchungen über das Aufschmelzen und Erstarren von unlegierten hochkohlenstoffhaltigen Stählen, legierten Stählen und Schnellarbeitsstählen, aus denen auch Abb. 8 entnommen ist (46), haben ergeben, daß sich die Oberflächen-erstarrungsgefüge zu sehr von den gewohnten Erstarrungsbildern unterscheiden, als daß Rückschlüsse möglich wären.

Während die bisher besprochenen Umwandlungen kontrastreich verlaufen, gibt es eine zweite Gruppe von meist nicht kohärenten Umwandlungen, die gewisse Schwierigkeiten bereiten. Das entstehende Oberflächenrelief ist so minimal, daß es nicht immer und dann nur unter Ausnützung spezieller optischer

Hilfsmittel gelingt, sie sichtbar zu machen. Als Beispiel soll die Perlitumwandlung beim Abkühlen von Stählen angeführt werden. Sie läßt sich praktisch nur bei grober Ausbildung im Dunkelfeld oder durch eine Kontrastmethode wie Phasen- bzw. Interferenzkontrast beobachten. So ist der Ferrit und das Perlitrelief in Abb. 9 durch die Anwendung von Phasenkontrast deutlich erkennbar. Obwohl das von den Opt. Werken C. Reichert zum Vacutherm gelieferte Spiegelobjektiv für höhere Vergrößerungen auch für Kontrastmethoden verwendet werden kann, muß darauf hingewiesen werden, daß Abb. 9 erst nach dem Abkühlen aufgenommen wurde. Der Perlit kann auch durch eine geeignete oxydische Anätzung sichtbar gemacht werden (5), (6).

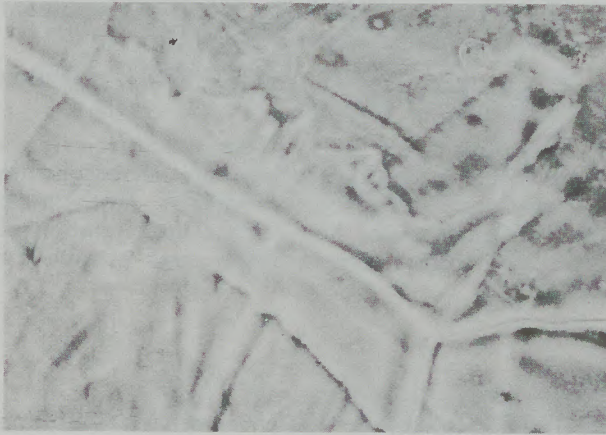


Abb. 9

Ferrit-Perlitrelief eines Ck 60 nach dem Abkühlen aus dem Austenitgebiet. Positive Phasenkontrastaufnahme bei Raumtemperatur; $V = 1000$ fach

Auch die Ferrit-Austenit-Ferrit-Umwandlung läßt sich nicht immer zeitlich exakt festlegen bzw. mit ausreichender Deutlichkeit beobachten, da sich die entsprechenden Korngrenznetzwerke oft schwach, unvollständig bzw. erst nach einiger Zeit ausbilden. Hier kann die Anwendung von Phasenkontrast Abhilfe schaffen (47). Bei dieser Umwandlung entstehen durch die Volumsänderung kleine Niveauunterschiede zwischen den noch nicht umgewandelten und den bereits umgewandelten Bereichen, die durch den Phasenkontrast deutlich erkennbar werden.

Ad 3 und 4). Das Sichtbarwerden von Gefügeveränderungen oder -details im Erhitzungsmikroskop durch die Auswirkung von Diffusionsvorgängen oder durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten spielt nicht jene große Rolle wie die vorher besprochenen zwei anderen Möglichkeiten einer thermischen Ätzung. Bekannt sind im Zusammenhang mit Diffusionsvorgängen Beobachtungen über das Auflösen von Phasen bei hohen Temperaturen, wie z. B. die Karbidauflösung im Austenit und die Verfolgung von Sintervorgängen im Hochtemperaturmikroskop. So war es z. B. beim Erhitzen von nur gepreßten Cu-Ni- und Cu-Ag-Proben möglich, den Kirkendall-Effekt in

seiner Entstehung erstmals sichtbar zu machen und darüber hinaus qualitative Angaben über die Größe der partiellen Diffusionskoeffizienten in Zweistoffsystemen zu treffen (48). Auch hier muß man hinzufügen, daß man bei der Beobachtung von Diffusionsvorgängen im wesentlichen nur die Auswirkungen der Oberflächendiffusion erhält.

In Abb. 10 soll abschließend die Wirkung von unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten gezeigt werden. Der Ausdehnungskoeffizient von Zementit und Austenit ist so unterschiedlich (49), daß beim

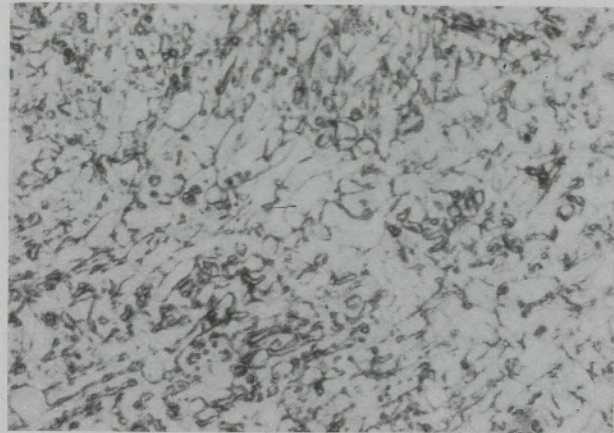


Abb. 10

Weißes untereutektisches Gußeisen mit 3,4 % C; Gefügedifferenzierung bei 850 °C durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Zementit und Austenit.
 $Vak = 10^{-4}$ Torr; $V = 250$ fach

Erhitzen eines rein weißen untereutektischen Gußeisens auf 850 °C im wesentlichen durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten ein Relief und damit eine Unterscheidungsmöglichkeit von Zementit und Austenit auftritt.

Schlußbemerkung

Das sind kurz umrissen die Möglichkeiten. Die Hochtemperaturmikroskopie zeigt also in ihrer Aussagekraft in zwei Punkten gewisse Schwächen. Es ist einerseits nicht immer möglich, gewisse Phasenveränderungen bzw. Umwandlungen mit ausreichender Deutlichkeit zu verfolgen und andererseits fehlt beim Versuche die Kontrolle, wie weit Oberfläche und Inneres konform gehen. Für eine Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten der Hochtemperaturmikroskopie in Zukunft scheint es notwendig, Wege zu finden, wo der Direktbeobachtung weitere Verfahren als Kontrolle und zur Erhöhung der Aussage überlagert sind. In diesem Zusammenhang sei auf zwei weitere Arbeiten verwiesen, in denen ein solcher Versuch unternommen wurde, nämlich in der Kombination des Hochtemperaturmikroskopes mit einer Magnetsonde (10) bzw. mit der Differential-Thermoanalyse (11).

Zusammenfassung

Die Hochtemperaturmikroskopie beruht auf dem Auftreten einer thermischen Ätzung. Unter dem Begriff thermischer Ätzung können zweckmäßigerweise alle jene Vorgänge verstanden werden, die ohne zusätzliche Hilfsmittel eine Direktbeobachtung von Phasenumwandlungen bzw. -änderungen erlauben. Solche Vorgänge sind:

1. Das Auftreten von Korngrenzen.
2. Die Anzeige von Phasenumwandlungen durch eine Reliefbildung an der Oberfläche infolge Volumsänderung.

3. Das Sichtbarwerden von Diffusionsvorgängen infolge des damit verbundenen Materialtransportes.
4. Eine Differenzierung des Gefüges durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten.

Diese vier Möglichkeiten des Sichtbarwerdens von Gefügen im Hochtemperaturmikroskop werden an Hand von Beispielen besprochen. Desweiteren wird aufgezeigt, wie weit in den einzelnen Fällen die Aussage der Oberflächenbeobachtung für das Innere verbindlich ist.

Summary

The high temperature microscopy is based on thermal etching. By the term of thermal etching usefully all those processes may be understood that permit a direct observation of phase transformations respectively phase changes without using additional auxiliary means. Such phenomena are:

1. The appearance of grain boundaries.
2. The criterion of phase transformations resulting from relief formation at the surface due to volume change.

3. The appearance of diffusion processes on account of the associated matter transport.
4. A structural differentiation by different expansion coefficients.

These four possibilities of how structures can become visible in the high-temperature microscope are discussed with reference to examples. Furthermore there is demonstrated how far the interpretation of the surface observation in single cases is valid for the interior.

Résumé

La microscopie à haute température repose sur la formation d'une attaque thermique. Par l'expression d'attaque thermique, on entend d'une façon adéquate tous les procédés qui sans aide supplémentaire permettent une observation directe des transformations ou des changements de phases. Ces procédés sont:

1. La mise en évidence des joints de grains.
2. L'indication des transformations de phases par formation d'un relief en surface par suite d'un changement de volume.

3. La mise en évidence des phénomènes de diffusion par le transport de matière qui lui est lié.
4. Une différenciation de la structure par suite de coefficients de dilatation différents.

Ces quatre possibilités de mise en évidence des structures dans le microscope à platine chauffante ont été discutées à l'aide d'exemples. En outre il est indiqué comment dans les divers cas le résultat de l'observation superficielle est valable pour l'intérieur.

Literaturverzeichnis

1. Oberhoffer, P., *Metallurgie* 6 (1909), S. 554/67.
2. Reinacher, G., *Handbuch der Mikroskopie in der Technik*, Bd. I, Teil 2, S. 386/442.
3. Lozinskij, M. G., *Hochtemperatur-Metallographie* (russ.), Moskau, 1956. *High Temp. Metallography*, Pergamon Press 1961.
4. Ryš, P., L. Bezděk, K. Ciha, D. Ružička und J. Škarek, *Acta Technica* (1958), S. 58/120.
5. Jeglitsch, F., *Dissertation*, Mont. Hochschule Leoben 1963.
6. Mitsche, R., F. Gabler und F. Jeglitsch, *Handbuch der Mikroskopie in der Technik*, demnächst.
7. Kulmburg, A., *Radex-Rundschau* 1967, Heft 3/4, S. 685.
8. Kulmburg, A., und R. Blösch, *Radex-Rundschau* 1967, Heft 3/4, S. 699.
9. Mitsche, R., F. Gabler, F. Jeglitsch und D. G. Burkert, *Radex-Rundschau* 1967, Heft 3/4, S. 705.
10. Brandstaetter, F., R. Mitsche und F. Gabler, *Radex-Rundschau* 1967, Heft 3/4, S. 710.
11. Dichtl, H. J., und F. Jeglitsch, *Radex-Rundschau* 1967, Heft 3/4, S. 716.
12. Kulmburg, A., F. Gabler und F. Korntheurer, *Radex-Rundschau* 1967, Heft 3/4, S. 723.
13. Kulmburg, A., und K. Swoboda, *Radex-Rundschau* 1967, Heft 3/4, S. 811.
14. Swoboda, K., A. Kulmburg und L. Schwarz, *Radex-Rundschau* 1967, Heft 3/4, S. 819.
15. Chalmers, R., R. King und R. Shuttleworth, *Proc. Roy. Soc.* 193 (1948), S. 465/83.
16. Suttleworth, R., *Metallurgia* 38 (1948), S. 125/31.
17. Greenough, A. P., und R. King, *J. Inst. Met.* 79 (1951), S. 415.
18. Mitsche, R., F. Gabler und W. Wurz, *Berg- u. Hüttenm. Mh.* 103 (1958), S. 105/109.
19. Mitsche, R., und F. Jeglitsch, *Härterei-Techn. Mitt.* 15 (1960), S. 201/18.
20. Gabler, F., und W. Wurz, *Metall* 13 (1959), S. 819/23.
21. Rose, A., A. Wicher und H. Ketteler, *Arch. Eisenhüttenwes.* 34 (1963), S. 617/624.
22. Leymonie, G., Mlle, Lebrun und G. Cizeron, *Rev. Met. Mém.* 63 (1966), Heft 3, S. 271/281.

23. Mullins, W. W., Acta Met. 6 (1958), S. 414/427.
24. Caston, J. C., J. Inst. Metals 71 (1945), S. 23/35.
25. Škarek, J., und K. Ciha, Neue Hütte 6 (1961), Heft 5, S. 301/09.
26. Halliday, W. J., "Metallurgical Development in Carbon Steels", Iron and Steel Inst., London, 1963, S. 65/67.
27. Jeglitsch, F., Berg- u. Hüttenm. Mh. 111 (1966), S. 321/327.
28. Gwathmey, A. T., und F. W. Young, J. Appl. Phys. 31 (1960), S. 225.
29. Menzel, E., Metalloberfläche 1961, Heft 9, S. 265.
30. Votava, E., u. A. Bergehan, Acta Met. 7 (1959), S. 392.
31. Hondras, E. D., und A. J. W. Moore, Acta Met. 8 (1960), S. 647 bzw. 751.
32. Jeglitsch, F., Berg- u. Hüttenm. Mh. 109 (1964), S. 241/252.
33. Smith, G. C., und M. J. Olney, Research 3 (1950), S. 194. Research 4 (1951), S. 437/38.
34. Olney, M. J., und G. C. Smith, J. Iron Steel Inst. 181 (1959), S. 107/116.
35. Greifer, E. Z., und J. V. Salli, Doklady Akademii Nauk SSSR 1952, Nr. 4, S. 707.
36. Lujanov V. N., Izvestija Akademii Nauk SSSR OTN, Metallurgija i Toplivo, 1961, Nr. 5, S. 70/72.
37. Mitsche, R., 27. Int. Gießerei-Kongreß Zürich 1960, Vortrag Nr. 10, S. 1/29.
38. Müller, K., Härtereit. Mitt. 17 (1962), Heft 2, S. 67/74.
39. Vogel, R., „Die heterogenen Gleichgewichte“, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1959.
40. Ko, T., J. Iron Steel Inst. 105 (1952), S. 307/313.
41. Mitsche, R., und F. Jeglitsch, Radex-Rundschau 1963, S. 405.
42. Mitsche, R., F. Jeglitsch und F. Gabler, Berg- u. Hüttenm. Mh. 109 (1964), Heft 3, S. 110/114.
43. Stransky, K., und M. Kralova, Technical Digest 5 (1965), S. 323/331.
44. Turnbull, D., und R. E. Cech, J. Appl. Phys. 21 (1950), S. 804/10, Trans. AIME 191 (1951), S. 242/43.
45. Reinacher, G., Rev. Mét. 54 (1957), S. 321/36.
46. Jeglitsch, F., Prakt. Metallographie 4 (1967), S. 53/64.
47. Leidenroth, F., Vortrag, gehalten auf der Metallographie-Tagung in Berlin, am 4. März 1966.
48. Mitsche, R., F. Gabler und F. Jeglitsch, 4. Plansee-Seminar 1961, Reutte/Tirol, S. 799/829.
49. Lazlo, F., und H. Nolle, J. Mech. Phys. Solids 7 (1959), Nr. 3, S. 193/208.

DK 620.186.82 : 535.822.9 : 536.45 : 669.14

Über die direkte Bestimmung der Korngröße mit dem Hochtemperaturmikroskop

Von A. Kulmburg, Kapfenberg

Mitteilung aus den Forschungsanstalten der Edelstahlwerke Gebr. Böhler & Co., Aktiengesellschaft

(Temperaturunterschiede zwischen Probenoberfläche und Probeninneren als Ursache für Korngrößenunterschiede zwischen Oberfläche und Inneren.)

(Temperature differences between specimen surface and specimen interior responsible for grain size differences between surface and interior.)

(Les différences de température entre la surface et l'intérieur de l'échantillon ont été étudiées en tant que cause des différences de grosseurs de grains entre la surface et l'intérieur.)

Einleitung

Die Hochtemperaturmikroskopie wurde in letzter Zeit wiederholt für die Bestimmung der Korngröße bei hohen Temperaturen herangezogen (1) — (5). Es tritt aber dabei die Frage auf, welche Unterschiede zwischen der an der Probenoberfläche beobachteten und der im Inneren vorliegenden Korngröße bestehen. Dieses Problem war daher schon öfters Gegenstand eingehender Untersuchungen. Einzelne dieser Untersuchungen (6) — (8) zeigten, daß zwischen der Korngröße an der Oberfläche und der im Inneren keine Unterschiede bestehen; aus anderen Versuchen (9) geht hervor, daß die mit dem Hochtemperaturmikroskop erhaltenen Ergebnisse mit den nach anderen Verfahren bestimmten Korngrößenwerten sehr gut übereinstimmen.

Im Gegensatz dazu kommt jedoch F. J e g l i t s c h (10) zu dem Ergebnis, daß das Oberflächenkorn unter

bestimmten Versuchsbedingungen meist etwas kleiner als das Korn im Inneren der Probe ist.

Aufgabenstellung

Diese z. T. widersprechenden Ergebnisse waren Anlaß zu Versuchen, durch welche geklärt werden sollte, ob tatsächlich Unterschiede zwischen der Korngröße an der Oberfläche und im Inneren bestehen und ob bestehende Unterschiede auf Temperaturdifferenzen in der Heitzischprobe zurückgeführt werden können.

Das Vorhandensein solcher Temperaturdifferenzen zwischen der Probenoberfläche und dem Probeninneren ist durch eigene Versuche (11), (12) sowie durch Meßergebnisse an anderen Stellen (13) — (15) hinreichend nachgewiesen.

Es ist zu erwarten, daß in einer Probe, in der merkbare Temperaturunterschiede gemessen werden, auch

Tabelle 1

Durchschnittsanalyse der Versuchswerkstoffe

Stahl	Bezeichnung	Chemische Zusammensetzung in %							
		C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V	W
1	X 5 CrNiMo 18 12	0,06	0,6	1,3	18,0	3,0	12,0	—	—
2	S 6-5-2	0,80	0,2	0,3	4,3	5,0	—	2,0	6,0
3	X 10 Cr 13	0,10	0,4	0,4	13,0	—	—	—	—
4	X 210 Cr 13	2,0	0,4	0,3	12,0	—	—	—	—

Korngrößenunterschiede vorliegen. Dabei sollte aber nur untersucht werden, welche Korngrößen sich an der Oberfläche und im Inneren einer Probe bei einer bestimmten Temperatur nach einer bestimmten Zeit einstellen. Auf Untersuchungen über Kornwachstumsvorgänge in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit wurde verzichtet.

Versuchsdurchführung

Für die Untersuchungen wurden ein chemisch beständiger, austenitischer Stahl X 5 CrNiMo 18 12, ein Schnellarbeitsstahl S 6-5-2 und ein rostfreier ferritischer Stahl X 10 Cr 13 ausgewählt. Für Temperaturmessungen wurden noch Proben aus dem ledeburitischen Cr-Stahl X 210 Cr 13 herangezogen. Die chemischen Analysen der Versuchswerkstoffe sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Für die Untersuchungen stand eine Schnellregelheizkammer „Vacutherm“ zur Verfügung. Die Bestimmung der Temperaturunterschiede zwischen Probenoberfläche und Probeninneren erfolgte an Proben aus den Stählen X 5 CrNiMo 18 12 und X 10 Cr 13, die bis etwa 1300 °C und an Proben aus den Stählen S 6-5-2 und X 210 Cr 13, die bis zum Aufschmelzen kontinuierlich aufgeheizt wurden.

Für die gleichzeitige Messung der Temperatur an der Oberfläche und im Inneren der Proben aus den Stählen X 5 CrNiMo 18 12 und X 10 Cr 13 wurde das eine Thermolement an der beobachteten Probenoberfläche (Stelle 1) angepunktet, das andere Thermolement wurde in die untere radiale Bohrung (Stelle 2) der in Abb. 1 gezeigten Probe eingeführt und ebenfalls angepunktet. Bei Proben aus dem Stahl S 6-5-2 und dem Stahl X 210 Cr 13 wurde die Temperatur gleichzeitig sogar an den drei in Abb. 1 angegebenen Stellen gemessen.

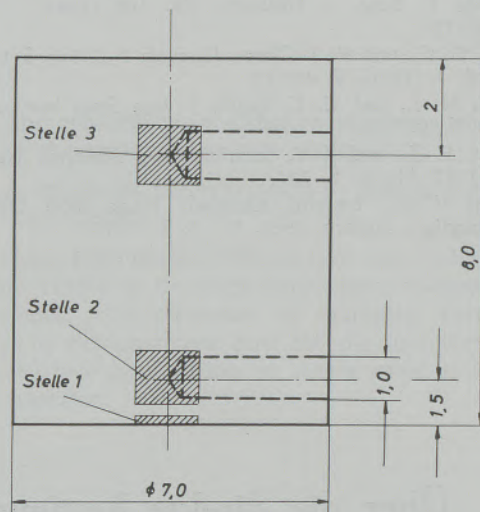


Abb. 1

Heiztischprobe „Böhler“ mit Angabe der Temperatur- und Korngrößenmessstellen

Die Registrierung der Temperaturen erfolgte sowohl mit einem Mehrlinienschreiber als auch mit dem beim Hochtemperaturmikroskop verwendeten Einlinienschreiber, an den die einzelnen Thermolemente wahlweise durch einen Umschalter angeschlossen werden konnten.

Zur Untersuchung des Einflusses der unterschiedlichen Temperaturverteilung in den einzelnen Proben auf die Korngröße wurden Proben aus den Stählen X 5 CrNiMo 18 12, S 6-5-2 und X 10 Cr 13 nach dem in der Tabelle 2 angegebenen Schema im Heiztisch im Argon bei 500 Torr wärmebehandelt, wobei für jede einzelne Wärmebehandlung eine eigene Probe Verwendung fand.

Nach der Abkühlung der Proben auf Raumtemperatur wurden die mittlere, kleinste und größte ASTM-

Tabelle 2

Wärmebehandlung der Proben

Stahl	Bezeichnung	Oberflächentemperatur in °C / Haltezeit in min			
1	X 5 CrNiMo 18 12	1000/30	1050/30	1100/30	1150/30
2	S 6-5-2	—	1050/5	1100/5	1150/5
3	X 10 Cr 13	1000/30	1050/30	1100/30	1150/30

Korngröße im Zentrum der beobachteten Probenoberfläche bestimmt (16), anschließend ein Längsschliff der Probe angefertigt und die Korngröße in unmittelbarer Nähe der Temperaturmessstellen im Probeninneren gemessen. Die Messungen wurden dabei sowohl im Hellfeld als auch im Dunkelfeld durchgeführt, das bekanntlich (17), (18) gerade bei thermisch geätzten Proben die der Probentemperatur tatsächlich entsprechenden Korngrenzen unzweideutig hervortreten läßt.

Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte in der Art, daß in einem Fall die an den verschiedenen Probenstellen gemessenen ASTM-Korngrößen in Abhängigkeit von der an der Stelle 2 (Abb. 1) gemessenen Temperatur aufgetragen wurden. An dieser Stelle wird das Thermoelement üblicherweise angebracht. Im anderen Falle wurden die an den verschiedenen Probenstellen gemessenen ASTM-Korngrößen in Abhängigkeit von derjenigen Temperatur aufgetragen, die an diesen Stellen jeweils gemessen wurde. In den Diagrammen wird für diese Art der Auswertung sinngemäß im ersten Falle die Bezeichnung „ohne Temperaturkorrektur“, im zweiten Falle die Bezeichnung „mit Temperaturkorrektur“ gewählt.

Versuchsergebnisse

Bestimmung der Temperaturunterschiede zwischen Probenoberfläche und Probeninneren

Abb. 2 zeigt die Temperaturunterschiede zwischen Probenoberfläche und -inneren von Proben aus den Stählen X 5 CrNiMo 18 12 und X 10 Cr 13. Bei beiden Stählen betragen die Temperaturunterschiede im untersuchten Bereich etwa 40 bis 60 Grad.

Ein ähnliches Verhalten zeigt der Stahl X 210 Cr 13, wie aus Abb. 3 hervorgeht. Die Richtigkeit der Meßergebnisse wird bei diesem Stahl auch durch die Vorgänge beim Aufschmelzen bestätigt. Entsprechend dem System Eisen-Chrom-Kohlenstoff beginnt eine

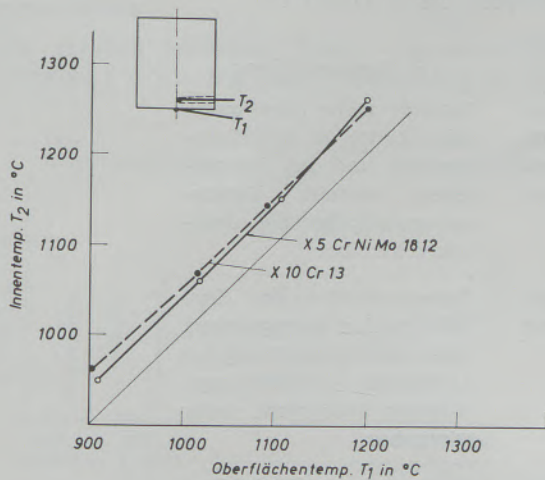


Abb. 2

Temperaturverteilung in Proben aus den Stählen X 5 CrNiMo 18 12 und X 10 Cr 13

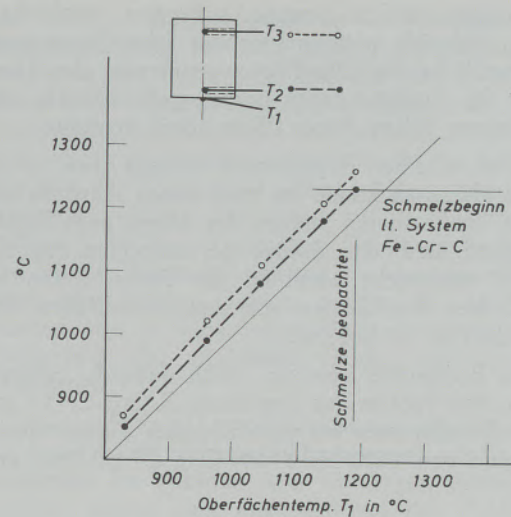


Abb. 3

Temperaturverteilung in einer Probe aus dem Stahl X 210 Cr 13

Legierung mit 2 % C und 13 % Cr bei etwa 1230 °C aufzuschmelzen. Aus Abb. 3 geht hervor, daß an der Probenoberfläche dann Schmelze beobachtet wird, wenn an der Meßstelle T₂ die Temperatur des Aufschmelzbegins erreicht ist, obwohl an der Oberfläche zum selben Zeitpunkt nur eine Temperatur von 1190 °C gemessen wird. Diese Diskrepanz kann damit erklärt werden, daß sich die Schmelze innerhalb des eutektischen Netzwerkes ausbreitet (19) und dabei auch bis an die Oberfläche vordringt. Bei mehreren Versuchen, bei denen Proben sehr weitgehend auf-

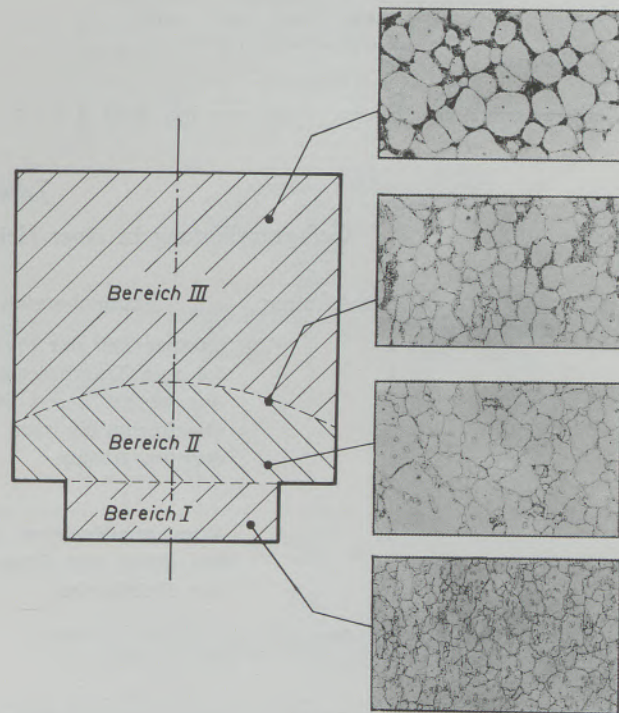


Abb. 4

Gefügeunterschiede in einer gerade bis zum ersten Anschmelzen erhitzten Heitzprobe aus dem Stahl X 210 Cr 13

geschmolzen wurden, konnte außerdem beobachtet werden, daß sich mit zunehmender Schmelzmenge an der Oberfläche die Oberflächentemperatur der Temperatur des Probeninneren immer mehr näherte und in einzelnen Fällen diesen Wert sogar erreichte.

Zu den gleichen Ergebnissen kommt man, wenn eine im Heitzisch knapp bis zum ersten Anschmelzen erhitzte Probe dieses Stahles der Länge nach durchgeschnitten und das Gefüge der einzelnen Probenbereiche untersucht wird. In der Probe treten im wesentlichen drei Gebiete mit unterschiedlichem Gefüge auf (Tab. 3, Abb. 4).

Diese Ergebnisse konnten noch dadurch erhärtet werden, daß Proben aus dem Stahl X 210 Cr 13 mit 10 mm Durchmesser bei verschiedenen Temperaturen ansteigend von 1120 bis 1300 °C in Öl gehärtet und

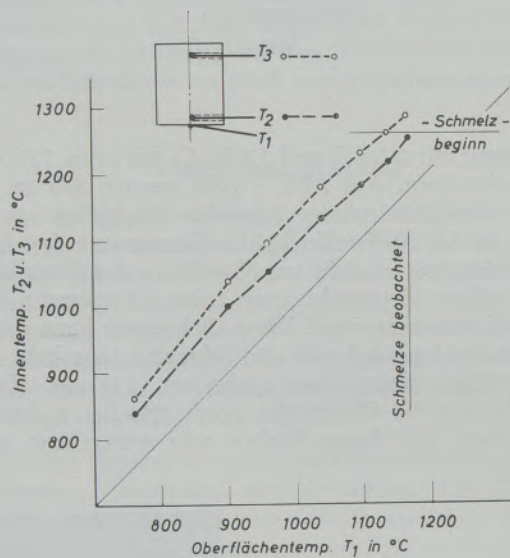


Abb. 5

Temperaturverteilung in einer Probe aus dem Stahl S 6-5-2

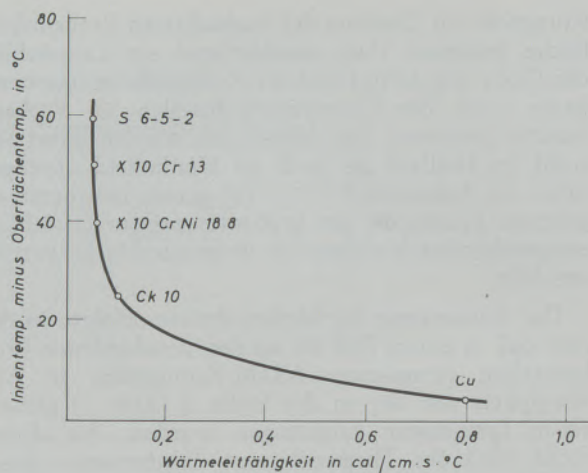


Abb. 6

Zusammenhang zwischen der Wärmeleitfähigkeit und der Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und Innerem von Heitzischproben aus verschiedenen Werkstoffen bei 1000 °C

anschließend metallographisch untersucht wurden. Auch diese Untersuchung zeigte, daß auf Grund des Gefüges zwischen der beobachteten Probenoberfläche und der Rückseite der Probe ein Temperaturunterschied von etwa 60 Grad besteht.

Noch größere Temperaturunterschiede innerhalb der Probe treten beim Schnellstahl S 6-5-2 auf (Abb. 5). Beim Aufschmelzen zeigt dieser Stahl ein ähnliches Verhalten wie der ebenfalls ledeburitische Stahl X 210 Cr 13.

Auch beim Schnellarbeitsstahl wurde nämlich der Aufschmelzbeginn zu einem Zeitpunkt beobachtet, bei dem die Oberflächentemperatur nur 1170 °C betrug. Das bedeutet aber, daß es unter den angegebenen Versuchsbedingungen bei einem derartigen Stahl nicht möglich ist, das Austenitkorn bei der üblichen Härte-

Tabelle 3

Gefügeausbildung in einer Heitzischprobe aus X 210 Cr 13

Bezeichnung	Probenbereich	Gefügeausbildung
I	Dünnere Teil der Probe mit 5,5 mm Durchmesser von der beobachteten Probenoberfläche bis zum angedrehten Absatz	Karbid mehr oder weniger regellos an den Korngrenzen und im Korninneren verteilt, Verformungsrichtung noch deutlich erkennbar
II	Vom angedrehten Absatz bis etwa zur Unterkante der Heizbleche	Zusammenfließen der Karbide an den Korngrenzen, beginnende Neubildung von Ledeburit, Verformungsrichtung fast nicht mehr erkennbar
III	Zwischen den Heizblechen stehender Probenteil	Vollkommene Neubildung des Eutektikums bzw. des Gußgefüges

temperatur, die bekanntlich knapp unterhalb des Aufschmelzbeginns liegt, zu bestimmen.

All diese Versuchsergebnisse zeigen, daß zwischen dem Inneren der Probe und der Oberfläche der Probe Temperaturunterschiede bestehen, deren Ausmaß mit abnehmender Wärmeleitfähigkeit des Probenwerkstoffes größer wird (Abb. 6).

Einfluß der unterschiedlichen Temperaturverteilung in der Probe auf die Korngröße

Die Meßergebnisse der Proben aus dem Stahl X 5 CrNiMo 18 12 zeigt Abb. 7. Läßt man, wie aus dem linken Teil des Bildes zu ersehen ist, die Temperaturunterschiede in der Probe unberücksichtigt, so

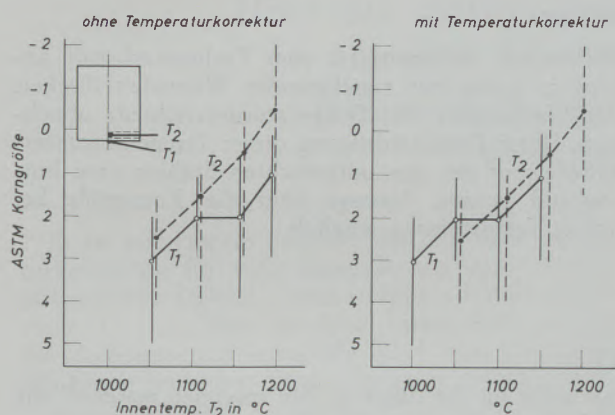


Abb. 7

Temperaturabhängigkeit der Korngröße von Proben aus dem Stahl X 5 CrNiMo 18 12

ist die Korngröße der Probenoberfläche um eine halbe Kornklasse bis eineinhalb Kornklassen kleiner als das Korn im Probeninneren. Werden jedoch die Korngrößenwerte temperaturkorrigiert aufgetragen (rechter Teil des Bildes), so sieht man, daß die Korngrößen an der Oberfläche und im Probeninneren praktisch genau übereinstimmen.

Die gleichen Ergebnisse findet man auch beim Schnellstahl S 6-5-2, wie Abb. 8 zeigt. Auch bei die-

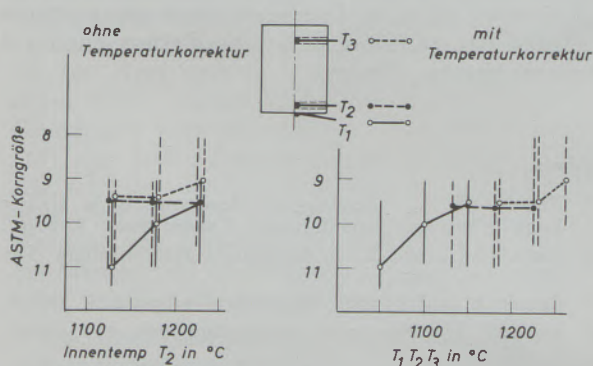


Abb. 8

Temperaturabhängigkeit der Korngröße von Proben aus dem Stahl S 6-5-2

sem Stahl ist die Korngröße an der Oberfläche ohne Berücksichtigung der sehr großen Temperaturunterschiede in der Probe scheinbar um eine halbe Kornklasse bis eineinhalb Kornklassen kleiner als im Probeninneren. Erst durch die Temperaturkorrektur wird eine nahezu stetige Korngrößenzunahme in Abhängigkeit von der Temperatur offenbar. Keine eindeutigen Ergebnisse wurden hingegen mit den Proben des Stahles X 10 Cr 13 erhalten. Da durch Entkohlung und leichte Chromabdampfung von der Oberfläche an dieser ein anderes Gefüge vorlag als im Probeninneren, war es selbstverständlich nicht möglich, die Korngrößen der ungleichen Gefüge miteinander zu vergleichen.

Die von F. J e g l i t s c h berichteten Ergebnisse (10), aus denen leider nicht genau hervorgeht, ob die Untersuchungen im Vakuum oder im Argon durchgeführt wurden, zeigen aber nun, daß bei den Proben aus Elektrolytkupfer, das von den untersuchten Probenwerkstoffen die beste Wärmeleitfähigkeit aufweist, kein Unterschied zwischen der Korngröße an der Oberfläche und im Probeninneren besteht, bei den übrigen Proben aber die Korngrößenunterschiede mit abnehmender Wärmeleitfähigkeit des Probenwerkstoffes zunehmen. Unter der Voraussetzung, daß die Untersuchungen im Argon bei etwa 500 Torr durchgeführt wurden, können diese Korngrößenunterschiede ohne Schwierigkeit als Folge der unvermeidbaren Temperaturdifferenzen erklärt werden. Besonders deutlich wird dies an den Versuchsergebnissen des 17/12 Cr-Ni-Stahles (Abb. 9), deren Auswertung unter der Berücksichtigung der Temperaturunter-

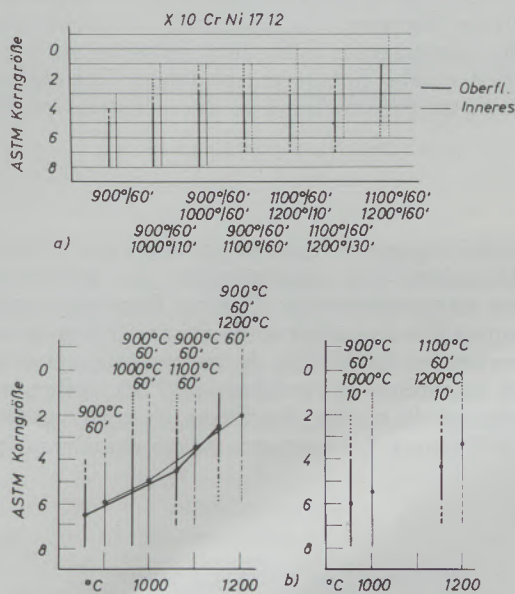


Abb. 9

Gegenüberstellung der Korngrößenwerte nach F. J e g l i t s c h ohne (a) und mit (b) Temperaturkorrektur

schiede ein kontinuierliches Kornwachstum dieses Stahles ohne nennenswerte Unterschiede zwischen der Korngröße an der Oberfläche und der im Inneren ergeben. Dabei kann auch angenommen werden, daß

das Kornwachstum nach einer Haltezeit von 1 Stunde weitgehend einen Gleichgewichtszustand erreicht hat.

Sollten die Untersuchungen an diesem Stahl jedoch im Vakuum durchgeführt worden sein, so ist ein Vergleich zwischen der Korngröße an der Oberfläche und im Inneren an ein und derselben Probe nach Ansicht des Verfassers deswegen nicht zulässig, weil sich, wie aus Untersuchungen von R. Mitsche und F. Jeglitsch (20) hervorgeht, die Legierungszusammensetzung der Oberfläche bei hohen Temperaturen im Vakuum sehr stark ändert: so sinkt der Cr-Gehalt eines 17/12 Cr-Ni-Stahles nach einer Haltezeit von 1 Stunde bei 1100 °C von 17 % auf etwa 9,5 %, nach einer Haltezeit von 1 Stunde bei 1200 °C auf 5 % ab, während z. B. der Ni-Gehalt nach den an-

gegebenen Wärmebehandlungen von 12 % auf 14,5 % bzw. etwa 22 % ansteigt.

Durch eigene Untersuchungen konnte außerdem nachgewiesen werden, daß bei Proben aus dem Stahl X 5 CrNiMo 18 12 auch in einem Vakuum von etwa 10^{-4} Torr zwischen der Probenoberfläche und dem Probeninneren Temperaturunterschiede bestehen, deren Ausmaß bei einer Probeninnentemperatur von rund 900 °C etwa 30 Grad, bei 1150 °C aber etwa 50 bis 60 Grad beträgt. Die Unterschiede, erreichen bei diesem Stahl somit auch bei Untersuchungen im Vakuum im Temperaturbereich oberhalb von etwa 1050 °C eine Größe, die mit den bei Untersuchungen im Argon bestimmten Temperaturdifferenzen durchaus vergleichbar ist.

Zusammenfassung

Das Hochtemperaturmikroskop ist grundsätzlich zur Bestimmung der Korngrößen bei hohen Temperaturen geeignet. Voraussetzung für eine exakte Auswertung der Versuchsergebnisse ist jedoch die Kenntnis und Berücksichtigung der in der Heitzischprobe vorhandenen Temperaturunterschiede zwischen der Oberfläche und dem Inneren der Probe. Das Ausmaß dieser Unterschiede ist einerseits von der Bauart des

Heiztisches, andererseits vom Probenwerkstoff abhängig, wobei mit zunehmender Wärmeleitfähigkeit des Werkstoffes die Temperaturunterschiede abnehmen. Unter Berücksichtigung dieser Temperaturunterschiede war bei den untersuchten Stählen eine hinreichend genaue Aussage über die Korngröße bei hohen Temperaturen möglich.

Summary

High-temperature microscopy is principally capable of determining the grain sizes at high temperatures. The basis for an exact evaluation of the experimental results is, however, the knowledge and consideration of the temperature differences between surface and interior of the hot stage specimen. This difference depends on the one hand on the construction of the

hot stage on the other on the specimen material, the differences of temperature decreasing with increasing thermal conductivity. With regard to these differences in temperature a sufficiently precise determination of grain sizes at high temperature was possible in the steel examined.

Résumé

Le microscope à haute température est principalement destiné à la détermination des grosseurs des grains aux températures élevées. Pour une interprétation exacte des résultats de mesure il faut toutefois connaître les différences de température qui existent entre la surface et l'intérieur de l'échantillon qui se trouve sur la platine chauffante, et tenir compte de ces différences. L'importance de ces dernières dépend,

d'une part de la construction de la platine chauffante et, d'autre part, de la matière dont est constitué l'échantillon, les différences de température s'abaissant pour une conductibilité thermique croissante de la matière. En tenant compte de ces différences de température, on a pu déterminer avec une précision suffisante les grosseurs de grains d'aciers étudiés à des températures élevées.

Literaturverzeichnis

1. Rys, P., Neue Hütte 2 (1957), S. 489/97.
2. Borchers, H., und Boxhorn, G., Arch. Eisenhüttenwes. 29 (1958), S. 47/56.
3. Sawamura, H., und Mitarbeiter, Suiyokwai-shi 13 (1958), S. 423/27.
4. Legat, A., Härtereitechn. Mitt. 15 (1960), S. 218/22.
5. Leger, M. T., und P. Detrez, Mem. Sci. Rev. Mét. 60 (1963), S. 513/30.
6. Cheston, J. C., J. Inst. Metals 71 (1945), S. 23/35.
7. Halliday, W. I., "Metallurgical Developments in Carbon Steels", Iron and Steel Institute, London 1963, S. 65/67.
8. Klein, M. I., und R. A. Huggins, Trans. Metallurg. Soc. AIME 224 (1962), S. 903/05.
9. Skarek, J., und K. Ciha, Neue Hütte 6 (1961), S. 301/09.
10. Jeglitsch, F., Berg- und hüttenmänn. Mh. 111 (1966), S. 321/27.
11. Kulmburg, A., Diskussionsbeitrag, Berg- und hüttenmänn. Mh. 109 (1964), S. 119.
12. Kulmburg, A., und K. Swoboda, Arch. Eisenhüttenwes. 37 (1966), S. 173/79.

13. Reinacher, G., Diskussionsbeitrag bei der Tagung „Fort-schritte in der Metallographie“, Leoben 1963, und bei der Sitzung des Unterausschusses für Metallographie des VDEh, Juli 1965.
14. Rose, A., und H. P. Hougardy, Diskussionsbeitrag bei der Sitzung des Unterausschusses für Metallographie des VDEh, Juli 1965.
15. Knorr, W., M. Dudek und P. Maschmeier, Arch. Eisen-hüttenwes. demnächst.
16. Mitsche, R., u. A. Grabner, Mikroskopie 8 (1953), S. 54/62.
17. Mitsche, R., F. Gabler und W. Wurz, Aluminium 37 (1961), S. 52/62.
18. Wiesinger, H. D., Prakt. Metallographie 2 (1965), S. 9/17.
19. Kulmburg, A., und R. Blöch, Radex-Rundschau (1967), Heft 3/4, S. 699.
20. Mitsche, R., und F. Jeglitsch, Radex-Rundschau (1963), S. 405/14.

Über die direkte Bestimmung der Korngröße mit dem Hochtemperaturmikroskop

Diskussionsbeitrag zur Arbeit von A. Kulmburg

Von F. J e g l i t s c h, Leoben

Es ist seit langem bekannt, daß die Hochtemperaturkorngröße für viele Eigenschaften von Metallen, insbesondere Stählen, einen wichtigen Kennwert darstellt (1) — (6). Man hat daher bereits früh versucht, die Hochtemperaturkorngröße durch eine direkte Beobachtung bei hohen Temperaturen zu bestimmen (7).

Vereinzelte Untersuchungen zur Frage, ob die Korngröße an der Oberfläche mit der im Inneren übereinstimmt (8), (9), konnten keine Unterschiede nachweisen. Desweiteren zeigten J. Š k a r e k und K. C i h a (10), daß die mit dem Hochtemperaturmikroskop erhaltenen Korngrößenwerte ausreichend mit den nach anderen Verfahren übereinstimmen.

Trotzdem schien eine kritische Überprüfung angebracht, da eine freie Oberfläche sowohl im Vakuum, als auch Argon einer sehr großen Zahl von Einflüssen ausgesetzt ist, so daß eine Übereinstimmung der Oberflächenkorngröße mit dem Inneren durchaus nicht selbstverständlich erscheint. Von diesen Einflußfaktoren sind vor allem die Entkohlung und die selektive Verdampfung der Legierungselemente zu nennen (11) — (13). Weder in den in Erhitzungsmikroskopen verwendeten Vakua in der Größenordnung von 10^{-4} bis 10^{-7} Torr noch in Schutzgasen wie auch Reinstargon kann entsprechend den thermodynamischen Grundlagen (14) und eigenen Versuchen (12), (13), (15) eine Entkohlung prinzipiell vermieden werden. Die selektive Verdampfung einzelner Legierungselemente mit geringem Dampfdruck kann durch die Verwendung von Schutzgas hintangehalten werden (11); bei Mangan und Elementen mit höherem Dampfdruck führt jedoch auch diese Methode nicht zum Ziel.

Die Oberflächendiffusion kann dazu führen, daß sich kornwachstumshemmende Faktoren an der Oberfläche schneller auflösen, als im Inneren. Desweiteren ist die Oberfläche praktisch aller Stähle bei den in Frage kommenden Vakua, bzw. verwendeten Reinst-

gasen von dünnen Oxidhäuten, manchmal sogar in Interferenzstärke oder zumindest von adsorbierten Sauerstoffschichten bedeckt. Nicht zuletzt und in diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung, muß darauf hingewiesen werden, daß W. W. M u l l i n s (16) nachweisen konnte, daß das Oberflächenkorn bei K o r n w a c h s t u m s v o r g ä n g e n an seiner eigenen Kornfurche hängen bleibt. Ähnliche Ansichten wurden auch von anderen Autoren vertreten (17), (18).

Alle diese Einflußgrößen, denen die Oberfläche im Vakuum als auch Argon ausgesetzt ist, lassen es durchaus nicht als selbstverständlich erscheinen, darauf sei nochmals hingewiesen, daß die Oberfläche auch bei gleicher Temperatur dieselbe Korngröße wie das Innere zeigt.

Diese Tatsachen waren der Ausgangspunkt, das Problem einer Direktbestimmung der Korngröße bei hohen Temperaturen trotz der vorhandenen, wenn auch nicht sehr zahlreichen Ergebnisse, aufzugreifen (19). Es ergab sich hierbei, daß bei unmittelbarer Erhitzung auf die gewünschte Temperatur die Oberfläche mit ausreichender Genauigkeit die tatsächliche Korngröße aufzeigt, daß jedoch bei gestufter Erhitzung und den dadurch bedingten Kornwachstumsvorgängen die Oberflächenkorngröße gegenüber der Korngröße im Inneren zurückbleibt. Dies bestätigt nicht nur die Ergebnisse der schon erwähnten Arbeiten (8) — (10), welche alle die Oberflächenkorngröße nach einem direkten Erhitzen auf die gewünschte Temperatur und nicht nach Kornwachstumsvorgängen mit dem Inneren verglichen, sondern steht auch im Einklang mit den Überlegungen von W. W. M u l l i n s (15). (Die von A. K u l m b u r g unter (8) weiters erwähnte Arbeit über eine Übereinstimmung der Korngrößen von I. M. K l e i n und R. A. H u g g i n s (20) kann in diesem Zusammenhang wohl

kaum zitiert werden. Diese Verfasser studierten nämlich den Einfluß von Sauerstoff auf das Kornwachstum von Silber. Ihre Korngrößenvergleichsdiagramme beziehen sich auf das Probeninnere und einer 200 µm von der Oberfläche entfernten Zone und nicht auf die Oberfläche selbst.)

Man weiß seit langem (21)–(24), daß in der Hochtemperaturmikroskopie das Thermolement bei exakten Temperaturmessungen an der Beobachtungsfläche angepunktet werden muß, da zwischen der Oberfläche und dem Inneren ein gewisser Temperaturunterschied besteht. Aus eigenen Versuchen (25) war es bekannt, daß bei keramischen Stoffen die Oberfläche bei einer gemessenen Proben temperatur von 1400 °C um etwa 150 °C und mehr tiefer lag. A. Kulmburg hat diese an sich bekannten Tatsachen durch spezielle Messungen für den Vacuotherm bestätigt (26)–(28).

Bei der Beantwortung der Frage, wie weit das Oberflächenkorn die tatsächliche Korngröße wiedergibt, bieten sich im wesentlichen zwei Wege an. Entweder man vergleicht die an der Heiztischprobe direkt gemessene Korngröße mit der indirekt gemessenen Korngröße von anderen Proben gleicher Charge, wobei neben der Tatsache, daß die einzelnen Korngrößenbestimmungsmethoden untereinander nicht absolut vergleichbar sind, noch mit der Möglichkeit gerechnet werden muß, daß die verwendeten Wärmebehandlungseinheiten nicht exakt in der Temperatur übereinstimmen, oder man führt die Vergleichsmessungen an ein und derselben Probe zwischen Oberfläche und Innerem durch, was schon J. C. Chaston (8) und W. I. Halliday (9), die keine Kornunterschiede zwischen der Oberfläche und dem Inneren fanden, getan haben. Dabei nimmt man selbstverständlich in Kauf, daß die Oberfläche prinzipiell gegenüber dem Inneren etwas kälter sein muß. Die eigenen Versuche (19) wurden in Vakuum durchgeführt, da nach den Arbeiten von A. Kulmburg (26)–(28) im Vakuum die Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und dem Inneren kleiner als im Argon ist, und andererseits, weil ja auch die Arbeiten von W. I. Halliday (9), J. Škarek und K. Čiha (10), sowie zahlreiche Arbeiten über eine direkte (z. B. (29), (30)) und entsprechende indirekte Korngrößenermittlung (z. B. (31), an die ja angeknüpft werden sollte, im Vakuum durchgeführt worden waren.

A. Kulmburg hat nun in der vorliegenden Arbeit festgestellt, daß wegen der niedrigeren Oberflächentemperatur das Oberflächenkorn kleiner als im Inneren ist und ist der Meinung, daß auch die von uns in (19) gefundenen Korngrößenunterschiede zwischen der Oberfläche und dem Inneren nur durch diese Temperaturdifferenz zu erklären seien.

Dazu ist folgendes zu bemerken:

1. Während von A. Kulmburg nur Korngrößenvergleiche nach einem direkten Erhitzen auf die betreffende Temperatur durchgeführt wurden, lag der Schwerpunkt unserer Untersuchungen auf einem Korngrößenvergleich bei oder nach Kornwachstumsvorgängen. Es wird in (19) ausdrücklich darauf hingewiesen, daß bei einem direkten Erhitzen der

Probe auf die betreffende Temperatur das Oberflächenkorn mit ausreichender Genauigkeit die tatsächliche Korngröße wiedergibt (was ja auch durch die bereits erwähnten Arbeiten (8), (9) und (10) bestätigt wird), daß hingegen bei Kornwachstumsvorgängen das Oberflächenkorn mehr oder weniger nachhinken kann.

2. A. Kulmburg hat nach den Temperaturdifferenzen, die sich bei seinen Versuchen im Argon ergaben, unsere im Vakuum gemessenen Oberflächenkorngrößen „korrigiert“ (siehe Abb. 9). Nach seinen eigenen Arbeiten (26)–(28) ist jedoch der Temperaturunterschied zwischen der Oberfläche und dem Inneren im Argon viel größer als im Vakuum. Diese Korrektur, deren Ergebnis zwar ein Übereinstimmen der Korngröße an der Oberfläche mit dem Inneren ist, ist daher unzutreffend, da sie auf falschen Voraussetzungen beruht. A. Kulmburg führt zur Begründung seiner übergroßen Korrektur an, ihm sei nicht bekannt gewesen, ob unsere Versuche im Vakuum durchgeführt worden seien. In (19) ist zwar nicht explizit ausgedrückt, daß es sich um Vakuumversuche handelt. Es ist dies jedoch der Arbeit, speziell dem Hinweis auf die starke selektive Verdampfung von Mangan im Vakuum, dessen Auswirkung auf die Korngröße bei einem 14 %igen Mn-Stahl überprüft wurde, zu entnehmen. Die Tatsache, daß es sich um Vakuumversuche handelt hat, ist weiters in der allgemein zugänglichen Diplom-Arbeit von M. Kolouch, Leoben (32), festgehalten. Schließlich haben wir in der Diskussion des Vortrages A. Kulmburg ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die von A. Kulmburg vorgenommenen Korrekturen nicht stimmen, da unsere Versuche im Vakuum durchgeführt worden sind.

Die im Vortrag A. Kulmburg vorliegenden irrtümlichen Interpretationen hätten sich also leicht vermeiden lassen. Dies gilt auch für die folgenden Ausführungen dieser Arbeit, letzter Absatz, wo A. Kulmburg schreibt:

3. „Sollten die Untersuchungen auf diesem Stahl jedoch im Vakuum durchgeführt worden sein, so ist ein Vergleich zwischen der Korngröße an der Oberfläche und im Inneren an ein und derselben Probe nach Ansicht des Verfassers deswegen nicht zulässig, weil sich, wie aus Untersuchungen von R. Mische und F. Jeglitsch (11) hervorgeht, die Legierungszusammensetzung der Oberfläche bei hohen Temperaturen im Vakuum sehr stark ändert.“

Um das zu behaupten, muß man erst den Einfluß der selektiven Verdampfung auf die Oberflächenkorngröße kennen. Schon in (19) wurde durch die Korngrößenvergleiche an einem 14 %igen Mn-Stahl, der ganz besonders zur selektiven Mn-Abdampfung neigt, gezeigt und ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Behinderung durch Korngrenzen als Störfaktor für die Größe und das Wachstum des Oberflächenkorns viel stärker ins Gewicht fällt, als die selektive Verdampfung. Dies kann wahrscheinlich dadurch erklärt werden, daß die Tiefe der selektiven Verdampfung gegenüber dem gesamten Kornvolumen doch klein ist. Dies konnte von K. Swoboda, R. Blöchl und E. Plöckinger (33) durch Mikrosondenmessungen

an einem X 10 Cr Ni Ti 18 10 nach einer Vakuumwärmebehandlung bei 1300 °C quantitativ nachgewiesen werden. Die feststellbare Einflußtiefe betrug etwa 10 µm.

Außerdem bietet auch die Verwendung von Argon keinen absoluten Schutz gegen die selektive Verdampfung. So schreibt A. Kulmburg selbst, daß bei seinen Versuchen am X 10 Cr 13 trotz Argon eine Entkohlung und Chromabdampfung erfolgt ist. Da Chrom einen niederen Dampfdruck als das Mangan hat, erhebt sich hier sofort die Frage, wie weit z. B. bei den Korngrößenvergleichen am X 5 Cr Ni Mo 18/12 mit 1,3 % Mn letzteres Element in der Oberfläche geblieben ist, bzw. ob nicht trotz der Verwendung von Argon ebenfalls eine, wenn auch geringere Legierungsverschiebung durch das selektive Abdampfen aufgetreten ist.

Weiters ist aus der Praxis bekannt, daß die Korngröße bei 18/12 Cr-Ni-Stählen viel stärker durch eine Entkohlung, als durch eine Verschiebung im Cr-Ni-Gehalt beeinflusst wird. Die Entkohlung ist jedoch im Argon viel stärker als in den verwendeten Vakua, weil Reinstargon mit 1 ppm O₂ im Sauerstoffpartialdruck nur einem Vakuum von etwa 10⁻² Torr entspricht. Übrigens sind auch die Versuche von W. I. Halliday (9) und J. Škarek und K. Čiha (10), die ein Übereinstimmen der Oberflächenkorngrößen ergaben und als solche von A. Kulmburg zitiert werden, im Vakuum durchgeführt worden. Die diesbezüglichen Kornvergleiche von J. C. Chaston (8) an Reinsilber erfolgten zwar in Wasserstoff, was aber deswegen belanglos ist, weil hier durch die selektive Verdampfung keine Legierungsverschiebung eintreten kann.

4. Wenn die Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und dem Inneren sowohl im Vakuum als auch Argon etwa gleich ist, wie A. Kulmburg abschließend schreibt (was aber aus seinen früheren Arbeiten (26) — (28) nicht hervorgeht), und die im Vakuum durchgeführten Korngrößenvergleiche wegen der selektiven Verdampfung wirklich unzulässig sind, dann ist es doch zumindest erstaunlich, daß die in Abb. 9 korrigierten Oberflächenkorngrößen überhaupt mit dem Inneren so gut übereinstimmen können!

5. Es ist fraglich, ob eine derartige einfache Abhängigkeit der Temperaturdifferenz Oberfläche/Inneres zur Wärmeleitfähigkeit der Probe besteht, wie sie von A. Kulmburg in Abb. 6 angegeben wird. Für die Temperaturdifferenz müßten in erster Linie die Wärmeabstrahlung der Probe und bei einer Verwendung von Argon zusätzlich der Wärmeübergang Probenoberfläche/Gas, die ja die eigentlichen Ursachen für die etwas kältere Oberfläche sind, mitberücksichtigt werden. Weiters ergibt sich nach (34), daß bei etwa 1000 °C die Wärmeleitfähigkeit eines Ck 10, X 10 Cr Ni 18 8 und X 10 Cr 13 praktisch gleich sind (0,06 % C, 0,4 % Mn; 0,066 cal/cm s °C; 0,08 % C, 18 — 20 % Cr, 8 % Ni, 0,3 — 0,5 % Mn 0,067 cal/cm s °C; 0,13 % C, 12,95 % Cr, 0,25 % Mn, 0,14 % Ni 0,066 cal/cm s °C; eine Reihe weiterer Stähle liegt ebenfalls bei diesem Wärmeleitfähig-

keitswert). Die Tatsache, daß zwischen der Wärmeleitfähigkeit von unlegierten und legierten Stählen bei hohen Temperaturen nur sehr geringe Unterschiede bestehen, ist auch dem Werkstoff-Handbuch Stahl und Eisen (35) zu entnehmen. Damit erscheint eine Erklärung der großen Temperaturdifferenzen bei den legierten Stählen im Vergleich zum Ck 10 über die Wärmeleitfähigkeit, wie sie in Abb. 6 dargestellt wird, kaum begründet.

6. Aus der vorliegenden und einer weiteren Arbeit von A. Kulmburg (36) geht hervor, daß Stähle mit Karbideutektikum bei einer viel zu tief gemessenen Oberflächentemperatur aufschmelzen und als Bezugstemperatur nicht die Oberflächen-Meßstelle T₁, sondern die Innen-Meßstelle T₂ genommen werden muß. Diese erstaunliche Kombination von Beobachtung und Temperaturmessung an zwei jeweils verschiedenen Stellen, im ausgesprochenen Gegensatz zu den Arbeiten von G. Reinacher (37), (38), wird damit begründet, daß sich die Schmelze innerhalb des eutektischen Netzwerkes ausbreitet und dabei bis an die Oberfläche vordringt, bzw. die kältere Oberflächenzone durchbricht.

Unter der Voraussetzung, daß die von A. Kulmburg (36) gemessene Oberflächentemperatur die tatsächliche Oberflächentemperatur ist (eine mögliche Fehlerquelle wäre die, daß in der Oberflächenmeßstelle T₁ nur die Temperatur der Schweißperle, die durch die Wärmeabstrahlung in der Temperatur tiefer liegt als die eigentliche Oberfläche, gemessen wurde), würde diese Erklärung einen steilen Temperaturgradienten von der Oberfläche nach Innen bedingen. Ein Durchbrechen der Schmelze durch eine kältere, unter dem Schmelzpunkt liegende, feste Gefügezone kann man sich sinnvoll nur vorstellen, wenn diese Zone sehr dünn ist und nur einige µm beträgt.

Trifft das aber zu, dann erhebt sich die Frage, ob die in der Temperatur etwas tiefer liegende Oberfläche überhaupt einen nennenswerten Einfluß auf die Oberflächenkorngröße haben kann. Bereits bei einer ASTM-Korngröße von 5 beträgt der Korndurchmesser 70 µm, d. h., der weitaus größte Teil des Kornvolumens hat die Innentemperatur und nur eine schmale, volumsmäßig sehr geringe Oberflächenzone liegt in der Temperatur etwas tiefer. Bei einer ASTM-Korngröße von 2 beträgt der Korndurchmesser bereits 200 µm, bei ASTM-Nr. 0 400 µm. Bei solch großen Körnern beträgt der lineare Anteil der in der Temperatur tiefer liegenden Zone nur wenige Prozent, der Volumanteil am Gesamtkorn nur Promille. Sollte wirklich ein nennenswerter Einfluß der etwas kühleren Oberflächenzone auf die Oberflächenkorngröße auftreten, dann wäre er wegen des Volumsanteiles vor allem bei den kleinen Körnern und nicht bei den großen zu erwarten. Abb. 9 oben zeigt jedoch, daß dies durchaus nicht der Fall ist. Überdies haben auch J. Chaston (8) und W. I. Halliday (9), welche keine Unterschiede fanden, die Korngrößenvergleiche an ein und denselben Proben durchgeführt und den Einfluß der etwas in der Temperatur tiefer liegenden Oberfläche unberücksichtigt gelassen.

7. Die Tatsache, daß das Oberflächenkorn im Wachstum etwas nachhinkt (19), wird indirekt auch durch andere Ergebnisse bestätigt. Im Gegensatz zum mehr oder weniger kontinuierlichen Kornwachstum, wie es allgemein in kompakten Proben angenommen wird, haben nämlich zahllose Hochtemperaturbeobachtungen gezeigt, daß das Kornwachstum an der Oberfläche praktisch immer sprunghaft auftritt. Das bedeutet aber, daß die stetige Kornvergrößerung zwischen zwei Wachstumssprüngen nicht in Erscheinung tritt. Das Oberflächenkorn hinkt daher, da es nur gewisse Zustände im Wachstumsprozeß durch sprunghaftes Wachsen aufzeigt, zeitlich einem konti-

nuierlichen Wachsen, wie es im Inneren der Probe erfolgt, mehr oder weniger nach.

Abgesehen von dem Umstand, daß A. Kulmburg in Abb. 9 auch Korngrößenwerte von Zeit-Temperaturkombinationen „korrigiert“ hat, welche von uns gar nicht verwendet wurden, wie 900⁰/60 Minuten und anschließend 1200⁰/60 Minuten, muß zusammenfassend festgestellt werden, daß die Oberfläche bei einem direkten Erhitzen mit praktisch ausreichender Genauigkeit die tatsächliche Korngröße aufzeigt, daß jedoch bei Wachstumsvorgängen das Oberflächenkorn, wie (19) gezeigt hat, zeitlich nachhinkt, was in erster Linie durch das Hängenbleiben des Kornes an seiner Oberflächenkornfurche verursacht wird.

Literaturverzeichnis

1. McQuaid, H. W., und E. W. Ehn, Trans. AIME 67 (1922), S. 341/391.
2. Grossmann, M. A., Trans. Amer. Soc. Met. 22 (1934), Heft 10, S. 861/878.
3. Davenport, E. S., und E. C. Bain, Trans. Amer. Soc. Met. 22 (1934), Heft 10, S. 879/921.
4. Bastien, P., Rev. univ. de Mines 1940, Nr. 1, S. 28/32.
5. Legat, A., Berg- u. Hüttenm. Mh. 88 (1940), S. 29/35.
6. Mitsche, R., und A. Legat, Berg- u. Hüttenm. Mh. 104 (1959), S. 8/11.
7. Esser, H., und H. Cornelius, Stahl u. Eisen 13 (1933), S. 532/35.
Chalmers, B., R. King und R. Shuttleworth, Proc. Roy. Soc. 193 (1948), S. 465/83.
Marechal, J. R., und M. Doucet, Rev. Mét. 48 (1951), S. 561/66.
Lozinsky, M. G., Hochtemperatur-Metallographie (russ.) Moskau 1956.
8. Chaston, J. C., J. Inst. Metals 71 (1945), S. 23/35.
9. Halliday, W. I., „Metallurgical Development in Carbon Steels“, Special Report 81, Iron and Steel Institute, London 1963, S. 65/67.
10. Škarek, J., und K. Ciha, Neue Hütte 6 (1961), Heft 5, S. 301/09.
11. Mitsche, R., und F. Jeglitsch, Radex-Rundschau 1963, S. 405/14.
12. Mitsche, R., F. Jeglitsch und F. Gabler, Berg- u. Hüttenm. Mh. 109 (1964), S. 110/114.
13. Jeglitsch, F., Berg- u. Hüttenm. Mh. 109 (1964), S. 241/52.
14. „Die physikalische Chemie der Eisen- und Stahlerzeugung“. Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Verlag Stahleisen M. B. H. Düsseldorf, 1964.
Plöckinger, E., und H. Straube, „Die Edeltahlerzeugung“, 2. Auflage, Springer-Verlag Wien, New York 1965.
15. Jeglitsch, F., Dissertation, Mont. Hochschule Leoben 1963.
16. Mullins, W. W., Acta Met. 6 (1958), S. 414/27.
17. Miller, O. O., und M. J. Day, Trans. ASM 30 (1942), S. 541/63.
18. Phillips, R., und J. A. Chapman, „Metallurgical Development in Carbon Steels“, Special Report 81, Iron and Steel Institute, London 1963, S. 60/64.
19. Jeglitsch, F., Berg- u. Hüttenm. Mh. 111 (1966), S. 321/27.
20. Klein, M. I., und R. A. Huggins, Trans. Metallurg. Soc. AIME 224 (1962), S. 903/05.
21. Cech, R. E., Rev. Sci. Instrum. 21 (1950), S. 747/49.
22. Turnbull, D., und R. E. Cech, J. appl. Phys. 21 (1950), S. 804/10.
23. Speich, G. R., und R. L. Miller, Rev. Sci. Instrum. 31 (1960), S. 658/59.
24. Reinacher, G., Z. Metallkde 45 (1954), S. 453/58.
25. Trojer, F., R. Mitsche und F. Jeglitsch, Unveröffentlichte Arbeiten.
26. Kulmburg, A., und K. Swoboda, Arch. Eisenhüttenwes. 37 (1966), S. 173/179.
27. Kulmburg, A., und K. Swoboda, Prakt. Metallographie 3 (1966), S. 193/200.
28. Kulmburg, A., Berg- u. Hüttenm. Mh. 109 (1964), S. 119.
29. Legat, A., Härtereitechn. Mitt. 15 (1960), S. 218/22.
Rose, A., A. Wicher und H. Ketteler, Arch. Eisenhüttenwes. 34 (1963), S. 617/624. Persönliche Mitteilung von A. Rose.
Schmidt, K. H., und R. Höss, Arch. Eisenhüttenwes. 34 (1963), S. 831/837.
30. Leymonie, G., Mlle, Lebrun und G. Cizeron, Rev. Met. Mem 63 (1966), Heft 3, S. 271/281.
31. Leger, M. T., und Detrez, P., Mem. Sci. Rev. Mét. 60 (1963), S. 513/30.
32. Kolouch, M., Dipl.-Arbeit, Mont. Hochschule Leoben 1965.
33. Swoboda, K., R. Blöch und E. Plöckinger, Berg- u. Hüttenm. Mh. 108 (1963), S. 391/401.
34. Smithells, C. J., Metals Reference Book, London, Butterworths Scientific Publications 1967.
35. Werkstoff-Handbuch, Stahl und Eisen, Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf 1965.
36. Kulmburg, A., und R. Blöch, Radex-Rundschau 1967, Heft 3/4, S. 699.
37. Reinacher, G., Rev. Mét. 45 (1957), S. 321/36.
38. Reinacher, G., Metall 19 (1965), S. 707/711.

DK 669.017.3 : 620.186.5 : 669.112.227.1 : 669.112.227.322

Die Austenitkorngröße von Stählen bei Wärmebehandlungen im Temperaturwechselfeld

Von R. Mitsche und A. Legat, Leoben

Montanistische Hochschule Leoben

(Bedeutung des Zustandes vor der Austenitisierung bei der Wärmebehandlung von Stählen; Versuche an Grob- und Feinkornstählen über den Einfluß einer Vorbehandlung im Alpha-Gamma-Gebiet.)

(Importance of the structural conditions prior to austenitizing of steels; tentative treatment of coarse and fine grained steels in the alpha-gamma field.)

(Importance de l'état de la structure avant l'austénisation; traitement des aciers à gros grain et à grain fin aux températures comprises entre Ac_1 et Ac_3 .)

Die Austenitkorngröße der Stähle kann sich einerseits direkt, das heißt, für das Verhalten im Austenitgebiet selbst, z. B. bei der Warmverformung auswirken, andererseits beeinflusst sie die Sekundärkorngröße, das heißt, die Ausbildung des Ferrit-Perlitkornes.

Weiters ist bekannt, daß die Austenitkorngröße einen Indikator für die Härbarkeit von Stählen darstellt, da erfahrungsgemäß mit steigender Austenitkorngröße die Umwandlungsvorgänge in der Perlit-Zwischenstufe zu längeren Zeiten und auch zu tieferen Temperaturen verschoben werden. Über die Ursachen dieser Verschiebung gibt es zwei verschiedene Ansichten. Nach der einen Meinung wirkt sich die Austenitkorngröße insofern aus, als zumindest die Perlitbildung an den Korngrenzen des Austenits beginnt, so daß mit sinkender Korngröße und damit steigender spezifischer Kornoberfläche die Keimzahl für die Perlitbildung ansteigt, und die Perlitbildung daher schon bei höheren Temperaturen und kürzeren Zeiten vor sich geht, als bei grobem Stahl mit gleicher Zusammensetzung.

Nach der anderen Ansicht spielen nichtmetallische, jedenfalls aber Fremdkeime eine wesentliche Rolle, und zwar so, daß beim Vorliegen von vielen wirksamen Fremdkeimen der Austenitfall in der Perlit-, bzw. Zwischenstufe beschleunigt wird. Erfahrungsgemäß gibt es metallurgische Maßnahmen, von denen man annehmen kann, daß sie wirksame Keime für die Umwandlung bilden, ohne daß bis heute ein einwandfreier direkter Nachweis über Art, Menge und Wirkungsweise dieser Keime gelungen wäre. Es handelt sich im wesentlichen um die Erzeugung unlöslicher oxydischer Keime durch eine Desoxydation mit starken Desoxydationsmitteln, wie Si, Al, Ti, Mg, Ca usw., sowie Kombinationen dieser Elemente oder um die Herstellung von stabilen Nitriden.

Von diesen Fremdkeimen, welche im allgemeinen unterhalb der lichtmikroskopischen Sichtbarkeit liegen, und ebenso von feinverteilten schwer löslichen Karbiden, nimmt man aber auch an, daß sie maßgebend für die bei der Erwärmung in das Gammagebiet auftretende Austenitkorngröße sind. Diese

hängt aber sowohl von der Keimzahl, als von der Wachstumsgeschwindigkeit ab. Über die maßgeblichen Verhältnisse liegen aber auch hier noch verschiedene Ansichten vor. Einerseits nimmt man an, daß die Austenitkeime an den Grenzflächen Zementit-Ferrit entstehen, so daß die nach Überschreiten des Umwandlungspunktes entstehende Korngröße in allen Fällen sehr gering sein müßte, und das tatsächlich vorhandene Austenitkorn durch eine Sammelkristallisation entsteht.

Eine andere Anschauung läuft im wesentlichen darauf hinaus, daß die feinverteilten nichtmetallischen Partikel und Karbide den Haupteinfluß auf die Austenitkorngröße dadurch ausüben, daß sie das Kornwachstum behindern. Hinsichtlich der Keimwirkung solcher Partikel auf die Austenitbildung liegen kaum konkrete Vorstellungen vor.

So liegt also weder in der Frage der wirksamen Keime bei der Austenitbildung beim Erhitzen, noch bei der Austenitumwandlung bei der Abkühlung eine einheitliche Auffassung vor.

Zur Frage des Kornwachstums im Austenitgebiet liegt bisher wohl schon ein reiches Beobachtungsmaterial vor, über ursächliche Zusammenhänge ist aber kaum etwas sicheres bekannt (1).

Die Beobachtungen über das Kornwachstum unlegierter und niedriglegierter Stähle gipfeln in der Feststellung, daß es Fein- und Grobkornstähle gibt. Der Unterschied zwischen beiden Stahlklassen liegt darin, daß die Grobkornstähle nach Überschreiten des Ac_3 -Punktes ein relativ grobes Korn ASTM Nr. ≤ 5 aufweisen, welches sich bei Erhitzung bis etwa 1200 °C im allgemeinen ziemlich stetig vergrößert. Bei noch höheren Temperaturen kann dann ein wesentlich gröberes Korn erscheinen (Korngröße bis 0 und Minuswerten). Die Feinkornstähle haben nach Überschreiten des Ac_3 -Punktes ein wesentlich feineres Korn ASTM Nr. ≥ 7 , behalten dieses Feinkorn bis etwa 1150 °C bei, und zeigen dann meist ein sehr starkes Kornwachstum, welches dem der Grobkornstähle gleich kommt, oder sogar noch übertreffen kann. Die betriebliche Herstellung von Stählen nach dem Grob- oder Feinkornotyp ist vollkommen sicher

möglich, und wird meistens nach dem Desoxydationsverfahren, aber auch über Nitride durchgeführt.

Die direkte Beobachtung der Austenitbildung von ferritisch und ferritisch-perlitischen Stählen im Hochtemperaturmikroskop zur Entscheidung der offenen Fragen hinsichtlich Keimbildung und Kornwachstum hat entgegen der Erwartung bisher auch noch keine Entscheidung erbracht (2). Abgesehen von gewissen Unterschieden zwischen Oberfläche und Innerem (3) zeigt sich vor allem bei den kohlenstoffarmen Stählen, daß die Anfangsstadien der Austenitbildung, welche sich nach den bisherigen Anschauungen als sehr feines Korn an Phasengrenzflächen (Ferrit-Zementit bzw. Ferrit-Ferrit) zeigen müßten, entweder nicht auftreten oder mikroskopisch nicht nachweisbar sind. Das erste eindeutig zu beobachtende Austenitkorn zeigt Korngrenzen, welche völlig unabhängig von den Korngrenzen des Ausgangsgefüges verlaufen (4). Hingegen kann man eindeutig feststellen, daß die Bewegung der Austenitkorngrenzen durch Störstellen, wie Einschlüsse, frühere Korngrenzen, deutlich gehemmt wird. Die wachstumshemmende Wirkung von Einschlüssen verschiedener Art auf das Austenitwachstum wird dadurch direkt experimentell bewiesen (5).

Obwohl man sich also noch kein klares Bild über den Beginn und das Fortschreiten der Austenitbildung machen kann, erscheint es ziemlich sicher, daß der Zustand vor der Überschreitung des A_{c_3} -Punktes eine wichtige Rolle spielt. Daher wird die Erhitzungsgeschwindigkeit beim Durchgang durch den A_{c_3} -Punkt einen Einfluß ausüben, da ja die Bildung eines homogenen Austenits (6) eine gewisse Zeit erfordert.

Trotz der praktisch erheblichen Bedeutung wurde den vorstehend angeschnittenen Fragen bisher wenig Beachtung geschenkt.*) Kürzlich haben W. Knorr und G. Tacke (7) in einer bemerkenswerten Untersuchung den Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf die Vorgänge bei der Austenitbildung behandelt, wobei sie auch auf die wenigen bisher vorliegenden Schrifttumsangaben eingehen. Aus ihren eigenen Versuchen stellten Knorr und Tacke bei aluminiumfreien Stählen die Möglichkeit einer Kornverfeinerung durch höhere Aufheizgeschwindigkeiten fest, und weiters finden sie, daß bei solchen Stählen die Kornverfeinerung aus einem grobkörnigen Ferrit-Perlitgefüge leichter zu erzielen ist, als wenn man von Martensit oder Zwischenstufe ausgeht. Vom Standpunkt der oben erwähnten Annahmen, daß die Austenitbildung an der Phasengrenze Ferrit-Zementit ihren Ausgang nimmt, scheint dieses letzte Ergebnis nicht erklärbar zu sein. Berücksichtigt man aber, daß die Auflösung des Zementits bei kleiner Karbidgröße wesentlich schneller vor sich geht, so läßt sich eine Erklärung aus der Tatsache geben, daß durch die viel länger notwendige Auflösungszeit des groben Zementit-Perlits noch

wesentlich länger hemmende Partikel für das Austenitkornwachstum vorliegen.

H. J. Dichtl (8) hat mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse festgestellt, daß der Zustand vor der Umwandlung eine sehr große Rolle spielt. So konnte er im ferritisch-perlitischen grauen Gußeisen bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 9°C pro Minute, eine Austenitbildung am Perlitpunkt und eine Austenitbildung entsprechend dem Silikoferrit nachweisen. Es ist klar, daß unter diesen Umständen die Austenitbildung ganz anders verlaufen muß, als es bei langsamer Erhitzung der Fall ist, wo im Gleichgewichtsbereich des Dreiphasengebietes Alpha-Gamma-Kohlenstoff eine einstufig verlaufende Austenitbildung eintritt.

Als Beitrag zur Frage des Einflusses des Heterogenitätszustandes vor der Austenitbildung wurden Versuche durchgeführt, bei welchen durch eine Temperaturwechselfeldbehandlung im Alpha-Gamma-Bereich ein bestimmter Heterogenitätszustand erzeugt und dessen Einfluß auf Korngröße und Kornwachstum im Austenitgebiet ermittelt wurde.

Der Grundgedanke der Versuche ist ein Vergleich von Stählen, welche durch geeignete Desoxydationsbehandlungen den Bereich von typischen Grobkornstählen bis zu echten Feinkornstählen umfassen. Die Grundanalyse aller Stähle ist folgende: 0,18 — 0,22 C, 0,45 — 0,55 Mn, 0,15 — 0,25 Si, 0,01 — 0,02 P, 0,015 — 0,025 S.

Der Grobkornstahl wurde ohne Aluminium und Titan desoxydiert, drei weitere Stähle erhielten steigende Mengen von Aluminium und Titan.

Die Wärmebehandlung wurde in folgender Weise durchgeführt:

1. Unmittelbare Anwärmung auf die zu untersuchende Temperatur mit nachfolgendem Abschrecken im Wasser;
2. zuerst normalisieren, dann in den Alpha-Gamma-Bereich abkühlen, sodann erhitzen auf die Temperatur, bei welcher die Austenitkorngröße bestimmt werden soll und anschließend wieder Abschrecken im Wasser.

Die Austenitkorngröße wurde nach einer Ätzung nach Bain und Vilella entsprechend dem Verfahren der ASTM-Korngrößenbestimmung ermittelt.

Zur Überprüfung des Einflusses des Ausgangsgefüges, welches auch nach den Ergebnissen von Knorr und Tacke eine Rolle spielt, wurden die Versuche sowohl mit Proben im normalisierten, wie auch im gehärteten Ausgangszustand durchgeführt.

In Abb. 1 sind für den Grobkornstahl und in Abb. 2 für den am schärfsten desoxydierten Feinkornstahl Wärmebehandlungen und Korngrößen dargestellt.

Es ergaben sich charakteristische Unterschiede: Beim Grobkornstahl zeigt die Zwischenbehandlung im Alpha-Gamma-Gebiet eine eindeutige Auswirkung auf das Austenitkornwachstum bei höheren Temperaturen. Der typische Feinkornstahl spricht auf eine solche Behandlung nicht an. Bei einer Desoxydation

*) Während der Drucklegung erschien eine Arbeit von K. J. Albutt und S. Garber (9) über den Einfluß der Erhitzungsgeschwindigkeit auf die Erhöhung der kritischen Temperatur von kohlenstoffarmem weichem Stahl. Die Autoren stellten die Möglichkeit einer Erhöhung der A_{c_1} - und A_{c_3} -Punkte und das Auftreten einer diffusionslosen Alpha-Gamma-Umwandlung fest.

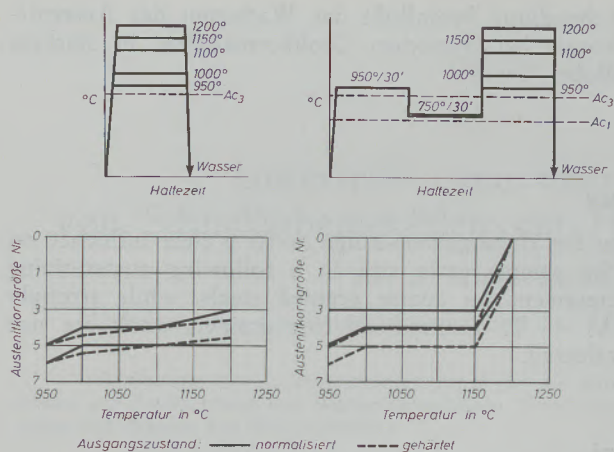


Abb. 1

Wärmebehandlungsschema und Austenitkorngröße für einen Grobkornstahl

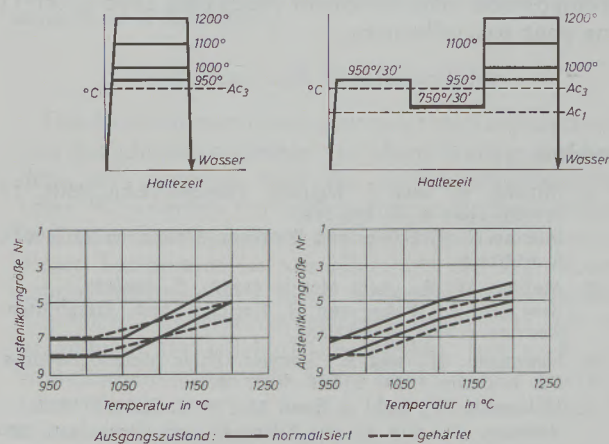


Abb. 2

Wärmebehandlungsschema und Austenitkorngröße für einen stark mit Al + Ti desoxydierten Feinkornstahl

mit mittleren Zusätzen von Aluminium und Titan zeigt sich ein wechselndes Verhalten, indem das Austenitkornwachstum einmal mehr dem Grobkorn-typ, das andere Mal mehr dem Feinkorn-typ gemäß den Abb. 1 und 2 entspricht. Die Abb. 3a und 3b geben Gefügebilder solcher dazwischen liegender Stähle wieder. Ein Einfluß des Ausgangsgefüges, normalisiert bzw. gehärtet, konnte in keinem Fall festgestellt werden.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß in Stählen, welche ohne Aluminium und Titan, bzw. mit zu kleinen Mengen dieser Elemente desoxydiert wurden, durch die Zwischenbehandlung im Alpha-Gamma-Gebiet Veränderungen eintreten, welche bei ausreichend mit Aluminium-Titan desoxydierten nicht vor sich gehen. Eine Erklärung dieser Wirkungen ist

derzeit nicht möglich, jedenfalls hat der Versuch, durch elektronenmikroskopische Beobachtungen Aufschluß über feinste Desoxydationsprodukte zu bekommen, zu keinem Erfolg geführt. Daher kann zur Frage der Wirksamkeit oder Nichtwirksamkeit feinst verteilter Desoxydationsprodukte nicht Stellung genommen werden.

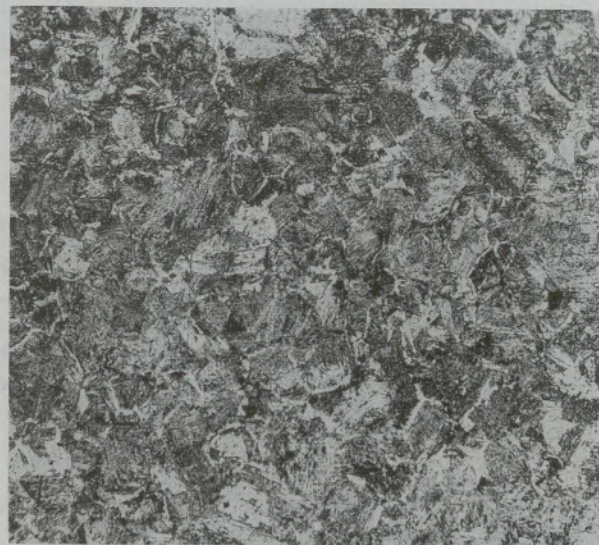


Abb. 3a

Ohne Vorbehandlung, V = 100fach

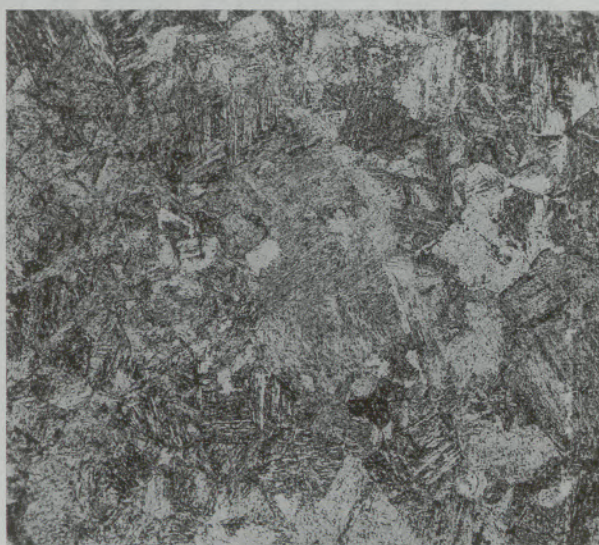


Abb. 3b

Mit Vorbehandlung im Alpha-Gamma-Gebiet wie Abb. 1 und 2 rechts; V = 100fach

Austenitkorngröße eines mittelstark mit Al + Ti desoxydierten Stahles; nach Glühung 1200°/30 min, Wasserabschreckung; Ätzung nach Bain-Vilella

Zusammenfassung

Die Bedeutung des Zustandes vor der Austenitierung bei der Wärmebehandlung unlegierter Baustähle wird kurz skizziert, die wenigen vorliegenden

Literaturangaben besprochen, und einige neue Versuche zu dieser Frage durchgeführt und beschrieben. Es wurde gezeigt, daß die Art der Desoxydation,

welche bei gleicher Grundzusammensetzung zu Grob- bzw. Feinkornstählen führt, ihrerseits einen starken Einfluß auf das Ansprechen einer Zwischenbehandlung im Alpha-Gamma-Raum ausübt. Eine solche Zwischen-

behandlung beeinflußt das Wachstum des Austenitkorns bei typischen Grobkornstählen in starkem Maße.

Summary

The importance of the structural condition prior to entering the austenite range when low alloyed steels are heat treated is pointed out and new experiments concerning this phenomenon are described. It has been found, that an intermediate treatment

in the alpha-gamma-range exerts a clear influence on the gamma grain size in a following austenitizing treatment on coarse grained steels, while strongly Al + Ti desoxydized fine grained steels are not affected.

Résumé

L'importance de l'état de structure avant l'entrée dans le domaine du fer-gamma au cours des traitements thermiques des aciers faiblement alliés est démontrée et quelques nouveaux essais concernant ce phénomène sont décrits. Un traitement intermédiaire dans le domaine alpha-gamma exerce une forte in-

fluence sur la croissance des grains d'austénite au cours d'une austénisation ultérieure dans le cas des aciers à gros grain, tandis que des aciers de même composition mais fortement desoxydés avec Al et Ti ne sont pas influencés.

Literaturverzeichnis

- Leihener, O., Stahl u. Eisen 56 (1936), S. 1273/78.
Houdremont, E., und H. Schrader, Arch. Eisenhüttenwes. 12 (1938/39), S. 393/404.
Kamenjezkaja, D. S., und J. B. Piljezkaja, Shurnal technitscheskoi Fisiki 24 (1954), S. 60/66.
Mitsche, R., und A. Legat, Berg- u. Hüttenm. Mh. 104 (1959), S. 8/11.
Legat, A., F. Kubik und A. Moser, Radex-Rundschau 1961, Heft 4, S. 657/663.
- Mitsche, R., F. Gabler und W. Wurz, Berg- u. Hüttenm. Mh. 103 (1958), S. 105/109.
Gabler, F., W. Wurz und R. Mitsche, Berg- u. Hüttenm. Mh. 104 (1959), S. 152/157.
- Mitsche, R., und F. Jeglitsch, Radex-Rundschau, 1963, S. 405/414.
Mitsche, R., F. Jeglitsch und F. Gabler, Berg- u. Hüttenm. Mh. 109 (1964), S. 110/114.
Jeglitsch, F., Berg- u. Hüttenm. Mh. 109 (1964), S. 241/252.
Jeglitsch, F., Berg- u. Hüttenm. Mh. 111 (1966), S. 321/327.
- Mitsche, R., und F. Jeglitsch, Härtereitechn. Mitt. 15 (1960), Heft 4, S. 201/218.
Mitsche, R., F. Gabler und W. Wurz, Aluminium 37 (1961), S. 652/662.
- Mullins, W. W., Acta Met. 6 (1958), S. 414/427.
Rose, A., A. Wicher und H. Ketteler, Arch. Eisenhüttenwes. 34 (1963), S. 617/624.
- Hanemann, H., und A. Schrader, Atlas Metallographicus, Bd. 1, Berlin 1933, S. bes. S. 27 ff.
Hülsbruch, W., Stahl u. Eisen 71 (1951), S. 1219/1225.
Webster, D., und G. B. Allen, J. Iron Steel Inst. 200 (1962), S. 520/526.
Legat, A., F. Kubik und A. Moser, Radex-Rundschau 1961, Heft 4, S. 657/663.
- Knorr, W., und G. Tacke, Techn. Mitt. Krupp, Forsch. Ber. Band 24 (1966), Heft 3, S. 133/138.
- Dichtl, H. J., Dissertation, Mont. Hochschule Leoben.
- Albutt, K. J., und S. Garber, J. Iron Steel Inst. 204 (1966), S. 1217/22.

DK 620.181.4 : 535.822.9 : 536.45 : 669.14.018.252.3 : 621.7.016.2

Untersuchungen über das Aufschmelzverhalten von Schnellarbeitsstählen mit Hilfe des Hochtemperaturmikroskops

Von A. Kulmburg und R. Blöch, Kapfenberg

Mitteilung aus den Forschungsanstalten der Edelstahlwerke Gebr. Böhler & Co., Aktiengesellschaft

(Bedeutung der Aufschmelztemperatur für die Warmformgebung; Besondere Eignung des Hochtemperaturmikroskops zur Beobachtung von Schmelzvorgängen; Untersuchungen an drei Schnellarbeitsstählen und Vergleich der Ergebnisse mit Werten aus der Literatur.)

(Importance of the melting temperature on thermal shaping (forming); special suitability of the high-temperature microscope for observing melting processes; investigations on three high-speed steels and comparison of the results with data taken from the literature.)

(Importance de la température de début de fusion pour le formage à chaud; utilité du microscope à haute température pour l'observation du phénomène de fusion; étude de trois aciers rapides et comparaison des résultats avec les données de la littérature.)

Einleitung und Problemstellung

Das Hochtemperaturmikroskop ist zur Untersuchung von Aufschmelzvorgängen vor allem deswegen besonders gut geeignet, weil die Aufschmelztemperatur eines Werkstoffes mit sehr geringem Probenaufwand in kurzer Zeit bestimmt werden kann. Die Kenntnis dieser Temperatur ist vor allem für die Warmformgebung wichtig, weil diese keinesfalls bei darüber liegenden Temperaturen erfolgen kann. Dies gilt im besonderen für ledeburitische Stähle, wie z. B. die Schnellarbeitsstähle, die beim Erreichen der eutektischen Temperatur im Bereich des gesamten Eutektikums aufzuschmelzen beginnen.

Neben anderen Verfassern (1), (2) untersuchten E. Kunze und E. Horn (3) den Zusammenhang zwischen Erstarrungsablauf und Gefügeausbildung der am meisten verwendeten Schnellarbeitsstähle mit Hilfe von Erhitzungs- und Abkühlungskurven sowie durch Gefügeuntersuchungen. Über die Anwendung des Hochtemperaturmikroskops zur Ermittlung der Schmelztemperatur des Komplexeutektikums findet sich lediglich bei R. Mitsche und F. Jeglitsch (4) ein Hinweis.

Versuchsdurchführung

Im folgenden wird über Versuche berichtet, bei denen der Aufschmelzbeginn verschiedener Schnell-

arbeitsstähle mit dem Hochtemperaturmikroskop bestimmt wurde.

Dabei stand auch die Frage im Vordergrund, ob Unterschiede in der Aufschmelztemperatur zwischen gegossenen und verformten Proben bestehen. Für die Untersuchungen wurden Proben aus den Schnellarbeitsstählen S 3-3-2, S 6-5-3 und S 2-9-1 ausgewählt, deren Durchschnittsanalysen in Tabelle 1 zusammengefaßt sind.

Die Proben im Gußzustand wurden aus der Mitte und dem Rand vom Blockschoß und -fuß von 1000-kg-Blöcken entnommen; die Proben im verformten Zustand aus den entsprechenden Teilen von Knüppeln mit einem Querschnitt von 95x95 mm².

Für die Untersuchungen in der Schnellregelheizkammer „Vacutherm“ wurden zylindrische Proben mit 7 mm Durchmesser und etwa 8 mm Höhe herangezogen. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem PtRh-Pt-Thermoelement mit 0,15 mm Schenkeldurchmesser, das im Inneren der Probe etwa 0,5 mm unter dem Zentrum der beobachteten Stelle elektrisch angepunktet wurde.

Wie Untersuchungen über die Temperaturverteilung innerhalb einer Heitzischprobe, insbesondere zwischen beobachteter Probenoberfläche und -innerem gezeigt haben (5), (6), bestehen in einer Probe aus dem Stahl S 6-5-2 Temperaturunterschiede, deren

Tabelle 1

Chemische Zusammensetzung der Versuchswerkstoffe

Stahl	Bezeichnung	Chemische Zusammensetzung							
		C %	Si %	Mn %	Cr %	Mo %	V %	W %	Co %
1	S 3-3-2	0,98	0,25	0,25	4,20	2,60	2,25	2,90	—
2	S 6-5-3	1,23	0,35	0,25	4,45	4,60	4,00	5,30	—
3	S 2-9-1	0,82	0,20	0,35	3,80	9,30	1,20	1,70	—

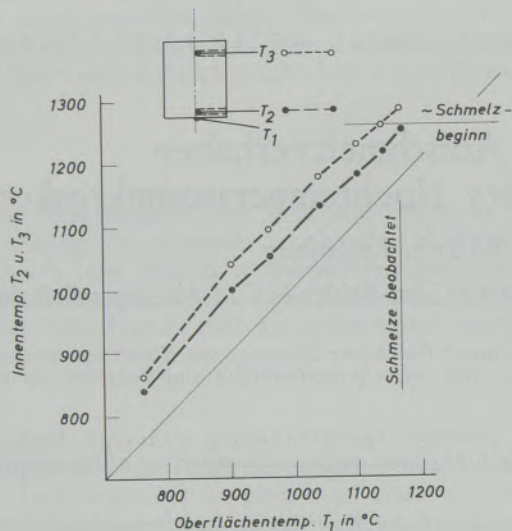


Abb. 1

Temperaturverteilung in einer Heitzischprobe aus dem Stahl S 6-5-2

Ausmaß aus Abb. 1 zu entnehmen ist. Das Aufschmelzen der Probe wird im Heitzisch zu einem Zeitpunkt beobachtet, in dem im Probeninneren im Bereich des Thermoelementes T_2 eine Temperatur gemessen wird, die gerade bei der Aufschmelztemperatur liegt, während an der Probenoberfläche eine um rund 80 Grad tiefere Temperatur gemessen wird. Die im Inneren gemessene Aufschmelztemperatur stimmt da-

bei sehr gut mit den Erfahrungswerten überein. Diese Vorgänge beim Aufschmelzen können damit erklärt werden, daß sich die Schmelze innerhalb des eutektischen Netzwerkes ausbreitet und dabei auch bis an die Oberfläche vordringt, so daß bei der Temperaturmessung lediglich an der Probenoberfläche mit Fehlmessungen gerechnet werden muß. Bei einigen Versuchen, bei denen die Proben sehr weitgehend aufgeschmolzen wurden, konnte außerdem beobachtet werden, daß sich die Oberflächentemperatur mit zunehmender Schmelzmenge an der Oberfläche der Temperatur des Probeninneren immer mehr näherte und in einzelnen Fällen diesen Wert sogar erreichte. Um die Aufschmelztemperatur möglichst genau bestimmen zu können, wurden die Proben oberhalb von 1100 °C mit einer konstanten Geschwindigkeit von 0,5 bis 1 Grad/min aufgeheizt. Die Reproduzierbarkeit der Temperaturwerte von Parallelproben lag dadurch praktisch in allen Fällen in der Größenordnung von nur ± 5 Grad.

Alle Aufschmelzversuche wurden im stehenden Reinstargon unter einem Druck von rund 500 Torr durchgeführt, eine Entkohlung an der Oberfläche konnte an den auf Raumtemperatur abgekühlten Proben nicht festgestellt werden.

Versuchsergebnisse

1. Schnellstahl S 3-3-2:

In den Abb. 2 und 3 ist das Aufschmelzverhalten einer Probe im Gußzustand vom Schopfrand dem-

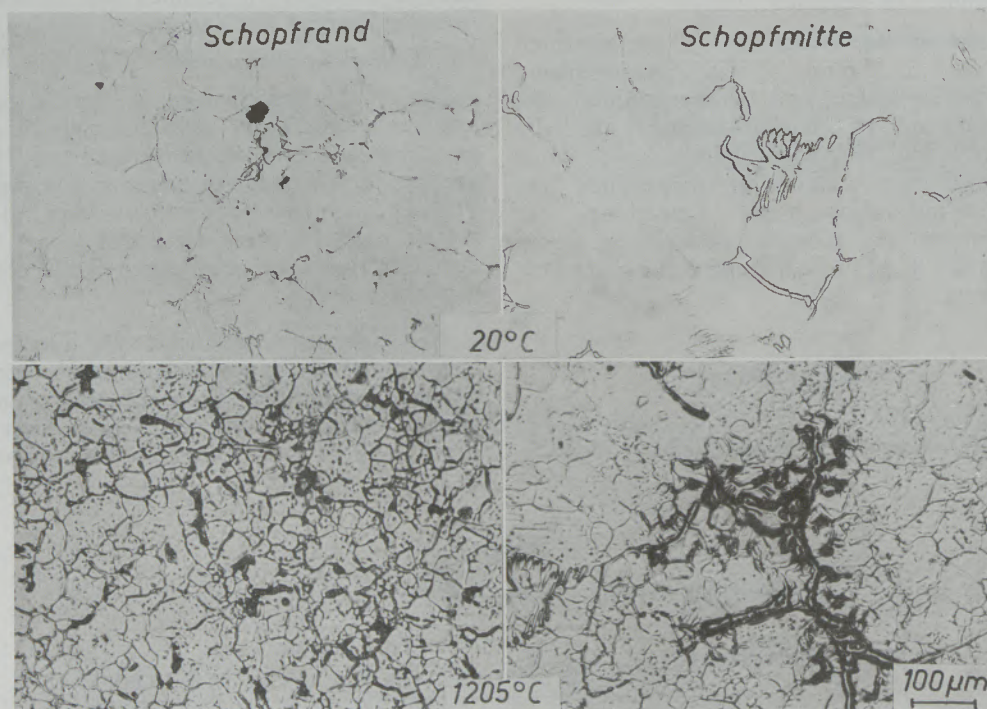


Abb. 2

Aufschmelzverhalten des Schnellarbeitsstahles S 3-3-2 im Gußzustand

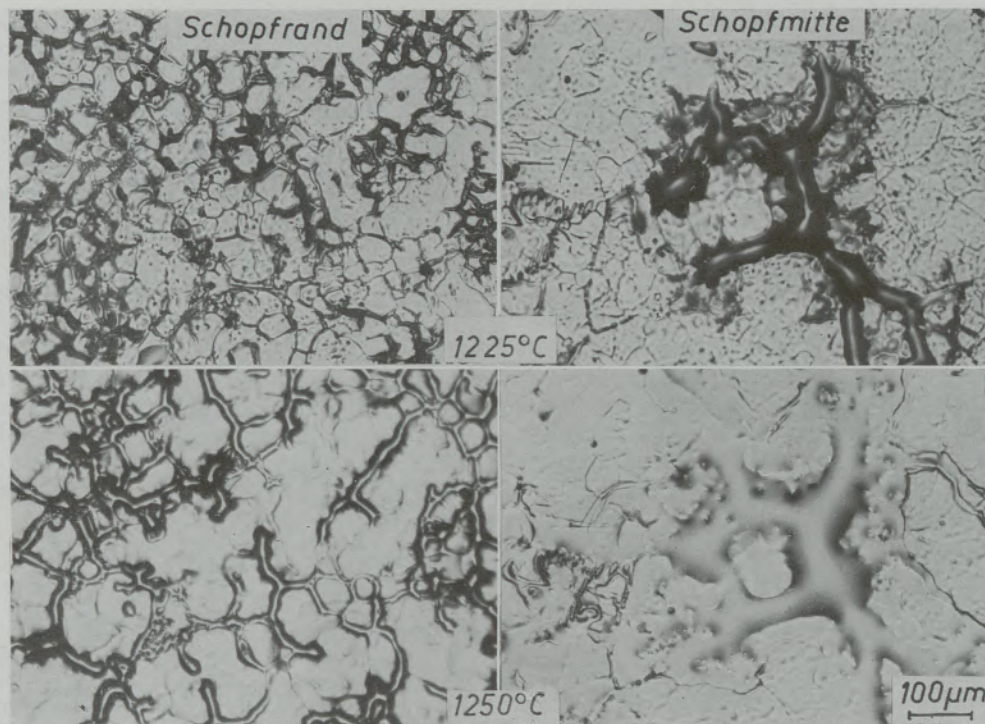


Abb. 3

Aufschmelzverhalten des Schnellarbeitsstahles S 3-3-2 im Gußzustand

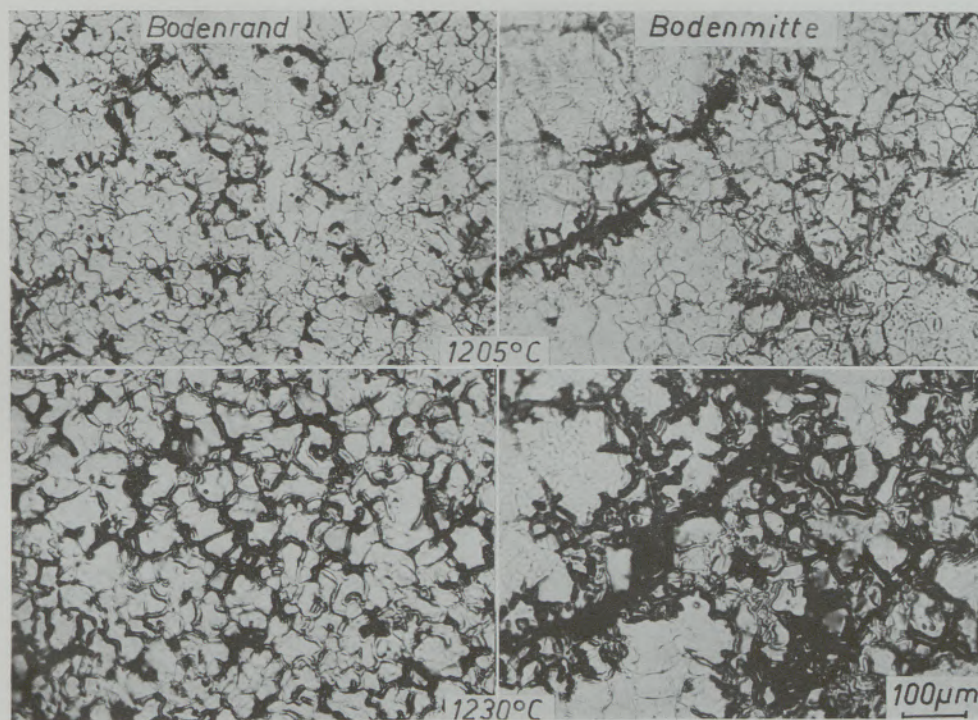


Abb. 4

Aufschmelzverhalten des Schnellarbeitsstahles S 3-3-2 im Gußzustand

jenigen einer Probe aus der Schopfmitte gegenübergestellt. Beide Proben beginnen bei nahezu der gleichen Temperatur von etwa 1200 °C aufzuschmelzen. Vor allem bei der Probe aus dem Blockrand ist deutlich zu sehen, daß der Aufschmelzvorgang an einigen Stellen des Eutektikums einsetzt und daß sich die Schmelze von diesen Stellen ausgehend im Bereich des Eutektikums wie in feinen Kanälen ausbreitet. Das gleiche Phänomen ist ebenso, wenn auch nicht so stark, bei der Probe aus der Blockmitte zu sehen.

Mit steigender Temperatur breitet sich die Schmelze immer stärker aus (Abb. 3), bei beiden Proben ist im ehemals eutektischen Bereich der Meniskus der entstandenen Schmelze zu sehen. An der freien Oberfläche wird jedoch dadurch, daß sich die entstandene Schmelze unter dem Einfluß der Oberflächenspannung über einen Großteil der Oberfläche ausbreitet, eine größere Menge an Schmelze vorgetäuscht, als im Inneren tatsächlich vorhanden ist (4), (7). Über die Abhängigkeit der Menge der Schmelze von Temperatur und Zeit im Probeninneren kann somit keine genaue Aussage gemacht werden.

Ein ganz ähnliches Verhalten wie die beiden Proben vom Blockrand zeigen die vom Blockboden entnommenen Proben. Besonders bei der Probe aus dem Zentrum des Blockbodens kann die Ausbreitung der Schmelze im Bereich des Eutektikums sehr schön verfolgt werden (Abb. 4).

2. Stahl 6-5-3:

Bei diesem Stahl sollte das Aufschmelzverhalten von Proben im Gußzustand mit Proben aus der glei-

chen Blocklage, jedoch im verformten Zustand verglichen werden. Das Aufschmelzen der Probe aus dem Bodenrand im Gußzustand beginnt bei 1230 °C; bei 1240 °C ist die Oberfläche schon weitgehend mit Schmelze bedeckt. Bei der Probe aus dem Bodenrand im verformten Zustand wurde bei etwa 1240 °C zum ersten Mal Schmelze beobachtet, nach einer Haltezeit von etwa einer Minute ist auch bei dieser Probe die Oberfläche zum größten Teil mit Schmelze bedeckt.

Die Probe aus der Schopfmitte im Gußzustand beginnt bei rund 1210 °C aufzuschmelzen (Abb. 5), die entsprechende Probe im verformten Zustand bei rund 1220 °C, wobei vor allem bei ersterer das nesterförmige Aufschmelzen zwischen 1210 und 1220 °C und die rasch zunehmende Schmelzmenge bei 1230 °C zu beachten ist (Abb. 6). Bei 1240 °C ist die Probenoberfläche beider Proben weitgehend mit Schmelze bedeckt.

Die mit dem Hochtemperaturmikroskop bestimmten Aufschmelztemperaturen dieses Stahles stimmen sehr gut mit den von E. K u n z e und E. H o r n (3) angegebenen Werten für die untere Grenze des Dreiphasenraumes Schmelze + Austenit + Karbid überein. Die Temperaturgrenzen der einzelnen Phasenräume können jedoch wegen der starken Überflutung der Oberfläche durch die Schmelze nicht bestimmt werden, zumal die bei diesem Stahl im Heitzisch beobachtete Temperaturdifferenz vom ersten Aufschmelzen bis zur weitgehenden Überflutung (rund 30 Grad) etwa dem Temperaturbereich des ersten Phasenraumes mit flüssiger Phase, Schmelze + Austenit + Karbid entspricht; das Temperaturintervall zwischen Solidus-

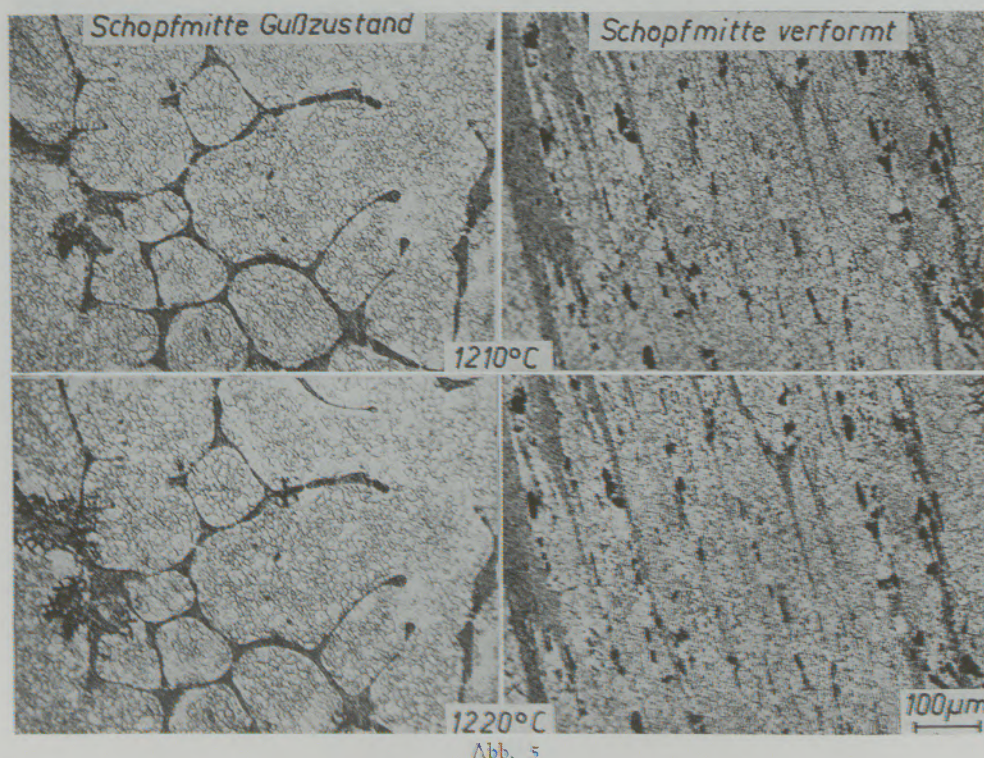


Abb. 5

Aufschmelzverhalten des Schnellarbeitsstahles S 6-5-3 im gegossenen und verformten Zustand

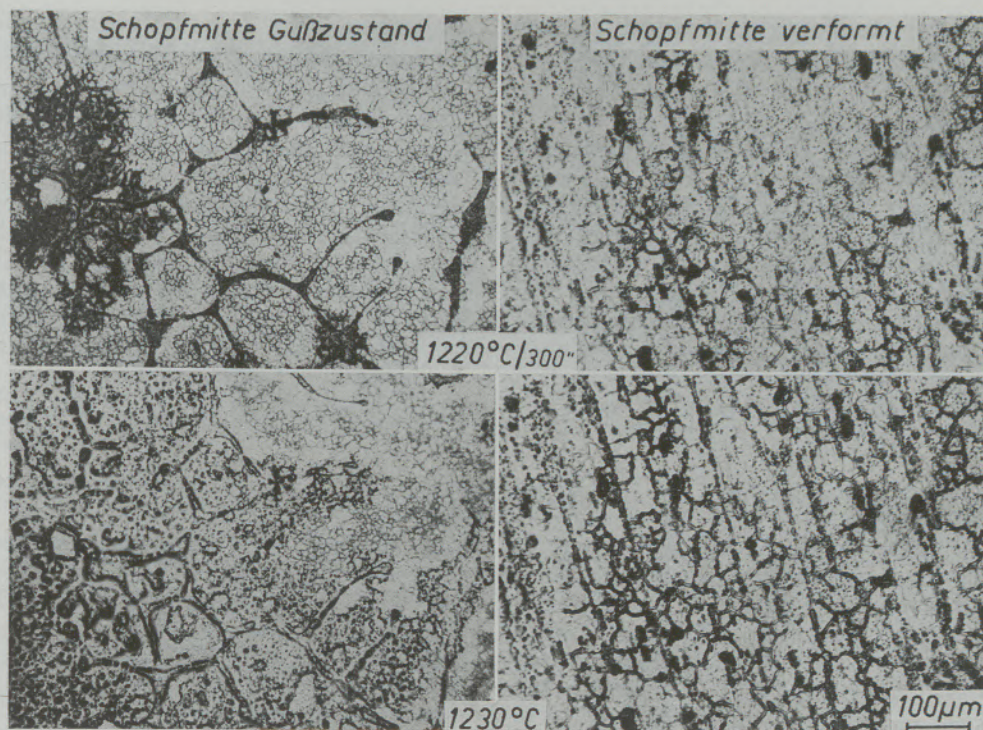


Abb. 6

Aufschmelzverhalten des Schnellarbeitsstahles S 6-5-3 im gegossenen und verformten Zustand

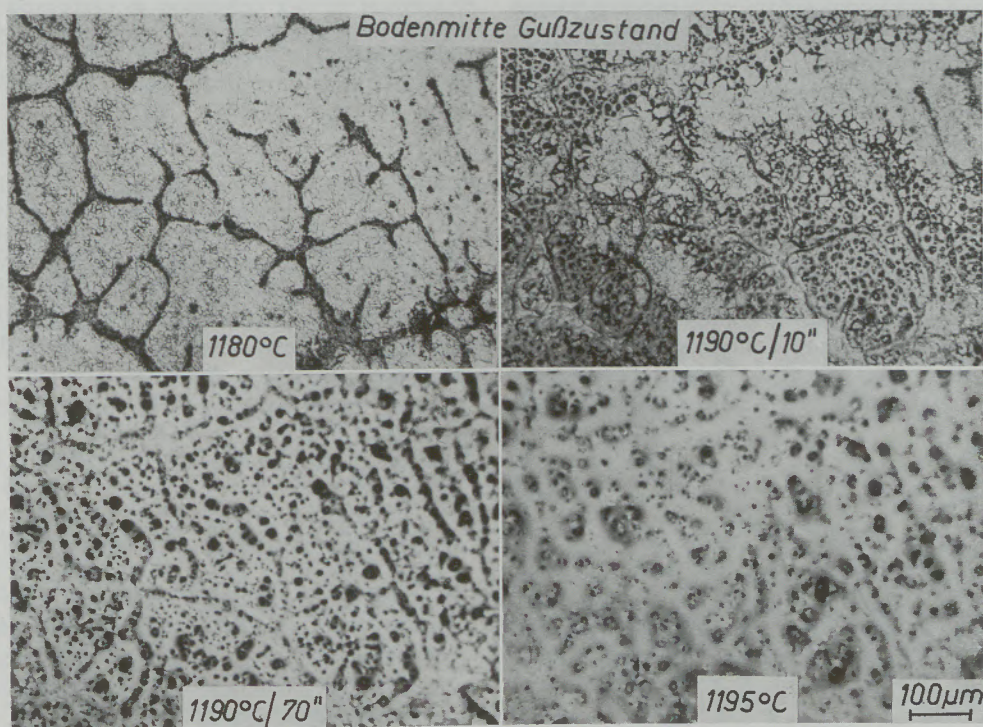


Abb. 7

Aufschmelzverhalten des Schnellarbeitsstahles S 2-9-1 im Gußzustand

und Liquidustemperatur beträgt jedoch nach E. Kunze und E. Horn etwa 200 Grad.

3. Stahl S 2-9-1:

Dieser Mo-reiche Stahl zeigt insoferne ein interessantes Verhalten, als die Probe im Gußzustand (Abb. 7) trotz sehr langsamer Temperatursteigerung überraschend schnell aufschmilzt. Die Schmelze überflutet dabei, gerechnet vom Auftreten der ersten Aufschmelzungen an, die Oberfläche innerhalb eines Temperaturbereiches von nur 15 Grad sehr weitgehend, wobei die Ausbreitung der Schmelze innerhalb des Eutektikums und entlang der Korngrenzen sehr deutlich zu sehen ist. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch

die entsprechende Probe im verformten Zustand, bei der sich die Schmelze nahezu gleich schnell ausbreitet.

Durch die Überflutung der Oberfläche mit Schmelze wird auch bei diesem Stahl ein Schmelzbereich mit sehr kleinem Abstand zwischen Solidus- und Liquidustemperatur vorgetäuscht; aus den Untersuchungen von E. Kunze und E. Horn (3) geht jedoch hervor, daß bei dem Stahl zwischen diesen beiden Temperaturen ein Unterschied von rund 220 Grad besteht. Der mit dem Heiztisch bis zur weitgehenden Überflutung der Probe beobachtete Temperaturbereich erfaßt nicht einmal den Phasenbereich, der aus Schmelze + Austenit + Karbid besteht.

Zusammenfassung

Mit dem Hochtemperaturmikroskop können die Temperaturen des Aufschmelzbegins verschiedener Schnellarbeitsstähle genau bestimmt werden. Die Übereinstimmung der gefundenen Temperaturwerte mit den aus der Literatur bekannten ist sehr gut.

Eine quantitative Aussage über die im Inneren der Probe vorliegenden Mengen an Schmelze ist jedoch

nicht möglich, da die beobachtete Probenoberfläche unter dem Einfluß der Oberflächenspannung von der entstehenden Schmelze überflutet wird. Unterschiede zwischen den Aufschmelztemperaturen von Proben im gegossenen Zustand im Vergleich zu solchen im verformten Zustand konnten bei den untersuchten Stählen nicht festgestellt werden.

Summary

By the high-temperature microscope the temperatures of the starting melting on of various high-speed steels can exactly be determined. The correspondence of the obtained temperature data with those from the literature is a very good one. A quantitative interpretation on the amounts of melts present in the interior of the sample is not possible, as the ob-

served sample surface is overflooded by the arising melt on account of the influence of the surface tension. Differences between the melting on temperatures of samples in cast condition as compared to those of shaped ones could not be detected in the investigated steels.

Résumé

Le microscope à température élevée permet de déterminer avec précision les températures de début de fusion de différents aciers rapides. La corrélation des températures trouvées avec celles indiquées par la littérature, est très bonne. Toutefois, il n'est pas possible d'obtenir des résultats quantitatifs sur les quantités de métal fondu à l'intérieur de l'échantillon,

car la surface examinée est noyée par le métal liquide, du fait de l'influence exercée par la tension superficielle. On n'a pas pu déterminer les différences de température de début de fusion d'échantillons à l'état coulé par rapport à ceux étudiés après déformation, dans le cas des aciers étudiés.

Literaturverzeichnis

1. Krekeler, K. A., Stahl und Eisen 78 (1958), S. 1575/85.
2. Hoyle, G., u. E. Ineson, J. Iron Steel Inst. 193 (1959), S. 254/69.
3. Kunze, E., u. E. Horn, DEW-Techn. Ber. 1 (1961), S. 6/15.
4. Mitsche, R., u. F. Jeglitsch, Härterei-Techn. Mitt. 15 (1960), S. 201/18.
5. Kulmburg, A., u. K. Swoboda, Arch. Eisenhüttenwes. 37 (1966), S. 173/79.
6. Kulmburg, A., Radex-Rundschau (1967), Heft 3/4, S. 685.
7. Heumann, T., u. K. Forch, Z. Metallkunde 53 (1962), S. 122/30.

Herrn Prof. Dr. phil. Dr. Ing. E. h. W. Köster zum 70. Geburtstag gewidmet

DK 778.534.83 : 669.112.227.346.2

Hochfrequenzkinematographie von Martensitumwandlungen

Von R. Mitsche, Leoben, F. Gabler, Wien, F. Jeglitsch, Leoben und D. G. Burkert, Wien
Montanistische Hochschule Leoben, C. Reichert Opt. Werke A.G. Wien und Abteilung Wissenschaftlicher
Film der Bundesfilmstelle Wien

(Die Bildungsvorgänge des Martensits werden mit Hilfe der Hochfrequenzkinematographie untersucht; es konnte festgestellt werden, daß neben der plötzlichen Martensitbildung Nadeln auch durch diskontinuierliches und quasikontinuierliches Wachsen entstehen.)

(The formation processes of martensite are investigated by means of the high-speed cinematography; there could be detected that besides the sudden martensite formation needles also form by discontinuous and quasi-continuous growth.)

(Les processus de formation de la martensite sont étudiés par cinématographie à haute fréquence; on a pu constater qu'à côté de la formation subite de la martensite, il se forme aussi des aiguilles par croissance discontinue ou quasi-continue.)

In vielen metallischen Mischkristallen treten Phasenumwandlungen auf, die in Anlehnung an die zuerst bei Stählen beobachteten Gefüge als martensitische Umwandlungen bezeichnet werden. Das ganze Gebiet dieser Umwandlungen ist trotz sehr zahlreicher Untersuchungen auch heute noch nicht in allen Einzelheiten ausreichend geklärt. In diesem Zusammenhang wird auf zwei ausführliche Darstellungen hingewiesen, welche (1) den Stand der Erkenntnisse um 1956 darstellen, während (2) die Zusammenfassung einer Tagung über Martensit und Bainit des Iron Steel Inst. im Jahre 1965 bringt.

Während früher bei den Umwandlungsgefügen des Stahles vom Martensit schlechthin gesprochen wurde, muß man nach den heutigen Auffassungen mindestens drei Arten von „Martensit“ unterscheiden, und zwar

1. den klassisch nadeligen Martensit,
2. den massiven Martensit, der bei niedriglegierten Stählen nicht vorkommt, und
3. Zwischenformen, welche bei Umwandlungen an freien Oberflächen auftreten.

Wegen der starken Druckabhängigkeit der meisten Martensitbildungen kann der Oberflächenmartensit von dem im Inneren einer Probe gebildeten Umwandlungsgefügen mehr oder weniger verschieden sein (3). Es hat sich aber gezeigt, daß bei niedriglegierten Stählen eine ziemlich weitgehende Übereinstimmung herrscht, während jedoch bei hochlegierten sehr starke Unterschiede auftreten können (4), (5).

Das gemeinsame aller martensitischen Umwandlungen, für welche von F. C. Frank (2) der kennzeichnende Ausdruck „military transformations“ geprägt wurde, ist das Auftreten eines geordneten Umwandlungsvorganges, der in sehr kurzen Zeiten abläuft. Aus diesem Grunde bestehen irgendwelche Kohärenzbeziehungen zwischen der sich umwandelnden Phase und dem entstehenden Umwandlungsprodukt. Für den nadeligen Martensit, wie er in niedriglegierten Stählen auftritt, sind dies beispielsweise die Kurdjumov-Sachs-Beziehungen (Habitusebene parallel zur (225)-

Ebene des Austenits), während in Fe-Ni-Legierungen nach Nishiyama die Habitusebene vorwiegend die (259)-Lage hat.

Sowohl Hochtemperaturbeobachtungen (6) wie schon viel früher durchgeführte indirekte Messungen, vor allem von F. Förster und E. Scheil (7), sowie H. Beisswenger und E. Scheil (8) haben ergeben, daß die einzelne Martensitnadel sehr schnell entsteht, und zwar in Zeiten von 10^{-6} bis 10^{-7} Sekunden. Eine weitere Angabe über eine Wachstumsgeschwindigkeit liegt von R. Bunsah und F. Mehl (10) vor, die Werte von etwa ein Drittel Schallgeschwindigkeit im Stahl fanden.

In Eisenlegierungen mit hohen Gehalten an Austenitbildnern, vor allem Nickel, wurde verschiedentlich auch isotherme Martensitbildung beobachtet (9). Für mittel und niedrig legierte Stähle sind Beobachtungen darüber nur spärlich vorhanden.

So wertvoll die indirekten Messungen für das Verständnis der Bildung des Martensits sind, so erscheint doch die direkte Beobachtung unbedingt erforderlich, und zwar aus folgendem Grunde: jede, auch die sehr schnell verlaufende Martensitumwandlung beginnt irgendwo und setzt sich irgendwie fort. Über die wirksamen Keime bei Umklappvorgängen liegen bisher überhaupt noch keine direkten Beobachtungen vor, so daß eine Diskussion dieser Frage zunächst nicht möglich ist. Der Bildungsmechanismus der typischen Martensitnadeln ist in seiner ersten Stufe ebenfalls noch nicht bekannt, weil die bisher angewendeten direkten Beobachtungsmöglichkeiten eine Unterteilung des in 10^{-6} bis 10^{-7} Sekunden verlaufenden Bildungsvorganges von Martensitnadeln mit linearen Dimensionen in der Größenordnung von Mikron (Breite $10^0 - 10^1$ Mikron, Länge $10^1 - 10^2$ Mikron) bisher nicht erlaubten. Rechnet man mit einem Wert von 100 Mikron und einer Bildungszeit von 10^{-7} Sekunden, dann ergibt sich ebenfalls unter der Annahme eines gleichmäßigen Wachstums, bzw. einer gleichmäßigen Umklappgeschwindigkeit, Werte um

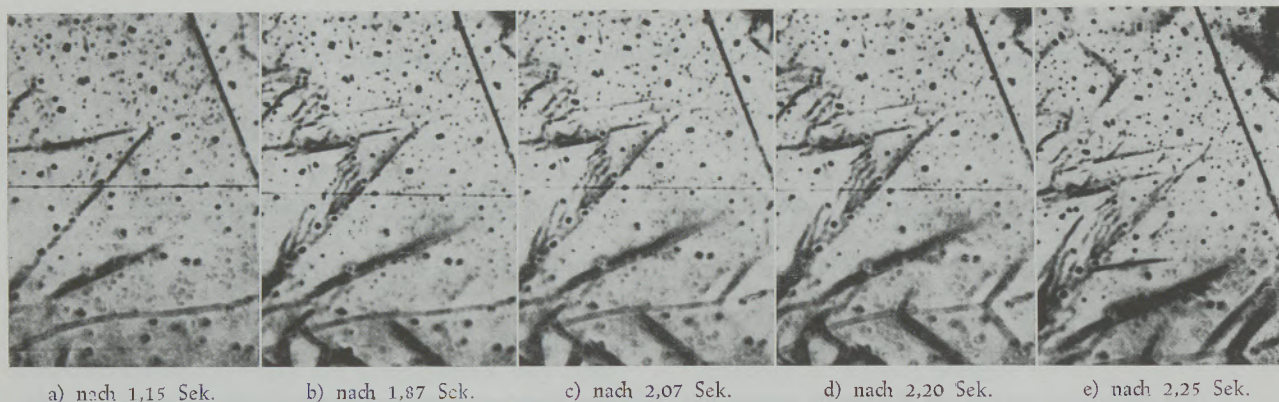


Abb. 1

Bildfolge aus einer Austenit-Martensit-Umwandlung eines Stahles mit 2% C und 4–6% Cr (11). Aufnahme-geschwindigkeit 16 Bilder/Sek., Phasenkontrast, $V = 500$ fach

etwa tausend Meter pro Sekunde, die mit dem in (10) angegebenen Wert von ein Drittel der Schallgeschwindigkeit in derselben Größenordnung liegen. Diese Werte sagen aber über den Wachstumsvorgang als solchen noch gar nichts aus, da nur der elektrische Widerstand als Volumseffekt gemessen wurde.

Bei der direkten Beobachtung der Bildung von Martensitnadeln wird man also bis auf weiteres darauf verzichten müssen, den ersten Schritt, nämlich die Bildung der Nadeln als solche zu erfassen, hingegen erscheint es aussichtsreich, durch direkte Beobachtungen zu klären, inwieweit und in welchem Ausmaß gebildete Martensitnadeln sich durch Wachsen vergrößern. Bei diesem Wachstum muß man grundsätzlich wieder mit zwei Möglichkeiten rechnen, nämlich: rein kontinuierliches Wachsen, das bei den tiefen Temperaturen ziemlich unwahrscheinlich ist, und schrittweise Vergrößerung durch Umklappen kleinerer Bereiche.

Unsere eigenen Arbeiten zur direkten Beobachtung der Martensitumwandlung hatten das Ziel, sowohl durch die Wahl geeigneter, aber möglichst niedriger Legierungsgehalte, als auch durch eine Verwendung möglichst hoher Bildfrequenzen die Einzelschritte des Wachsens zu erfassen.

Eigene Versuche:

Als besonders zweckmäßige Zusammensetzung erwies sich ein Stahl mit 2% C und 5% Cr. Bei dieser Zusammensetzung treten grundsätzlich noch die charakteristischen Nadelmartensite der Stähle auf, andererseits liegt der M_f -Punkt soweit unter Raumtemperatur, daß isotherme, bzw. quasiisotherme Umwandlungen mit flüssiger Luft einfach zu erzielen sind. Bereits bei den ersten Versuchen vor mehr als 10 Jahren (11) wurde in Bildfolgen, wie z. B. Abb. 1, gezeigt, daß beim Abkühlen dieses Stahles mit flüssiger Luft Martensit sowohl durch Umklappen entsteht, als auch gebildete Martensitnadeln sich durch Wachsen vergrößern. Die ersten Versuche mit maximal 32 Bildern pro Sekunde konnten noch keine Klarheit darüber bringen, wie das Wachstum im Einzelnen erfolgt. Es wurde daher versucht, die Wachstumsphase durch Erhöhung der Bildfrequenz näher zu

erfassen. Durch das Entgegenkommen der Österreichischen Bundesfilmstelle, Abteilung wissenschaftlicher Film, war es in Zusammenarbeit mit den Optischen Werken C. Reichert Wien, möglich, Untersuchungen mit Bildfrequenzen bis zu 8000 Bildern in der Sekunde durchzuführen.

Apparatur und Versuchsdurchführung

Die Ms-Temperaturen der verwendeten Stähle und Legierungen lagen teils über, teils unter der Raumtemperatur. Für die Hochtemperaturmartensitbildung wurde der Vacutherm der Opt. Werke, C. Reichert, verwendet, der bereits mehrfach beschrieben wurde (12). Für die Tieftemperaturuntersuchungen wurde zum Vacutherm ein Wechselteil entwickelt, mit dem im Vakuum Direktbeobachtungen bis zu tiefsten Temperaturen durchgeführt werden können. Abb. 2 links zeigt schematisch den Vacutherm, Abb. 2 rechts den Tieftemperaturzusatz. Der Umbau gestaltet sich also äußerst einfach, da nur der Oberteil gewechselt werden muß. Der Kühloberteil besitzt einen zylindrischen Hohlraum zur Aufnahme der Kühlflüssigkeit (flüssige Luft u. ä.) mit einer Bohrung an der Unterseite. Die Proben sind zylindrisch und tragen einen scheibchenförmigen, planparallelen Ansatz. Die Länge der Tief-

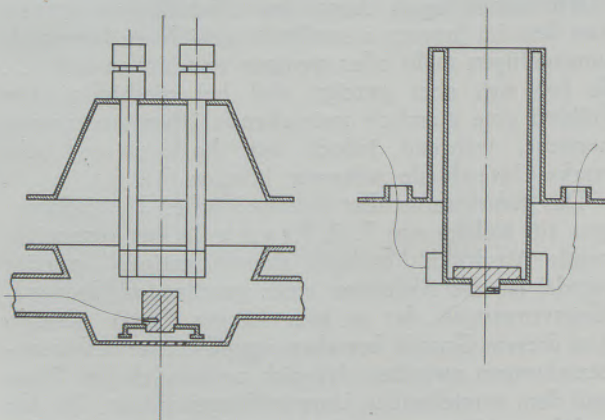


Abb. 2

Schematischer Schnitt durch den Vacutherm (links) und durch den verwendeten Kühlaufsatz (rechts)

temperaturproben ist so bemessen, daß die Schlißfläche beim Einbau in den Kühlerteil knapp über dem Einblickfenster zu liegen kommt. Knapp unter der Schlißfläche befindet sich eine Bohrung zur Aufnahme des Thermoelements. Für ein Vakuum von 10^{-5} Torr genügt es vollkommen, wenn die planparallele Auflagefläche des scheibchenförmigen Probenansatzes direkt mit Vakuumfett gedichtet wird.

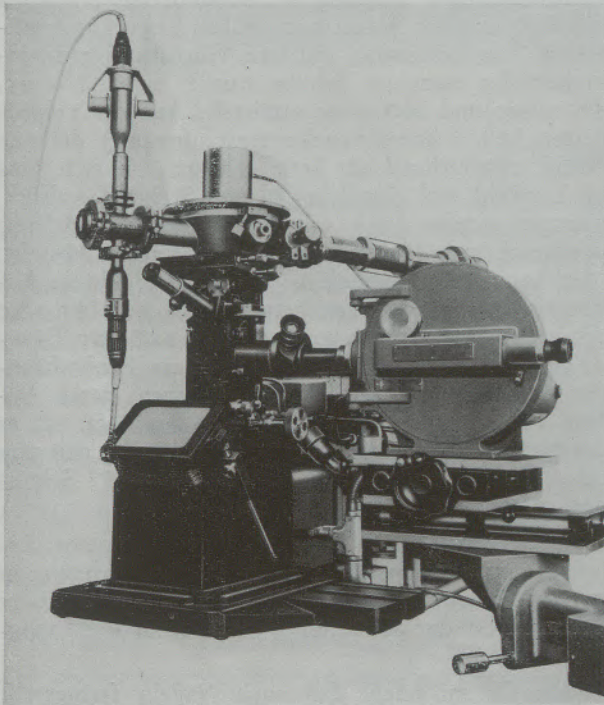


Abb. 3

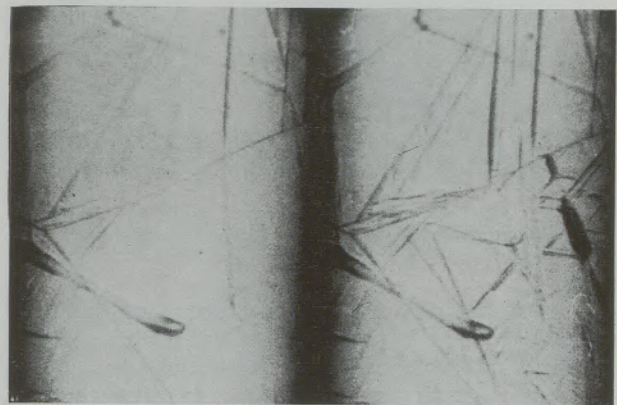
Vacuotherm mit Kühlaufsatz und montierter Fastax High Speed Camera

Die Temperaturmessung wurde mit einem Fe-Konstantan-Thermoelement durchgeführt. Weiters besteht noch die Möglichkeit, die Proben temperatur durch einen elektrisch beheizten Kupfermantel zu regeln, so daß ein kontinuierliches Abkühlen von Raumtemperatur nach unten als auch ein isothermes Halten bei Minustemperaturen möglich wird.

Zur Erzielung hoher Bildgeschwindigkeiten wurde eine Fastax High Speed Camera verwendet, die Filmgeschwindigkeiten bis zu 8000 Kader pro Sekunde zuläßt. Sie wurde, wie Abb. 3 zeigt, direkt hinter dem Mikroskopokular aufgestellt. Da mit den listenmäßigen Objektiven „kurzer“ Brennweiten hinsichtlich der Lage der Eintrittspupille Schwierigkeiten bestehen, wurde als Kameraobjektiv ein einfaches achromatisches Dublett mit etwa 30 cm Brennweite verwendet. Sein Korrektionszustand genügt vollauf zur Einstellung guter Bilder, weil es ja nur von einem schwach geöffneten Lichtbündel, das aus dem Okular austritt, durchstrahlt wird. Als Lichtquelle diente eine Hochleistungsxenonlampe, die für die kurze Laufzeit der Kamera sehr hoch überlastet werden konnte. Dadurch war es möglich, auch bei Expositionszeiten von Bruchteilen einer Millisekunde richtig belichtete Filme zu erhalten. Die Fastax-Kamera wurde wegen unvermeidlicher Erschütterungen auf einem soliden Dreifußstativ getrennt vom Mikroskop aufgestellt.

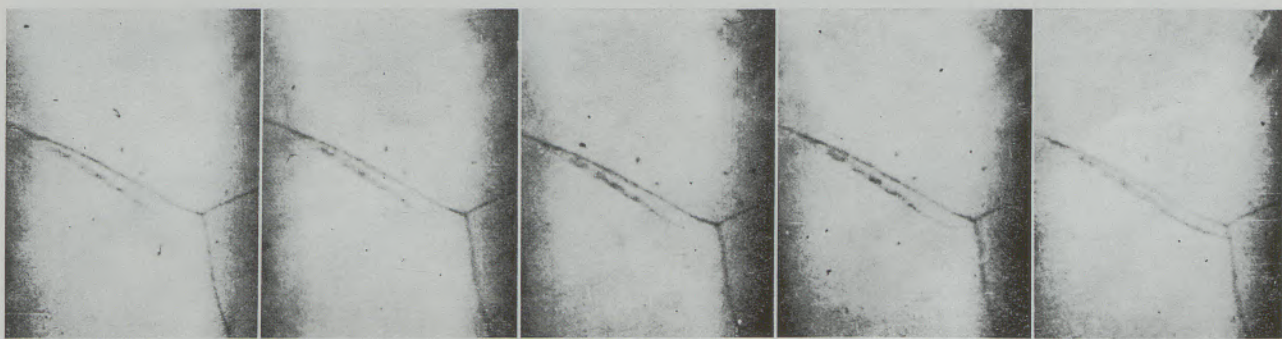
Werkstoffe und Ergebnisse

1. Niedriglegierte Stähle vom Typ 0,54 % C, 1,1 % Cr, 1,7 % Ni, 0,6 % Mo + V. Der Ms-Punkt dieser Stähle liegt im Temperaturbereich zwischen



a) Abb. 4 b)

Schlagartiges Entstehen neuer Martensitnadeln und -bereiche bei einem Stahl mit 0,54 % C, 1,1 % Cr, 1,7 % Ni, 0,6 % Mo + V; Aufnahmegeschwindigkeit 1000 Bilder/Sek; $V = 100$ fach



a) b) c) d) e)

Abb. 5a—5e

Diskontinuierliche Bildfolge aus dem Wachstum einer Martensitnadel an einem Stahl mit 1,1—1,2 % C, 5,40 % Cr, 0,50 % Mn und 0,35 % Si bei etwa -100°C ; Aufnahmegeschwindigkeit 1000 Bilder/Sek; $V = 100$ fach

200 und 250 °C. Die Untersuchungen wurden im normalen Vacutherm durchgeführt. Bei diesen Stählen bildet sich der Martensit in der Weise, daß die einzelnen Nadeln auf einmal in voller Größe erscheinen. Die ersten Nadeln schießen in einer Zeit, welche kleiner als 1/4000 Sekunde ist, über das ganze Korn, von Korngrenze zu Korngrenze, während die später gebildeten Nadeln nur mehr den Raum zwischen den bereits gebildeten Nadeln zur Verfügung haben. Abb. 4a und 4b zeigen ein und dieselbe Stelle während der Martensitbildung. Für diese Art der Martensitbildung können daher auch indirekte Angaben, wie etwa die Messung eines einzelnen Martensitbildungsvorganges nach Förster und Scheil einen echten Aufschluß über die jeweilige Bildungszeit einer ganzen Nadel geben.

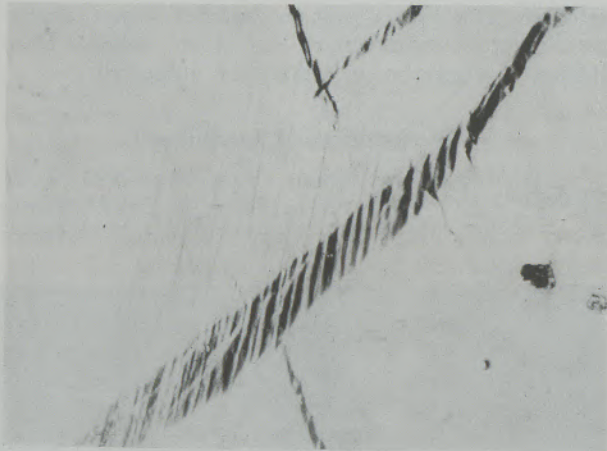


Abb. 6

Interferenzkontrastaufnahme einer Martensitnadel des Stahles nach Abb. 5, nach der Umwandlung bei RT; $V = 1000$ fach

2. Der bei den ersten Versuchen gewählte Stahl mit 2 % C und 5 % Cr konnte durch eine geeignet geführte entkohlende Wärmebehandlung mit einem Kohlenstoffgradienten vom Rand zur Mitte versehen werden, so daß Austenit-Martensitumwandlungen verschiedenen Typs bei konstantem Chrom-, aber verschiedenen Kohlenstoffgehalt beobachtet werden konnten. Die folgenden Umwandlungsbilder entstammen einer Zone mit 1,1–1,2 C und 5 % Cr. Die

Bildserie 5a–5e, 1000 Aufnahmen pro Sekunde, zeigt den Verlauf des Wachstums einer im Teilbild 5a bereits sichtbaren Martensitnadel. Das Wachstum der Nadel konnte bis zum Auftreffen an die Korngrenze, entsprechend Abb. 5e, verfolgt werden. Die Gesamtzeit zwischen 5a und 5e betrug rund 4,2 Sekunden.

Die genaue Vermessung und Auswertung der gesamten Bildserie ergab, daß das Wachstum kein kontinuierlicher Vorgang ist, sondern daß zwischen drei festgestellten Wachstumsschüben Ruhepausen auftreten. Die gemessene mittlere Wachstumsgeschwindigkeit der einzelnen Schübe wurde zu 340 μ /sec, 390 μ /sec und 200 μ /sec ermittelt. Aus der vergrößerten Abb. 6 (Interferenzkontrastaufnahme), die eine Nadel entsprechend der Serie 5 zeigt, läßt sich, was im Laufbild viel deutlicher als im Stehbild wahrgenommen werden kann, erkennen, daß die Nadel aus Untereinheiten (wahrscheinlich Zwillingen) besteht. Man kann daraus schließen, daß das beobachtete diskontinuierliche Längenwachstum durch vielfache Wiederholung zwillingsartiger Einzelschritte erfolgt. Da unsere Beobachtungen nur Einzelvorgänge erfassen können, deren Ablauf zwischen 10^{-3} bis 10^{-4} Sekunden liegt, ist es durchaus möglich, daß diese Subelemente in den von Scheil und Förster festgestellten 10^{-6} bis 10^{-7} Sekunden entstehen.

Im Gegensatz zum völlig eindeutigen Längenwachstum ist im vorliegenden Fall ein Breitenwachstum in nur so geringem Ausmaß aufgetreten, daß genauere Aussagen bei der gewählten Vergrößerung nicht möglich sind.

Bemerkt sei noch, daß auch Nadeln festgestellt wurden, bei denen das Wachstum in einem einzigen Schub ohne Ruhepausen erfolgte. Die gemessenen Wachstumsgeschwindigkeiten lagen bei 2000 μ /sec.

3. Zum Anschluß an die mehrfach (9) durchgeführten Untersuchungen über die isotherme Martensitbildung in hochnickelhaltigen Eisenlegierungen haben wir eine solche an einer Legierung mit 0,2 % C und 26 % Ni mit Bildfrequenzen von 1000 pro Sekunde gefilmt. Die Abbildungsserie 7 zeigt das kontinuierliche Längen- und Breitenwachstum einer Martensitnadel. Im Gegensatz zum Verhalten des mit Ruhepausen wachsenden Martensits im niedrig legierten

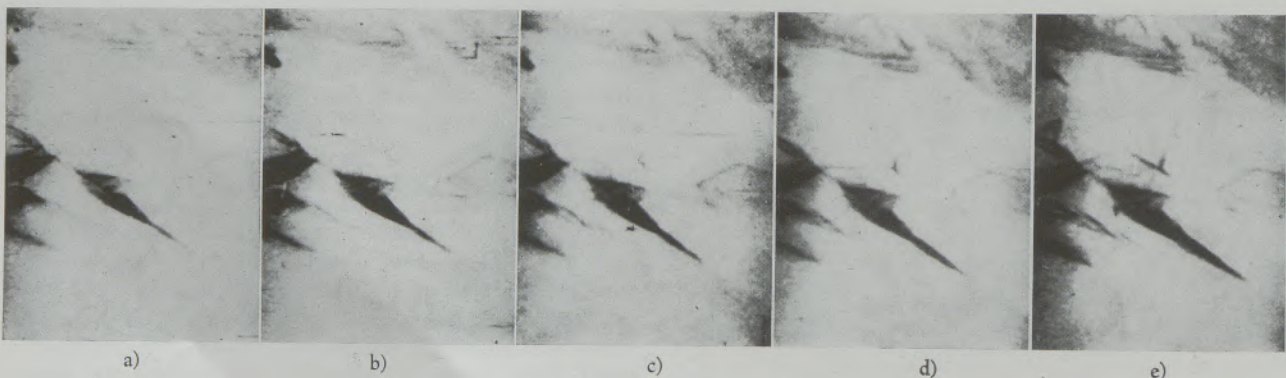


Abb. 7a–7e

Diskontinuierliche Bildfolge aus dem Wachstum einer Martensitnadel an einer Fe-Ni-Legierung mit 0,2 % C und 26 % Ni bei etwa -50 °C; Aufnahmegeschwindigkeit 1000 Bilder/Sek; $V = 100$ fach

Chromstahl konnte bei dieser Eisen-Nickel-Legierung nur ein weitgehend kontinuierlicher Wachstumsvorgang festgestellt werden. Die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit in der Länge ist in diesem Fall aber viel geringer als beim Chromstahl und beträgt $16 \mu/\text{sec}$. Die Zunahme in der Breite erfolgt mit einer Geschwindigkeit von $2 - 5 \mu/\text{sec}$.

Bemerkt sei aber, daß auch hier noch vereinzelt Nadeln gebildet wurden, welche eine Wachstumsgeschwindigkeit in derselben Größenordnung wie beim Chromstahl haben.

Für den 5^{0/0}igen Chromstahl und die Eisen-Nickel-Legierung muß aber ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß der weitaus überwiegende Teil des Martensits (Einzelnadel oder Nadelgruppen) noch immer in Zeiten gebildet wird, die kleiner als 10^{-3} bis 10^{-4} Sekunden sind.

Wir danken der Bundesstaatlichen Hauptstelle für Lichtbild und Bildungsfilm, Abteilung wissenschaftlicher Film, sowie den Opt. Werken C. Reichert Wien, für ihre Unterstützung.

Zusammenfassung

Die mit hoher Bildwechselzahl bis maximal 4000 pro Sekunde durchgeführten Aufnahmen zeigen, daß in Abhängigkeit vom Legierungstyp und der damit bedingten Temperaturlage des Ms-Punktes, die einzelne Martensitnadel entweder in ihrer Gesamtheit in Zeiten kleiner als 10^{-3} bis 10^{-4} Sekunden entstehen kann, was in allen Fällen für den größeren Teil des Martensits gilt, oder mit Geschwindigkeiten in der Größenordnung von 10^1 bis $10^3 \mu/\text{sec}$ kontinuierlich oder in Wachstumsschritten entsteht. Diese an der Oberfläche gemachten Feststellungen können wahrscheinlich nicht in vollem Umfang auf die Marten-

sitbildung im Innern übertragen werden. Aus energetischen Gründen kann man erwarten, daß das allmähliche Wachsen im Inneren im Vergleich zur schlagartigen Entstehung häufiger als an der Oberfläche auftreten wird. Somit kann man das allmähliche Entstehen von Martensitnadeln als direkt nachgewiesen ansehen.

An dieser Stelle sei der Arbeiten von H. Hanemann und H. J. Wieser (13) gedacht, welche den ersten Film über Martensitumwandlungen schon vor mehr als 35 Jahren gedreht haben.

Summary

The pictures taken with a high number of successive images to a maximum of 4000/sec show that in dependence on the alloy type and the resulting temperature of the Ms point the single martensite needle can either form as a whole in times smaller than 10^{-3} to 10^{-4} sec. which is true in all cases for the major part of the martensite, or at speeds in the order from 10^1 till $10^3 \mu/\text{sec}$. continuously or in growing steps. These statements made on the surface can probably not be assigned to the full extent to the martensite

formation in the interior. Due to energetic reasons it may be expected that the gradual growth in the interior, as compared to the apoplectic formation will occur more frequently than that on the surface. Consequently, the gradual growth of martensite needles can directly be proved.

On this occasion the works by H. Hanemann and H. J. Wieser (13) deserve to be remembered, who made the first film about martensite transformation as early as thirty-five years ago.

Résumé

Les prises de vues effectuées à une cadence élevée allant jusqu'à un maximum de 4000 vues par seconde, montrent que selon le type d'alliage et la température du point Ms qui lui est liée les diverses aiguilles de martensite peuvent se former soit en totalité dans des temps inférieurs à $10^{-3} - 10^{-4}$ seconde, ce qui s'applique la plupart des cas à la majeure partie de la martensite, soit à des vitesses de l'ordre de $10^1 - 10^3 \mu/\text{s}$ en continu ou par à coups de croissance. Ces constatations faites en surface ne peuvent vraisemblablement pas être transposées dans leur intégralité à

la formation de la martensite à l'intérieur de l'acier. Pour des raisons énergétiques on peut s'attendre à ce que la croissance progressive soit plus fréquente à l'intérieur, par rapport à la formation d'un seul coup, qu'en surface. On peut donc considérer que la formation progressive des aiguilles de martensite a été démontrée directement.

Ayons ici une pensée pour les travaux de H. Hanemann et M. J. Wieser (bibl. réf. 13) qui ont tourné le premier film sur les transformations de la martensite il y a déjà plus de 35 ans.

Literaturverzeichnis

1. "The Mechanism of Phase transformations in Metals". Institute of Metals, Monograph and Report Series No. 18, 1956.
2. "Physical Properties of Martensite and Bainite". The Iron and Steel Institute, Special Report 93, 1965.
3. Jeglitsch, F., Berg- u. Hüttenm. Mh. 109 (1964), S. 241/252.
4. Birks, L., und R. Seal, Proc. Amer. Soc. Test. Mater 56 (1956), S. 436/43.

5. Klostermann, J. A., und W. G. Burgers, Acta Metallurgica 12 (1964), S. 355/360, weitere Literatur dortselbst.
6. Lozinsky, M. G., Hochtemperatur-Metallographie (russ.), Moskau 1956. High Temp. Metallography, Pergamon Press 1961.
Ryš, P., Neue Hütte 2 (1957), K. 489/97.
Mitsche, R., F. Gabler und W. Wurz, Aluminium 37 (1961), Heft 10, S. 652/62.
Jeglitsch, F., Radex-Rundschau 1967, H. 3/4, S. 691.
7. Förster, F., und E. Scheil, Z. Metallkde 32 (1940), S. 165/173.
8. Beisswenger, H., und E. Scheil, Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956), S. 413/420.
9. Kurdjumov, G. V., und O. P. Maksimova, Doklady Akad. Nauk Bd. 61 (1948), S. 83/86 und Bd. 73 (1950), S. 95/98.
Cech, R. E., und J. H. Holloman, J. Metals 5 (1953), S. 685/89.
Slich, C. H., B. L. Averbach und M. Cohen, J. Metals 7 (1955), K. 183/87.
Machlin, E. S., u. M. Cohen, J. Metals 3 (1951), S. 746/54.
- Philibert, J., und C. Crussard, J. Iron Steel Inst. 180 (1955), S. 39/50.
- Thompson, F. C., und M. D. Jepson, J. Iron Steel Inst. 164 (1950), S. 27/35.
- Greeninger, A. B., und A. R. Troiano, Trans. Amer. Soc. Metals 28 (1940), S. 537/74.
- Kulin, S. A., und G. R. Speich, J. Metals Trans. 4 (1952), S. 258/63.
10. Bunshah, R. F., und R. F. Mehl, Trans. AIME 197 (1953), S. 1251.
11. Mitsche, R., Berg- u. Hüttenmänn. Mh. 96 (1951), S. 1/4.
Mitsche, R., Radex-Rundschau 1956, S. 197/199.
Mitsche, R., Arch. Eisenhüttenwes. 28 (1957), Nr. 1, S. 53/55.
Gabler, F., und R. Mitsche, Metall 12 (1958), S. 362/365.
12. Mitsche, R., und F. Jeglitsch, Härtereitechn. Mitt. 15 (1960), S. 201/18.
Mitsche, R., F. Gabler und F. Jeglitsch, 4. Plansee-Seminar 1961, Reutte/Tirol, S. 799/829.
13. Hanemann, H., und H. J. Wiester, Arch. Eisenhüttenwes. 5 (1931/32), S. 377/82.

Herrn Prof. Dr. phil. Dr. Ing. E. h. W. Köster zum 70. Geburtstag gewidmet

DK 620.181.4 : 535.822.9 : 536.45 : 53.082.78 : 538.662.13

Kombination des Hochtemperaturmikroskops mit einer Magnetsonde

Von F. Brandstaetter, Wien, R. Mitsche, Leoben und F. Gabler, Wien

Technische Hochschule Wien und Montanistische Hochschule Leoben

(Es wurde eine Magnetsonde in Kombination mit einem Hochtemperaturmikroskop entwickelt und erprobt; als Besonderheit ist anzuführen, daß man außer dem Curiepunkt auch optisch nicht oder schwer beobachtbare Gefügeumwandlungen erfassen und mit einem Schreiber registrieren kann.)

(In order to extend the results as for difficult observable transformations gained by visual observations in a hot stage microscope a special magnetic device has been constructed, which yields very valuable informations by measuring and recording whatever magnetic changes take place over the entire volume of the respective sample.)

(On a mis au point une nouvelle sonde magnétique adaptée à un microscope pour observations à température élevée, permettant d'enregistrer toutes les variations magnétiques dans l'échantillon; on peut ainsi observer des transformations qui se prêtent peu ou pas du tout à l'examen optique.)

1. Einleitung

Die metallkundlichen Untersuchungen mit dem Hochtemperaturmikroskop zeigen, daß man nicht in allen Fällen Gefügeänderungen mit der gewünschten Deutlichkeit verfolgen kann, zumal es in der Natur des Hochtemperaturmikroskops liegt, daß sich die Beobachtungen nur auf die Probenoberfläche beschränken, die überdies einem Temperaturgradienten ausgesetzt ist. Insbesondere sind es bei Stählen die $\alpha/\gamma/\alpha$ -Umwandlungen sowie die Perlitbildung, die durch Direktbeobachtung zeitlich nicht mit entsprechender Genauigkeit festgestellt werden können.

Es dürfte daher gewinnbringend sein, die Erscheinung der spontanen Magnetisierung in ferromagnetischen Proben wegen ihrer Erfassung des gesamten Volumens als ergänzende Indikation für die Untersuchungen heranzuziehen.

2. Entwicklung und Aufbau einer geeigneten Magnetsonde

Auf Anregung von R. Mitsche und F. Gabler hat sich der erstgenannte Verfasser der Aufgabe unterzogen, eine Magnetsonde zu entwickeln, die es gestattet, Veränderungen der magnetischen Eigenschaft der Probe zu messen. Dadurch wird eine zuverlässige laufende Kontrolle der mikroskopischen Direktbeobachtung der oben erwähnten Umwandlungen wegen des dabei auftretenden großen Meßeffekts beim Curiepunkt ermöglicht. Für solche empfindliche magnetische Untersuchungen könnte an sich die Förster-sonde herangezogen werden, welche in der Lage ist, schwächste Magnetfelder oder deren Änderungen zu messen. Grundsätzlich geht dies allerdings nur bei Feldern, die räumlich wesentlich ausgedehnter sind als die Sonde selbst, denn die Eichung und das hochpermeable Kernmaterial der konventionellen Sondenspuln ge-

statten keine Wechselwirkung mit ganz naheliegenden ferromagnetischen Proben, die überdies wegen der hohen Temperatur, bei der sie untersucht werden, erhebliche thermische Energie ausstrahlen.

Für das Hochtemperaturmikroskop muß daher die Förstersonde wegen der besonders stark auftretenden Wechselwirkung so weitgehend modifiziert werden, daß letztlich nur der Grundgedanke der elektrischen und magnetischen Symmetrierung zweier Spulen sowie die Ausnützung einer Oberschwingung in den induzierten Spannungen als Meßeffect erhalten bleibt. Die folgende Darstellung soll den Aufbau und die Wirkungsweise der neuen Magnetsonde erläutern.

Zwei Siferritkerne der Type 550 M 25 von 3,45 mm Durchmesser und 17 mm Länge, die ohneweiters eine leichte Temperaturerhöhung ohne besondere Veränderung ihrer magnetischen Eigenschaften vertragen können, befinden sich in Spulenkörpern, die vollkommen gleichartig mit je einer Primär- und Sekundärwicklung (205 bzw. 265 Windungen Cu-Lackdraht von 0,18 mm ϕ) versehen sind. Als Erregerstrom dient Wechselstrom von 5 kHz und einer Stärke von 35 mA. Die beiden Primärwicklungen sind hintereinander geschaltet, während die beiden Sekundärwicklungen gegenphasig zusammengeschlossen werden, so daß sich die in ihnen induzierten Spannungen bei völliger elektrischer und magnetischer Symmetrie in jedem Augenblick kompensieren und somit keinen Meßeffect ergeben (siehe Abb. 1). Da-

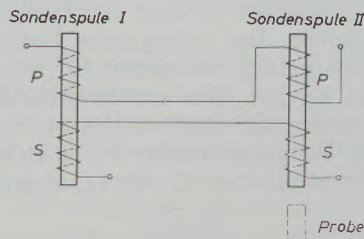


Abb. 1

Schaltschema der Magnetsonde

bei kann die Spule II im Heiztisch des Hochtemperaturmikroskops („Vacutherm“ der Fa. C. Reichert, Optische Werke A. G., Wien) eingebaut sein, während die Spule I sich außerhalb davon in horizontaler Lage befindet. Wird nun eine ferromagnetische Probe unter die Spule II gebracht, so dringt das Eigenfeld der Spule in die Probe, wodurch eine Wechselwirkung mit den Weiß'schen Bezirken der spontanen Magnetisierung entsteht. Gleichzeitig tritt infolge der elektrischen Leitfähigkeit der Probe auch eine Rückwirkung durch Wirbelströme auf, die aber durch einen Kupfering an der Sondenspule I kompensiert werden kann.

Das Meßsystem funktioniert allerdings nur dann richtig, wenn die in den Sekundärwicklungen induzierten Spannungen nicht rein sinusförmig sind, sondern starke Verzerrungen aufweisen und daher einen hohen Oberwellengehalt besitzen. Vornehmlich auf die Oberwelle der dreifachen Grundfrequenz kommt

es an, da schon eine geringfügige Phasenverschiebung ihrerseits infolge Wechselwirkung mit der Probe auf der Sekundärseite eine Differenzspannung mit der doppelten Grundfrequenz als Dominante hervorruft. Diese Oberwelle wird mit einem Resonanzverstärker noch besonders hervorgehoben und als Meßeffect hoch verstärkt. Daher auch die hohe Empfindlichkeit der Meßanordnung! Die geforderte Verzerrung erhält man durch den hinreichend starken Primärstrom, der die Siferritkerne nahezu bis in die magnetische Sättigung aussteuert. In der Abb. 2 ist die gesamte Meß-

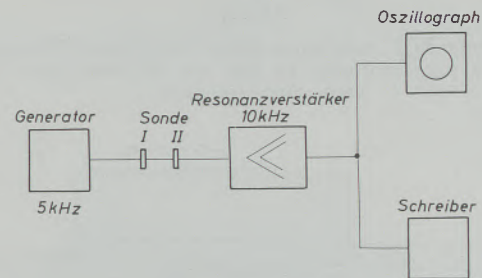


Abb. 2

Blockschaltung der Meßanlage

anordnung in Blockschaltung dargestellt. Man erkennt, daß an den Resonanzverstärker noch ein Schreiber oder ein Kathodenstrahloszillograph angeschlossen werden kann. Abb. 3 zeigt schematisch die Lage der Sondenspule II im Vakutherm. Wegen der starken Wärmestrahlung muß die Spule in einem ver-

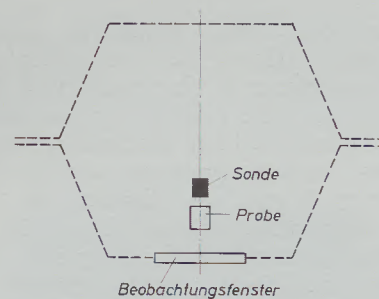


Abb. 3

Schema des Vakutherm mit Sonde und Probe

silberten Gehäuse aus Supremaxglas untergebracht werden, das vom Kühlwasser dauernd durchströmt wird (siehe Abb. 4).

Die Sondenspule I befindet sich in einem besonders konstruierten Gehäuse, damit der magnetische Abgleich exakt durchgeführt werden kann. Die elektrische Symmetrie wird allein schon durch sorgfältigen Abgleich der Wicklungswiderstände besorgt. Wie die Abb. 5 zeigt, wird die Sondenspule 11 von einem Gehäuse 1 aus Hart-PVC umgeben. (Die Nummernbezeichnungen entstammen einer Werkszeichnung und wurden für die Beschreibung übernommen!) Mit der Schraubspindel 2 (Hart-PVC) kann der Siferritkern 10

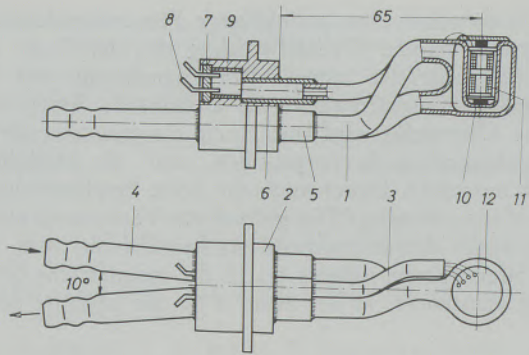


Abb. 4

Sondenspule II. 1 versilbertes Kühlgefäß, 3 Drahtführungsrohr, 11 Spule mit Ferritkern. Es sind nur die wichtigsten Nummern hervorgehoben

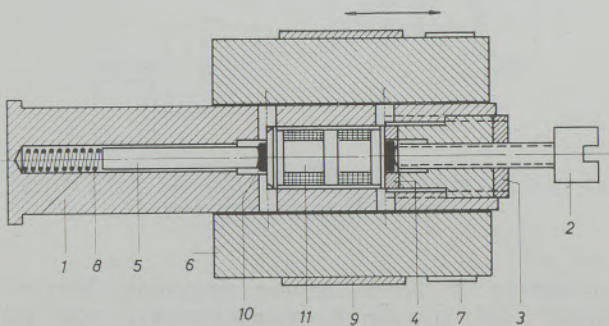


Abb. 5

Sondenspule I. mit Abgleich. 1 Gehäuse, 2 Verstellechraube, 6 Hülse aus Hartgummi, 7 Kurzschlußring aus Cu, 9 Abgleichjoch aus magnetisch weichem Eisen, 11 Spule mit Ferritkern. Es sind nur die wichtigsten Nummern hervorgehoben

relativ zur Sondenspule verschoben werden. Der Distanzbolzen 5 (Hart-PVC) ermöglicht zusammen mit der Messingfeder 8 eine rückläufige Bewegung des Siferritkernes, falls er zu tief in das Spulenninnere hineingeschoben wird. Über das Spulengehäuse ist die Hülse 6 aus Hartgummi gezogen, die den kupfernen Kurzschlußring 7 und das Abgleichjoch 9 aus geschlitztem, magnetisch weichem Eisen trägt. Kupfer- und Eisenring können für den Abgleich leicht verschoben werden. Dieser geht so vor sich, daß die Stellung der Ringe sowie des Siferritkernes zunächst bei zusammengebauter Meßanordnung ohne Probe systematisch solange verändert wird, bis der scheinbare Meßeffect der Sonde, der nämlich von den Wirbelströmen des Vakutherns allein herrührt, auf ein Minimum herabgedrückt ist. Dabei ergibt sich, daß die horizontal liegende Sondenspule noch den günstigsten Winkel zum Erdfeld einnimmt, so daß für die folgenden Messungen die Lage unverändert bleiben muß. Dann erst kann die Probe eingebracht werden, deren magnetischer Meßeffect den von ihr stammenden nicht kompensierten Wirbelstromanteil weit aus überwiegt. Die Erfahrung zeigt, daß ein Nachabgleich in den meisten Fällen nicht erforderlich ist. Er müßte bei hohen Temperaturen durchgeführt werden, bei denen die spontane Magnetisierung nicht mehr existenzfähig ist, so daß ein reiner Wirbelstromeffect gemessen wird.

Es ist hervorzuheben, daß zum Unterschied von den meisten Meßmethoden zur Bestimmung des Curiepunktes, die diesen nur bei Abkühlung der Probe erfassen, die beschriebene Sonde durchaus in der Lage ist, den Curiepunkt auch beim Aufheizen festzustellen. Wie man nämlich aus der Abb. 6 ersehen kann, befindet sich die Sondenspule II in der Symmetrieebene oberhalb der Heizbleche, die die Probe bei einem Heizstrom von etwa 130 Ampere durch Strahlung erhitzen. Das an sich starke magnetische Wechselfeld des Heizstromes durchsetzt jedoch die Sondenspule II nahezu senkrecht, so daß nur eine geringfügige Rückwirkung auf die Sonde besteht.

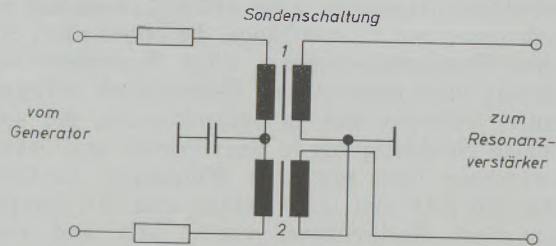


Abb. 6

Sondenschaltung. 1 und 2. Spulen der Sonde mit Siferritkernen

Anwendungsbeispiele

Um die Tauglichkeit der Magnetsonde unter Beweis zu stellen, wurden verschiedene Stahlproben untersucht. So sieht man in Abb. 7 an der Schreiberkurve den Zusammenbruch der spontanen Magnetisierung beim Curiepunkt an einer Stahlprobe von etwa 0,08 % C-Gehalt. Das beigegebene Gefügebild läßt erkennen, daß es sich um reinen Ferrit mit kleinen Spuren Perlit handelt. Wie aus der Abbildung ferner hervorgeht, steigt der Sondenmeßwert von A bis B infolge eines Temperatureffekts an, da sich die Sonde etwas erwärmt. Bei 767 °C, dem Curiepunkt, bricht

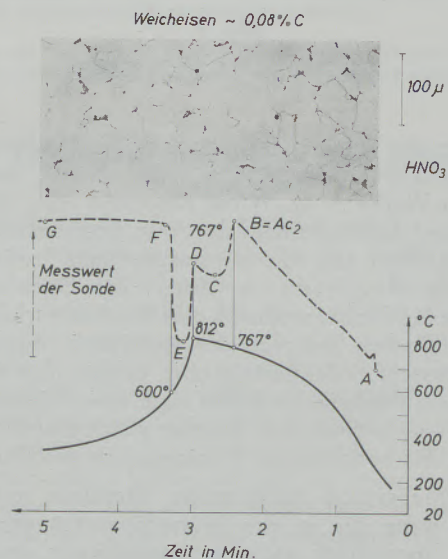


Abb. 7

Temperaturverlauf (—) und Sondenanzeige (---) beim Erhitzen und Abkühlen eines Weicheisen mit 0,08 % C

die spontane Magnetisierung bei B eindeutig zusammen, da aber die Probe noch weiter bis 812 °C erhitzt wird, steigt der Sondenmeßwert bis D etwas weiter an. Beim Ausschalten der Heizung verschwindet ihr starkes magnetisches Wechselfeld, so daß der Sondenmeßeffect auf seinen wahren Wert Punkt E bei fehlender spontaner Magnetisierung abfällt. Dieser Effekt tritt bei allen Beispielen auf (Abb. 8

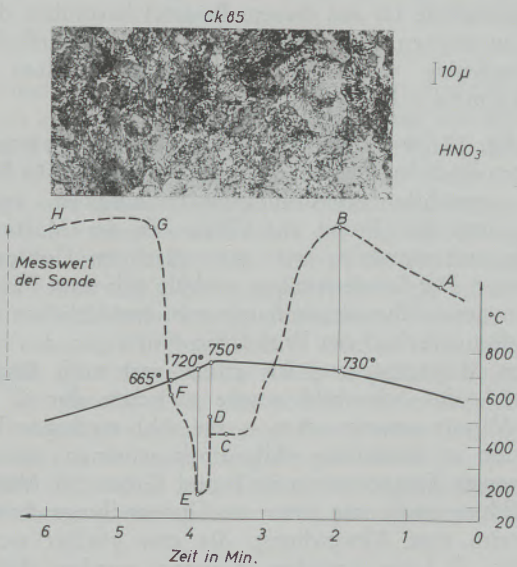


Abb. 8

Temperaturverlauf (—) und Sondenanzeige (---) beim Erhitzen und Abkühlen eines Ck 85

bis 11). Dieser Wert ist auf die zusätzliche nicht kompensierte Wirbelstromwirkung der Probe zurückzuführen. Von einem Nachabgleich kann abgesehen werden, da der Meßeffect der Sonde deutlich genug ist. Von E bis F steigt die spontane Magnetisierung in der Probe steil wieder an, was auf die Umwandlung des Austenits beim Abkühlen zurückzuführen ist. Diese Umwandlung, die im Hochtemperaturmikroskop — wenn überhaupt — nur sehr schlecht beobachtet werden kann, wird also durch die gleichzeitige Anzeige der Sonde genau festgelegt.

In der Abb. 8 wird das Verhalten eines Kohlenstoffstahles mit 0,85 % C dargestellt. Im Vergleich zu Abb. 7 zeigt die Kurve dieses Bildes einen etwas anderen Verlauf. Wieder bricht in B, dem Umwandlungspunkt von Perlit zum Austenit, die spontane Magnetisierung zusammen. Allerdings geschieht dies nicht in der scharf begrenzten Form wie beim Ac_2 -Punkt, was man damit erklären kann, daß die Umwandlung zwar in B bei 730 °C beginnt, aber eine gewisse Zeit bis zu ihrem vollständigen Ablauf benötigt. Das Gefügebild stellt im wesentlichen ein rein perlitisches Gefüge mit geringen Ferritanteilen dar. Entsprechend sind auch in der Kurve beim Abkühlen deutlich zwei Bereiche zu unterscheiden, nämlich ein erster Anstieg von E ab, der offenbar der Ferritbildung zuzuschreiben ist, und ein zweiter von F bis G, der durch die Perlitbildung hervorgerufen wird. Auch hier läßt sich die Gefügeänderung durch eine Direktbeobachtung nur schlecht erfassen.

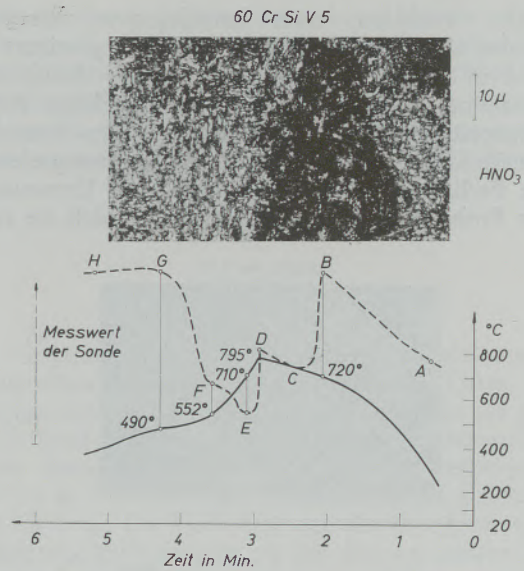


Abb. 9

Temperaturverlauf (—) und Sondenanzeige (---) beim Erhitzen und Abkühlen eines 60 Cr Si V 5

Abb. 9 zeigt einen leichtlegierten Werkzeugstahl mit 0,60 % C. Der Sondenmeßwert verläuft bis D ähnlich wie bei den vorhergehenden Beispielen. Der Stahl wurde hier so ausgewählt, daß bei einer Abkühlung nach der festausgezogenen Kurve eine Umwandlung sowohl in der Perlit- als auch in der oberen Zwischenstufe eintritt. Das Gefügebild zeigt auch deutlich die beiden erhaltenen Phasen. Es ist hervorzuheben, daß die gemessenen Temperaturen in den Punkten E, F und G gut mit jenen Werten übereinstimmen, bei denen die Gefügeänderungen dieses Stahles bei dieser Abkühlung zu erwarten sind. Hierbei kommen durch das Ansteigen der spontanen Magnetisierung im Bereich EF die Perlit- und im Bereich FG die Zwischenstufenbildung zum Ausdruck.

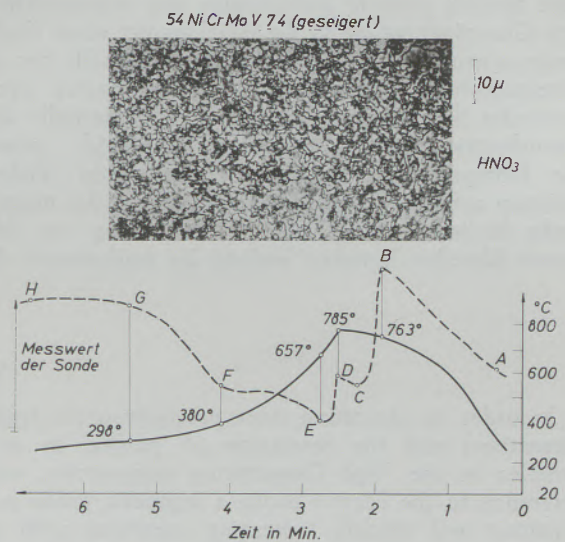


Abb. 10

Temperaturverlauf (—) und Sondenanzeige (---) beim Erhitzen und Abkühlen eines 54 Ni Cr Mo V 7 4 (geseigt)

Das Verhalten eines leichtlegierten Werkzeugstahles mit 0,54 % C, der außerdem geseigert war, wird in Abb. 10 wiedergegeben. Ein Stahl dieser Zusammensetzung dürfte bei der gewählten Abkühlungsgeschwindigkeit nur Zwischenstufen- bzw. Martensitbildung zeigen, da durch die Legierungselemente die Perlitbildung verzögert wird. Eine Untersuchung der Probe nach dem Abkühlen ergab, daß sie relativ

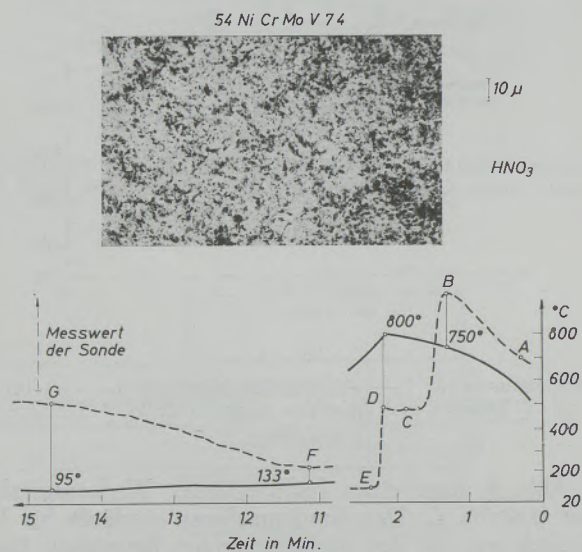


Abb. 11

Temperaturverlauf (—) und Sondenanzeige (---) beim Erhitzen und Abkühlen eines 54 Ni Cr Mo V 7 4

stark geseigert war. Neben einem Zwischenstufengefüge, wie es das obere Bild zeigt, waren in den geseigerten Stellen auch noch Perlitanteile zu finden. Während an der Oberfläche bei dieser Abkühlungsgeschwindigkeit nur ein feines Zwischengefüge auftritt, gibt die Sonde im Intervall von E bis G wieder deutlich zwei Bereiche an, nämlich von E bis F die Perlitbildung im Gebiet der Seigerung und von F bis G die Zwischenstufenumwandlung. Der Vorteil der Magnetsonde ist aus diesem Beispiel besonders deutlich zu ersehen. Im Gegensatz zur reinen Oberflächenbeobachtung wird das Umwandlungsverhalten der gesamten Probe aufgezeigt.

Abb. 11 beschreibt das Verhalten eines homogenisierten leichtlegierten Werkzeugstahles mit 0,54 % C. Die gewählte Abkühlungsgeschwindigkeit reichte aus, um die Probe zur Gänze in der Martensitstufe umzuwandeln, wie man dies im Gefügebild erkennt. Die Sondenanzeige verhält sich vom Punkt E an in guter Übereinstimmung zum tatsächlichen Umwandlungsverlauf der Probe. Ein Ansteigen der spontanen Magnetisierung ist jedoch erst nach längerer Zeit — das Schaubild wurde zwischen der 2. und 11. Minute unterbrochen — bei sehr niedriger Temperatur zu bemerken. Allerdings stimmen die gemessenen Temperaturen in F und G bei der Martensitbildung nicht mit jenen im Umwandlungsschaubild überein, eine Abweichung, die erst geklärt werden müßte. Es kann trotzdem ausgesagt werden, daß der Verlauf des Sondenmeßwertes so ist, wie man ihn bei einer Martensitumwandlung erwarten muß.

Zusammenfassung

Um $\alpha/\gamma/\alpha$ -Umwandlungen sowie Perlitbildung in Stahlproben in der Hochtemperaturmikroskopie besser erfassen zu können, wurde in Anlehnung an die Förstersonde eine Magnetsonde als empfindliches und rasch anzeigendes Meßgerät mit Schreiber entwickelt. Eine speziell gebaute Sondenspule mit wassergekühltem Glsträger wurde in die Heizkammer eines Hochtemperaturmikroskops etwa 8 mm oberhalb der zu untersuchenden Probe eingesetzt. Die zweite symmetrische Sondenspule befand sich außerhalb des Vacutherm. Durch vorherigen Abgleich gelang die Kompensation der Rückwirkung von Wirbelströmen auf die Magnetsonde, so daß nur der magnetische Meßeffect der Probe in Erscheinung trat. Mit einem Schreiber konnten laufend die Änderungen der

magnetischen Eigenschaft der Probe in der Nähe des Curiepunktes registriert werden. Die Messungen wurden an fünf verschiedenen Stahlproben, und zwar einer Weicheisenprobe mit 0,08 % C, einem perlitischen Stahl mit 0,85 % C und leichtlegierten Stählen mit 0,60 % bzw. 0,54 % C-Gehalt durchgeführt. Es zeigte sich, daß schlecht oder gar nicht beobachtbare Gefügeumwandlungen infolge des Magnetismus als Volumeneffekt registriert werden konnten. In einem Beispiel trat besonders deutlich hervor, daß neben der Oberflächenbeobachtung das Umwandlungsverhalten der gesamten Probe aufgezeigt wurde, so daß die Kombination der Magnetsonde mit dem Hochtemperaturmikroskop für künftige metallkundliche Untersuchungen erfolgversprechend sein dürfte.

Summary

In order to determine more precisely $\alpha/\gamma/\alpha$ transformations and the formation of perlite in steel samples in the High-Temperature microscopy, with reference to the Förster probe a magnetic probe as a sensitive and quickly indicating apparatus with recorder was developed. A specially constructed probe coil with a water-cooled glass body was inserted into the heating chamber of a high temperature

microscope about 8 mm above the sample to be examined. The second symmetrical probe coil was outside of the „Vacutherm“. By previous balancing the compensation of the retroaction of eddy currents on the magnetic probe was achieved so that only the magnetic measuring effect of the sample became apparent. By a recorder the changes of the magnetic characteristics of the samples could

continually be registered near the Curie-point. The measurements were carried out in turn at five different steel samples and that at a soft iron sample with 0,08 % C-content, a perlite steel with 0,85 % C-content and light alloy steels with 0,60 %, respectively 0,54 % C-content. On account of magnetism, structural transformations hardly or not observable could be recorded as an effect of the

whole specimen. In one example it became clearly apparent that besides the surface observation the transformation behaviour of the whole specimen was demonstrated; thus the combination of the magnetic probe with the high-temperature microscope proves to be successful for coming metallographic investigations.

Résumé

Pour pouvoir mieux déceler les transformations α - γ - α et la formation de la perlite dans des échantillons d'acier lors de la microscopie à haute température, on a, s'inspirant de la sonde de Förster, développé une sonde magnétique, constituant un appareil de mesure sensible et livrant des indications rapides, avec un enregistreur. Une bobine de sonde spécialement construite avec un support en verre refroidi par eau est introduite dans le „Vacutherm“ environ 8 mm au dessus de l'échantillon à étudier. La deuxième bobine symétrique de la sonde se place à l'extérieur du Vacutherm. Avec une compensation préalable, la compensation de la réaction des courants de Foucault parvient à la sonde magnétique, de sorte que seul l'effet de mesure magnétique de l'échantillon apparaît. Avec un enregistreur on a pu relever en continu

les variations des caractéristiques magnétiques de l'échantillon au voisinage du point de Curie. Les mesures ont été effectuées à tour de rôle sur cinq échantillons différents d'acier, à savoir un échantillon de fer doux à 0,08 % de C, un acier perlitique à 0,85 % de C et des aciers faiblement alliés à 0,60 ou 0,54 % de C. On a constaté que des transformations structurales difficilement ou pas du tout observables peuvent être enregistrées grâce au magnétisme comme effet de volume. Un exemple montre clairement qu'en plus de l'observation de surface, le comportement à la transformation de l'ensemble de l'échantillon est observé, de sorte que la combinaison de la sonde magnétique et du microscope à platine chauffante est prometteuse pour les recherches métallographiques futures.

Literaturverzeichnis

- Brandstaetter, F., Die Messung der Curietemperatur ferromagnetischer Probekörper in einer Mikroheizkammer. Metall 12 (1963), S. 1209/12. Dort weitere Literaturhinweise.

Herrn Prof. Dr. phil. Dr. Ing. E. h. W. Köster zum 70. Geburtstag gewidmet

DK 620.181.4 : 535.822.9 : 536.45 : 543.226.083.6 : 669.112.227.343

Kombination der Hochtemperaturmikroskopie mit der Differentialthermoanalyse

Von H. J. Dichtl und F. Jeglitsch, Leoben

Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung, Montanistische Hochschule Leoben

(Vorschlag einer Kombination der Hochtemperaturmikroskopie mit der Differentialthermoanalyse zur Erhöhung der Aussagekraft beider Verfahren; mögliche Probenformen und Meßanordnungen; Beispiele und Diskussion der Ergebnisse.)

(Proposal of a combination of the high-temperature microscopy with the differential thermal analysis for increasing the interpretation possibility of both methods; possible specimen shapes and measuring arrangements; examples and discussion of the results.)

(Proposition de l'emploi d'une combinaison de la microscopie à haute température avec l'analyse thermique différentielle pour augmenter la valeur significative des deux procédés; forme d'échantillons et schémas de mesure possibles; exemples et discussion des résultats.)

1. Einleitung und Problemstellung

Sowohl die Hochtemperaturmikroskopie (1) – (4), als auch die Differentialthermoanalyse (DTA) (5) – (8) haben in den letzten Jahren für metallkundliche und metallographische Untersuchungen immer mehr an Bedeutung gewonnen. Beiden Verfahren haften aber gewisse Schwächen an. So ist die Hochtemperaturmikroskopie nicht in der Lage, Umwandlungen aufzuzeigen, welche nur mit einer geringen Reliefbildung der Oberfläche verbunden sind. Dazu gehören viele Vorgänge beim Erhitzen vom Stahl; auch die Umwandlungen in der Perlitstufe sind nicht leicht zu verfolgen. Weiters benötigt die thermische Ätzung als diffusionsabhängiger Vorgang zum Wirksamwerden eine gewisse Dauer, so daß die Direktbeobachtung von Kornnetzwerken gegenüber dem tatsächlichen Korngefüge zeitlich prinzipiell nachhinkt. Auch fehlt die direkte Kontrolle während des Versuches, wie weit die Oberfläche mit dem Inneren konform geht (9) – (11).

Bei der DTA wäre es andererseits wünschenswert, wenn gleichzeitig mit dem Auftreten von Reaktionsspitzen die Möglichkeit bestünde, die dazugehörigen Veränderungen im Gefüge direkt zu beobachten. So sind zum besseren Verständnis von DTA-Kurven bereits unmittelbare Kombinationen mit gravimetrischen und gasanalytischen Verfahren (12) sowie mit Strukturuntersuchungen (13) versucht worden.

Der Zweck der im folgenden beschriebenen Versuche ist es nun, die Möglichkeit einer Kombination der Hochtemperaturmikroskopie mit der DTA zu erproben, um so die Aussagekraft beider Verfahren zu steigern.

2. Versuchsdurchführung

Die Versuche wurden im Vacutherm der Optischen Werke C. Reichert durchgeführt. Die verwendeten Probenformen und die Meßanordnung sind in Abb. 1

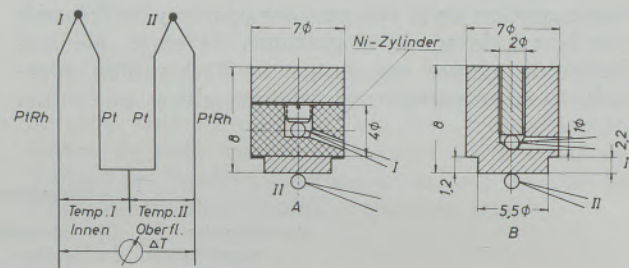


Abb. 1

Verwendete Probenformen und Anordnungen der Differenzschaltung

skizziert. In Abb. 1 links ist nochmals das bereits bekannte Prinzip einer DTA-Schaltung dargestellt, das bei beiden Probenformen A und B der Abb. 1 beibehalten wurde. Die beiden Th-El. I und II liegen in Differenzschaltung, so daß an den beiden Außenschenkeln die Differenztemperatur ΔT und zwischen Außen- und Mittelschenkel die jeweilige Temperatur der Meßstelle I und II gemessen werden kann. Bei den üblichen DTA-Messungen sind Probe und Inertprobe gleich groß und symmetrisch in der konstanten Temperaturzone eines Ofens angeordnet. Probenform und -anordnung mußten jedoch infolge der konstruktiven Gegebenheiten im Vacutherm abgeändert werden. A ist eine normale Vacuthermprobe mit einer 4 mm Querbohrung, in die ein Ni-Zylinder als Inertprobe mit der Meßstelle I eingeschoben wird. Meßstelle II liegt an der Oberfläche. Diese Meßanordnung entspricht dem Prinzip der üblichen DTA-Messungen, die Temperatur-Differenz wird zwischen einem geeigneten Inertkörper und der Probe gemessen.

Bei der Probenform B ist das Probeninnere direkt in Differenz zur Oberfläche geschaltet. Diese Anordnung hat zwar mit einer DTA im üblichen Sinne nichts zu tun, erlaubt aber Aussagen über das Verhalten der Oberfläche gegenüber dem Inneren der Probe.

Beide Probenformen A und B stellen nur 2 mögliche dar und können natürlich in mehrfacher Weise variiert bzw. für spezifische Problemstellungen abgeändert werden.

Als Thermolemente wurden Ni-NiCr- und Pt-PtRh verwendet. Die Thermolemente wurden an der Oberfläche zentrisch angepunktet, in Meßstelle I angepunktet oder festgeschraubt und mit 4-Loch-Durchführungen aus dem Vacutherm herausgeführt; die Temperaturdifferenz und die Probeninnentemperatur wurden mit einem X_1X_2 -Kompensationsschreiber registriert, die Oberflächentemperatur ebenfalls an einem gleichen Schreiber aufgenommen bzw. mit einem Millivoltmeter kontrolliert. Auf Grund von Vorversuchen hat sich für die vorliegenden Untersuchungen als günstigste Aufheizgeschwindigkeit etwa $17^\circ/\text{min}$ ergeben. Die Regelung wurde von Hand aus nach der Meßstelle I vorgenommen; sie erwies sich als ausreichend genau, jedoch würde bei einer Ausweitung der Versuche eine automatische Steuerung diese etwas vereinfachen.

3. Ergebnisse

3.1. Untersuchungen mit Probenform A, Beispiel 1.

Als erste Gruppe sollen die Versuche mit der Probenform A diskutiert werden. Abb. 2 zeigt die Differenzkurven beim Erhitzen bzw. auch Abkühlen von 2 niedrig legierten Werkzeugstählen (0,54 % C, 1,1 % Cr, 1,7 % Ni, 0,6 % Mo + V und 0,95 % C, 1,0 % Mn, 0,5 % Cr, 0,6 % W + V). Wie bereits erwähnt, ist im Erhitzungsmikroskop die Umwandlung Perlit-Austenit nicht und der Austenitzerfall in der Perlitstufe beim Abkühlen nur in bestimmten Fällen unter Verwendung spezieller optischer Mittel beobachtbar, wobei jedoch eine exakte Erfassung der jeweiligen Umwandlungstemperatur nicht gegeben ist.. Die Differenzkurven zeigen in beiden Fällen deutlich die A_{c1} bzw. A_{r1} -Umwandlung an. Der Abfall beim A_{c1} -Punkt beim Erhitzen kommt dabei dadurch zustande, daß bei der Umwandlung die Oberfläche im Gegensatz zum Nickelkörper Wärme verbraucht, so

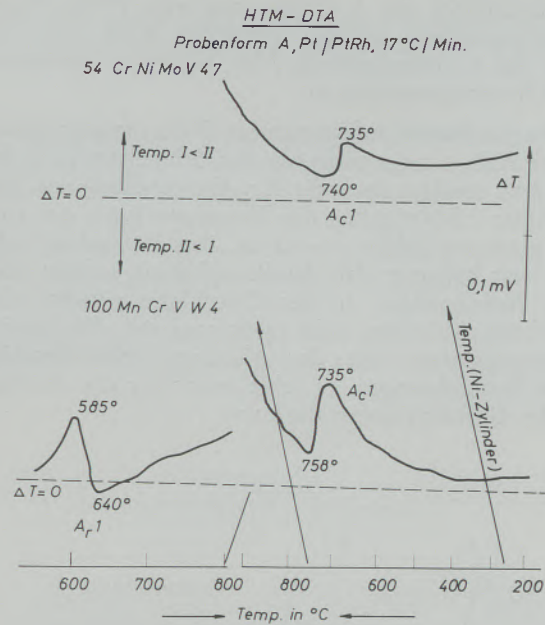


Abb. 2

HTM-DTA-Kurven zweier Werkzeugstähle

daß die Oberflächentemperatur bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit zurück bleibt. Vergleiche der erhaltenen Umwandlungstemperatur mit parallel geführten Messungen in einer DTA-Apparatur der Fa. Linseis ergaben trotz der unsymmetrischen Probenanordnung im Vacutherm eine überraschend gute Übereinstimmung.

Beispiel 2

Die Abb. 3 zeigt das an und für sich bekannte Gefüge eines GE mit Steadit (0,5 % P) beim Erhitzen auf 940°C . Abb. 3a gibt den Ausgangszustand, HNO_3 geätzt wieder: Abb. 3b den Zustand bei 820°C . Durch die thermische Ätzung erscheint das Phosphideutektikum aufgeraut. Das HNO_3 -Ätzbild des Perlits wurde beim Erhitzen schwächer, ohne daß beim

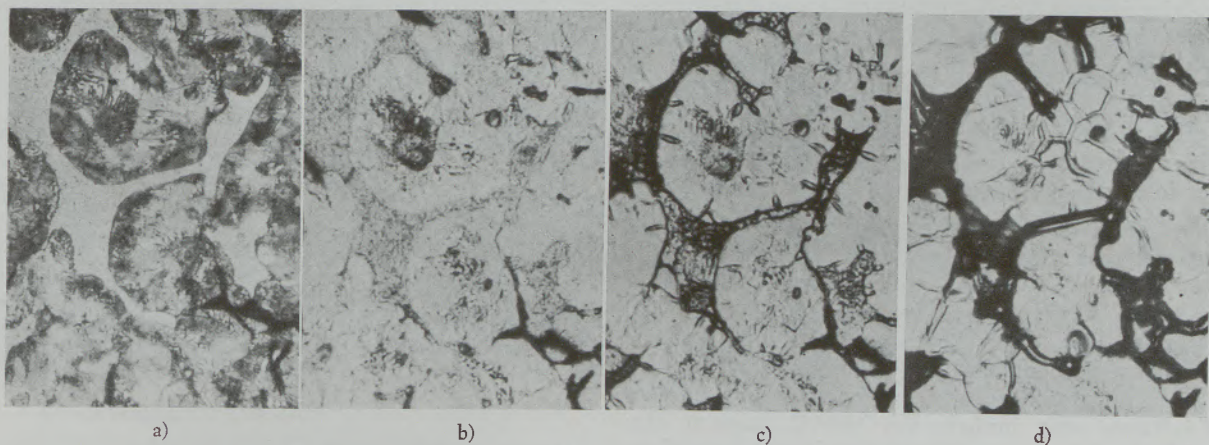


Abb. 3a - 3d

Aufschmelzvorgang eines Phosphideutektikums in einem perlitischen grauen GE mit 0,5 % P

- 3a Raumtemperatur HNO_3
- 3b 820°C
- 3c 925°C
- 3d 940°C

Vak = 10^{-4} Torr; V = 150x

Durchschreiten der A_1 -Temperatur eine Perlit-Austenit-Umwandlung sichtbar geworden wäre. Abb. 3c zeigt das Anschmelzen und Abb. 3d das Aufschmelzen des Phosphideutektikums.

Die gleichzeitig aufgenommene Differenztemperaturkurve Abb. 4 zeigt nicht nur den Schmelzvorgang des Steadits, sondern auch die A_{c1} -Umwandlung auf. Die Nummer 3 bis 6 geben die Temperaturlagen der vorher gezeigten Bilder 3a–3d an. Aus Versuchen (14), (15) war bekannt, daß das Phosphideutektikum nach dem Aufschmelzen an der Oberfläche verschwindet und beim Abkühlen nicht mehr erscheint. Die zweite Erhitzungskurve mit der gleichen Probe bestätigt diese Beobachtungen, es fehlt auch hier die Anzeige in der Differenztemperaturkurve.

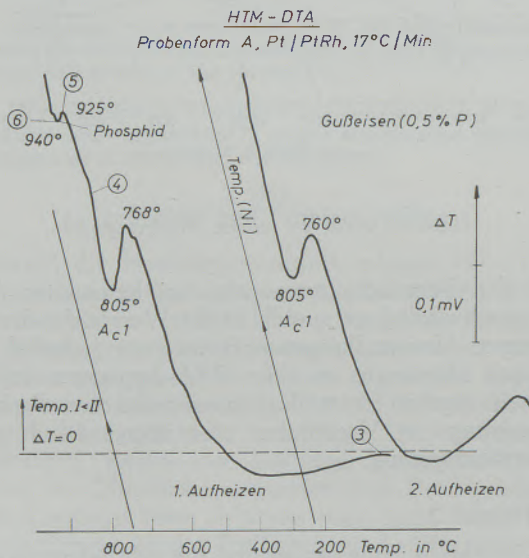


Abb. 4

Gleichzeitig aufgenommene HTM-DTA-Kurven des Gußeisens von Abb. 3

Beispiel 3.

In diesem Beispiel wird besonders eindrucksvoll die Nützlichkeit der Kombination eines Erhitzungsmikroskopes mit einer DTA-Anordnung aufgezeigt.

Die Veränderungen an einer Oberfläche beim Anlassen einer Probe mit Restaustenit (RA) sind so geringfügig, daß es bis heute im Erhitzungsmikroskop nicht möglich war, sie einwandfrei, sei es subjektiv oder fotografisch, zu verfolgen.

In Abb. 5 ist die Differenzkurve, aufgenommen beim Erhitzen einer Probe (2,12 % C, 5,40 % Cr, 0,50 % Mn, 0,35 % Si), welche durch eine entsprechende Wärmebehandlung auf etwa 90 % RA eingestellt war, wiedergegeben. Trotz der unsymmetrischen Probenanordnung im Vacutherm ist die Differenztemperaturkurve dem Verlauf einer normalen DTA-Kurve sehr ähnlich. Bei 585 °C beginnt der Zerfall des RA an der Oberfläche, der bei 613 °C zu Ende ist; weiters ist noch bei 760 °C die A_{c1} -Umwandlung zu beobachten. Erst diese gleichzeitige exakte Anzeige des RA-Zerfalls machte es möglich, durch eine gesteigerte Aufmerksamkeit bei dieser

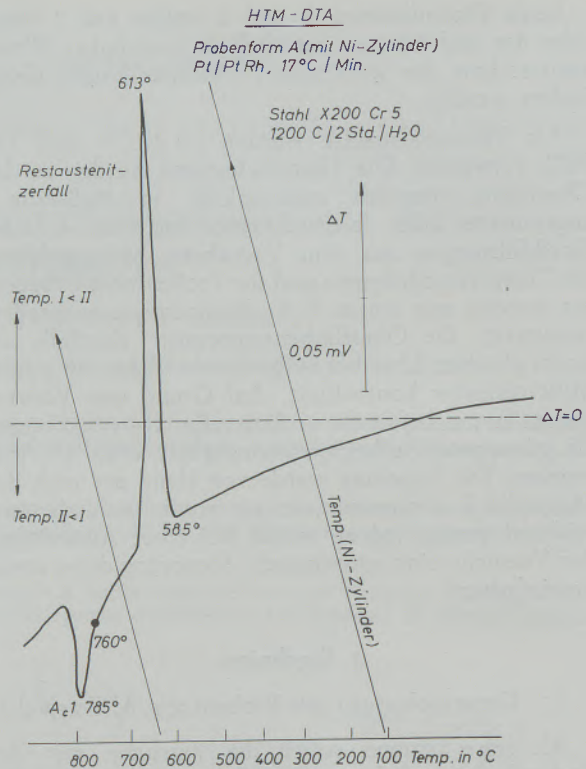


Abb. 5

HTM-DTA-Kurve eines Stahles X 200 Cr 5; Wärmebehandlung 1200 °C/2 Std./H₂O Ausgangsgefüge: Karbide und Austenit; Austenitzerfall bei 613° exotherm; A_{c1} -Umwandlung bei 785° endotherm

Temperatur das äußerst schwache Relief, das bei diesem Restaustenitzerfall im Heiztisch an der Probenoberfläche entsteht, auch tatsächlich zu beobachten.

Abb. 6a zeigt das Ausgangsgefüge, bestehend aus einem Karbideutektikum mit RA, Abb. 6b das Ge-

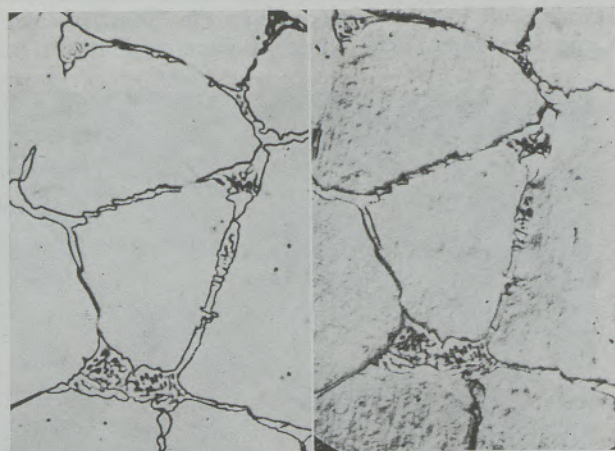


Abb. 6

Stahl X 200 Cr 5, V = 250 x

- a) Ausgangsgefüge; HNO₃
- b) Oberflächenrelief knapp nach dem Austenitzerfall 620°; Schräglicht Vak = 10⁻⁵ Torr;

füge im Schräglicht kurz nach dem Zerfall. Die geringe Aufräuhung der Grundmasse, die sehr leicht zu übersehen ist, wird durch die entstehenden Karbide beim RA-Zerfall hervorgerufen. Erst die Zuhilfenahme besonderer optischer Verfahren, wie des Interferenzkontrastes in Abb. 7, läßt dieses feine Relief deutlicher erscheinen.

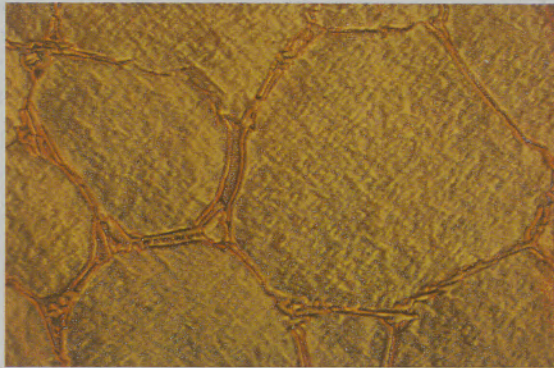


Abb. 7

Stahl X 200 Cr 5. Oberflächenrelief durch den Austenitzerfall beim Anlassen. Interferenzkontrast. $V = 250 \times$

Diese Beispiele zeigen bereits, daß eine Ergänzung des Hochtemperaturmikroskopes mit einer Differenztemperaturanzeige für das Arbeiten eine wertvolle Ergänzung bedeutet, da man durch die Differenztemperaturkurve hingewiesen wird, wann gewisse Umwandlungsvorgänge an der Probenoberfläche im Heitzisch auftreten und allenfalls auch dadurch optisch beobachtet werden können.

3.2. Untersuchungen mit Probenform B

Bei der zweiten Gruppe dieser Untersuchungen wurden, wie bereits eingangs erwähnt, an der üblichen Vacuthermprobe Differenzmessungen zwischen Oberflächen- und Innentemperatur vorgenommen. Die Aufheizgeschwindigkeit wurde ebenfalls nach der Innentemperatur geregelt. Auf Grund der Probenform und der Heizanordnung im Vacutherm ist es offensichtlich, daß Oberflächen- und Innentemperatur nicht exakt übereinstimmen können. Diesbezügliche Kontrollmessungen wurden bereits mehrfach durchgeführt (16) – (19).

Die Differenzschaltung von Oberflächen- und Innenthermoelement ergibt einerseits in empfindlicher Weise den Verlauf und die Tendenz der Temperaturdifferenz beim Erwärmen und Abkühlen und ermöglicht andererseits, Unterschiede im Umwandlungsverhalten der Oberfläche gegenüber dem Inneren aufzuzeigen, was der eigentliche Zweck dieser Kombination ist.

Bevor einige Beispiele besprochen werden, ist es angebracht, grundsätzliche Überlegungen anzustellen, wie bei einem angenommenen Temperaturgradienten zwischen Innerem und Oberfläche beim Auftreten einer Umwandlung der Verlauf der Temperaturdifferenzkurve sein muß.

Im linken Teil von Abb. 8 ist schematisch das Wandern einer Reaktions- bzw. Umwandlungsfront in einer Vacuthermprobe dargestellt. Da nur etwa

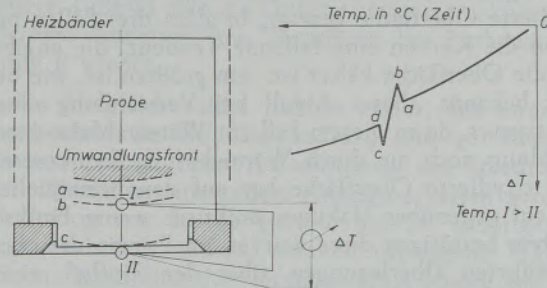


Abb. 8

Schema zur Erklärung des Einflusses einer Umwandlung auf die Form der ΔT -Kurve bei kontinuierlicher Erhitzungsgeschwindigkeit. Probenform B

2 Drittel der Probe direkt durch die Heizbänder erhitzt werden, wird ein Temperaturfluß vom Rand und vom oberen Teil zur Oberfläche auftreten. Die Differenzkurve wird daher beim Erwärmen bis zum Umwandlungspunkt bei der gewählten Schaltung der Thermolemente eine fallende Tendenz (Abb. 8 rechts) zeigen, was bedeutet, daß die Oberfläche kälter als das Innere ist und die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Meßstellen beim Erwärmen steigt. Wird an den wärmeren Stellen der Probe die Umwandlungstemperatur erreicht, so setzt bei gleichbleibender Aufheizgeschwindigkeit ein Wandern der Umwandlungsfront gegen die kälteren Zonen zu ein. Kommt nun die Umwandlungsfront in die Nähe von Meßstelle I, so wird durch die Umwandlung Wärme verbraucht, die zum Teil der Umgebung entzogen wird. Die Meßstelle I gerät in eine Temperatursenke, dadurch wird die Temperaturdifferenz zwischen Meßstelle II und I kleiner, es kommt zu einem Ansteigen der Kurve von a nach b. Hat die Reaktionsfront die Meßstelle I erreicht, bzw. passiert, so kommt es durch die gleichbleibende Aufheizgeschwindigkeit zu einem Temperaturanstieg in Meßstelle I, ohne daß ein gleichzeitiger Temperaturanstieg in Meßstelle II möglich wäre. Die Reaktionsfront hat gleichsam die Wirkung einer Sperre, da die nachfließende Wärme für die Umwandlung verbraucht wird. Die Temperaturdifferenz zwischen I und II wird also größer, so daß ein starker Abfall der ΔT -Kurve von b nach c erfolgt. Hat die Reaktionsfront die Meßstelle II erreicht, so muß es durch das Einstellen eines ungestörten Wärmeflusses zu einem Ansteigen der ΔT -Kurve von c nach d kommen.

Die zeitliche Differenz der Strecke b–c gibt somit etwa die Laufdauer der Umwandlungsfront von Meßstelle I zu II bzw. das Nachhinken der Oberfläche bei der Umwandlung gegenüber dem Inneren wieder.

Beispiel 4

Wie die Versuche gezeigt haben, weichen die erhaltenen ΔT -Kurven im Umwandlungsbereich von dieser rein überlegungsmäßig aufgezeigten Form etwas

ab. Man erhält meist nur den Abfall von b nach c, wie es z. B. in Abb. 9 an einem Werkzeugstahl mit 0,54 % C gezeigt ist. Im oberen Teil des Bildes wird die Differenzkurve für Vakuum, in der Mitte für Argon mit etwa 600 Torr und unten für eine oxydierte Oberfläche gezeigt. In allen drei Fällen besitzen die Kurven eine fallende Tendenz, die angibt, daß die Oberfläche kälter ist. Am größten ist, wie bereits bekannt, dieser Abfall bei Verwendung eines Schutzgases, da in diesem Fall zur Wärmeabfuhr durch Strahlung noch die durch Wärmeleitung dazukommt. Eine oxydierte Oberfläche hat auf den prinzipiellen Verlauf gegenüber Vakuum praktisch wenig Einfluß. Weiters bestätigen diese Kurven im Prinzip die oben angeführten Überlegungen über den Einfluß einer Umwandlung auf das Aussehen der ΔT -Kurve; die Vergrößerung von ΔT im A_{c1} -Punkt entspricht etwa der Strecke b—c in Abb. 8 und zeigt damit die Umwandlung und den Umwandlungsverlauf in der Probe auf. Diese Anzeige ist deswegen von Bedeutung, da, wie bereits eingangs erwähnt, visuell die Umwandlung Perlit-Austenit im Erhitzungsmikroskop nicht zu verfolgen ist.

Dieser prinzipielle Kurvenverlauf wurde auch an einer Reihe von anderen Stählen gefunden.

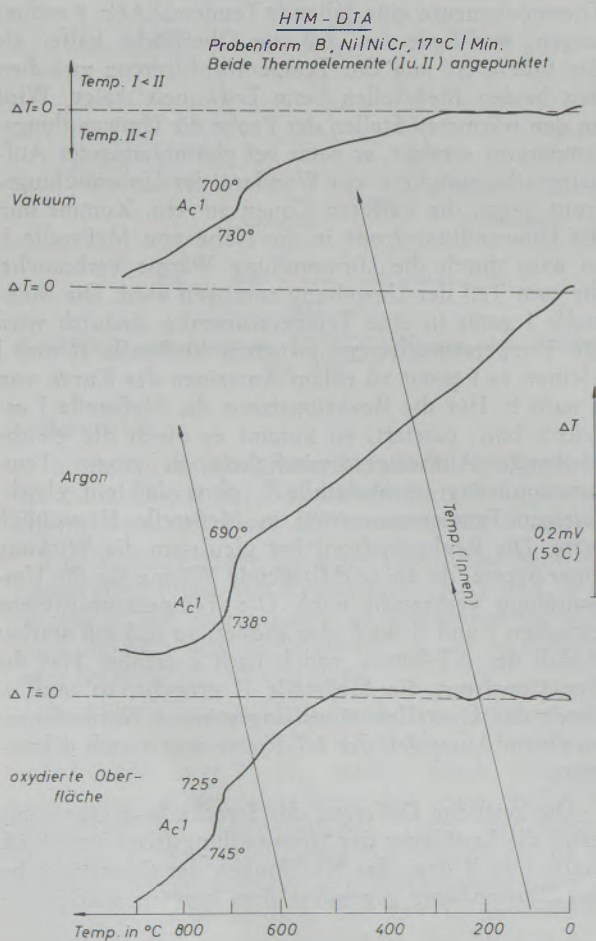


Abb. 9

HTM-DTA-Kurven eines 54 CrNiMoV 4 7 in Vakuum, Argon und mit oxydierter Oberfläche

Beispiel 5

Während bei den Versuchen mit Ni-NiCr-Thermolementen diese immer angepunktet wurden, haben Versuche mit Pt-PtRh-Thermolementen ΔT -Kurven nach Abb. 10 ergeben.

In dieser Abbildung sind zwei Temperaturdifferenzkurven einander gegenübergestellt, wobei das Innenthermolement einmal fest angeschraubt, das zweite Mal hingegen angepunktet wurde. Bei Versuchen, deren Ziel eine exakte Temperaturmessung war, wurde vielfach das Thermolement nur angeklemt (19). Wie die Gegenüberstellung in Abb. 10 jedoch zeigt,

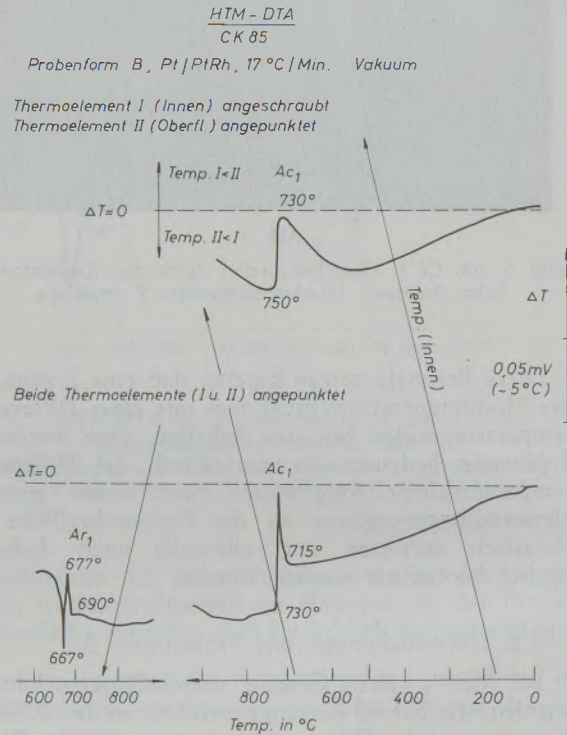


Abb. 10

HTM-DTA-Kurven eines Ck 85. Einfluß der Thermolement-ankopplung

ergeben bei solchen Versuchen angeklebte Thermolemente nicht gleich exakte Temperaturwerte wie angepunktete. Die Kurven mit den angeklebten Th-Elementen zeigen ab einer gewissen Temperatur durchwegs ein Ansteigen, das in vielen Fällen über die Nulllinie hinausgeht. Dies würde bedeuten, daß die Oberfläche wärmer wird, was aber nicht stimmen kann. Dieser Effekt wird nur durch einen mit steigender Temperatur zunehmend schlechteren Kontakt des Innenthermolementes infolge des größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Eisen hervorgerufen. Dieser Anstieg fehlt nämlich beim Anpunkten vollständig (Abb. 10 unten). Überdies wird beim Anpunkten beider Thermolemente die Umwandlung viel empfindlicher aufgezeigt und der Erhitzungs- und speziell der Abkühlungsverlauf der Temperaturdifferenzkurven entsprechen bereits weitgehend der theoretischen Kurve in Abb. 8.

Beispiel 6.

Beispiel 6 zeigt schließlich, wie durch die vorgenommene Kombination eine Nichtübereinstimmung zwischen Oberfläche und Innerem nachgewiesen werden konnte. In Abb. 11 sind die Differenztemperaturkurven vom Aufschmelzen des Phosphideutektikums in einem grauen Gußeisen mit hohem Phosphor-

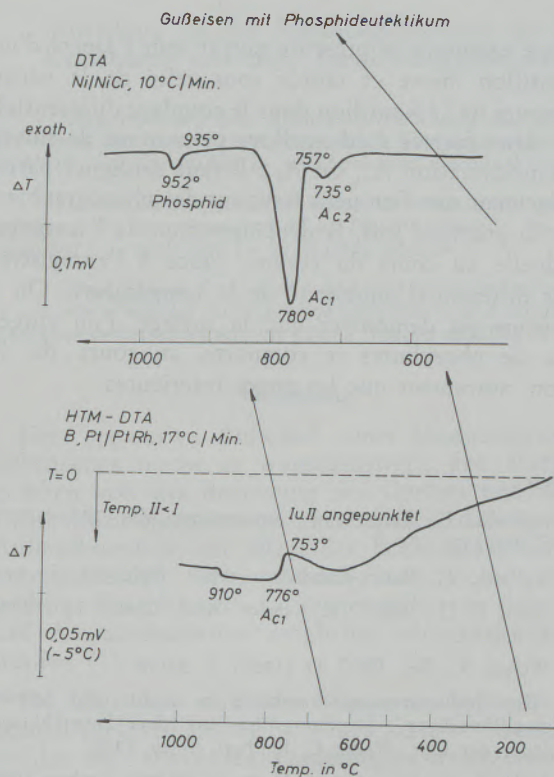


Abb. 11

DTA- und HTM-DTA-Kurven eines perlitischen grauen Gußeisens mit 0,5 % P

gehalt dargestellt. Der obere Teil des Bildes zeigt eine normale DTA-Kurve; der Aufschmelzpeak beginnt bei 935 °C. Trotz großer Steaditmenge und hoher Empfindlichkeit ist der Aufschmelzpeak klein. Das untere Teilbild gibt die Differenztemperaturkurve des gleichen Gußeisens im Vacutherm bei Probenanordnung B wieder.

Ein Vergleich beider Kurven ergibt, daß zwar die Temperatur der A_{c1} -Umwandlung sehr gut übereinstimmt, jedoch beim Aufschmelzen des Steadits an der Oberfläche eine andere Anzeige erhalten wird. Es liegt nicht nur die Temperatur um 25° niedriger, es tritt auch eine andere, nämlich exotherme Wärmetönung gegenüber der normalen DTA-Kurve auf. Die gleichzeitige Direktbeobachtung ergab, daß der visuell beobachtete Aufschmelzvorgang des Phosphideutektikums an der Oberfläche exakt mit der Anzeige bei 910 °C übereinstimmt. Diese Beobachtungen können so erklärt werden, daß das Eisenphosphid infolge des fehlenden Druckes an der Oberfläche zerfällt und dabei Wärme abgibt. Die an und für sich kleine Anzeige, sowie die nicht ausreichende Aussage der Direktbeobachtung des Gefüges lassen keinen Entschluß zu, ob sich das Eisenphosphid nach dem Aufschmelzen des Eutektikums oder bereits vorher zerlegt. Sicher ist jedoch, daß sich die Oberfläche anders als das Innere verhält. Auf die Möglichkeit eines Zerfalles des Eisenphosphids an der Oberfläche wurde bereits hingewiesen (15), es fehlten jedoch noch ausreichende experimentelle Unterlagen, die erst jetzt durch diese Kombination gegeben sind. Auch die schon länger bekannte Tatsache, daß ein aufgeschmolzenes Phosphideutektikum beim Abkühlen an der Oberfläche nicht mehr erscheint, kann dadurch besser als bisher erklärt werden.

Herrn Prof. Dr. R. Mitsche sei an dieser Stelle für die wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit herzlich gedankt.

Zusammenfassung

Die Hochtemperaturmikroskopie und die Differential-Thermoanalyse zeigen bei gewissen Problemstellungen Schwächen in ihrer Aussagekraft. So erlaubt die Hochtemperaturmikroskopie nicht bei allen Phasenänderungen und Umwandlungen ein visuelles Verfolgen derselben; bei der Differential-Thermoanalyse hingegen wäre es in vielen Fällen wünschenswert, wenn gleichzeitig mit dem Auftreten von Reaktionsspitzen auch die Veränderung im Gefüge beobachtet werden könnte. Es wurde daher eine Kombination beider Verfahren erprobt. Zwei mögliche Proben-

formen und Meßanordnungen wurden entwickelt, wobei die Beobachtungsfläche einmal zu einer Inertprobe und das zweite Mal zum Probeninneren in Differenzschaltung liegt. Beide Probenformen erlauben ein Anzeigen der A_{c1} - bzw. A_{r1} -Umwandlung. Besonders ist hervorzuheben, daß durch die gleichzeitige Differenztemperaturanzeige erstmals der Restaustenitzerfall beim Anlassen fotografisch festgehalten werden konnte. Weiters konnte nachgewiesen werden, daß sich die Oberfläche beim Aufschmelzen eines Phosphideutektikums anders als das Innere verhält.

Summary

The high-temperature microscopy and the differential thermal analysis at certain problems provide insufficient interpretations. The high-temperature microscopy, for instance, does not permit a visual per-

secution of all phase changes and transformations. At the differential thermal analysis, however, it would be desirable, if simultaneously with the occurrence of reaction peaks also the structural change

could be observed. Therefore, a combination of both methods was tried. Two possible specimen shapes and measuring arrangements were developed, the observation area first lying in direction to an inert specimen and secondly to the specimen interior in differential arrangement. Both specimen shapes permit indicating the A_{01} respectively A_{r1} transformation.

Special emphasis is laid on the fact that by the simultaneous difference temperature indication for the first time the decomposition of the retained austenite at tempering could be recorded photographically. Furthermore it could be proved that by melting on phosphide-eutectics the surface shows a different behaviour from the interior.

Résumé

La microscopie à haute température et l'analyse thermique différentielle présentent, dans le cas de certains problèmes, des faiblesses de valeur significative. Ainsi, la microscopie à haute température ne permet pas de suivre visuellement toutes les modifications et transformations de phases; dans le cas de l'analyse thermique différentielle, il serait souhaitable dans de nombreuses éventualités de pouvoir observer, en même temps que l'apparition des sommets de réactions, la modification de structure. On a donc essayé d'appliquer une combinaison de ces deux procédés. On a mis au point deux formes d'échantillons et de programmes d'essais possibles, dans lesquels la

surface examinée se présente tantôt sous l'aspect d'un échantillon inerte et tantôt sous celui de la partie intérieure de l'échantillon dans le couplage différentiel. Ces deux formes d'échantillons permettent de suivre la transformation A_{01} ou A_{r1} . Il faut souligner particulièrement que l'on peut fixer sur des photographies, pour la première fois, la décomposition de l'austénite résiduelle au cours du revenu, grâce à l'enregistrement différentiel simultané de la température. On a de même pu démontrer que la surface d'un eutectique de phosphures se comporte, au cours de la fusion, autrement que les zones intérieures.

Literaturverzeichnis

- Lozinskij, M. G., Hochtemperatur-Metallographie (russ.), Moskau 1956, High Temp. Metallography, Pergamon Press 1961.
- Ryš, P., L. Bezděk, K. Ciha, D. Ružička und J. Škarek, Acta Technica (1958), S. 58/120.
- Reinacher, G., Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Bd. I, Teil 2, S. 386/442, Umschau-Verlag, Frankfurt/Main 1960.
- Mitsche, R., F. Gabler und F. Jeglitsch, Handbuch der Mikroskopie in der Technik, demnächst.
- Berg, L. G., Introduction to Thermography, Izd. Akad. Nauk. SSSR, Moscow (1961).
- Wefers, K., Aluminium 39 (1963), S. 42/47.
- Dichtl, H. J., Berg- und Hüttenmänn. Mh. 111 (1966), S. 430/37.
- Garn, P. D., Thermoanalytical Methods of Investigation, New York, Academic Press 1965.
- Mitsche, R., und F. Jeglitsch, Radex-Rundschau 1963, S. 405/414.
- Jeglitsch, F., Berg- und Hüttenmänn. Mh. 109 (1964), S. 241/252.
- Jeglitsch, F., Radex-Rundschau, 1967, Heft 3/4, S. 691.
- Garn, P. D., und J. E. Kessler, Anal. Chem. 33 (1961), S. 952/54.
- Wefers, K., Ber. DKG 42 (1965), S. 35/38.
- „Die Hochtemperaturmikroskopie in Leicht- und Schwermetallforschung“, Forschungsfilm aus dem Entwicklungslabor der Opt. Werke C. Reichert, Wien 1961.
- Jeglitsch, F., Dissertation, Mont. Hochschule Leoben 1963.
- Cech, R. E., Rev. Sci. Instrum. 21 (1950), S. 747/49.
- Reinacher, G., Z. Metallkde 45 (1954), S. 453/58.
- Speich, G. R., und R. L. Miller, Rev. Sci. Instrum. 31 (1960), S. 658/59.
- Kulmburg, A., und K. Swoboda, Arch. Eisenhüttenwes. 37 (1966), S. 173/179.

DK 535.822.9 : 536.45 : 535.825.1

Zusatzeinrichtungen für die Hochtemperaturmikroskopie und praktische Anwendung

Von A. Kulmburg, Kapfenberg, F. Gabler, Wien, und F. Korntheuer, Kapfenberg

Mitteilung aus den Forschungsanstalten der Edelstahlwerke Gebr. Böhler & Co., Aktiengesellschaft, Kapfenberg, und dem Entwicklungslaboratorium der C. Reichert, Optische Werke AG., Wien

(Beschreibung von Zusatzeinrichtungen zur Schnellregelheizkammer „Vacutherm“ zur Erhöhung der Betriebssicherheit des Heiztisches sowie einer Einspiegelungsvorrichtung, mit der die Anzeige der Proben temperatur auf Kleinbildfilm oder Laufbildfilm mitabgebildet werden kann.)

(Description of additional instruments to the quickly controllable device "Vacutherm" for increasing the operating safety of the hot stage and of an imaging device, by which the indicated specimen temperature can simultaneously be recorded by small film or by moving picture.)

(Description d'appareils annexes pour la chambre à chauffage rapide réglable Vacutherm, destinés à augmenter la sécurité d'emploi de la platine chauffante, et d'un dispositif à miroirs permettant de reproduire également sur un film à images réduites ou sur un film à images mobiles la température de la coupe.)

Einleitung

Der apparative Aufwand eines Hochtemperaturmikroskops macht es wünschenswert, den Metallographen von der Bedienung des Gerätes und seiner Hilfseinrichtungen soweit zu entlasten, daß er seine Aufmerksamkeit vor allem der Beobachtung der zu untersuchenden Probe widmen kann. Ferner ist es wichtig, den Heiztisch so betriebssicher zu gestalten, daß Austauscharbeiten möglichst selten erforderlich werden (1).

Im folgenden wird über Zusatzeinrichtungen zur Schnellregelheizkammer „Vacutherm“ berichtet, welche die erwähnten Forderungen weitgehend erfüllen.

Zusatzeinrichtungen zur Heizkammer

Zu den am stärksten beanspruchten Teilen einer Heizkammer gehören die Vakuumdichtungen des Beobachtungsfensters. Besonders bei langdauernden Untersuchungen bei Proben temperaturen über 1200 °C können diese Dichtungsringe relativ rasch brüchig und damit vakuumdicht werden. Um dies zu vermeiden, wurden die Dichtungsringe durch den Einbau eines Strahlungsschutzes gegen die von der Probe und den Heizblechen ausgehenden Wärmestrahlen abgeschirmt. Zwischen dem Bodenteil mit dem Beobachtungsfenster und der Probenhalterung wurde eine Blende und zwischen dem Bodenteil und den Heizblechen ein Schutzblech eingebaut (Abb. 1).

Die Bohrung der Blende ist so ausgelegt, daß der der Strahlung bisher am stärksten ausgesetzte Dichtungsring gegen die von der Probe ausgehenden Wärmestrahlen sicher abgeschirmt wird, daß aber trotzdem Beobachtungen auch im Dunkelfeld über einen ausreichend großen Teil der Probenoberfläche durchgeführt werden können. Die Lebensdauer der Dichtungsringe konnte durch den Einbau des Strahlungsschutzes wesentlich erhöht werden; so zeigten

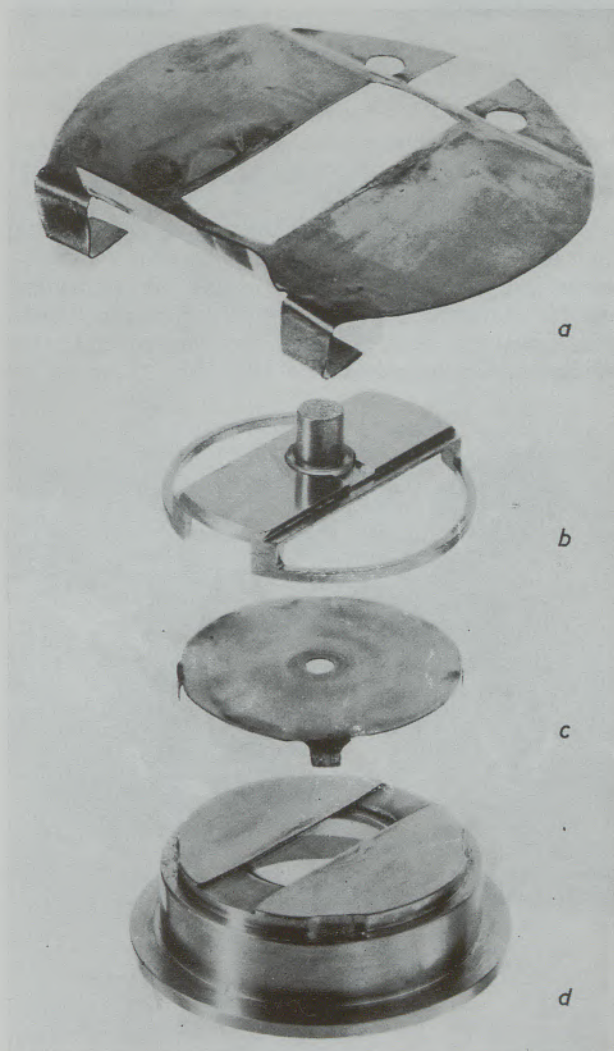


Abb. 1

a) Schutzblech, b) Probenhalterung, c) Blende und
d) Bodenteil in auseinandergezogener Anordnung

zum Beispiel Dichtungsringe, die nach nahezu ununterbrochenem Betrieb nach mehr als einem Jahr ausgetauscht wurden, die gleiche Elastizität wie neue Ringe.

Zur Erzielung eines möglichst homogenen Temperaturfeldes und zur Verkleinerung der Wärmeverluste durch Strahlung auf die Heizkammerwände wurde, wie Abb. 2 zeigt, parallel zu jedem Heizblech je ein Abschirmblech eingebaut.

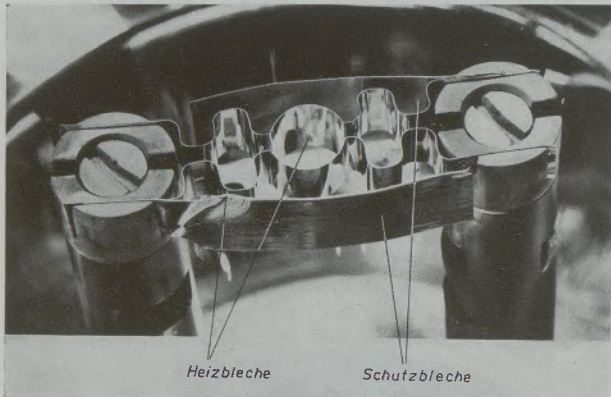


Abb. 2

Anordnung der Strahlungsschutzbleche neben den Heizblechen

Durch den Einbau des Strahlungsschutzes ergibt sich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Proben-temperatur und Spannungseinstellung am Heizungsregeltransformator (2). Treibt man nun diesen Regeltransformator z. B. mit einem Getriebemotor mit zehn wählbaren Geschwindigkeiten an (Abb. 3), so ist es

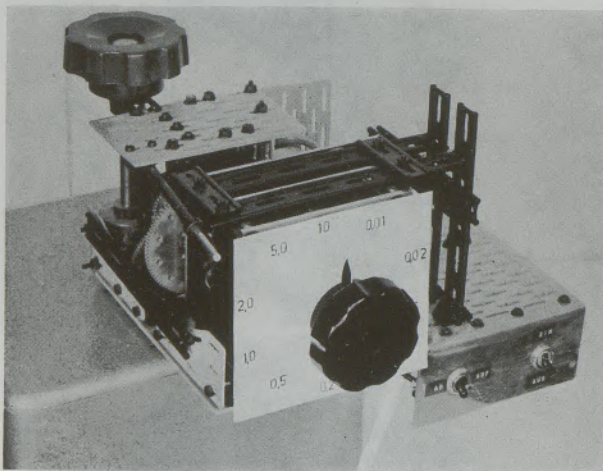


Abb. 3

Heizstromregeltransformator mit Getriebemotor

möglich, in der Probe lineare Aufheiz- bzw. Abkühlungsgeschwindigkeiten zu erreichen. Mit dem verwendeten Motor ist es möglich, Aufheiz- bzw. Abkühlungsgeschwindigkeiten zwischen rund 500 °C/

min bis rund 0,5 °C/min zu wählen. Durch entsprechende Steuerung können die Proben dabei mit linearer Abkühlungsgeschwindigkeit abgekühlt werden oder auch nach einer Abkühlungskurve, die z. B. dem Newton'schen Abkühlungsgesetz entspricht.

Zusatzeinrichtungen zur Dokumentation der Versuchsdaten

Bei Untersuchungen mit dem Hochtemperaturmikroskop müssen die Versuchsdaten sehr genau festgehalten werden. Dadurch wird jedoch die Aufmerksamkeit des Metallographen von der Beobachtung der Vorgänge im Mikroskop immer wieder abgelenkt, so daß es wünschenswert ist, die Versuchsdaten während des Versuches soweit wie möglich automatisch aufzuzeichnen.

Ein erster Schritt ist die Verwendung eines Temperaturschreibers zur Anzeige und Registrierung der Proben-temperatur. Besitzt dieser Schreiber außerdem eine Zeitmarkierung, so ist es möglich, diese mit dem Synchronkontakt des Kameraverschlusses zu verbinden. Dadurch wird dann jede fotografische Aufnahme auf dem Temperatur-Zeit-Diagramm automatisch registriert.

Die genaueste Dokumentation erhält man jedoch, wenn die Temperaturanzeige auf der fotografischen Aufnahme, sei es Kleinbild oder Laufbild, mitabgebildet werden kann. Vor allem bei Laufbildaufnahmen ist dies von besonderer Bedeutung, da hier die Beziehung zwischen Bild und Temperatur nur schwierig hergestellt werden kann, oft aber, insbesondere bei Zeitlupenaufnahmen, einzelne Bilder des Filmes ausgewertet werden müssen. Darüber hinaus wirkt das Einblenden von Temperaturen durch Filmschnitt bei der Filmvorführung meist sehr störend. Zur Einspiegelung der Temperatur auf das Filmbild wurde ein für diesen Zweck speziell entwickeltes Kamerazwischenstück verwendet, bei dem z. B. mit Hilfe eines Prismas Skalen oder Ziffern in den Strahlengang eingeblendet und mitfotografiert werden können (Abb. 4).

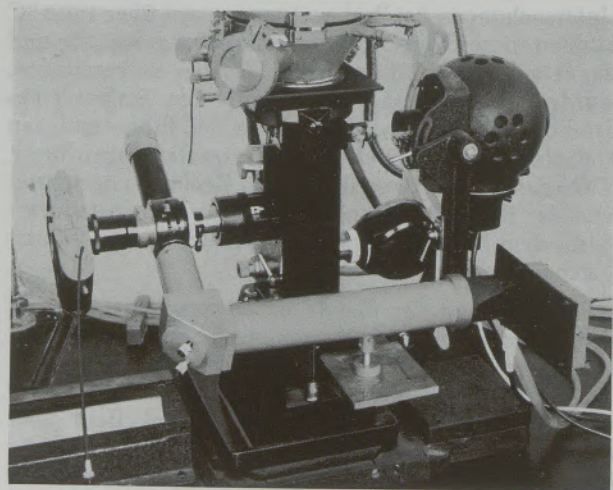


Abb. 4

Gesamtansicht der Einspiegelungsvorrichtung

Da es praktisch unmöglich ist, die Skala des verwendeten Temperaturschreibers mit einer Schreiberbreite von etwa 250 mm mit diesem Zwischenstück abzubilden, muß die Temperatur mit Hilfe eines vierstelligen Zählwerkes angezeigt werden. Die größte Schwierigkeit besteht dabei darin, Schreiberanzeige und Zählwerkstellung exakt zu synchronisieren, wobei dies dadurch erschwert wird, daß die Thermospannungscharakteristik eines PtRh-Pt-Thermoelementes bekanntlich eine nichtlineare Funktion ist. Das Problem wurde dadurch gelöst, daß ausgehend von der Überlegung, wonach eine Temperaturanzeige auf dem Filmbild von 10 zu 10 Grad hinreichend genau ist, hinter der Skala des Schreibers eine Kontaktleiste angebracht wurde, auf der sich übereinstimmend mit der Temperaturskala alle 10 Grad eine schmale Kontaktfahne befindet. Wie das schematische Schaltbild (Abb. 5) zeigt, sind innerhalb der Kontaktleiste die

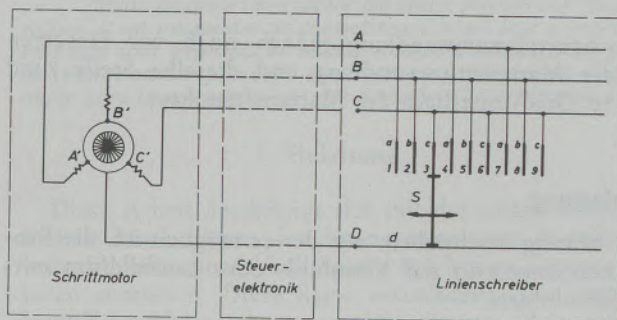


Abb. 5

Schematische Darstellung des Schaltplanes für die Übertragung der Temperaturmeßwerte

Kontaktfahnen 1, 4, 7... (Kontaktfahnen a), 2, 5, 8... (Kontaktfahnen b) und 3, 6, 9... (Kontaktfahnen c) miteinander verbunden, so daß am Ende der Leiste drei Phasenanschlüsse A, B und C vorhanden sind. Dazu kommt noch eine über die ganze Länge der Leiste reichende Kontaktbahn d mit dem Anschluß D. Durch einen zweiarmigen Schleifer S, der mit der Schreiberregistrierfeder fix verbunden ist, werden bei jeder Temperaturänderung hintereinander die einzelnen Kontaktfahnen und die durchgehende Kontaktbahn kurzgeschlossen. Die daraus resultierenden elektrischen Impulse haben bei Temperaturerhöhung die Phasenfolge ABCABC usw. bei Temperaturerniedrigung CBACBA usw. Jeder der drei Phasenanschlüsse, A, B, C, ist über eine Steuerelektronik mit einer der drei Wicklungen eines Schrittmotors verbunden. Dieser Schrittmotor, der von der Fa. Gretag, Zürich hergestellt wird, arbeitet in der Weise, daß sich der Anker des Motors bei jedem ankommenden Impuls phasenrichtig um 120 Grad dreht und in dieser Stellung exakt stehenbleibt. Der Motor dreht sich also bei der Phasenfolge ABC z. B. im Uhrzeigersinn, bei der Phasenfolge CBA jedoch g e g e n den Uhrzeigersinn. Dies ist die Voraussetzung dafür, daß Temperaturzunahme und -abnahme richtig angezeigt werden können. Durch ein Untersetzungsgetriebe im Motor wird erreicht, daß die Abtriebswelle, die mit dem Zählwerk verbunden wird, bei 10 Impulsen, die also

einer Temperaturänderung von 100 °C entsprechen, genau eine Umdrehung macht. Abb. 6 zeigt den Schrittmotor mit dem Zählwerk.

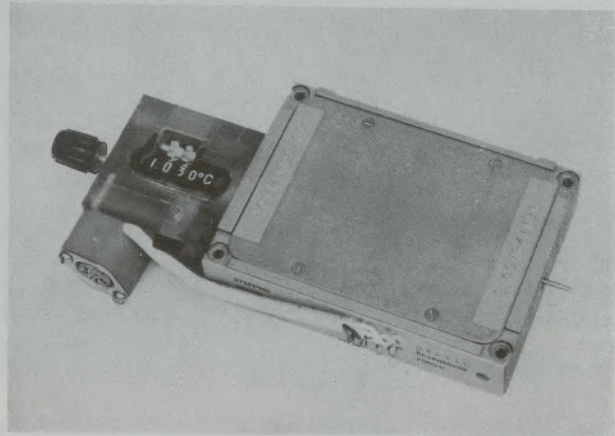


Abb. 6

Ansicht des Schrittmotors mit dem Zählwerk

Als Beispiel für die Anwendung der Einspiegelungsvorrichtung zeigt Abb. 7 das Gefüge eines Schnellarbeitsstahles 30 Grad unterhalb und 30 Grad ober-

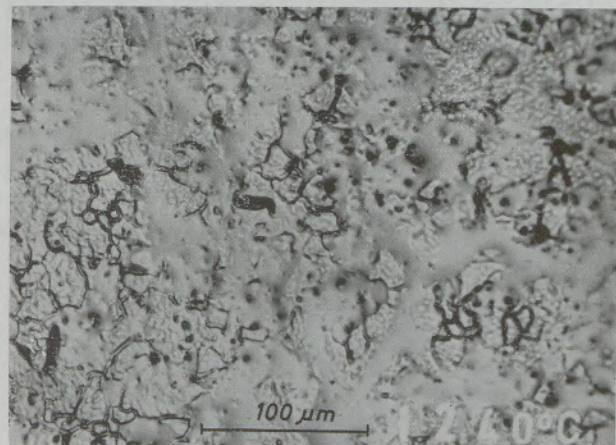
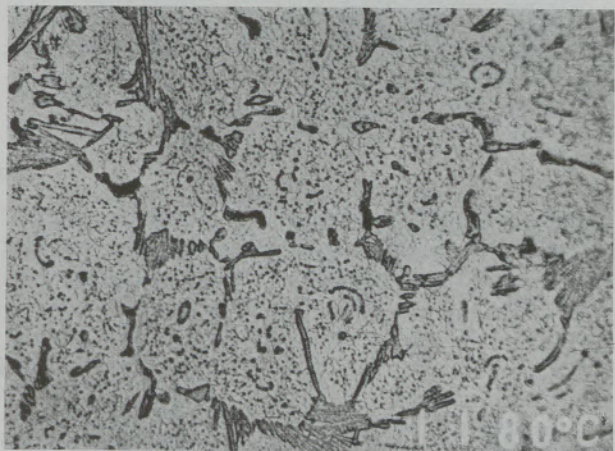


Abb. 7

Gefügebilder eines Schnellarbeitsstahles vor und nach dem Aufschmelzen mit den eingespiegelten Temperaturwerten

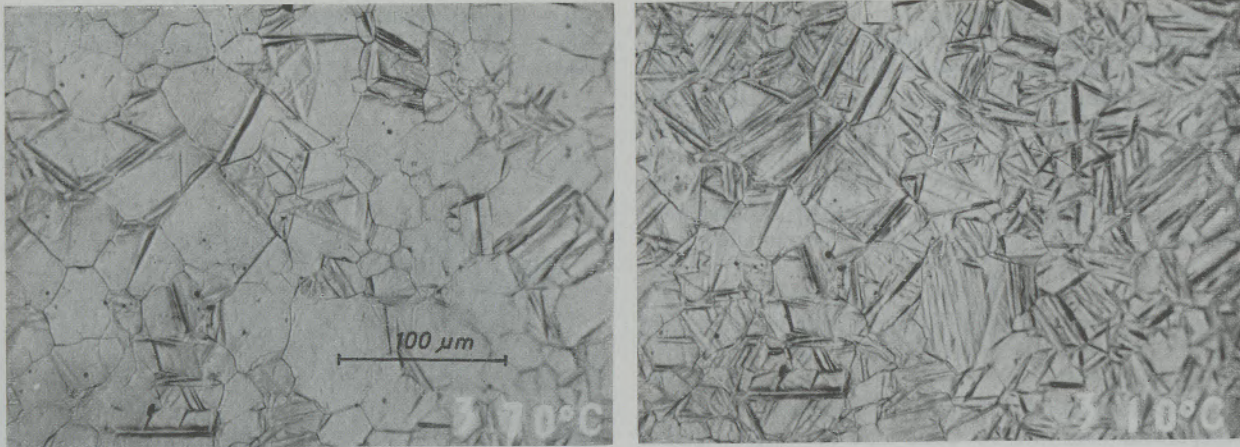


Abb. 8

Umwandlungsgefüge eines Vergütungsstahles mit den eingespiegelten Temperaturwerten

halb des Aufschmelzbeginnes zusammen mit der eingespiegelten Temperatur. Abb. 8 zeigt das Gefüge eines Vergütungsstahles nach dem Beginn der Zwi-

schenschstufenumwandlung jedoch noch vor Einsetzen der Martensitumwandlung und dieselbe Stelle rund 30 Grad unterhalb des Martensitpunktes.

Zusammenfassung

Für die Schnellregelheizkammer „Vacutherm“ wurden Zusatzeinrichtungen entwickelt, durch welche die Betriebssicherheit des Gerätes bedeutend gesteigert werden konnte. Ferner wird eine Einspiegelungsvor-

richtung beschrieben, mit der es möglich ist, die Proben-temperatur auf Kleinbild- oder Laufbildfilm mit- abzubilden.

Summary

For the quickly controllable device "Vacutherm" additional instruments were developed, by which the operating safety could remarkably be improved. Fur-

thermore an imaging device is described which is capable of recording the specimen temperature on a small film or a moving picture.

Résumé

On a mis au point pour la chambre à chauffage rapide réglable Vacutherm, des appareils annexes qui permettent d'augmenter considérablement la sécurité d'utilisation de cette installation. On décrit ensuite

un dispositif à miroirs au moyen duquel on peut reproduire également sur film à images réduites ou à images mobiles la température de la coupe.

Literaturverzeichnis

1. Kulmburg, A., und K. Swoboda, Prakt. Metallographie 3 (1966), S. 193/200.
2. Kulmburg, A., und K. Swoboda, Arch. Eisenhüttenwes. 37 (1966), S. 173/79.

DK 620,18 : 620,186.4 : 539.376

Die Metallographie interkristalliner Hohlräume in Metallen

Von D. M. R. Taplin*, L. J. Barker*, G. J. Cocks*, A. L. Wingrove*, R. C. Gifkins**
Melbourne

(Zum Verständnis der Hohlräume, die sich an den Korngrenzen während langsamer Verformung bei hohen Temperaturen bilden, ist eine eingehende Kenntnis ihrer Größe, Gestalt und Anordnung notwendig; die Methoden, solche Ergebnisse zu erhalten, werden mit Rücksicht auf eine genaue Erhaltung der Hohlräume während der Präparation und im Hinblick auf die begrenzte Auflösungsfähigkeit der in der Praxis angewendeten Verfahren besprochen; im Einzelnen wird die Anwendungsmöglichkeit von Schattenbild-Elektronenmikroskopie und lichtinterferometrischen Messungen untersucht.)

(For understanding of the cavities which form at grain boundaries during slow deformation at high temperatures a detailed knowledge of their size, shape and configuration is necessary; the methods of obtaining such facts are assessed with regard to the accurate preservation of cavities during preparation and the limiting practical resolution of the technique; in particular the applications of shadowgraphic electron microscopy and optical interferometric microscopy are examined.)

(Pour pouvoir interpréter les creux formés sur les joints de grains pendant une déformation lente à haute température, il est nécessaire de connaître en détail leur grosseur, leur forme et leur disposition; les méthodes pour obtenir ces résultats sont exposées en tenant compte d'un maintien précis des creux pendant la préparation et de la capacité limitée de résolution des procédés employés en pratique; on étudie en détail les possibilités d'emploi de la microscopie électronique avec image ombrée et des mesures d'interférences optiques.)

I. Einleitung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung kleiner Risse, die an den Korngrenzen von Metallen während langsamer Verformung bei hohen Temperaturen entstehen. Diese Risse verursachen eine interkristalline Versprödung, so daß diesem Phänomen viele Untersuchungen gewidmet wurden; dies vor allem deshalb, weil ein solches Sprödigkeitsverhalten bei gewissen Legierungen während des Betriebes in Kernreaktoren auftritt. Die Feststellung der Hohlräume ist verhältnismäßig einfach, es ergeben sich aber bei der metallographischen Probenpräparation experimentelle Schwierigkeiten, die wahre Größe, Form und Anordnung der Hohlräume beizubehalten. In der vorliegenden Arbeit werden viele Methoden untersucht, so daß diesen Experimenten für den Fortschritt in der Metallographie allgemeine Bedeutung zukommt. Die Hohlräume, die zuerst wahrscheinlich von Rosenhain (1) beobachtet wurden, scheinen mit einem Korngrenzengleiten verbunden zu sein (Abb. 1). Diskontinuitäten in der Korngrenze (Tripelpunkte, Ausscheidungen, Vorsprünge) können die

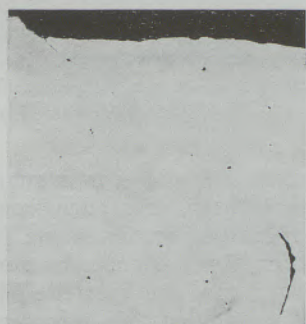


Abb. 1

Korngrenzengleiten und Hohlraumbildung an reinem Eisen.
MgO — poliert und in 2½%iger HNO₃ leicht geätzt,
V = 150fach

Gleiten zum Stillstand bringen, und so dort zu einer Spannungskonzentration führen, wobei die atomaren Bindungskräfte überschritten werden. Das Wachsen der Risse kann durch weiteres Gleiten (3), Kondensation von Leerstellen (4), Zunahme der Spannungskonzentration an scharfen Spitzen (6) und durch Ansammlung von Gasatomen (d. h. zerlegte Gase (5)) bewirkt werden. Die unmittelbare Nähe anderer Hohlräume und die Oberflächendiffusion können ebenfalls das Wachstum beeinflussen.

Für das Verständnis dieser Erscheinung sind mehrere spezifische Einzelheiten der Hohlräume von Interesse. Die Anzahl der Hohlräume, die während der verschiedenen Stufen der Verformung vorhanden ist, deutet an, ob sich alle Hohlräume während der ersten Phase der Verformung oder fortlaufend gebildet haben und ob ihre Bildung mehr von der Beschaffenheit des Materials abhängt, z. B. mehr durch Ausscheidungen, als von der Art, wie die Verformung vor sich geht. Dies ist jedoch eine Frage der Ermittlung. Die Verteilung der Hohlräume im Hinblick auf die Anordnung der Korngrenzen ist ebenfalls von Interesse. Das Ausmaß der Korngrenzengleiten ist ein Maximum, wenn der Winkel der Grenze zur Richtung der angewendeten Zugspannung ungefähr 50° beträgt, während bei einem Winkel von 90° die Reißfortpflanzung am meisten begünstigt wird. Da ein Kennzeichen für die Feststellung, wann eine Grenze Hohlräume aufweist, angenommen werden muß, ergibt sich daraus die Frage nach der Hohlraumgröße. Bei der Bestimmung der Kinetik von Keimbildung und Wachstum spielt die Häufigkeit des Auftretens und der Volumanteil der Hohlräume sowie der Hohlraumanteil an einer Korngrenze eine wesentliche Rolle. Größe und Gestalt sind ausschlaggebend. Für das

* Institut für Metallkunde, Universität Melbourne, Australien.

** Organisation für wissenschaftliche und industrielle Forschung im Commonwealth, Abteilung Metallkunde.

Verständnis des Wachstums und der Verkettung der Hohlräume untereinander ist es besonders wichtig, ihre genaue Gestalt in den drei Dimensionen zu kennen, vor allem, ob sie getrennt und rund, bzw. ob sie fingerförmig oder untereinander verbunden sind, scharfe Spitzen und unregelmäßige oder facettierte Umrisse haben. Aus diesen Fragen ergeben sich hinsichtlich hoher Randschärfe der Hohlräume und großer stereometrischer Auflösung große Probleme.

Die Hohlraumbildung läßt sich qualitativ verhältnismäßig gut nachweisen, für ein besseres Verstehen müssen jedoch quantitative metallographische Verfahren angewendet werden. Besteht doch in der Metallographie die Tendenz, von speziell interessierenden Prozessen ein quantitatives Bild zu bekommen.

Bei der Anwendung von metallographischen Verfahren auf die Hohlraumbildung ergeben sich zwei große Probleme:

- Die Frage nach der genauen Beibehaltung der Hohlräume und dem Auflösungsvermögen des Verfahrens.
- Die quantitative Darstellung von Profil, Gestalt, Volumen, Oberfläche, Abstand, Verteilung und gegenseitiger Anordnung der Hohlräume.

Für die Untersuchung der Hohlräume sind mehrere Methoden und Präparationsverfahren möglich, die im folgenden der Reihe nach besprochen werden sollen. Eine bei jeder Untersuchung zu erfüllende Voraussetzung ist die, daß die Hohlräume, die in den Proben vor der Präparation vorhanden sind, auch der tatsächlichen Situation unter den Prüfbedingungen entsprechen. Die Oberflächendiffusion ist ein sehr rasch ablaufender Vorgang, so daß eine Abrundung von unregelmäßigen Hohlräumen unvermeidbar ist, wenn nicht nach einer Hochtemperaturprüfung die Proben sofort auf Raumtemperatur abgekühlt werden. In vielen Fällen kann das Abrunden als vernachlässigbar angesehen werden. Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß eine solche Abrundung auch während der Prüfung von jenen Hohlräumen auftritt, deren Wachstum vor Beendigung der Prüfung zum Stillstand gekommen ist. Diese Frage scheint bis auf die neueste Arbeit (6) vernachlässigt worden zu sein. Die Hauptschwierigkeiten ergeben sich allerdings erst während der Präparation der Mikroproben. Die Anwendung elektrochemischer oder mechanischer Methoden bringt es nämlich mit sich, daß jede von ihnen die ursprüngliche Gestalt des Hohlraumes zerstören kann.

II. Lichtmikroskopie

Obwohl in letzter Zeit das Lichtmikroskop durch modernere Geräte in den Schatten gestellt wurde, bleibt es die Grundlage einer metallographischen Untersuchung. Die Lichtmikroskopie erweist sich als besonders leistungsfähiges Verfahren, wenn die Hellfeldbeleuchtung durch neu entwickelte Arbeitsweisen, wie z. B. Interferometrie ergänzt wird. Der wesentlichste Punkt, der uns bei den Hellfelduntersuchungen interessierte, war die Probenpräparation. Bei der Untersuchung der Hohlraumbildung ist es von beson-

derer Notwendigkeit, daß alle Hohlräume erfaßt und in einem ungestörten Bereich erhalten bleiben. Natürlich kann die Größe einiger Hohlräume unter der Auflösung des Lichtmikroskops liegen, was dann den Einsatz des Elektronenmikroskops erfordert.

Während der letzten zehn oder zwanzig Jahre hat sich auch die Technik des Polierens von Metallschleifen zu einem wissenschaftlichen Verfahren entwickelt, wobei heute die bewußte Anwendung verschiedener Arbeitsschritte bei der Präparation verstanden wird. Diese Erkenntnisse sind zum Großteil auf die Arbeit von Samuels und Mitarbeiter zurückzuführen (9), die die erforderlichen Schritte festgelegt haben, um eine im wesentlichen kratzer- und verformungsfreie Oberfläche herzustellen. Wichtig ist, daß das Schneidmittel das Material möglichst schnell entfernt. Schleifen auf neuen Siliziumkarbidpapieren, gefolgt von einem Polieren mit Diamantpaste, erzeugt eine verhältnismäßig glatte und beinahe zerstörungsfreie Oberfläche. Das Endpolieren kann dann durch Magnesiumoxid erfolgen.

In einer genauen Untersuchung, sowohl an α -Messing, als auch an reinem Eisen konnte bewiesen werden, daß sich für die Feststellung kleiner Hohlräume das Endpolieren mit feiner Diamantpaste nicht eignet und auch eine genaue Darstellung größerer Hohlräume nicht zu geben vermag (vergl. Abb. 2a und 2b). Dies

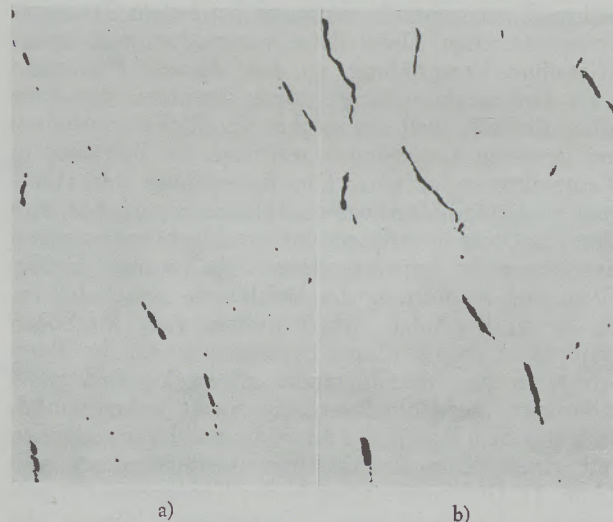


Abb. 2

Hohlräume in Alphamessing, die die Auswirkung von verschiedenen Polierbedingungen auf die metallographische Beobachtung aufzeigen.

- a: Diamantpoliert mit $0-1 \mu\text{m}$, ungeätzt. $V = 200$ fach
b: Gleiche Stelle wie 2a, MgO -poliert, ungeätzt; $V = 200$ fach

ist wahrscheinlich auf die Vereinigung von Hohlräumen zurückzuführen, was auch von Samuels (9) in Betracht gezogen wurde, sowie auf Beugungseffekte, die von feinen Diamantkratzern herrühren. Aus diesem Grund wird eine spezielle Abschlußpolitur als wesentlich empfohlen. Sie erfordert einige Geschicklichkeit; die Polierpaste soll mit einer schwachen Angriffslösung ($0,25\% \text{HNO}_3$ für Eisen und $12 \text{ Gramm Ammoniumpersulfat pro Liter für Alphamessing}$) angesetzt werden. Dieses Polieren ergibt

scharf begrenzte, gut ausgebildete Hohlräume, wenn die Details in der Auflösung des Mikroskops liegen. Untersuchungen über die Auswirkung einer leichten Ätzung zur Sichtbarmachung der Kornstruktur ergab ein Abrunden der Hohlraumränder. Das Ausmaß des Abrundens scheint mit der Hohlraumgröße zuzunehmen, was zweifellos wegen des leichteren Eindringens des Ätzmittels verursacht wird. Das Ätzen führt auch zu einer Überschätzung der Hohlraumdichte, vermutlich, weil sich einige der kleinen Hohlräume verbinden oder Oberflächenartefakte, wie Ätzgrübchen gebildet werden. Dies bestätigt eine frühere Arbeit von Harris und Mitarbeiter (7), die die für Magnesium angewandte Poliertechnik mit Ergebnissen verglichen, wie sie durch Ultramikrotomschneiden und durch Ionenätzung erhalten wurden. Diese Ergebnisse zeigten deutlich, daß die Formen und Größe der Hohlräume falsch gedeutet werden können, wenn bei der Mikroprobenvorbereitung irgend ein Mittel verwendet wird, das zu chemischen Angriffen Anlaß gibt. Bereits leichtes Ätzen ergab ein beträchtliches Abrunden und Vergrößern der Hohlräume. Das Schneiden mit dem Ultramikrotom wird derzeit in unserem Institut weiter entwickelt (siehe Abschnitt 3) und es ist zu hoffen, auch das Ionenätzen zu einem späteren Zeitpunkt untersuchen zu können.

Die Probenvorbereitung wurde am Alphamessing mit Hilfe der Interferenzmikroskopie eingehend studiert. Diese Prüfmethode ergibt eine Umrißkarte der Oberfläche um einen Hohlraum. Somit wird es möglich, die verschiedenen Poliermethoden mit Rücksicht auf die dabei entstehenden Hohlraumumrisse zu vergleichen. Bis vor kurzem war es bis auf wenige Ausnahmen nicht leicht, solche Interferogramme zu erhalten. Derzeit sind jedoch bereits mehrere Arten von Zweistrahlinterferometer im Handel erhältlich. Unter der Voraussetzung, daß die Probe ein Reflexionsvermögen von ungefähr 30% hat und makroskopisch eben ist, können hiermit ausgezeichnete Interferogramme erhalten werden. Außerdem beinhalten diese Instrumente die Möglichkeit, den Bezugsspiegel zu neigen, wodurch die Interferenzstreifen gerichtet und in ihrem Abstand zueinander verändert werden können, so daß eine maximale Aussage erhalten wird. In diesem Fall ist es ohne weiteres möglich, Höhenunterschiede auf der Oberfläche von 0,06 μm zu messen.

In einem dieser Versuche wurden bestimmte Hohlräume im Alphamessing nach aufeinanderfolgenden Polierschritten herausgegriffen und untersucht, so daß der störendste Schritt festgestellt werden konnte. So war es möglich, Vorsichtsmaßnahmen anzuwenden, Schädigungen des Hohlraumprofils zu verringern. Eine parallele Untersuchung an einem künstlich erzeugten Hohlraum, nämlich an einem Mikrohärtedruck, erwies sich bei der Bestimmung der günstigsten Reihung der mechanischen Polierschritte als nützlich.

Die Untersuchung war besonders für große Hohlräume (etwa 50 μm in der Länge) sehr zweckmäßig. Dieser Wert sollte aber durch die im Fortschritt befindlichen Arbeiten an speziellen keilförmigen Querschnitten verringert werden. Man muß jedoch an-

nehmen, daß eine Untersuchung einzelner Hohlraumprofile kleiner als 10 μm im Durchmesser außerhalb des Bereiches des Lichtmikroskops liegt. Das bedeutet, daß Aussagen über die Abrundung von Hohlräumen, die kleiner als 5 μm im Durchmesser sind, als zweifelhaft betrachtet werden müssen, wenn sich der Beweis nur auf das Lichtmikroskop stützt. Deswegen ist die häufige „Perlschnur“ Interpretation (8) zweifelhaft. Weiters stützen diese Autoren (8) ihre Theorien über die Hohlraumbildung auf Beobachtungen nach einer Präparation ihrer Proben durch Elektropolieren.

Um die mechanischen und elektrolytischen Präparationsmethoden miteinander zu vergleichen, wurden weitere Versuche durchgeführt. Die Interferogramme 3a und 3b zeigen deutlich die sehr starke Abrundung

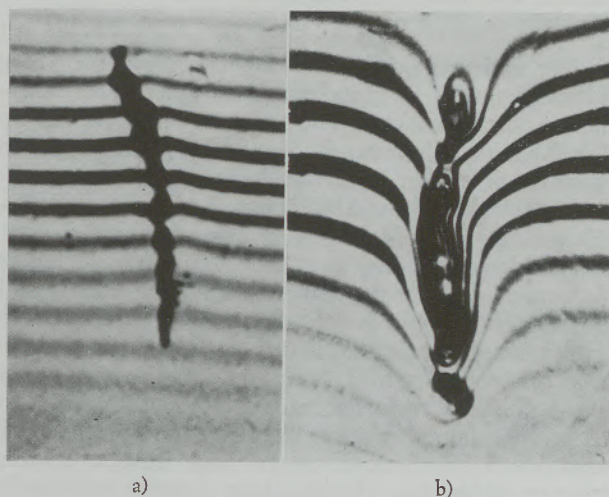


Abb. 3

Interferogramme von Hohlräumen in Alphamessing, welche die Auswirkung von verschiedenen Polierbedingungen auf die Beibehaltung der Hohlraumränder zeigen

- a: mechanisch poliert (Endpolitur mit MgO), ungeätzt;
V = 800fach
b: elektrolytisch poliert; V = 800fach

um die Hohlraumränder durch das Elektropolieren. Nichtsdestoweniger erweist sich das Elektropolieren wegen der einfachen Handhabung für informative Untersuchungen als zweckmäßig.

Quantitative Untersuchungen hängen von der Kenntnis der statistischen Methode und von der Verwendung eines geeigneten Rasterokulares ab. Das gebräuchliche Auszählen der Linienschnittpunkte kann auf Okulare mit verdrehbaren Meßlinien ausgedehnt werden. Weiters können Kreuze in einem gitter- oder netzförmigen Muster eingraviert werden, um Punktzählungen zu ermöglichen (13). Mit dieser Anordnung können wertvolle Daten über Winkelverteilung, Volumsanteil, Hohlraumabstände usw. erhalten werden.

III. Dünnschichten-Elektronenmikroskopie

Wie im vorhergehenden Abschnitt hervorgehoben wurde, ist es für die Auflösung von Profileinzelheiten der Hohlräume, die kleiner als 10 μm sind, notwen-

dig, Verfahren mit höherer Auflösung zu verwenden. Es wurden daher elektronenmikroskopische Durchstrahlungen vorgenommen. Anscheinend vergrößert jedes elektroytische Verfahren, das für die Herstellung durchstrahlbarer Dünnschichten geeignet ist, die Hohlräume. Somit ergeben sich zwei Wege für eine weitere Untersuchung. Einerseits die Herstellung dünner Folien durch Schneiden mit einem Ultramikrotom, wobei nachgewiesen werden konnte, daß dabei in anfänglich fehlerfreien Proben keine Hohlräume oder Risse gebildet werden und in Proben mit kugelförmigen Hohlräumen diese sich nicht ausbreiten. Diese Methode wird daher genauer untersucht, wobei der Schnittgeschwindigkeit, dem Anstellwinkel, der Schmierung, sowie der Qualität der Schneide besondere Aufmerksamkeit gewidmet wird. Weitere Versuche sind notwendig, ob auch ein anderes Verfahren entwickelt werden kann, bei dem sich die Hohlräume während der Präparation nicht ausbreiten.

Der andere Weg besteht in der Möglichkeit, das Hohlraumprofil in einer relativ dicken Probe zu erhalten, die so elektrolytisch vorbereitet wird, daß an ihr Schattenbilduntersuchungen durchgeführt werden können. Solch ein Verfahren besteht in einer schnellen elektrolytischen Abdünnung in einem P.T.F.E.-Halter (15), wobei die Folien unter reichlicher Gasentwicklung gedünnt werden. Bei solchen Folien konnte in den durchstrahlbaren Bereichen ein Angriff auf die Hohlräume festgestellt werden; alle größeren Hohlräume (über etwa $10\ \mu\text{m}$ in der Größe) waren abgerundet, während jedoch in jenen Bereichen, die für $100\ \text{kV}$ nicht durchstrahlbar waren, Schattenbilder von Hohlräumen erhalten wurden, welche im Umriß charakteristisch unregelmäßige und scharfe Spitzen zeigten (Abb. 4a). Da hier kein Angriff festgestellt

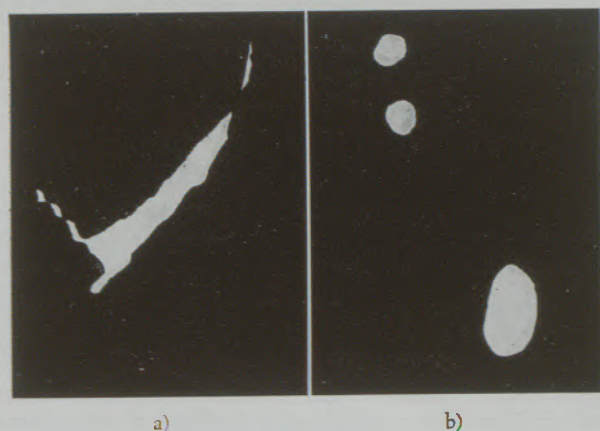


Abb. 4

Elektronenoptische Schattenbilder von Hohlräumen im Alphasmessing. Foliendicke etwa $1\ \mu\text{m}$.

- a: Hohlraum im Alphasmessing mit unregelmäßigen scharfen Umriß; Kippen um 10° erzeugt keine merkliche Gestaltsveränderung. $V = 4000$ fach
 b: Der Einfluß einer Glühbehandlung von 170 Stunden bei 400°C auf das Hohlraumprofil. $V = 2000$ fach

werden konnte, erhebt sich die Frage, ob diese Profile charakteristisch für die wirklichen Hohlräume sind.

Daher ist die für Alphasmessing zweckmäßige Technik ein elektrolytisches Dünnen in einem P.T.F.E.-Halter in frischem Disapol D 2 bei $30\ \text{Volt}$ und einer Temperatur unter 5°C . Das Dünnen geht dann sehr rasch an der Anode unter reichlicher Gasentwicklung vor sich, so daß das Eindringen des Elektrolyten in die Hohlräume verringert wird.

Folgende Einwände sind von Bedeutung:

- Die Hohlräume können während der Präparation entstehen. Diesem Einwand konnte durch eine Probenkontrolle von unverformten Proben und durch die Anwendung verschiedener Methoden bei der vorbereitenden Präparation begegnet werden (6).
- Die Hohlräume können durch den Elektrolyten angegriffen worden sein. Dies kommt sicher in einigen Fällen in den dünnen Bereichen der Folie vor und trifft auch für einige große Hohlräume (größer als $10\ \mu\text{m}$) zu. Untersuchungen im Elektronenmikroskop geben gewisse Aussagen über die angegriffenen Bereiche, die auch durch interferometrische Messungen bestätigt werden konnten. Dies sind jedoch extreme Fälle; interferometrische und Dickenmessungen an der Folie ließen darauf schließen, daß die Abrundungen in kleinen Hohlräumen nur gering und auf den Oberflächenrand der Hohlräume begrenzt sind. Hohlräume, die größer als ungefähr $5 - 10\ \mu\text{m}$ im Durchmesser sind, dürfen daher bei diesem Verfahren nicht berücksichtigt werden.
- Die Schärfe der Spitzen von Hohlraumbildern ist zweifellos manchmal darauf zurückzuführen, in welchem Winkel der Hohlraum zum Elektronenstrahl liegt. Dieser Effekt kann durch ein Kippen der Probe (Abb. 5a und 5b) festgestellt werden; er zeigt sich sowohl bei einem kleinen Teil jener Hohlräume in Folien, die gerade undurchstrahlbar sind, als auch bei vielen Hohlräumen, die in den dicken Abschnitten der Folie liegen, z. B. (8 bis $10\ \mu\text{m}$). Da die Hohlräume aber auch nach einer Kippung um 10° noch sehr unregelmäßig und scharf erscheinen, kann dies das Ergebnis nicht prinzipiell verändern. Diese Feststellung wurde durch einen weiteren Beweis gestützt. Hohlräume in Proben, die lange Zeit, nämlich 170 Stunden,

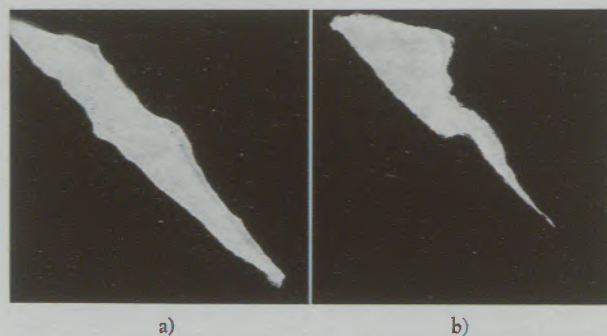


Abb. 5

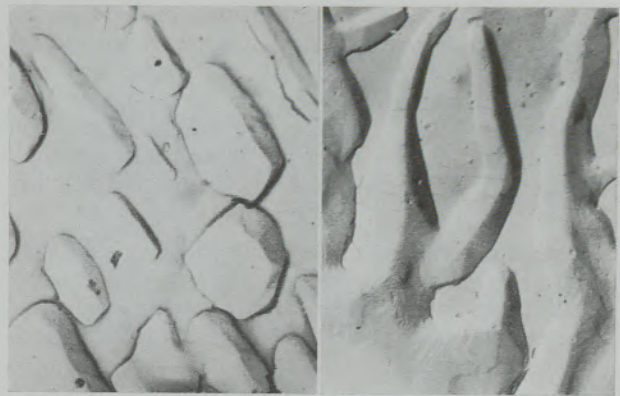
Einfluß des Kippens um 5 Grad auf den Hohlraumumriß in Alphasmessing in elektronenoptischen Schattenbildern (Foliendicke etwa $5\ \mu\text{m}$); $V = 13.000$ fach

bei 400 °C gegläht wurden, waren nach dem Kippen unverändert abgerundet. Auf Grund des Winkelabweichungseffektes wurden keine scharfen Spitzen festgestellt (Abb. 4b). Der Effekt darf jedoch trotzdem nicht vernachlässigt werden, und es empfiehlt sich als Vorsichtsmaßnahme, Ergebnisse aus den dickeren Bereichen der Folie nicht zu verwenden.

Das Verfahren einer elektrolytischen Abdünnung in Verbindung mit einer Schattenabbildung kann so als zweckmäßig betrachtet werden, um eine Abschätzung der genauen Gestalt der Hohlräume mit einer Größe von weniger als 10 µm zu geben. Nichtsdestoweniger müssen die oben erwähnten Einschränkungen in Betracht gezogen werden. Es ist ein beträchtliches Ausmaß an Kontrollen notwendig, um eine eindeutige Aussage zu erhalten. Wie in zwei neuerlich erschienenen Arbeiten (5) und (6), die sich mit dem Wachsen von Korngrenzenporen befassen, gezeigt werden konnte, kann diese Methode mit einigem Erfolg angewendet werden.

IV. Replika-Metallographie

Für die Untersuchung von Bruchflächen mit dem Lichtmikroskop ist es im allgemeinen notwendig, um ein scharfes Bild zu erhalten, ein Replika von der unregelmäßigen Oberfläche anzufertigen. Diese Methode wird viel aussagekräftiger, wenn sie mit der Elektronenmikroskopie und der Replikadurchstrahlungstechnik gekoppelt wird. Es gibt mehrere Verfahren, Replika von Bruchoberflächen für die Elektronenmikroskopie herzustellen. Für Hohlraumuntersuchungen sind vor allem die frühen Stadien von größerem Interesse, so daß es sich notwendig erweist, den Versuch vor dem Bruch abzubreaken, rasch auf Raumtemperatur abzukühlen (um die Hohlraumgestalt zu erhalten), und dann die gekerbte Probe bei tiefer Temperatur (z. B. 90 °K) zu brechen. Dieses Verfahren zur Hohlraumuntersuchung, zuerst von H y a m (11) angewendet, wurde auch in der vorliegenden Untersuchung von Hohlräumen in Eisen benützt (Abb. 6a und 6b). Es hat sich gezeigt, daß Hohlräume, die bei niederen Spannungen entstanden sind, häufig eine polyedrische Gestalt nach Abb. 6a aufweisen, während jene bei einer höheren Beanspruchung entstandenen, zu fingerförmigen Ausbildungen mit Streifungen auf der Hohlraumoberfläche neigen, die jenen Streifen, die bei einer thermischen Ätzung entstehen, ähnlich sind (Abb. 6b). Diese Hohlräume bilden sich durch Gleitung an Tripelpunkten, scheinen aber teilweise auch durch Diffusionsvorgänge zu entstehen. An den Streifungen, die kristallographisch orientiert sind, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. Wenn die Proben vor dem Bruch gegläht werden, neigen die Streifungen zum Wachsen und zum Verschmelzen, und rufen so größere Stufen hervor, was vermuten läßt, daß sie tatsächlich auf eine thermische Ätzung zurückzuführen sind. Diese und ähnliche Ergebnisse, z. B. über die Richtung des Fortschreitens der „Finger“ in bezug auf die Entstehungsplätze an den Kornecken, geben ein viel deutlicheres Bild des Kavitationsprozesses.



a)

Abb. 6

b)

Elektronenoptische Fraktographien von Hohlräumen in reinem Eisen.

- a: Polyedrisch isolierte Hohlräume nach einer Beanspruchung von 2400 p. s. i. bei 700 °C. $V = 6000$ fach
 b: Fingerähnliche Hohlräume mit Streifungen nach einer Beanspruchung von 4500 p. s. i. bei 700 °C. $V = 8000$ fach

Ein quantitatives Arbeiten ist auch in der Fraktographie möglich. So kann z. B. das Gebiet der Korngrenze, welches von Hohlräumen in verschiedenen Verformungsstadien besetzt ist, leicht errechnet werden, ebenso wie auch das Hohlraumvolumen, wenn der Winkel der Beschattung gemessen werden kann. Für genaue Untersuchungen ist es jedoch wichtig, einen vollkommen interkristallinen Bruch zu erhalten, so daß Bereiche mit wenig Hohlräumen betrachtet werden können. Weiters muß ein Abdruck der gesamten Bruchfläche erhalten werden. Die erste Forderung kann bei reinem Eisen durch eine Luftabkühlung an Stelle einer Wasserabschreckung von der Prüftemperatur erfüllt werden, so daß durch den vorhandenen Sauerstoff eine Korngrenzenversprödung verursacht wird. Dies steht jedoch im Widerspruch zur Grundforderung, durch Abschrecken die Oberflächendiffusion einzuschränken, so daß bei solchen Untersuchungen parallele Kontrollversuche notwendig sind. Eine andere Methode, um dies z. B. in Kupferlegierungen zu erreichen, wäre eine genaue Kontrolle der Oberflächenenergie bei einem Korngrenzenbruch nach der Prüfung. Die zweite Forderung nach einem vollständigen Abdruck kann durch sorgfältiges Hantieren beim Aufdampfen und Ablösen der Kohlenstoff-Folie erfüllt werden.

Folgende zusätzliche Verfahren können für ein Studium der Hohlräume angewendet werden: Röntgenmikroskopie, Mikroradiographie, Feldionenmikroskopie, Dichte- und Widerstandsmessungen. Besonders die beiden letzten Verfahren sind für kinetische Studien wertvoll, bedürfen aber einer sorgfältigen Interpretation.

Schlußfolgerungen

- a) Während der Prüfung und Präparation sind beträchtliche Sorgfalt und Geschicklichkeit notwendig, um Oberflächendiffusionseffekte, sowie eine mechanische oder chemische Schädigung der Mikroprobe zu verringern.

- b) Es ist wichtig, eine zu eng begrenzte Aussage der Ergebnisse zu vermeiden, besonders, wenn die Ergebnisse jenseits der Auflösungs-grenze der verwendeten einzelnen Methoden liegt. So muß man annehmen, daß zum Beispiel die Umriss-e von Hohlräumen, die kleiner als ungefähr 10 µm sind, außerhalb des Bereiches der Lichtmikroskopie liegen.
- c) Eine elektronenmikroskopische Schattenabbildung zur Untersuchung von Hohlraumprofilen kleiner als 1 µm wird beschrieben. Für eine eindeutige Interpretation ist auch hier eine sorgfältige Kontrolle notwendig.
- d) Die Notwendigkeit, ein dreidimensionales Bild der Hohlräume zu bekommen, muß anerkannt werden.
- e) Man sollte mehr der quantitativen, als der qualitativen Metallographie Aufmerksamkeit widmen.
- f) Es muß darauf hingewiesen werden, daß es für eine genaue Interpretation notwendig ist, die durch mehrere Methoden erhaltenen Ergebnisse sowohl direkt, als auch indirekt miteinander in Beziehung zu setzen.

Wir sind Herrn Prof. M. E. Hargreaves für die wertvollen Hinweise und der australischen Atomenergiekommission (A.A.E.C. 66/D/22) sowie dem australischen Institut für Kernforschung und Technik (A.I.N.S.E. 66/59) für ihre Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

Für die Metallographie stellen Hohlräume, die sich während des Kriechens an den Korngrenzen bilden, ein komplexes Problem dar. Das Ziel dieser Arbeit ist, die Theorien sowohl über die Bildung von Hohlräumen und deren Wachstum, als auch Gestalt, Größe und Verteilung im Lichte einer genaueren Untersuchung zu prüfen. Die Hauptfaktoren, die geprüft wurden, sind verschiedene Methoden der Probenpräparation, um die Hohlräume in ihrer ursprünglichen Gestalt zu erhalten, sowie die verfügbare Auflösung. Über die verschiedenen, zur Verfügung stehenden Methoden wird ein Überblick gegeben. Die Einflüsse der Präparation werden im Lichtmikroskop durch die Verwendung von interferometrischen Messungen im

einzelnen untersucht. In der elektronenmikroskopischen Metallographie zeigt sich als Grenze weniger die Auflösung, als vielmehr die Erhaltung der Hohlräume; Dünnschichten, Schattenabbildungen und Fraktographien werden diskutiert und miteinander verglichen. Bei der Untersuchung der Kinetik der Hohlraumbildung wird die quantitative Metallographie herangezogen, um Gestalt, Volumen, Oberflächenanteil, Abstand, Konfiguration und Verteilung der Hohlräume als Funktion von Dehnung oder Zeit zu charakterisieren. Die Probleme, die sich in all den zur Verfügung stehenden Methoden ergeben, werden diskutiert. Schließlich werden Empfehlungen für ein weiteres Studium der Hohlräume gegeben.

Summary

The cavities which form at grain boundaries during creep present a complex problem for metallography: the aim is to examine theories of nucleation and growth of cavities in the light of detailed studies of their shape, size and distribution. The major factors to be assessed are the various methods of preparation of microspecimens so that cavities are accurately preserved, and the resolution available. The several techniques available are reviewed. In optical metallography the effects of preparation are examined particularly using interferometry. In electron

metallography the limiting factor is preservation of the cavities rather than resolution and thin-foil, shadowgraphic and fractographic techniques are discussed and compared. In investigating the kinetics of cavitation quantitative metallography is employed to characterize the shape, volume, surface area, spacing, configuration and distribution of cavities as a function of strain or time. The problems in all the possible methods are discussed. Finally some recommendations for the further study of cavities are made.

Résumé

Les creux formés sur les joints de grains pendant le fluage représentent un problème complexe pour la métallographie. Le but de ce travail est de contrôler les théories sur la formation des creux et sur leur croissance, ainsi que sur leur forme, leur grosseur et leur répartition à la lumière d'une étude précise. Les principaux facteurs qui ont été contrôlés sont diverses méthodes de préparation des échantillons pour conserver aux creux leur forme initiale ainsi que la résolution utilisable. Un aperçu est donné des différentes méthodes disponibles. Les influences de la préparation sont étudiées au microscope optique par emploi de mesures à l'interféromètre. Dans la métallographie par le microscope électronique, la limite vient moins de la résolution que de la conservation des creux; les coupes minces, les figures ombrées et les fractographies sont discutées et comparées entre elles. Lors de l'étude de la cinétique de la formation des creux, on utilise la métallographie quantitative pour caractériser la forme, le volume, la surface, l'écartement, la configuration et la répartition des creux en fonction de l'allongement ou du temps. Les problèmes rencontrés dans toutes les méthodes disponibles sont discutés. Enfin, des recommandations sont présentées pour une nouvelle étude des creux.

graphie par le microscope électronique, la limite vient moins de la résolution que de la conservation des creux; les coupes minces, les figures ombrées et les fractographies sont discutées et comparées entre elles. Lors de l'étude de la cinétique de la formation des creux, on utilise la métallographie quantitative pour caractériser la forme, le volume, la surface, l'écartement, la configuration et la répartition des creux en fonction de l'allongement ou du temps. Les problèmes rencontrés dans toutes les méthodes disponibles sont discutés. Enfin, des recommandations sont présentées pour une nouvelle étude des creux.

Literaturverzeichnis

1. Rosenhain, W. A., und J. C. W. Humfrey, J. Iron & Steel Inst. 1 (1913), S. 219.
2. Gifkins, R. C., (E Averbach u. a.) Fracture Wiley (N. Y.) 1959, S. 579.
3. Chang, H. C., und N. J. Grant, Trans. A.I.M.E. 206 (1956), S. 169.
4. Hull, D., und D. E. Rimmer, Phil. Mag. 4 (1959), S. 623. G. W. Greenwood und R. T. Ratcliffe, Phil. Mag. 12, (1965), S. 59.
5. Russel, B., und P. Vela, J. Nucl. Mat. 19 (1966), S. 327.
6. Taplin, D. M. R., und L. J. Barker, Acta Met. (1966), im Druck.
7. Harris, J. E., V. J. Haddrell und J. A. Rickards, J. Nucl. Mat. 6 (1962), S. 144.
8. Greenwood, J. N., D. R. Miller und J. W. Suiter, Acta Met. 2 (1954), S. 250.
9. Samuels, L. E., J. Aus. I. M. 9 (1964), S. 151.
10. Nutting, J., Metallography 1963, Iron & Steel Inst. Special Report Nr. 80 (1964), S. 154.
11. Hyam, E. D., Structural Processes in Creep, Iron & Steel Institute, Special Report Nr. 70 (1961), S. 76.
12. Presland, A. E., und R. I. Hutchinson, J. Inst. Met. 90 (1961-62), S. 239.
13. Underwood, E. E., Metals Engineering Quarterly (A.S.M.) 1962, Aug. & Nov.
14. Harper, S., J. Inst. Met. 94 (1966), S. 7.
15. Briers, G. W., D. W. Dawe, M. A. P. Dewey, I. S. Brammar, J. Inst. Met. 93 (1964), S. 77.

DK 620.187 : 669.017 : 620.182/.183

Einige Beispiele angewandter Elektronenmikroskopie in der Metallographie

Von K. L. M a u r e r, Leoben

Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung, Montanistische Hochschule Leoben

(Elektronenmikroskopische Präparationsverfahren in der Metallographie; Extraktionsabdrücke; Besonderheiten bei Ionenätzung; neue elektrolytische Abdünnungsapparatur für metallische Dünnschliffe.)

(Preparation method in the metallography carried out by using the electron microscope; extraction replicas; characteristics at ion etching; new electrolytic thinning apparatus for metallic thin foils.)

(Procédés de préparation pour microscopie électronique en métallographie; empreintes par extraction; particularités de l'attaque par les ions; nouvel appareil d'amincissement électrolytique pour coupes métalliques minces.)

1. Einleitung

Die Literatur über elektronenmikroskopische Präparationsverfahren in der Metallkunde und Metallographie zeigt heute schon eine derartige Vielzahl verschiedenster Methoden, die es dem Experimentator nahezu unmöglich macht, die für die jeweiligen Erfordernisse günstigsten Verfahren herauszufinden (Zusammenfassungen in 1 — 8). Dies wird noch durch die Tatsache erschwert, daß viele Präparationsverfahren für ein einwandfreies Gelingen gewisse Kunstgriffe in der Handfertigkeit erforderlich machen, die der Literatur oft nur ungenau zu entnehmen sind und meist nur aus der Demonstration selbst erkannt werden können. Es ist also daher nicht verwunderlich, daß durchwegs alle elektronenmikroskopischen Institute aus den gewonnenen eigenen Erfahrungen, eigene Techniken bei den verschiedenen Präparationsverfahren entwickelt haben, die den jeweiligen Gegebenheiten angepaßt wurden.

Trotz der Vielfalt verschiedener Herstellungsverfahren zur Erlangung von mit Elektronen durchstrahlbaren Präparaten in der Metallographie, lassen sich dann die Endprodukte, also die Präparate selbst, im wesentlichen in 3 Hauptgruppen einteilen. Diese sind zwar im einzelnen bekannt, sind aber zur besseren Übersicht in Abb. 1 schematisch gegenübergestellt.

Links ist die Gruppe der *i n d i r e k t e n* Abdrücke metallographisch geätzter Schliffoberflächen zu sehen. Einmal einseitig strukturtreu, wie sie z. B. durch das Aufbringen verschiedener Lacke auf den Schliff gewonnen werden und darunter zum anderen Mal zweiseitig strukturtreu, wie sie durch Vakuumaufdampfen von C, SiO₂, Metallen, usw. in durchstrahlbarer, gleichbleibender Dicke erhalten werden können. In diese Gruppe gehören auch die verschiedenen Prägabdrücke von Metalloberflächen, z. B. mit weichem Al, Triafol usw., wo im weiteren, ebenfalls durch Aufgießen von Lacken oder Vakuumverdampfen von C usw. auf den Prägabdruck, dann ein zweifach indirektes Bild der Struktur erhalten wird. Unter den Skizzen der jeweiligen Abdrücke ist noch die ungefähre Elektronendichtenverteilung am Bildschirm des Elektronenmikroskops eingezeichnet, wie sie sich durch die unterschiedlichen Massendicken der Abdruckfolie ergibt.

Auf der rechten Seite der Abb. 1 ist dann die Gruppe der auf elektronendurchstrahlbare Dicke abgedünnten Metallfolien zu sehen. Der Kontrast bei diesen *d i r e k t e n* Metalldurchstrahlungen wird hier im wesentlichen durch unterschiedliche Beugungsbedingungen im Kristallgitter bewirkt und erlaubt auf diese Weise Einzelheiten sichtbar zu machen, die die Abdrücke nicht erfassen, z. B. Versetzungen, Leerstellencluster, Stapelfehler usw.

Gewissermaßen eine Kombination der indirekten Abdrücke und der direkten Metalldurchstrahlungen sind dann die in der Mitte der Abb. 1 dargestellten Extraktionsabdrücke. Durch Herausreißen oder durch Unterätzen können eine oder auch mehrere Phasen auf einem Trägerfilm aus Kohlenstoff oder Kunststoff (Lack) zu liegen kommen und dort durch Elektronenbeugung ohne Störung durch Reflexe aus der Grundmasse identifiziert, bzw. auch ihre Größe und Lage in der Matrix festgestellt werden.

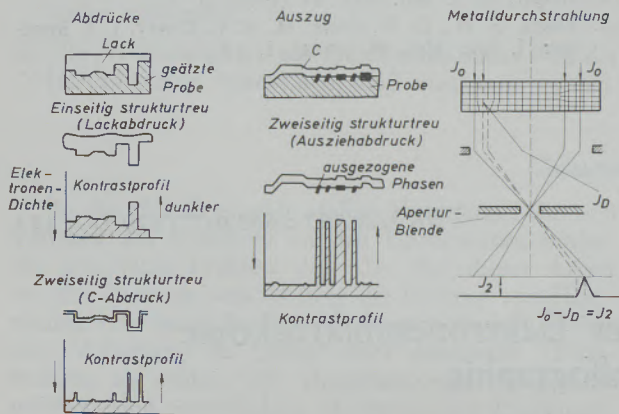


Abb. 1

Elektronenmikroskopische Präparationsverfahren metallischer Werkstoffe

Im folgenden soll nun auf die Problematik dieser an und für sich einfach herzustellenden Extraktionsabdrücke näher eingegangen und anschließend die Möglichkeit einer Verbesserung elektronenmikroskopischer Abdrücke und Extraktionsabdrücke durch eine Ätzung mit Ionen erörtert werden. Am Schluß wird dann noch eine am Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung in Leoben entwickelte Apparatur für die Herstellung elektronendurchstrahlbarer Metallfolien beschrieben.

2. Ergebnisse

2.1. Extraktionsabdrücke.

In der Abb. 2 ist am Beispiel eines angelassenen Martensits zu sehen, daß bei einer zu geringen Ätzung, wobei eine in der Lichtmikroskopie übliche Ätzlösung, z. B. alkoholische HNO_3 - oder Pikrinsäure angewandt wurde, wohl die Struktur des Martensits erkennbar ist, die Mengen der extrahierten Ausscheidungen aber für eine Elektronenbeugung zu gering sind, so daß meist nur sehr unvollständige Beugungsringe erhalten werden, deren Auswertung nicht immer möglich ist. Für eine Feinbereichsbeugung sind häufig, wie auch im vorliegenden Beispiel, die Ausscheidungs-nadeln zu klein und vielfach auch zu kompakt, um durchstrahlbar zu sein.

Weiters besteht die Wahrscheinlichkeit, daß man Bereiche, die in der Abb. 2 hell erscheinen, als Restaustenit identifiziert, was sie aber absolut nicht sein müssen, sondern vielfach sind es Gebiete, die auf

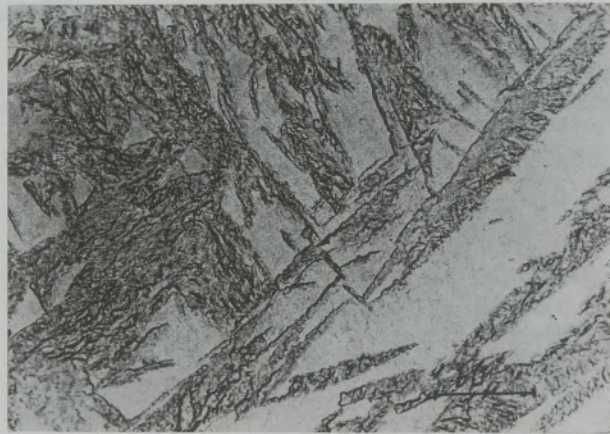


Abb. 2

Kohlenstoff Ausziehabdruck — elektronenoptisch; angelassener Martensit; schwach geätzt: 3 0/0 alk. HNO_3

Grund einer unterschiedlichen Orientierung nicht angegriffen wurden, oder wo die Benetzung durch die Ätzlösung mangelhaft war.

In der Abb. 3 ist dieselbe Probe stärker geätzt zu sehen, wobei sich eine Zugabe eines Benetzungs-

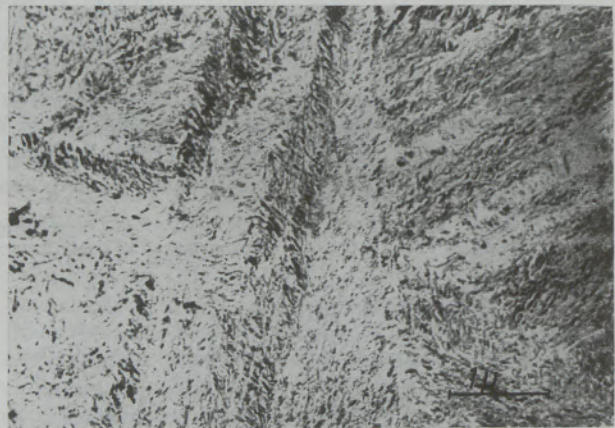


Abb. 3

Kohlenstoff Ausziehabdruck — elektronenoptisch; angelassener Martensit; mittel geätzt: 3 0/0 alk. HNO_3

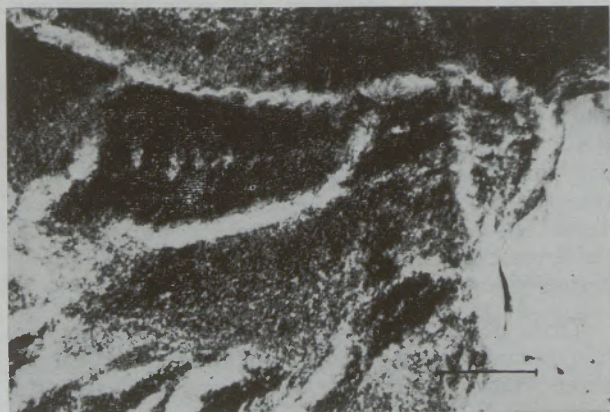


Abb. 4

Kohlenstoff Ausziehabdruck — elektronenoptisch; angelassener Martensit; sehr stark geätzt: 3 0/0 alk. HNO_3

mittels zur Ätzlösung, z. B. im vorliegenden Fall Zephirol, besonders bewährt. Die strukturlosen hellen Bereiche in der Abb. 2, die wie erwähnt als Restaustenit gedeutet werden könnten, sind jetzt vollkommen verschwunden. Bei dieser Ätzung ergeben auch die extrahierten feinen Ausscheidungen gut auswertbare Beugungsringdiagramme.

Ein Überätzen der Probe, wie in Abb. 4 gezeigt, bringt den Nachteil, daß einmal beim elektrolytischen Ablösen die aufgedampften Kohlenstoff-Folien sehr schwer von den Schliffoberflächen abzulösen sind und zum anderen Mal die große Menge von im einzelnen

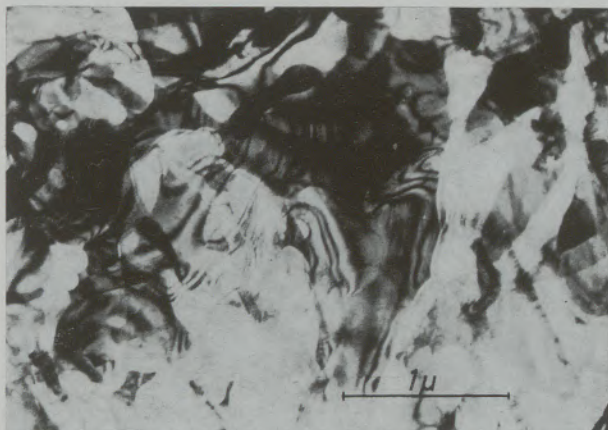


Abb. 5

Kohlenstoff Ausziehabdruck — elektronenoptisch;
feinlamellarer Perlit, unverformt; sehr stark geätzt:
3 % alk. HNO₃

nicht mehr als Nadeln unterscheidbaren Ausscheidungen schwer durchstrahlbar ist. Anscheinend werden dann die Ausscheidungen vielfach durch die Einwirkung der überwiegend oxydierenden Ätzlösungen mit Oxydationsprodukten umgeben, die auch bei einer Elektronenbeugung überwiegend nur die Beugungsringe von Eisenoxid erkennen lassen und die Reflexe der Ausscheidungen selbst maskieren.

In einigen Fällen kann allerdings aber eine starke Ätzung von Schliffen Vorteile bringen. So lassen sich z. B., wie in der Abb. 5 zu erkennen ist, große dünne Zementitplatten eines feinlamellaren Perlits ohne weiteres extrahieren. Durch das starke Ausätzen des Ferrits sind dann die Zementitplatten überwiegend auf der Trägerfolie umgefallen und übereinandergeschichtet und haben nicht mehr dieselbe Orientierung wie in der kompakten Probe. Es ist aber dafür die Habitussebene des Zementits zum Ferrit leicht zu bestimmen und die Innenstruktur des Zementits kann deutlich erkannt werden. Auf diese Weise war es möglich, den Einfluß einer Verformung auf den Zementit im Perlitverband zu studieren (9). In der Abb. 5 ist der unverformte Zementit mit einer relativ geringen Versetzungsdichte zu sehen. Durch die Düntheit der Zementitplatten treten allerdings bei der Präparation häufig Verformungen und daher zahlreiche Biegelinien auf. In der Abb. 6 sind dann die extrahierten Zementitplatten nach einer Verformung der kompakten



Abb. 6

Kohlenstoff Ausziehabdruck — elektronenoptisch;
feinlamellarer Perlit, verformt, sehr stark geätzt:
3 % alk. HNO₃

Probe zu sehen. Die Versetzungsdichte hat stark zugenommen, an einigen Stellen, z. B. bei A sind Versetzungen in einem Band angeordnet.

Die erwähnten Schwierigkeiten bei der Identifizierung kleiner Ausscheidungen in Extraktionsabdrücken durch die Maskierung mit Oxiden und Säureresten durch die chemische Ätzung legten den Gedanken nahe, die Ätzung durch Ionenbeschuß der Oberfläche durchzuführen, da hierbei zu erwarten war, daß Oxide oder Säurereste nicht mehr auftreten (10), (11).

Auf die Grundlagen und Problematik der Ionenätzung selbst soll hier nicht eingegangen werden, da hierüber an anderer Stelle bereits verschiedentlich berichtet wurde (12 — 16). Da aber dieses Verfahren bisher keine große Verbreitung erfahren hat, sollen doch einige Beispiele in der metallographischen Anwendung angeführt, sowie über eigene Erfahrungen hierbei berichtet werden.

2.2. Ionenätzungen

In Abb. 7 ist lichtmikroskopisch Martensit und Zwischenstufe geätzt mit Argonionen, 30 Min. bei 4500 V Beschleunigungsspannung und 30 Mikroampere Ionenstrom bei nahezu senkrechtem Ioneneinfall zu sehen (In allen in dieser Arbeit wiedergegebenen ionengeätzten Bildern wurden die gleichen Ätzbedingungen gewählt). Auch nach Änderung der Ätzbedingungen sowie geändertem Ioneneinfallswinkel ist eine klare Unterscheidung von Martensit und Zwischenstufe nicht möglich. Es fehlt in allen Fällen die gewohnte stärkere Anätzbarkeit der Zwischenstufe, die bekanntlich durch die Ausscheidungen bedingt wird (17). Ein Kohlenstoffabdruck derselben Probe läßt dagegen (Abb. 8), elektronenmikroskopisch deutlich die untere Zwischenstufe auf Grund der im Relief stehengebliebenen Zementitausscheidungen bei B erkennen, was ihre Unterscheidung zum Martensit möglich macht. Es ist allerdings sowohl bei Zwischenstufen wie im vorliegenden Fall, als auch bei Martensiten verschiedenster Anlaßtemperaturen bisher noch nicht gelungen, die durch eine gegenüber dem Ferrit

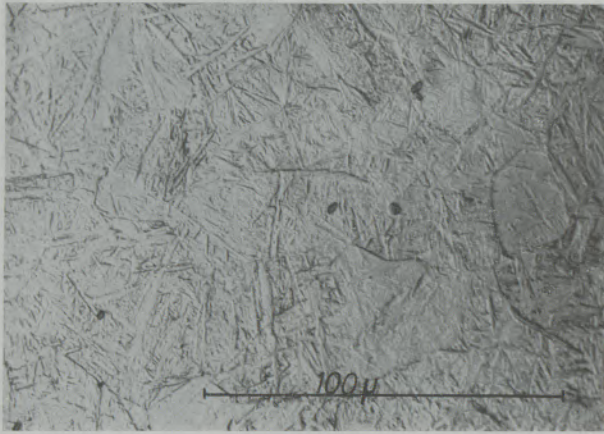


Abb. 7

Lichtoptisch-Schräglicht; Martensit und untere Zwischenstufe; geätzt mit Argonionen, 4500 V, 30 Mikroampere Ionenstrom, 30 Minuten

oder Austenit geringere Abbaugeschwindigkeit freigelegten Ausscheidungen zum Zwecke der Elektronenbeugung extrahieren zu können. In vielen Fällen ist auch allerdings die Zweckmäßigkeit einer Extraktion von Ausscheidungen ionengeätzter Proben fraglich, da die Probenoberfläche nach eigenen Messungen 150 °C erreicht und daher in einem Temperaturgebiet liegt, wo bereits Ausscheidungen oder Umwandlungen von Ausscheidungsprodukten auftreten können (17).

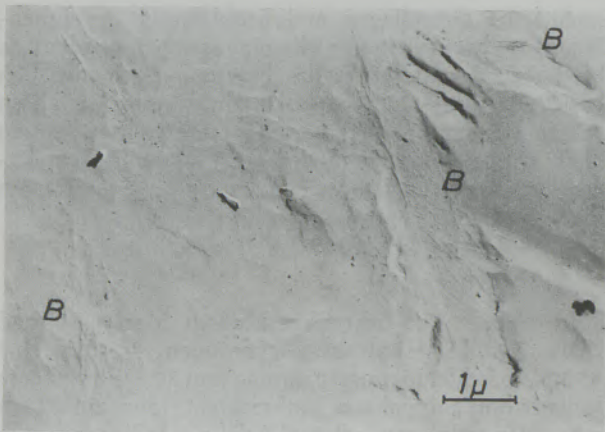


Abb. 8

Kohlenstoffabdruck Cr bedampft — elektronenoptisch; Martensit, bei B untere Zwischenstufe (mit Ionen geätzt wie Abb. 7)

Nach T. Baumann (18) erscheinen in ionengeätzten Stählen härtere Gefügebestandteile, wie Zementit und Martensit, rascher und stärker angegriffen als Ferrit und Austenit.

P. Schwab und H. J. Schüller (19) konnten durch ihre Versuche ebenfalls feststellen, daß der Zementit durch Neon- und Argonionenbeschuß stärker abgetragen wird als der Ferrit. Dies würde zwar die Unmöglichkeit einer Extraktion von Zementitausscheidungen erklären, steht aber im Widerspruch

zu eigenen Versuchen, wonach der Zementit nach Ionenätzungen eindeutig im Relief aus der Schliifoberfläche steht. Dies konnte an weißem Gußeisen lichtmikroskopisch sowohl durch Schrägbeleuchtung, als auch durch das Phasenkontrastverfahren festgestellt werden. In Abb. 9 ist als Beispiel ein ionengeätztes weißes Gußeisen lichtmikroskopisch im negativen Phasenkontrast zu sehen. Die im Relief aus der Schliiffläche herausstehenden Stellen, im vorliegenden Fall der Zementit, erscheinen dunkel, tiefer liegende, z. B. Schleifkratzer, hell (20). Zweiseitig strukturtreue Abdrücke wie aufgedampfte Kohlenstoffschichten (Abb. 1) sind nur in Ausnahmefällen geeignet, sichere Aussagen über das Relief geätzter Schliifoberflächen zu machen.

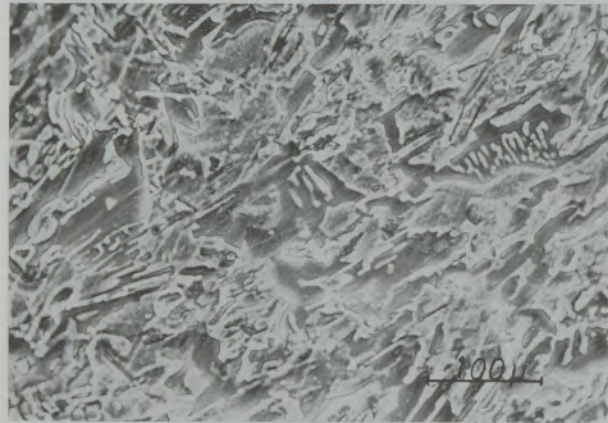


Abb. 9

Lichtmikroskopisch — negativer Phasenkontrast; weißes Gußeisen (mit Ionen geätzt wie Abb. 7)

Einseitig strukturtreue Lackabdrücke dagegen geben eindeutige Hinweise über das Herausragen von Gefügebestandteilen aus der Schliifoberfläche, also über geringer abgebaute Phasen, da diese dünneren Filmportionen des Abdruckes entsprechen (Abb. 1) und im elektronenmikroskopischen Bild daher hell erscheinen müssen. Am Beispiel eines weichgeglühten Kohlenstoffstahles ist in Abb. 10 der kugelige Zementit in

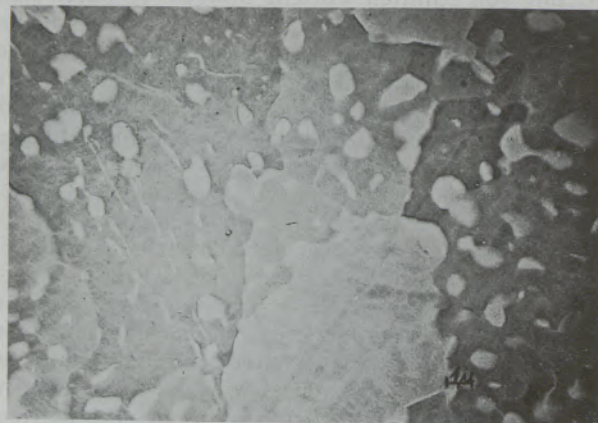


Abb. 10

Einseitig strukturtreuer Lackabdruck — elektronenoptisch; Ferrit-kugeliges Zementit (mit Ionen geätzt wie Abb. 7)

einem elektronenmikroskopischen Lackabdruck immer heller als die ferritische Grundmasse und bestätigt damit auch elektronenmikroskopisch den geringeren Abbau des Zementits bei der Ionenätzung.

Die Ionenätzung ergibt im weiteren auch sehr saubere Schliifoberflächen. Auf diese Weise ist es z. B. möglich festzustellen, in welchem Ausmaß weißes Gußeisen tatsächlich frei von feinen Graphitausscheidungen ist. Bei den herkömmlichen Poliermethoden mit rotierenden Scheiben und nachträglichem chemischem Ätzen ist die Aussage nicht immer eindeutig, da durch das Hängenbleiben von Poliermittelresten und Schmutz an dem beim Polieren im Relief stehengebliebenen Zementit mitunter Graphit vorgetäuscht wird (21). Die Abb. 11 zeigt dieselbe

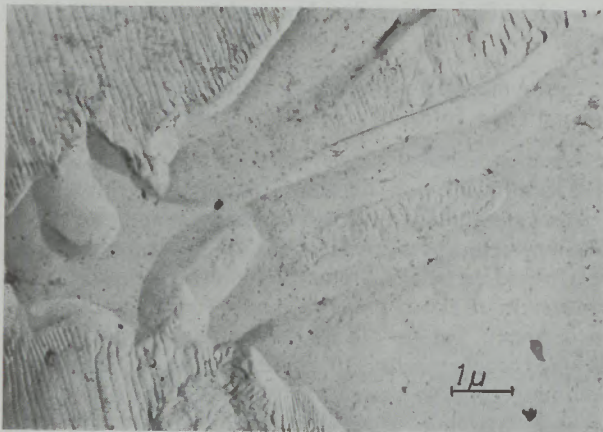


Abb. 11

Kohlenstoffabdruck Cr bedampft — elektronenoptisch;
weißes Gußeisen (mit Ionen geätzt wie Abb. 7)

Probe im gleichen Ionenätzzustand wie in Abb. 9 in einem elektronenmikroskopischen Kohlenstoffabdruck. Abgesehen von kleinen Löchern, die wahrscheinlich mit Gitterbaufehlern im Zusammenhang stehen, läßt der Zementit kaum Abbaustufen eines Ätzangriffes erkennen. Dies bestätigt einmal mehr die Tatsache, daß der Zementit unter Argonionenbeschuß einen geringeren Abbau aufweist als der Ferrit.

Nach den bisherigen Beispielen kann man annehmen, daß durch die kinetische Energie der auf der Schliifoberfläche aufprallenden Ionen weichere Gefügebestandteile bevorzugt abgebaut werden, doch scheint hierbei auch vor allem die kristallographische Orientierung der Gefüge zur Schliifoberfläche eine wesentliche Rolle zu spielen, sowie möglicherweise zahlreiche andere Faktoren, wie unterschiedliche Aufwuchsschichten auf den verschiedenen Phasen, der Bindungscharakter der Atome usw. So konnte z. B. in zahlreichen Versuchen festgestellt werden, daß Graphit sowohl in Blattform, als auch als Kugelgraphit sich durch Ionen ätzen ließ, aber weniger abgebaut wurde als die ferritische Grundmasse. Dies trifft bei den untersuchten Blattgraphiten auch für verschiedene Orientierungen zur Schliifoberfläche zu. Auf diese Weise ergibt die Ionenätzung eine der wenigen Möglichkeiten, den Graphit oder auch nicht-

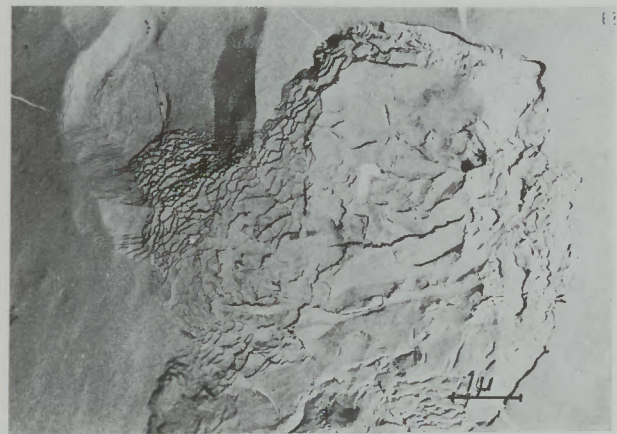


Abb. 12

Kohlenstoffabdruck Cr bedampft — elektronenoptisch;
Kugelgraphit in Ferrit (mit Ionen geätzt wie Abb. 7)

metallische Einschlüsse in ihrem strukturellen Aufbau in der Eisengrundmasse zu erfassen (22).

In der Abb. 12 ist am Beispiel eines perlitischen Gußeisens mit Kugelgraphit zu sehen, wie durch den Ionenbeschuß der Graphit schuppenartig abgebaut wurde. Das radiale Säulenwachstum des Kugelgraphits in Richtung der c-Achse ist aus den Abbaustufen ohne weiteres festzustellen. Die (0001) Ebenen liegen dann in Übereinstimmung mit der Literatur senkrecht zum Kugelradius (22), (23).

Durch geeignete Wahl der Ätzzeit und elektrolytische Ablösung des Kohlenstoff-Films von der mit Ionen geätzten Schliifoberfläche ist es auch möglich, einen Teil der aus der Schliifoberfläche ragenden geätzten Graphitkalotte zu extrahieren. Die Abb. 13

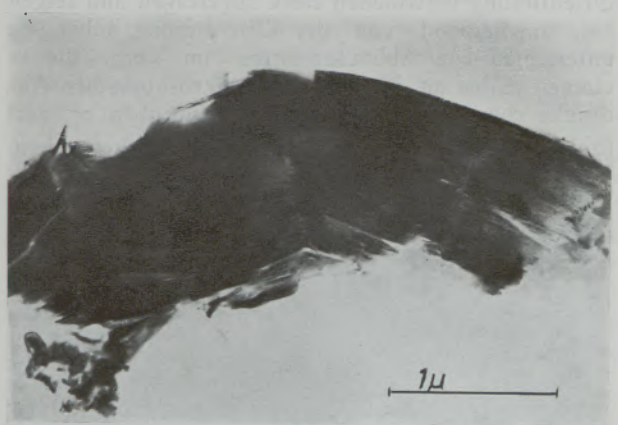


Abb. 13

Kohlenstoff-Ausziehdruck — elektronenoptisch;
Kugelgraphitteil extrahiert (mit Ionen geätzt wie Abb. 7)

läßt den lamellenartigen Aufbau einer solchen teilweise extrahierten Kugel erkennen. In vielen Fällen sind dann die Randbezirke für Elektronen durchstrahlbar, so daß durch Elektronenbeugung die Lage der Graphitebenen senkrecht zum Elektronenstrahl bestimmt werden konnte. Hierdurch ist dann ein

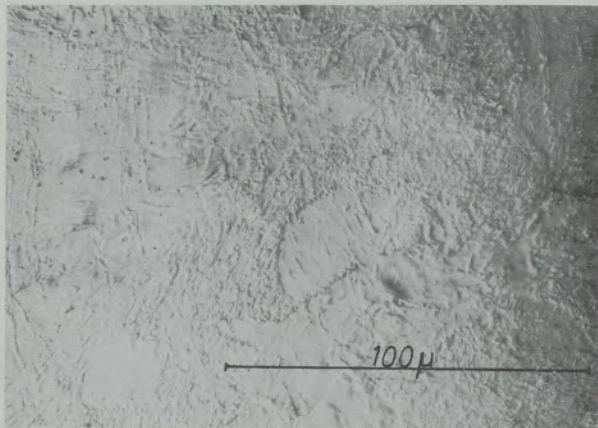


Abb. 14

Lichtoptisch — Schrägl.licht; Perlit und Ferrit (mit Ionen geätzt wie Abb. 7)

direkter Beweis der bisherigen Anschauungen über den Aufbau des Kugelgraphits gegeben (28).

In einigen Fällen muß man sich bei den mit Ionen geätzten Proben auf ein vom gewohnten Ätzbild abweichendes Gefügeaussehen einstellen. In der Abb. 14 konnte z. B. lichtmikroskopisch der lamellare Perlit erst durch Anwendung von Schrägl.licht deutlich sichtbar gemacht werden. Auch Phasenkontrast- oder Interferenzkontrastverfahren sind für eine Verbesserung der Detailerkennbarkeit der Gefüge ionengeätzter Schlitte gut geeignet (20).

Bei elektronenmikroskopischen Abdrücken genügt zur ausreichenden Kontraststeigerung im allgemeinen eine der üblichen zusätzlichen Bedampfungen mit Schwermetallen. In der Abb. 15 ist ein mit Chrom bedampfter Kohlenstoffabdruck eines perlitischen Stahles zu sehen. Die Ferritkörner werden je nach Orientierung verschieden stark abgetragen und zeigen eine anscheinend von der Orientierung abhängige unterschiedliche Abbauformation im Korn, die in einigen Fällen an die elektronenmikroskopischen Abdrücke chemisch geätzter Reinst Eisenproben erinnert (24). Der Zementit des Perlits bleibt im Relief stehen.

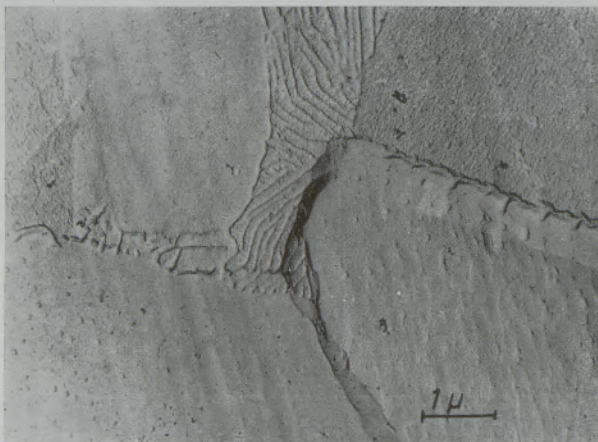


Abb. 15

Kohlenstoffabdruck Cr bedampft — elektronenoptisch; Perlit und Ferrit (mit Ionen geätzt wie Abb. 7)

Verschiedentlich sind Schwierigkeiten aufgetreten, die aufgedampften Kohlenstoff-Folien jeweils elektrol. y tisch von ionengeätzten Schliffen abzulösen, besonders dann, wenn die Schliffflächen nach dem Ionenbeschuß ohne erst aus dem Vakuum gebracht zu werden, sofort in derselben Apparatur bedampft wurden, also sehr rein waren und keinerlei Oxidschichten aufwiesen*). Hieraus wird man vielleicht annehmen können, daß bei den mit chemischen Ätzlösungen geätzten Schliffen die gute Ablösefähigkeit der Aufdampfschichten, im speziellen beim elektrol. y tischen Ablösen, großteils auf ein bevorzugtes Auflösen der Schichten zwischen den Aufdampfschichten und der Eisenprobe bewirkt wird. Hierfür spricht auch, daß sich aufgedampfte Folien von ionengeätzten Proben leichter ablösen lassen, wenn die Schliffoberflächen vor dem Bedampfen der Atmosphäre ausgesetzt wurden.

Zusammenfassend läßt sich vielleicht heute über die Ionenätzung folgendes sagen:

Da das Verfahren zwar ohne weiteres brauchbare und großteils auch deutbare Ätzungen ergibt, aber etwas umständlich und zeitraubend ist und im allgemeinen keine wesentlichen Vorteile gegenüber den üblichen chemischen Ätzmethoden erkennen läßt, wird vorerst in der allg. e m e i n e n Metallographie nur in wenigen Fällen die Notwendigkeit einer Ionenätzung gegeben sein. In vielen speziellen Anwendungen, von denen in vorliegender Arbeit nur wenige Beispiele angeführt wurden, wird aber die Ionenätztechnik entscheidende Vorteile bringen und vielleicht oftmals sogar die einzig mögliche Ätzmethode sein.

2.3. Abdünnungsapparatur zur Herstellung elektronenmikroskopisch durchstrahlbarer Metallfolien

Die Herstellung von durchstrahlbaren Metallfolien ist in der letzten Zeit auf Grund zahlreicher guter elektrol. y tischer Verfahren wesentlich erleichtert worden. Besonders die Anordnung von M. A. P. D e w e y und T. G. L e w i s (25), Abb. 16, ist gegenüber der Fenstermethode (26), dem Bollmanverfahren (27) usw. von Vorteil. Einmal geht die Abdünnung sehr rasch, zum anderen Mal erspart man sich die Trägernetze, da die Probe, die die Größe und Form der elektronenmikroskopischen Trägernetze hat und nach dem Abdünnen der Probenmitte auf Durchstrahlbarkeit direkt im Elektronenmikroskop eingeschleust und angeschaut werden kann. Außerdem ist durch den beim Dünnen der Probe abgedeckten und daher stehengebliebenen starken Rand die Gefahr einer unbeabsichtigten Verformung wesentlich verringert, da nicht mehr, wie bei allen anderen Verfahren, durchstrahlbare Bereiche aus den Folien herausgeschnitten werden müssen. Weiters läßt sich durch geschicktes Herausschneiden der in Abb. 16b gezeigten Probenplättchen

*) Die Versuche wurden in einer Bedampfungsanlage der Fa. Balzers BA 350 mit angebauter Ionenquelle durchgeführt.

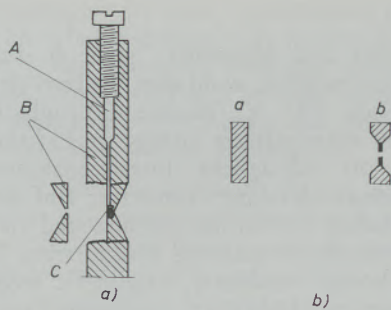


Abb. 16

Elektrolytische Abdünnungseinrichtung nach M. A. P. Dewey und T. G. Lewis (25);

a) Kunststoffhalter aus PVC

A Elektrode

B Kunststoffhalter

C Probe

b) Probe vor und nach der Abdünnung

mit einem Hohlbohrer oder einem anderen geeigneten Werkzeug mitunter beinahe eine Zielpräparation auf 2–3 mm² Treffsicherheit durchführen. Der Materialbedarf ist überdies bei dieser Methode auf ein Minimum, nämlich nur auf die Plättchengröße selbst reduziert.

Am Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung in Leoben hat H. Schäfer auf dieser Probenform aufbauend, eine neue Apparatur entwickelt, die viele Nachteile der Anlage von Dewey und Lewis vermeidet und in Abb. 17 dargestellt ist.

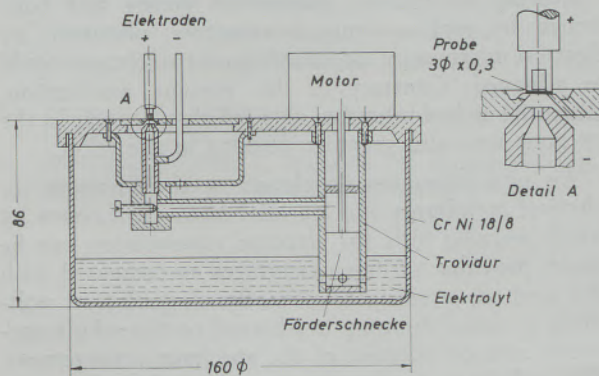


Abb. 17

Elektrolytische Abdünnungseinrichtung nach H. Schäfer

Die Proben mit denselben Abmessungen wie in Abb. 16e, f, liegen fast waagrecht auf einem Blendenschlitz. Dies bringt den Vorteil, daß sich gleichmäßige viskose Polierschichten ausbilden, die dann ein sehr gleichmäßiges Polieren über den gesamten Probenbereich ermöglichen. An senkrecht stehenden Proben ist dies nicht in dem Maße möglich, da die Polierschichten durch ihre Schwere an den Oberflächen der Proben heruntersinken, keilförmige Schichten bilden

und im Bereich der dünneren Polierschicht eine raschere Abtragung bewirken. Zum anderen Mal lassen sich auch anhaftende Gasblasen, die durch Widerstandserhöhung ein Polieren verhindern, durch seitlich angebrachte Löcher ohne weiteres abführen. Auch dies ist bei dem sogenannten PTFE-Halter der Abb. 16 nicht leicht möglich. Weiters ist die erste Lochbildung auch in undurchsichtigen Elektrolyten jederzeit feststellbar, da das Austreten des Elektrolyten durch die eben perforierte Probe in der geschlitzten Anode beobachtet werden kann. Man muß also nicht, wie bei der Anordnung nach Abb. 16, den Halter mitsamt der Probe aus dem Elektrolyten nehmen um nachzusehen, ob die Folie die durchstrahlbare Dicke erreicht hat, wobei dann der richtige Zeitpunkt des Unterbrechens des Poliervorganges meist leicht übersehen wird.

Ein weiterer Vorteil dieser Anlage dürfte auch sein, daß man sich der Viskosität der verschiedenen Elektrolyten und damit der Ausbildung der viskosen Polierschichten jederzeit anpassen kann, da der Elektrolyt einmal durch eine Düse mit verschieden starkem Strahl und verschiedenem Elektrodenabstand auf die Probe gespritzt werden kann — was sich z. B. bei sehr fest haftenden und zähen Polierschichten als vorteilhaft erwies — und zum anderen Mal auch ein regelbarer konstanter Fluß an der Probenoberfläche vorbeigeführt werden kann. Hierzu wird dann lediglich die aufgesteckte Düse abgenommen und das gesamte Poliergefäß aus rostfreiem Stahl an der negativen Elektrode angeschlossen. Der Elektrolytfluß läßt sich durch eine Umwälzpumpe entsprechend steuern, so daß jederzeit ein gleichmäßiger, an der Probenoberfläche vorbeifließender Strom gewährleistet ist. Manchmal hat es sich als zweckmäßig erwiesen, den Elektrolyten gleichzeitig zu dieser zirkulierenden Badbewegung auch durch die Düse zu spritzen, so daß aus dem Flüssigkeitsspiegel dann ein Aufwärtswirbel entsteht, der die Probenoberfläche berührt.

Mit dieser Apparatur war es möglich, die meisten von uns bisher untersuchten Metalle in sehr rascher Zeit auf Elektronendurchstrahlbarkeit abzdünnen.

In gleicher Weise läßt sich übrigens auch das Gerät in der Lichtmikroskopie für das elektrolytische Polieren von kleinen Proben beliebiger Gestalt verwenden. Hierzu wird lediglich der Blendendeckel, auf dem die Probe ruht, entsprechend der erforderlichen Größe des Polierbereiches ausgetauscht.

Der Verfasser ist Herrn Prof. Dr. R. Mitsche, Vorstand der Lehrkanzel für Metallkunde und Werkstoffprüfung für die Ermöglichung dieser Arbeit sowie für viele Anregungen und Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Herrn H. Schäfer sei für die Durchführung der elektronenmikroskopischen Präparationen bestens gedankt.

Zusammenfassung

Chemische Ätzlösungen ergeben bei Stählen häufig nur in einer bestimmten Stärke des Ätzangriffes der Schliffoberflächen brauchbare Extraktionsabdrücke. Am Beispiel eines angelassenen Martensits konnte gezeigt werden, daß eine zu geringe Ätzung oftmals nur die Struktur erkennen läßt und für eine eindeutige Elektronenbeugungsauswertung die Menge der extrahierten Ausscheidungen aber nicht ausreicht. Bei einer zu starken Anätzung ist dagegen die große Menge der extrahierten Ausscheidungen oft schwer durchstrahlbar und überdies scheinen die Ausscheidungen mit Oxydations- und Ätzrückständen umgeben zu sein, so daß im Beugungsdiagramm vielfach überwiegend nur die Reflexe von Eisenoxiden festzustellen sind.

Ionenätzungen, richtig angewandt, ergeben ein Ätzrelief auf der Schliffoberfläche, ähnlich den chemischen Ätzlösungen, aber frei von Oxydations- und Ätzrückständen. Bisher waren jedoch Versuche, die Ionenätzung zur Extraktion von Ausscheidungen einzusetzen, negativ verlaufen.

Auch ist die Deutung ionengeätzter Eisenwerkstoffe nicht immer einfach. Eine Unterscheidung von unterer

Zwischenstufe und Martensit ist z. B. lichtmikroskopisch nicht möglich, wohl aber vielfach elektronenmikroskopisch. Für die bessere Erkennbarkeit von Einzelheiten ionengeätzter Gefüge im Lichtmikroskop läßt sich oft Schräglicht, Interferenzkontrast und Phasenkontrast vorteilhaft einsetzen. Auf diese lichtmikroskopischen Hilfsmittel gestützt und elektronenmikroskopisch durch einseitig strukturtreue Abdrücke bestätigt, konnte eindeutig festgestellt werden, daß im Gegensatz zur bisherigen Anschauung der Zementit durch Ionen weniger stark abgetragen wird als der Ferrit. In gleicher Weise bleibt z. B. auch der Graphit im Relief stehen.

Eine neue, am Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung in Leoben entwickelte Apparatur zur Herstellung durchstrahlbarer Metallfolien bringt gegenüber den bisherigen Verfahren verschiedene Vorteile, da beim elektrolytischen Polieren durch die Probenanordnung eine gleichmäßige Abdünnung über den gesamten Probenbereich gewährleistet ist, die Polierbedingungen den verschiedenen Elektrolyten angepaßt werden können und die erste Lochbildung auch in undurchsichtigen Elektrolyten jederzeit feststellbar ist.

Summary

Chemical etching solutions frequently provide in steels only in a certain thickness of the etching attack of the polished surface useful extraction replicas. An aged martensite showed that a slight etching only reveals the structure and that the quantity of the extracted precipitates does not suffice for an unambiguous evaluation of the electron beam diffraction. When the etching is too intensive the large quantity of the extracted precipitates proves as an obstacle to the transmission of electrons. Furthermore, the precipitates appear to be surrounded by oxydation — and etching residues that in the electronic diffraction diagram predominantly the reflections of iron oxides are detected.

Ion etchings, if properly applied, provide an etching relief on the surface similar to those by chemical etching solutions, but without oxydation — and etching residues. Up to now attempts of applying ion etching for extraction of precipitates have failed.

The interpretation of ion etched Fe-material is likewise not always a simple one. A differentiation of the lower bainite and Martensite is e. g. not possible

by the optical microscopy, but in many cases by the electron microscopy. For a better understanding of details in ion etched structures by the optical microscope oblique light, interference contrast and phase contrast may be applied advantageously.

Relying on optical microscope means and confirmed by replicas true to structure obtained by electron microscopy, an unambiguous statement could be achieved: Contrary to the present assumption, cementite is less intensive abraded than ferrite. In the by same way also graphite remains in the relief.

An new apparatus developed at the Institute for physical metallurgy and material testing in Leoben by which metallic foils for electron transmission can be made, provides various advantages as compared with the methods used up to now. By electrolytical polishing an equal thinning is achieved on the whole specimen area on account of the specimen arrangement. The polishing conditions may be adapted to the various electrolytes and the first formation of a hole may be detected even in not transparent electrolytes at any time.

Résumé

Les solutions d'attaque chimique donnent fréquemment avec les aciers des empreintes d'extraction qui ne sont utilisables qu'avec une certaine intensité de l'attaque de la surface des coupes. D'après l'exemple d'une martensite revenue on a pu montrer qu'une attaque trop faible ne permet souvent de déceler que la structure et que la quantité des précipités extraits est insuffisante pour une étude précise par diffraction

des électrons. Avec une attaque trop forte par contre, la grande quantité de précipités extraits est souvent difficile à traverser par les rayons et en outre les précipités semblent entourés de résidus d'oxydation et d'attaque, de sorte que sur le diagramme de diffraction, on ne peut souvent observer que les réflexions de oxydes de fer.

Les attaques par les ions, correctement employées, donnent un relief d'attaque à la surface de la coupe semblable à des solutions d'attaque chimique mais sans résidus d'oxydation ni d'attaque. Jusqu'à présent les essais pour employer l'attaque des ions à l'extraction des précipités ont été négatifs.

L'interprétation des matériaux ferreux attaqués par les ions n'est pas toujours simple. Une distinction de la bainite inférieure et de la martensite par exemple au microscope optique n'est pas possible, mais exige souvent le microscope électronique. Pour mieux reconnaître les particularités d'une structure attaquée par des ions on peut souvent employer avantageusement au microscope optique le contraste d'interférences en lumière oblique et le contraste de phases. En s'aidant de ces moyens au microscope optique et en confirmant les résultats au microscope électro-

nique par des empreintes de structure monolatérales, on a pu constater nettement que contrairement aux résultats antérieurs, la cémentite est moins fortement chassée par les ions que la ferrite. De la même manière, le graphite par exemple reste aussi en relief.

Un nouvel appareil mis au point à l'Institut de Métallographie et de Contrôle des Matériaux a Leoben pour la fabrication de lames métalliques observables par transmission apporte divers avantages par rapport aux procédés employés jusqu'alors. Car lors du polissage électrolytique, la disposition de l'échantillon assure un amincissement uniforme sur la totalité de l'échantillon, les conditions de polissage peuvent être adaptées aux divers électrolytes et la première image de pigûre est toujours décelable dans des électrolytes opaques.

Literaturverzeichnis

- Nestler, C. G., „Einführung in die Elektronenmetallographie“, Deutscher Verlag f. Grundstoffindustrie, Leipzig 1960.
- Thomas, G., „Transmission Electron Microscopy of Metals“ John Wiley u. S., 2. Aufl. 1964, S. 133 — 182.
- Hirsch, P. B., R. B. Nicholson, A. Howie, D. W. Pashley, M. J. Whelan, „Electron Microscopy of Thin Crystals“, Butterworths, London 1965, S. 24 — 50.
- Heidenreich, R. D., „Fundamentals of Transmission Electron Microscopy“, Intersc. Publ. 1964.
- Kay D. H., „Techniques for Electron Microscopy“, Blackwell. Scient. Publ. Oxford, 2. Aufl. 1965, S. 58 — 153, S. 356 — 478.
- Brammar, J. S., M. A. P. Dewey, „Specimen Präparation for Electron Metallography“, Blackwell Scient. Publ. Oxford 1966.
- Keown, S. R., F. B. Pickering, Iron & Steel 1965, S. 600.
- Grasenick, F., Radex-Rundschau 1956, S. 226.
- Maurer, K. L., H. D. Warrington, Phil. Mag. 15, 1967, S. 135.
- Wegmann, L., „Schweizer Archiv f. Angew. Wiss. und Technik 30, 1964, S. 143.
- Gribi, M., F. Jobin, L. Wegmann, 2. Europäisches Symposium, Vakuum u. Chem. Rundschau 1962, Nr. 19.
- Hilbert, F., Neue Hütte 7, 1962, S. 368.
- Maya, P. S., J. B. Newkirk, Trans. ASM 55, 1962, S. 474.
- Schwaab, P., Z. f. Metallkunde 55, 1964, S. 199.
- Hilbert, F., Z. f. Metallkunde 56, 1965, S. 461.
- Schwaab, P., Z. f. Metallkunde 56, 1965, K. 871.
- Maurer, K. L., und F. Jeglitsch, Radex-Rundschau 1967, Heft 3/4, S. 733.
- Baumann, T., Mem. Sci. Rev. Met. 61, 1964, S. 329 — 336.
- Schwaab, P., u. H. J. Schüller, Radex-Rundschau 1967, Heft 3/4, S. 742.
- Jeglitsch, F., und R. Mitsche, Radex-Rundschau 1967, Heft 3/4, S. 587.
- Mitsche, R., K. L. Maurer, J. Bach, BHM. 111, 1966, S. 104.
- Hamasumi, M., Trans. J. I. M. 6 1965, S. 234.
- Hillert, M., Y. Lindblom, J. Ir. St. Inst. 76, 1954, S. 388.
- Maurer, K. L., u. L. Nidetzky, BHM 109, 1964, S. 122.
- Dewey, M. A. P., T. G. Lewis, J. Sci. Instrum. 40, 1963, S. 385.
- Nicholson, R. B., G. Thomas, J. Nutting, Brit. J. Appl. Phys. 9, 1958, S. 25.
- Bollmann, W., Phys. Rev. 103, 1956, S. 1568.
- Mitsche, R., u. G. Haensel, Int. Gießereikongreß, Paris, Oktober 1967.

DK 620.183.2 : 546.291/.295-128 : 620.186/.187

Die Anwendung der Ionenätzung in der Metallographie

Von P. Schwaab und H.-J. Schüller, Duisburg

Mitteilung aus dem Forschungsinstitut der Mannesmann AG.

(Ionenätzversuche an Eisen, Nickel, Kupfer und Kobalt sowie den Stählen X 5 CrNi 18 9 und C 45; Einfluß von Ionenenergie, Ionenmasse und Einfallrichtung.)

(Ion etching tests on iron, nickel, copper and cobalt as well as on the steels X 5 CrNi 18 9 and C 45; influence of ion energy, ion mass and incident direction.)

(Essais d'attaque ionique sur le fer, le nickel, le cuivre et le cobalt, ainsi que sur les aciers X 5 CrNi 18 9 et C 45; influence de l'énergie ionique, de la masse ionique et de la direction d'attaque.)

Einleitung

In jüngster Zeit bietet sich der Metallographie mit der Ionenätzung ein neues Hilfsmittel für die Gefügeentwicklung an. Bei diesem Verfahren wird die Probenoberfläche mit Ionen, deren Energie im allgemeinen zwischen 1 und 10 keV liegt, beschossen. Meist werden Edelgasionen verwendet, um eine chemische Wechselwirkung zwischen Ionen und Probenoberfläche zu vermeiden. Bei den Geräten können zwei Typen unterschieden werden. Beim ersten bildet die Probe die Kathode einer Glimmentladungsröhre oder sie wird in das Plasma einer Glimmentladung gebracht. Beim zweiten werden die Ionen außerhalb des Objektraumes durch eine Glimmentladung erzeugt. Sie gelangen durch eine Bohrung in der Kathode als Kanalstrahlen in den Objektraum, der sonst völlig vom Glimmentladungsraum getrennt ist.

Im Handel werden bereits von verschiedenen Firmen Ionenätzgeräte angeboten. Trotzdem finden sich im Schrifttum bislang nur recht wenige Angaben über die Anwendung dieses Verfahrens, die sich zudem meist mit sehr speziellen Problemen befassen. Aus diesem Grunde sollte an einigen Metallen und Legierungen der Einfluß verschiedener Parameter auf die Ausbildung der Ätzstruktur systematisch untersucht werden mit dem Ziel, die Bedingungen für eine optimale Gefügeentwicklung zu ermitteln. Darüberhinaus sollte ein Einblick in die Anwendungsmöglichkeiten und Grenzen dieses neuen Verfahrens gewonnen werden.

Versuchsdurchführung

Die Versuche wurden sowohl an homogenen als auch an mehrphasigen Werkstoffen durchgeführt. An einphasigen Metallen standen zur Verfügung:

1. das kubisch-raumzentrierte Eisen,
2. die kubisch-flächenzentrierten Metalle Nickel und Kupfer sowie der austenitische Chrom-Nickel-Stahl X 5 CrNi 18 9,
3. das hexagonale Kobalt.

Diese Werkstoffe wurden gewählt, um den Einfluß unterschiedlicher Atomgewichte möglichst auszuschalten. Neben diesen einphasigen Werkstoffen wurden Proben aus dem Stahl C 45 untersucht. Diese waren von 950 °C teils in Wasser abgeschreckt, teils im Ofen abgekühlt und wiesen dementsprechend ein martensitisches bzw. ein Ferrit-Perlit-Gefüge auf.

Die Ionenätzversuche wurden in einem Elektronendiffraktographen durchgeführt. Es standen zwei Ionenquellen für 20 und 5 kV Beschleunigungsspannung zur Verfügung, die nach dem Kanalstrahlverfahren arbeiteten und an den Tubus des Diffraktographen angeflanscht werden konnten (1). Diese Anordnung hatte den Vorteil, daß das Elektronenbeugungsbild der Proben während der Ätzung beobachtet werden konnte. Als Ätzgase dienten spektralreines Neon, Argon, Krypton und Xenon. Die Ätzung erfolgte sowohl mit senkrechtem Ioneneinfall als auch unter einem Einfallswinkel von 45°. Die Ätzdauer betrug bei 20 kV Beschleunigungsspannung 10 min, bei 5 kV 20 min.

Die Proben wurden vor der Ätzung in üblicher Weise poliert und nach der Ätzung mit dem Licht- und Elektronenmikroskop untersucht. Für die elektronenmikroskopische Untersuchung dienten mittels Kegelbedampfung hergestellte Kohleabdrücke, da dieses Verfahren besonders plastische Bilder des Ätzreliefs lieferte. Zum Vergleich wurde jeweils auch eine auf übliche Weise chemisch geätzte Probe untersucht.

Versuchsergebnisse

1. Einphasige Proben

Als erste sollen die Versuche mit Eisen besprochen werden. Abb. 1a gibt das Gefüge nach Ätzung mit alkoholischer Salpetersäure wieder. Auffallend, aber typisch für Armco-Eisen, sind die zahlreichen groben Oxideinschlüsse in dem sonst rein ferritischen Gefüge. Im Elektronenmikroskop erschienen die Kornflächen überraschenderweise nicht glatt, sondern aufgerauht, vielfach in Form einer feinen „Riffelung“, deren Richtung sich von Korn zu Korn änderte. Die Korngrenzen erscheinen, wie aus früheren Untersuchungen bekannt, als Böschungen (Abb. 1b).

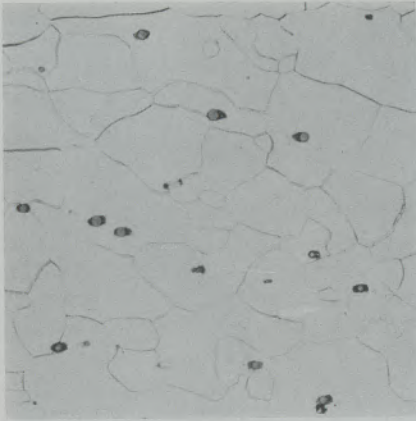


Abb. 1a

Eisen, chemisch geätzt mit HNO_3

500 : 1

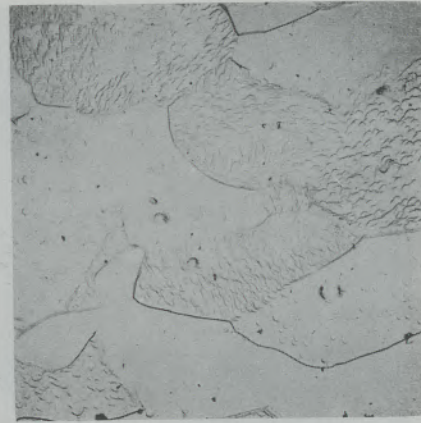


Abb. 2b

Eisen, geätzt mit Neon-Ionen, Beschleunigungsspannung 20 kV, senkrechter Einfall

1000 : 1

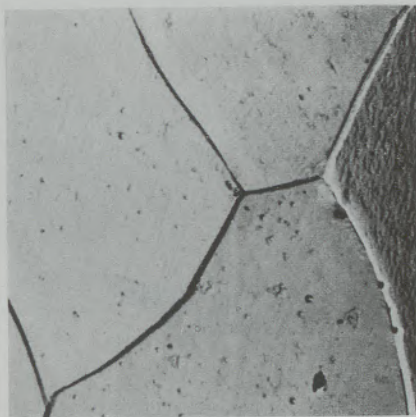


Abb. 1b

Eisen, chemisch geätzt mit HNO_3

5000 : 1

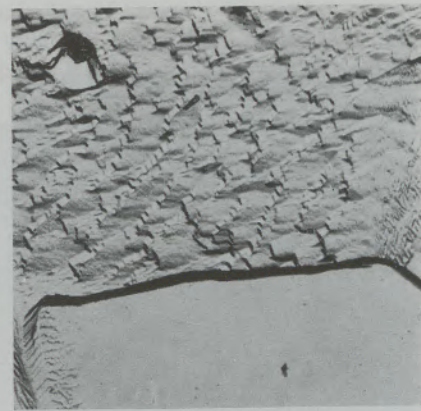


Abb. 2c

Eisen, geätzt mit Neon-Ionen, Beschleunigungsspannung 20 kV, senkrechter Einfall

5000 : 1

Die Abb. 2a bis c zeigen die Wirkung einer Ätzung mit Neon-Ionen, die bei 20 kV beschleunigt wurden. Bei senkrechtem Ioneneinfall waren die meisten Körner dicht mit Ätzgrübchen besetzt, einige

Körner ließen jedoch nur wenige oder gar keine Grübchen erkennen. Diese schon im Lichtmikroskop erkennbaren Grübchen hatten meist Schuppenform. Stellenweise fanden sich auch Körner mit einer ganz charakteristischen Terrassenstruktur.

Demgegenüber erschienen bei schrägem Ioneneinfall die Kornflächen — wenn auch von Korn zu Korn verschieden stark — gleichmäßig aufgeraut (Abb. 3a). Bei höheren Vergrößerungen war zu erkennen, daß die Kornflächen fein „geriffelt“ waren. Die Richtung dieser Strukturen wechselte von Korn zu Korn. Obwohl also offenbar ein ursächlicher Zusammenhang mit dem Kristallgitter bestand, war die Riffelung keineswegs gradlinig, sondern wies eine recht verwickelte Form auf. Diese Riffelung setzte sich auch in die Korngrenzenböschungen hinein fort (Abb. 3b).

Bei Ätzung mit schwereren Ionen war eine mit steigendem Ionengewicht abnehmende Aufrauung der Kornflächen festzustellen. So erschienen nach senkrechtem Beschuß mit Xenon-Ionen die Kornflächen sowohl im Licht- als auch im Elektronenmikroskop völlig glatt. Die Probenoberfläche war

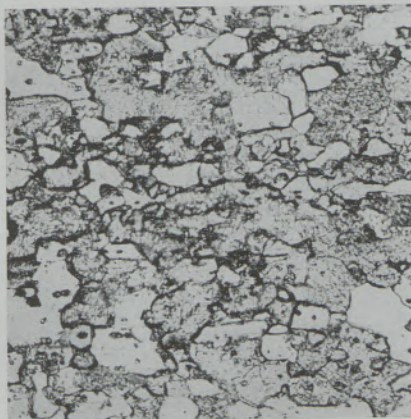


Abb. 2a

Eisen, geätzt mit Neon-Ionen, Beschleunigungsspannung 20 kV, senkrechter Einfall

200 : 1

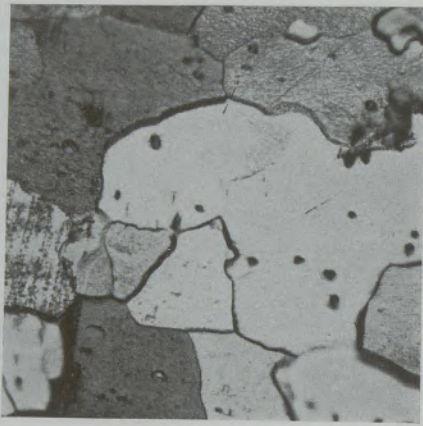


Abb. 3a

Eisen, geätzt mit Neon-Ionen, Beschleunigungsspannung 20 kV, Einfall unter 45°

500 : 1

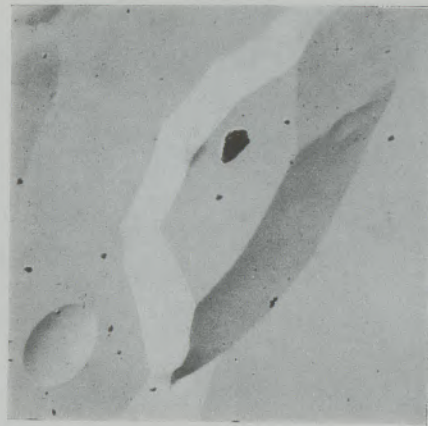


Abb. 4b

Eisen, geätzt mit Xenon-Ionen, Beschleunigungsspannung 20 kV, senkrechter Einfall

5000 : 1

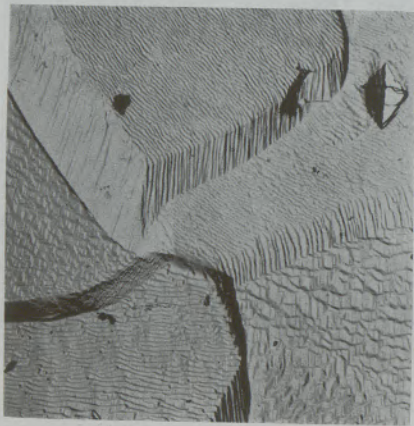


Abb. 3b

Eisen, geätzt mit Neon-Ionen, Beschleunigungsspannung 20 kV, Einfall unter 45°

5000 : 1



Abb. 5

Eisen, geätzt mit Xenon-Ionen, Beschleunigungsspannung 20 kV, Einfall unter 45°

10.000 : 1

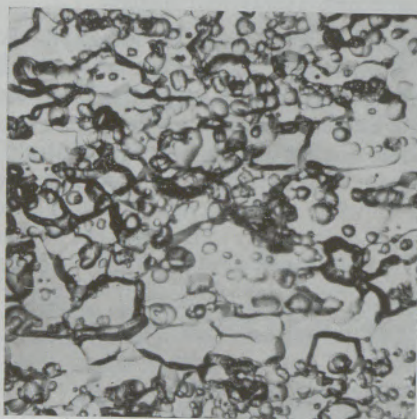


Abb. 4a

Eisen, geätzt mit Xenon-Ionen, Beschleunigungsspannung 20 kV, senkrechter Einfall

200 : 1

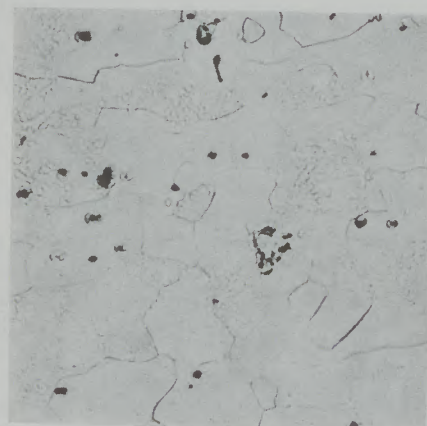


Abb. 6

Eisen, geätzt mit Neon-Ionen, Beschleunigungsspannung 5 kV, senkrechter Einfall

500 : 1

jedoch mit zahlreichen großen rundlichen Ätzgrübchen übersät, die oft ganze Gruppen bildeten und sich gegenseitig überschneiden (Abb. 4a und b). Nach einer Ätzung mit schrägem Ioneneinfall wiesen die Proben neben hohen Korngrenzenböschungen nur mehr eine außerordentlich feine Riffelung auf (Abb. 5).

Der Ätzangriff bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV unterschied sich von einer entsprechenden Ätzung mit 20 kV praktisch nur durch die geringere Intensität des Angriffs. Bei senkrechtem Ioneneinfall wiesen die Kornflächen ebenfalls Ätz-

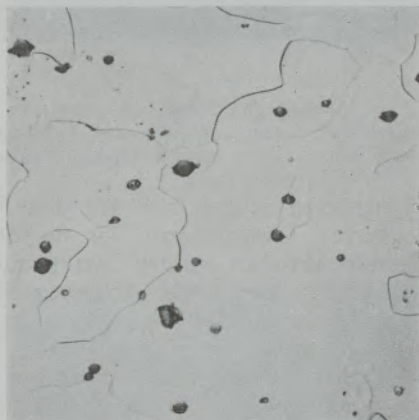


Abb. 7

Eisen, geätzt mit Neon-Ionen, Beschleunigungsspannung 5 kV, Einfall unter 45°

500 : 1

grübchen auf, deren Dichte von Korn zu Korn stark schwankte (Abb. 6). Bei schrägem Ioneneinfall war wieder eine, im Lichtmikroskop allerdings nicht sichtbare Riffelung zu beobachten (Abb. 7).

Bei den anderen homogenen Metallen waren die Befunde den eben besprochenen Beobachtungen sehr ähnlich. Kobalt und vor allem Nickel verhielten sich praktisch wie Eisen. Es soll deshalb nur eine



Abb. 8

Nickel, geätzt mit Neon-Ionen, Beschleunigungsspannung 5 kV, senkrechter Einfall

10.000 : 1

Aufnahme von Nickel gezeigt werden, die eine ungewöhnliche Gefügeausbildung wiedergibt (Abb. 8). Dem ersten Anschein nach handelt es sich um eine doppelte Korngrenze. Tatsächlich liegt jedoch ein Ätzeffekt vor. Gelegentlich werden nämlich Korngrenzen, die schräg zur Probenoberfläche verlaufen, als Treppen geätzt. Dies geschieht immer dann, wenn die Korngrenzfläche besonders unbeständig gegen den Ionenbeschuss ist. Eine solche „Treppe“, die allerdings nur aus zwei überdurchschnittlich großen Stufen besteht, liegt hier vor.

Kupfer zeigte bei Ätzung unter senkrechtem Ioneneinfall ein etwas anderes Verhalten. Eine Ätzung mit leichten Ionen hatte keine so ausgeprägte Bildung von Ätzgrübchen zur Folge. Beim Beschuss mit schweren Ionen bildeten sich nicht große rundliche Grübchen, sondern pyramidenähnliche Formen, deren Basis von unregelmäßigen Polygonen gebildet wurde (Abb. 9).

Gewisse Abweichungen gegenüber Eisen traten auch bei dem Chrom-Nickel-Stahl X 5 CrNi 18 9 auf. Hier führte der senkrechte Beschuss mit schweren

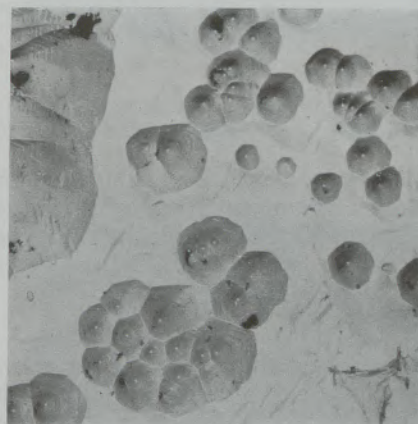


Abb. 9

Kupfer, geätzt mit Krypton-Ionen, Beschleunigungsspannung 20 kV, senkrechter Einfall

5000 : 1

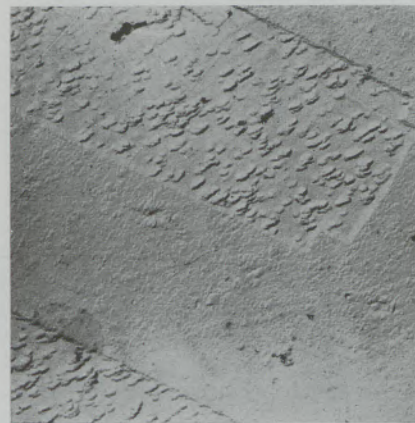


Abb. 10a

Stahl X 5 CrNi 18 9, geätzt mit Neon-Ionen, Beschleunigungsspannung 20 kV, senkrechter Einfall

5000 : 1

Ionen nicht zur Bildung der typischen großen Ätzgrübchen mit glatten Flächen. Vielmehr war nur eine leichte Abrundung der schuppenähnlichen Ätzgrübchen mit zunehmendem Ionengewicht zu beobachten (Abb. 10a und b).



Abb. 10b

Stahl X 5 CrNi 18 9, geätzt mit Xenon-Ionen, Beschleunigungsspannung 20 kV, senkrechter Einfall

10.000 : 1

2. Mehrphasige Proben

Trotz der besprochenen Unterschiede gelten demnach für die einphasigen Werkstoffe sehr ähnliche einfache Gesetzmäßigkeiten. Bei mehrphasigen Proben treten verwickeltere Verhältnisse auf, wie zunächst am Beispiel des perlitischen Gefüges gezeigt werden soll.

Abb. 11a gibt das Gefüge nach Ätzung mit alkoholischer Salpetersäure wieder. Wie ersichtlich, liegt ein feinkörniges Ferrit-Perlit-Gefüge vor, dessen Perlit sich im Lichtmikroskop nur stellenweise auflösen läßt. Bei höheren Vergrößerungen war wieder eine feine Riffelung der Ferrit-Kornflächen zu beobachten. Gelegentlich trat an den Ferrit-Perlit-Korngrenzen eine sägezahnähnliche Ätzstruktur auf (Abb. 11b).

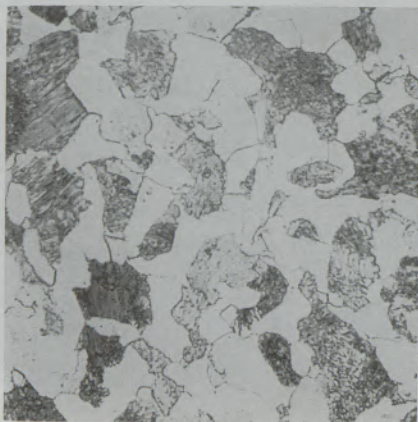


Abb. 11a

Stahl C 45, normalgeglüht, chemisch geätzt mit HNO_3

500 : 1



Abb. 11b

Stahl C 45, normalgeglüht, chemisch geätzt mit HNO_3

10.000 : 1

Beim Ionenätzen zeigten sich auf den Ferritkörnern die gleichen Ätzstrukturen, wie sie schon beim reinen Eisen beschrieben wurden. Ätzen mit 20 kV Beschleunigungsspannung ergab durchweg einen sehr starken Angriff, so daß — vor allem beim Beschuß mit leichten Ionen — die Unterscheidung zwischen Ferrit und Perlit schwierig war. Aus einigen Aufnahmen war zu entnehmen, daß der Zementit stärker abgetragen wurde als der Ferrit (Abb. 12). Die Rif-

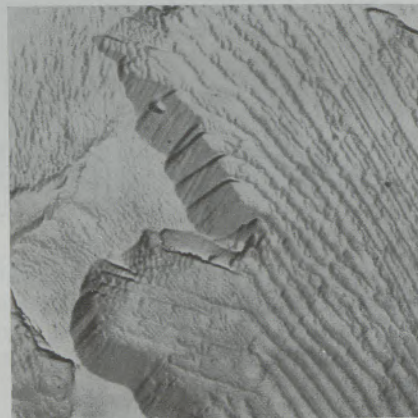


Abb. 12

Stahl C 45, normalgeglüht, geätzt mit Neon-Ionen, Beschleunigungsspannung 20 kV, Einfall unter 45°

5000 : 1

felung des Ferrits im Perlit setzte sich nämlich in die Korngrenzenböschungen zum Zementit fort. Das ist aber nur möglich, wenn die Ferrit-Lamellen aus der Oberfläche herausragen. Dieser Befund wurde durch Elektronenbeugungsversuche in streifendem Strahlengang während der Ionenätzung unterstützt. Dabei traten immer nur die Reflexe des Ferrits, nie auch die des Zementits auf. Eine wesentlich bessere Ätzung konnte mit 5 kV Beschleunigungsspannung erzielt werden. Die Ätzung erschien im Lichtmikroskop zwar etwas schwach, im Elektronenmikroskop zeigte sich jedoch ein sehr deutliches Ätzrelief (Abb. 13).



Abb. 13

Stahl C 45, normalgeglüht, geätzt mit Argon-Ionen,
Beschleunigungsspannung 5 kV, Einfall unter 45°
5000 : 1

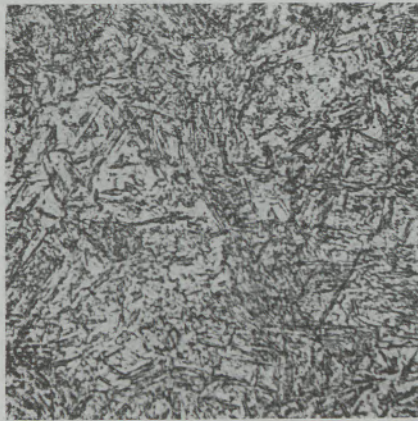


Abb. 14a

Stahl C 45, gehärtet, chemisch geätzt mit HNO_3
500 : 1

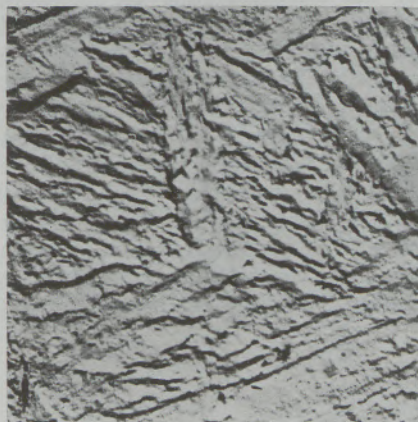


Abb. 14b

Stahl C 45, gehärtet, chemisch geätzt mit HNO_3
5000 : 1

Die in Wasser abgeschreckten Proben hatten ein feines martensitisches Gefüge (Abb. 14a). Bei hohen Vergrößerungen wirkte die Ätzung mit alkoholischer Salpetersäure etwas unklar. Es zeigte sich zwar eine nadelige Struktur, einzelne Martensitnadeln waren jedoch nicht zu erkennen (Abb. 14b). Nach Ionenätzung mit 20 kV Beschleunigungsspannung erschien das Gefüge im Lichtmikroskop ganz ähnlich wie nach der chemischen Ätzung. Für die Entwicklung

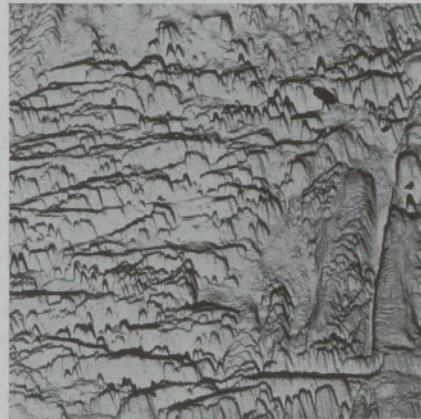


Abb. 15

Stahl C 45, gehärtet, geätzt mit Neon-Ionen,
Beschleunigungsspannung 20 kV, Einfall unter 45°
5000 : 1

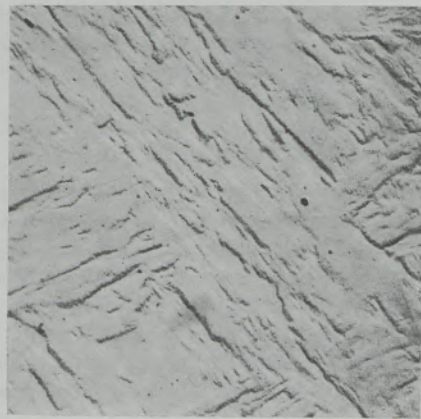


Abb. 16

Stahl C 45, gehärtet, geätzt mit Argon-Ionen,
Beschleunigungsspannung 5 kV, Einfall unter 45°
5000 : 1

des Gefüges zur Untersuchung bei hohen Vergrößerungen eignete sich die Ätzung mit Ionen hoher Energie aber noch weniger als die chemische Ätzung. Es entstand immer ein starkes Relief, bei dem sich Ätzgrübchen nicht von echten Strukturen unterscheiden ließen (Abb. 15). Nach Ätzung mit schweren Ionen war erwartungsgemäß die Oberfläche zwar glatter, das Gefüge jedoch nicht wesentlich klarer entwickelt. Demgegenüber ergab die Ätzung mit Ionen niedrigerer Energie und schrägem Einfall wie beim Perlit ein besseres Ergebnis. Die einzelnen Martensitnadeln waren gut angeätzt (Abb. 16).

Erörterung und Schlußfolgerungen

Die Versuche haben gezeigt, daß die Gefügeentwicklung bei der Ionenätzung — abgesehen von unerwünschten Ätzstrukturen auf den Kornflächen — darauf beruht, daß verschiedene Phasen oder unterschiedlich orientierte Körner verschieden stark abgetragen werden. So entstehen Böschungen an den Korngrenzen. Diese Wirkung entspricht ganz der einer Ätzung mit oxydierenden Säuren.

Für die Ätzung der Kornflächen waren im wesentlichen Masse und Einfallrichtung der Ionen maßgebend. Mit zunehmender Ionenmasse wurde bei sonst gleichen Versuchsbedingungen die geätzte Oberfläche glatter. Senkrechter Beschuß führte zur Ausbildung von Ätzgrübchen. Während aber beim Neon die Form der Grübchen nur innerhalb eines Kornes gleich war, fanden sich bei Xenon — abgesehen vom Kupfer und dem Chrom-Nickel-Stahl — durchweg rundliche „Dellen“, die anscheinend willkürlich über das Gefüge verstreut waren. Mit zunehmender Ionenmasse wurden die Grübchen außerdem größer. Eine gewisse Ausnahme bildeten nur Kupfer und der Chrom-Nickel-Stahl. Das Kupfer zeigte nach der Ätzung mit Xenon Grübchen mit der Gestalt unregelmäßiger Pyramiden, während bei dem Stahl lediglich eine Abrundung der Ätzgrübchen, jedoch kein so auffallender Wechsel der Form zu beobachten war.

Anders als bei senkrechtem Beschuß wurden bei schrägem Ioneneinfall die Kornflächen gleichmäßig aufgeraut. Es bildete sich eine Riffelung aus, deren Richtung von Korn zu Korn wechselte. Der Einfluß der Ionenenergie — soweit er hier untersucht wurde — beschränkte sich demgegenüber fast ausschließlich auf die Abtragungsgeschwindigkeit, die mit der Ionenenergie stark anstieg. Grundsätzliche Unterschiede im Ätzbild traten nicht auf.

Bemerkenswerterweise waren die größten Unterschiede im Verhalten bei der Ionenätzung innerhalb der Gruppe der drei kubisch-flächenzentrierten Werkstoffe Nickel, Kupfer und X 5 CrNi 18 9 zu beobachten, nicht aber zwischen Metallen mit verschiedener Kristallstruktur. Dies deutet darauf hin, daß neben der Kristallstruktur noch weitere Eigenschaften für die Ausbildung der Ätzstruktur bestimmend sind.

Für die Entwicklung des Gefüges müssen solche Bedingungen gewählt werden, bei denen keine störenden Ätzstrukturen auf den Kornflächen entstehen. Aus diesem Grunde ist die Ätzung mit schrägem Ioneneinfall vorzuziehen, da diese nicht zur Bildung von Ätzgrübchen führt, sondern die Kornflächen gleichmäßig aufgeraut werden. Auch diese Aufrauhung ist natürlich unerwünscht und sollte möglichst unterdrückt werden. In dieser Hinsicht lieferte

die Ätzung mit Xenon-Ionen bei 20 kV Beschleunigungsspannung befriedigende Ergebnisse. Jedoch führten hohe Ionenenergien bei heterogenen Gefügen — Perlit und Martensit — zur Überätzung. Daher erscheint eine Beschleunigungsspannung von 5 kV grundsätzlich vorteilhafter. Ein weiterer Vorteil der niedrigen Ionenenergie liegt darin, daß statt der teuren Gase Xenon oder Krypton das sehr viel billigere Argon verwendet werden kann, welches zudem unter gleichen Versuchsbedingungen eine kürzere Ätzdauer ergibt.

Die vorliegenden Versuche lassen in Übereinstimmung mit Angaben im Schrifttum vermuten, daß für Untersuchungen im Lichtmikroskop durch Ionenätzung bei geeigneten Versuchsbedingungen in allen Fällen eine ausreichende Gefügeentwicklung erzielt werden kann. Das Verfahren setzt allerdings eine sehr sorgfältige Vorbereitung der Schiffe voraus, da die Ionenätzung empfindlich auf Gitterstörungen reagiert und z. B. nicht völlig auspolierte Kratzer deutlich angeätzt werden. Andererseits erscheint es aber möglich, daß diese Eigenschaft der Ionenätzung für die Untersuchung von Verformungsvorgängen ausgenutzt werden kann. Ein wichtiges Anwendungsgebiet dürfte sich bei der Metallographie von Verbundwerkstoffen ergeben, da diese bei der chemischen Ätzung wegen der meist sehr unterschiedlichen chemischen Eigenschaften ihrer Komponenten oft erhebliche Schwierigkeiten bereiten.

Für elektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen mit Hilfe von Abdrücken gelten offensichtlich die gleichen Überlegungen. Problematisch erscheint aber der Einsatz der Ionenätzung für die Herstellung von Ausziehadrücken. So wurde bei den vorliegenden Versuchen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Th. B a u m a n n (2) Zementit stets stärker angegriffen als Ferrit und konnte deshalb nicht in Ausziehadrücken isoliert werden. Wahrscheinlich verhalten sich andere Karbide oder Nitride ähnlich. Hierin liegt ein wesentlicher Nachteil der Ionenätzung gegenüber der chemischen Ätzung.

Ein weiteres Anwendungsgebiet der Ionenätzung wurde hier nicht behandelt: die Herstellung dünner Folien für die Durchstrahlung im Elektronenmikroskop. Die bekannten elektrolytischen Verfahren lassen sich naturgemäß nur bei metallischen Werkstoffen einsetzen, die Ionenätzung jedoch auch bei Nichtmetallen. Die Ätzung muß dabei so durchgeführt werden, daß trotz einer möglichst hohen Abtragungsgeschwindigkeit durch den Ionenbeschuß keine Gitterstörungen erzeugt werden und die Probenoberfläche möglichst glatt bleibt. Auf Grund der Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung erscheint hierfür die Ätzung mit schweren Ionen größerer Energie unter einem kleinen Einfallswinkel besonders geeignet.

Zusammenfassung

An dem kubisch-raumzentrierten Eisen, dem hexagonalen Kobalt, dem kubisch-flächenzentrierten Nickel und Kupfer sowie den Stählen X 5 CrNi 18 9 und C 45 wurden Ätzversuche mit Neon-, Argon-,

Krypton- und Xenon-Ionen durchgeführt. Die Beschleunigungsspannungen betragen 20 und 5 kV, die Einfallswinkel 90 und 45°.

Bei der licht- und elektronenmikroskopischen Untersuchung der so geätzten Schliffproben zeigten die verschiedenen untersuchten Werkstoffe ein sehr ähnliches Verhalten. Bei sonst gleichen Versuchsbedingungen wurde mit zunehmender Ionenmasse die geätzte Oberfläche glatter. Senkrechter Beschuß führte zur Bildung von Atzgrübchen, während ein Ionen-

einfall unter 45° eine feine Riffelung der Kornflächen zur Folge hatte. Die Abtragungsgeschwindigkeit stieg mit der Ionenenergie stark an.

Von den hier untersuchten Bedingungen erscheint für die Gefügeentwicklung eine Ätzung mit bei 5 kV beschleunigten Argon-Ionen unter einem Einfallswinkel von 45° am geeignetsten.

Summary

Etching tests with neon, argon, krypton and xenon ions were carried out on body cubic-centered iron, hexagonal cobalt, the cubic face-centered nickel and copper and on the steels X 5 CrNi 18 9 and C 45. The accelerating voltages amounted to 20 and 5 kV, the incident angle 90° and 45° .

The various materials investigated showed a very similar behaviour by both the optic and electron microscopic investigation of the etched samples.

Without changing the other experimental conditions the etched surface became smoother with increasing ion mass. Vertical bombardment resulted in etch pits, whereas an ion incidence of 45° caused a thin corrugation of the grain areas. The abrasion speed strongly increased with the ion energy.

Among the conditions investigated an etching with argon ions accelerated with 5 kV and by an angle of incidence of 45° proved to be most successful.

Résumé

On a effectué des essais d'attaque ionique par le néon, l'argon, le krypton et le xénon de fer cubique centré, de cobalt hexagonal, de nickel et de cuivre cubiques à faces centrées et d'aciers X 5 CrNi 18 9 et C 45. Les tensions d'accélération ont été de 20 et 5 kV, l'angle d'attaque a été de 90° et 45° . A l'examen au microscope optique et au microscope électronique les coupes polies et ainsi attaquées de différents métaux ont présenté un comportement très semblable. Pour toutes autres conditions d'essai égales, la surface attaquée est devenue de plus en plus lisse à

mesure que la masse ionique a augmenté. Une attaque verticale conduit à la formation de piqûres d'attaque, alors qu'une incidence ionique de 45° a eu pour suite la formation de fines stries à la surface des grains. La vitesse d'enlèvement a subi un fort accroissement en fonction de l'énergie ionique. Parmi les conditions d'attaque examinées, une attaque par des ions argon, accélérée sur 5 kV et appliquée sous un angle de 45° , semble la plus indiquée pour mettre en évidence une structure.

Literaturverzeichnis

1. Gribi, M., und L. Wegmann, IV. Internationaler Kongreß für Elektronenmikroskopie, Bd. I, Springer-Verlag, Berlin (1960), S. 403.
2. Baumann, Th., Mem. Sci. Rev. Met. 61 (1964), S. 329/36.

Einige elektronenmikroskopische Beobachtungen über das Auftreten von Dekorationseffekten an Einkristalloberflächen

Von H. Horn, E. Jakopič und P. Warbachler*), Graz

Die Auslösung von Elektronen durch Ionenbeschuß bewirkt einen Reaktionsablauf, der unter anderem eine Dekoration von Gitterdefekten auf der Oberfläche von Einkristallen hervorruft. Die auf die Probe auftreffenden Ionen tragen die Probenoberfläche allmählich ab, wodurch das Kristallgitter weitgehend freigelegt wird. An Stufen, Unebenheiten und anderen gestörten Gitterstellen lagern sich bevorzugt Fremdatome ab. Der Ionenbeschuß erfolgt unter sehr flachem Winkel gegen die Probenoberfläche, die dekorierten Stellen werden so als Aufwachsungen erkennbar. Auf der (111)-Fläche von Si-Kristallen können Stapelfehler und andere Defekte sichtbar gemacht werden, die durchwegs dem fcc-Gitter entsprechen. Weiters wird gezeigt, daß das Verfahren in bestimmtem Umfang auch für die Untersuchung von Nichtleiteroberflächen herangezogen werden kann.

*) Wird in einem späteren Heft veröffentlicht.

Beobachtungen von Reineisenoberflächen im Alpha- und Gamma-Gebiet mit dem Emissionselektronenmikroskop

Von P. Warbachler*), Graz

Es wird an Hand von Bildreihen über die im Emissionsmikroskop unter Verwendung von Helium oder Wasserstoff als Ionengas bei der Erhitzung bzw. Abkühlung von Reineisen zu beobachtenden Rekristallisationserscheinungen und Korngrenzenwanderung berichtet. Das Auftreten von gestörten Gitterbereichen in rekristallisierten Körnern wird diskutiert. Die sowohl mit Helium als auch mit Wasserstoff auftretenden Oxidaufwachsungen und Ätzerscheinungen werden durch elektronenmikroskopische und lichtmikroskopische Untersuchungen ergänzt. Epitaxie und thermische Emission der Oxide werden an Hand entsprechender Bilder demonstriert. Ergänzend wird über Ergebnisse, erhalten an einem kubisch flächenzentrierten System (Kupfer) berichtet. Die besonders bei flachem Ionenbeschuß ausgeprägte Reliefwirkung der Abbildung und die damit verbundene indirekte Erhöhung des Auflösungsvermögens, besonders in Richtung des Ionenstrahles, wurde auf Grund von Testaufnahmen (Vergleich Schattenlänge-Stufenhöhe) quantitativ untersucht.

*) Dieser Vortrag wurde bereits im Heft 2/67 der Radex-Rundschau veröffentlicht.

DK 669.15-194.56 : 548.313 : 546.261 : 669.14.018.8

Ausscheidung von Karbiden kubisch-flächenzentrierter Struktur im Austenit

Von D. H. Warrington, Sheffield
Institut für Metallkunde, Universität Sheffield

(Versuche, welche die Wichtigkeit von Leerstellen und Leerstellenquellen bei der Steuerung der Ausscheidungsart von TaC und ähnlichen Karbiden in austenitischen rostfreien Stählen zeigen, werden wiederholt; Überlegungen über die Leerstellenausscheidung sowie Wechselwirkungen von Leerstelle-Ausscheidung und Versetzung-Ausscheidung werden dargelegt.)

(Experiments are repeated which show the importance of vacancies and vacancy sources in governing the modes of precipitation of TaC and similar carbides in austenitic stainless steel; calculations of vacancy precipitate and vacancy precipitate and dislocation-precipitate interactions are presented.)

(On a repris des essais montrant l'importance des lacunes et des sources de lacunes pour le réglage du type de précipité de TaC et de carbures semblables dans les aciers inoxydables austénitiques; des considérations sur les réactions entre les lacunes et les précipités ou entre les dislocations et les précipités sont exposées.)

1. Einleitung

In 18/10 und anderen rostfreien Cr-Nickel-Stählen werden häufig geringe Zusätze (etwa 1%) von Niobium oder Tantal verwendet, um den vorhandenen Kohlenstoff abzubinden. Dies verhindert die Bildung von $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen, welche nachteilige Wirkungen auf mechanische Eigenschaften haben. Jung (1) beobachtete jedoch, daß ein neues Ausscheidungsphänomen auftrat, welches eine deutliche Härtesteigerung ergab, wenn der Stahl statt bei 1100 °C bei

1300 °C lösungsgeglüht und im Bereich zwischen 650 und 800 °C angelassen wurde. Im Lichtmikroskop zeigten sich dann entlang den Spuren der {111}-Ebenen plättchenförmige Teilchen in Widmannstätten-Anordnung (Abb. 1). Frühere Beobachtungen an diesen Stählen hatten diese Struktur nicht gezeigt (2), die somit das Ergebnis einer größeren Übersättigung von NbC ist, welche durch die höhere als sonst übliche Lösungstemperatur erreicht wurde.

2.1. Detaillierte Versuchsergebnisse über die in Stapelfehlern auftretenden Ausscheidungen

Kohlenstoffausziehdrucke zeigten, daß die Plättchen nicht einheitlich waren, sondern aus Streifen feiner Ausscheidungsteilchen, ungefähr 60 Å im Durchmesser und 120 Å voneinander entfernt, bestanden (3). Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigten zwei Merkmale:

Die Ausscheidung erfolgte erstens, wenn ein Stapelfehler durch die Austenitmatrix wuchs und wenn die Widmannstättenplatten tatsächlich Platten von Teilchen entlang den {111}-Ebenen des Austenits waren und zweitens, wenn das sich ausscheidende NbC zur Matrix parallel kristallographisch orientiert war. Die allgemeine Erscheinung der Ausscheidung wird in der Metallfoliendurchstrahlung Abb. 2, die TaC und nicht NbC enthält, gezeigt. Obwohl die Erscheinungsform der Ausscheidungen in den Stapelfehlern dieselbe ist, gibt es eine zusätzliche in der Matrix, die später erörtert wird. Bemerkenswert sind die charakteristisch gestreiften Strukturen in den Stapelfehler-ebenen der vier Gruppen der {111}-Ebenen.

Abb. 3 zeigt einen senkrecht stehenden Stapelfehler im Hellfeld; Matrix und Ausscheidung sind im Dunkelfeld*. Es zeigt sich deutlich, daß die Ausscheidung

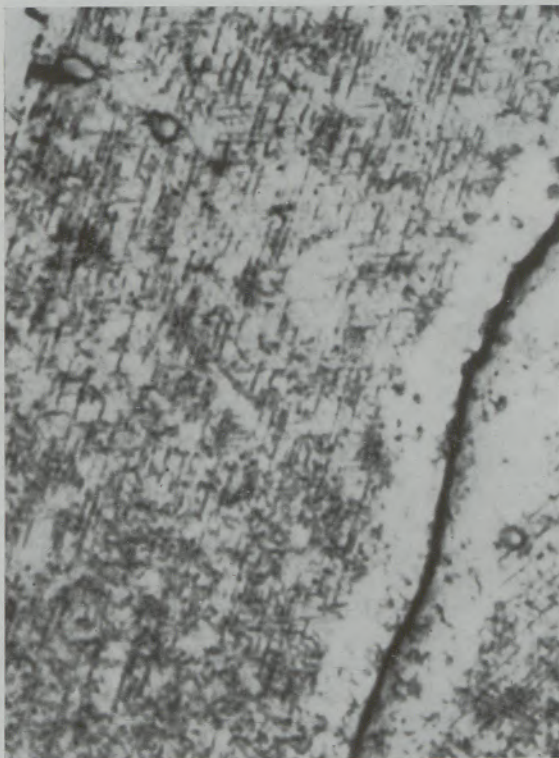
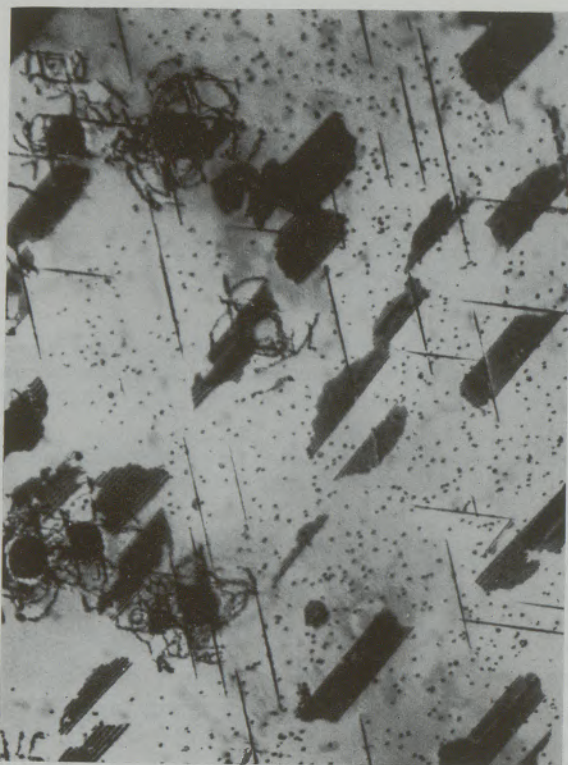


Abb. 1

Lichtmikroskopische Aufnahme. Widmannstättenausscheidung und Korngrenzzone. $V = 100$ fach

*) Ein Dunkelfeldbild wird dann erhalten, wenn für die Bildentstehung ein der Bragg'schen Bedingung genügender reflektierter Strahl herangezogen wird und nicht der direkt durchgehende Strahl wie bei einer Hellfeldaufnahme.



a) Korninneres



b) Nahe der Korngrenze

Abb. 2

2 % Ta, 0,1 % C. Elektronenmikroskopische Aufnahme, wasserabgeschreckte Probe, 25 Stunden bei 700 °C gealtert. Stapelfehler und Matrixausscheidung. $V = 15.000$ fach

ungsteilchen nicht quer über den Fehler gestaffelt, sondern symmetrisch angeordnet sind (Die Dunkel-feldgeistererscheinungen sind auf inkohärent gestreute Elektronen zurückzuführen).

Da ein Ausscheidungskeim mit einem energetisch ungünstigen Stapelfehler erwartet werden kann, läßt dieses Ergebnis vermuten, daß die Keimbildung des Teilchens mit einer Teilversetzung verbunden ist, die den Stapelfehler festhält. Im anderen Falle würde die Ausscheidung auf beiden Seiten des Fehlers etwa gleich sein.

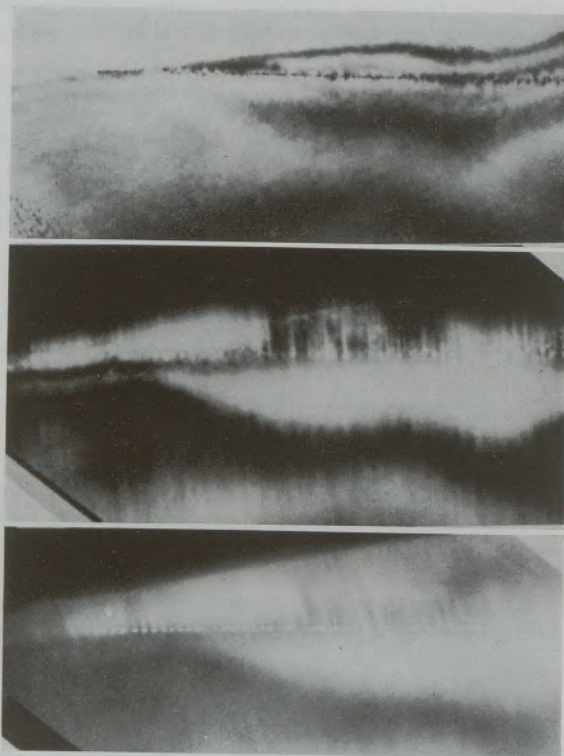


Abb. 3

1 % Nb, 0,1 % C. Stapelfehler senkrecht zur Folienoberfläche.
 $V = 100.000$ fach

oben: Matrix, Hellefeld

Mitte: Matrix, Dunkelfeld

unten: Ausscheidung, Dunkelfeld

Der Kontrast der geeigneten Fehler ist im Dunkel-feld asymmetrisch, und die Kontrasttheorie ergibt in Verbindung mit dem Beugungsbild, daß es sich um Stapelfehler mit eingeschobener Ebene handelt (4). Weitere Versuche zeigen, daß die Versetzung, die einen scheibchenförmigen Fehler festhält, eine Frank-Teilversetzung ist (5), (6). Auf diese Weise kann das Wachstum des Fehlers nur durch ein Aussenden von Leerstellen erfolgen. Es wird unmittelbar klar, was hier die treibende Kraft ist. Dieses Verhalten verursachen nämlich die Karbide, die eine 15 – 20⁰/oige lineare Fehlpassung mit der Matrix haben und eine große Volumenspannung erfordern, wenn ein anfänglich kohärenter Keim wachsen soll. Die Karbide scheiden sich perlchnurartig an der Frank-Teilversetzung aus, und einige der Fehlpassun-

gen senkrecht zum Fehler werden mit Hilfe der Teilversetzung abgebaut. Der Fehler umschließt die Teilchen und wächst nach innen, bis er einen günstigen Punkt erreicht hat, an dem eine neue Reihe von Teilchen ausgeschieden werden kann. Die ausgestoßenen Leerstellen werden durch das jetzt inkohärente Teilchen absorbiert, um die Fehlpassung in den Richtungen der Fehlerebenen abzubauen.

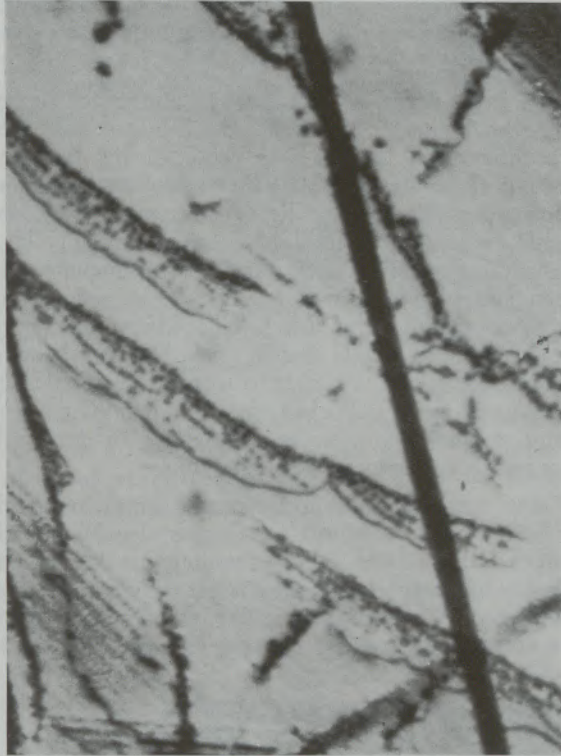


Abb. 4

1% Nb, 0,1% C. Klettern von nichtzerlegten Versetzungen.
V = 70.000fach

Abb. 4 zeigt neben einer weiteren Stapelfehlerausscheidung, daß in günstigen Fällen eine ähnliche Erscheinung auch an ganzen nicht zerlegten Versetzungen auftreten kann, und so die obige Hypothese unterstützt. Die Aufnahme zeigt anschaulich, wie die Versetzungen von den schnurförmig angeordneten Teilchen wegklettern. Eine Analyse anderer Aufnahmen ergibt, daß diese Versetzungen klettern und sich nicht auf ihren {111}-Gleitebenen bewegen (Die Kletterebenen zeigen sich jedoch nicht von einheitlicher kristallographischer Form).

Man kommt daher zum Schluß, daß diese Art der Ausscheidung ein direktes Ergebnis des Mangels an erforderlichen Leerstellen ist (Das eintretende Niobium hat nur in der Größenordnung von 50 Å zu diffundieren). Ohne diese zusätzlichen Leerstellenquellen müßten die Leerstellen über Entfernungen in der Größenordnung von μm von Korngrenzen und entsprechenden Versetzungen aus diffundieren.

Weitere Versuche zeigen noch andere interessante Züge dieser Ausscheidung. Abstand und Größe der Teilchen verändern sich nicht meßbar mit

- Karbidart und daher genauer Gitterfehlpassung,
- Temperatur im Bereich von 600 — 800 °C,
- Lösungszustand,
- eingefrorener Leerstellenkonzentration,
- Stapelfehlerenergie (derselbe Abstand wird in 18/12 und 15/35 Cr-Ni-Stählen mit einer geschätzten Stapelfehlerenergie von 10 und 40 erg/cm² beobachtet (7)).

2.2. Diskussion

Punkt a ist im Augenblick schwer zu erklären; die Punkte b und c können unter der Voraussetzung erklärt werden, daß die Übersättigung verhältnismäßig groß ist. In diesem Fall wird die Wachstumsgeschwindigkeit unmittelbar hinter der Frank-Teilversetzung und auch die Geschwindigkeit der neuen Keimbildung proportional zur Lösungskonzentration sein. Es wird daher zwischen beiden ein Gleichgewichtszustand auftreten; eine Temperaturänderung wird nur die Geschwindigkeit, mit der der Prozeß erfolgt, ändern. Die Messungen der Wachstumsgeschwindigkeit der Fehler zeigen eine Aktivierungsenergie, die nahe der Selbstdiffusion liegt. Das ergibt aber, daß das Wachstum der wesentliche Punkt ist, während die Keimbildung relativ leicht erfolgt. Bemerkenswert ist, daß der Fehler immer in Bereiche hoher Lösungskonzentration hineinwächst. Die durchschnittliche Diffusionsentfernung der gelösten Atome beträgt nur etwa 50 Å. Zu Punkt d: Die Leerstellenkonzentration kann dadurch verändert werden, daß man vor dem Abschrecken eine kürzere Zeit bei niedriger Temperatur, z. B. bei 1100 °C, hält. Dieses Ergebnis kann man erwarten, da ja die eingefrorenen Leerstellen, im Vergleich zu den während des Wachstums des Fehlers entstandenen, in geringer Zahl vorkommen.

Punkt e bringt das interessanteste Ergebnis. Durch eine Analyse, die von Eshelby (8) entwickelt wurde, können die Wechselwirkungen zwischen der Teilversetzung am Wachstumsrand des Fehlers und die Anordnung der Ausscheidungen unmittelbar dahinter bestimmt werden. Es gibt zwei Arten von Wechselwirkungen. Die erste ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß das Karbid einen höheren E-Modul als der Austenit hat und dazu neigt, jede Versetzung abzustößen. Dieser Kraft wirkt die Oberflächenspannung des Fehlers entgegen. Die sich daraus ergebende Gleichgewichtsabstoßung des Teilchens ist durch die Gleichung:

$$r = \left[\frac{\mu a^2 b^2}{9 \pi \gamma} \right]^{1/3}$$

gegeben. Das Poisson'sche Verhältnis von Ausscheidung und Matrix wurde mit ein Drittel angenommen. γ ist die Stapelfehlerenergie, μ ist der Schubmodul der Matrix, der für die Ausscheidung mit $\mu/2$ angenommen wurde. b ist der Burgers Vektor und a ist der äquivalente Radius eines Zylinders. Der Einfachheit halber wurde die Rechnung für ein zylindrisches Teilchen durchgeführt, das das gleiche Volumen wie die Karbidteilchen hat. Die sich daraus ergebende Abstoßung, die man für einen 18/12 rostfreien Stahl erwarten kann, beträgt angenähert 30 Å.

Eine andere Näherungsannahme, nämlich die, daß die Kette aus zylinderförmigen, nicht miteinander in Wechselwirkung stehenden Ausscheidungsteilchen gleichen Gesamtvolumens besteht, ergibt ein sehr ähnliches Resultat und zeigt daher, daß wir den oben angeführten Wert als eine verlässliche Schätzung der sich ergebenden Abstoßung annehmen dürfen. Die zweite Wechselwirkung hängt von der Einschlusart des Teilchens ab, die die Versetzung mit Hilfe des Spannungsfeldes des Teilchens abstößt. Eine Beobachtung des Spannungsfeldes zeigt, daß der Fehler mit einer zurückbleibenden Fehlpassungsdehnung in der Größenordnung von nur 1 % wächst. Die Bedingung für die Gleichgewichtsabstoßungsentfernung ist

$$r = \left[\frac{3 \mu b e a^2}{\gamma} \right]^{1/2}$$

e ist die Fehlpassungsdehnung; der sich ergebende Wert beträgt 70 Å. Dies ist in beiden Fällen zu niedrig und hängt von der Stapelfehlerenergie ab.

Daher muß man schließen, daß die treibende Kraft für die Fehlerausdehnung nicht direkt das Ergebnis der elastischen Wechselwirkung darstellt, sondern auf die Untersättigung der Leerstellen zurückzuführen ist, die durch die Fehlpassung des wachsenden Teilchens hervorgerufen wird. Dadurch entsteht eine Bindungsenergie zwischen einer Leerstelle und einem Teilchen. Die Teilchen nehmen so mit abnehmender Geschwindigkeit Leerstellen aus einer Frank-Teilversetzung auf, abhängig von der Entfernung, die die Leerstellen von der Teilversetzung bis zur Ausscheidung zurücklegen müssen. Unter der Voraussetzung, daß die Stapelfehlerenergie zu groß ist, hat dies auf das Wachstum des Fehlers keinen ausschlaggebenden Einfluß. Eine einfache Berechnung zeigt, daß das Verhältnis der thermisch benötigten Aktivierungsenergie zur Erzeugung eines Fehlers (bezogen auf den Bereich eines Atoms), zur Bildungsenergie einer Leerstelle ungefähr 6×10^{-2} beträgt, was mit der vorgeschlagenen Hypothese in Einklang steht (Die Aktivierungsenergie zur Bildung einer Leerstelle U_f wird mit 1,5 eV und $\gamma \sim 20$ erg/cm² angenommen).

Die Berechnung des Abstandes der Teilchenreihen zeigt sich als überaus schwieriges Verfahren. Der Abstand wird von der Geschwindigkeit der Keimbildung auf einer sich bewegenden Versetzung abhängen, so daß eine Berechnung vorläufig noch nicht gegeben ist.

Bei Anwendung des Verfahrens von Eshelby ist es jedoch möglich, die Bindungsenergie einer Leerstelle zum wachsenden Karbidteilchen zu berechnen, wenn man annimmt, daß das Teilchen kugelförmig ist, und die Leerstelle eine Inhomogenität mit einem E-Modul von 0 darstellt. Bullough und Newman haben gezeigt, daß diese letztere Annahme zu einer annehmbaren Bindungsenergie einer Leerstelle mit der Versetzung führt (9). Das Ergebnis ist die Gleichung:

$$E = \frac{20}{3} \left(\frac{1-\nu}{5\nu-7} \right) \left(\frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \epsilon^2 \mu V$$

Hier bedeuten ν das Poisson'sche Verhältnis für Matrix und Ausscheidung, σ den Schermodul der

Matrix, r_0 den Radius der Ausscheidung, r den Abstand der Leerstelle (als Volumen V betrachtet) von der Ausscheidung und ϵ die Fehlpassung eines gleichwertig homogenen Einschlusses. Das Ergebnis für die maximale Bindungsenergie hängt vom Quadrat der verbleibenden Teilchenfehlpassung ab, ist aber in erster Annäherung von seiner Größe nicht ausschlaggebend. Der Wert der Bindungsenergie für eine 1 %ige Fehlpassung beträgt 0,13 eV. Dies reicht aus, um eine schätzbare (mit einem Faktor von etwa 1/2) Untersättigung von Leerstellen bei 700 °C zu verursachen.

Die Frage nach Keimplätzen bei „extrinsic“-liegenden Stapelfehlern ist zwar von Interesse, aber bis jetzt noch nicht gelöst. Die Fehler liegen bei ihrer Bildung nicht in der Gleitebene der ursprünglichen Versetzung (3). Nicht alle Versetzungen sind imstande, einen entsprechenden Keimplatz zu bilden. Die Zahl der Plätze steigt mit dem Zunehmen der Versetzungsdichte schnell an, und zwar mehr, wenn die Versetzungsdichte durch eine kleine Raumtemperaturverformung als durch eine Alterungsbehandlung erhöht wird (10). Ebenso wurde festgestellt, daß mit Ausnahme von Proben, die vor dem Altern verformt wurden, sehr wenige Keimplätze in der Nachbarschaft von Korngrenzen auftreten.

Abb. 2 zeigt eine Dünnsfolienaufnahme eines Stahles mit 2 % Ta und 0,1 % C nach dem Wasserabschrecken von 1300 °C, 25 Stunden bei 700 °C angelassen. Es zeigt sich, daß die Stapelfehler nicht an den Bereich der Korngrenze herankommen. Die Bildung der Fehler stimmt mit der Hypothese überein,

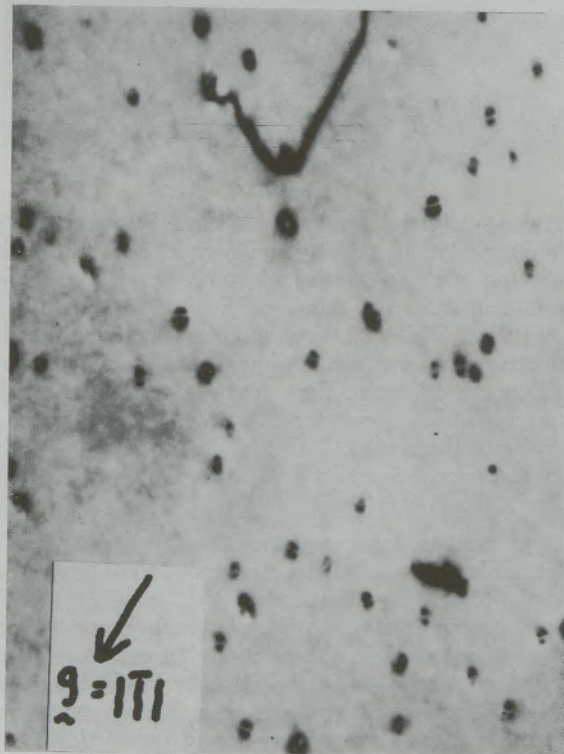


Abb. 5

2 % Ta, 0,1 % C. Eine Stunde bei 700 °C. Verschiedene Linien ohne Kontrast. $V = 100.000$ fach

daß die Fehler eine Adsorption von Leerstellen an Versetzungen benötigen, bevor sie sich bilden können; in der Nähe der Korngrenze treten jedoch keine Keime auf, da man weiß, daß Korngrenzen wirksame Leerstellenenken während des Abschreckens von 1300 °C bilden. Es kann aber auch ein Wachstumseffekt auftreten, der den fehlerfreien Bereich in der Nähe der Korngrenze bestimmt und auf die Verarmung der gelösten Atome während der Alterungsbehandlung zurückzuführen ist. Die Beobachtung von Tantalkarbid und $M_{23}C_6$, das sich an den Korngrenzen bildet, sowie die Schätzungen der Diffusionswege des Tantal und Kohlenstoffs bei 700 °C stimmen damit überein.

3.1. Matrixausscheidungen — Ergebnisse.

Proben mit Ta, V, Ti, aber interessanterweise nicht solche mit Nb, zeigten Ausscheidungen an Stellen innerhalb der Matrix, die nicht mit den im Elektronenmikroskop sichtbaren Fehlern in Verbindung stehen (11), (12). Dies wird in Proben beobachtet, die von der Lösungsglüh-temperatur abgeschreckt und bei einer Temperatur unter der kritischen gealtert wurden. Ähnliche aber weniger dichte Ausscheidungen treten bei einem direkten Abkühlen auf die Alterungstemperatur auf, vorausgesetzt, daß diese unter der unteren kritischen Temperatur liegt. Dieses Verhalten ist dem von Nicholson und Mitarbeitern (13), (14) an Al-Zn-Mg-Legierungen beobachteten sehr ähnlich. Auch hier gibt es einen Bereich nahe der Korngrenze, der von der Ausscheidung frei bleibt. Diese Erscheinung kann man dann erwarten, wenn Leerstellen in der Keimbildung oder im Wachstum der Ausscheidung eine wichtige Rolle spielen.

Der Kontrast um die Teilchen ergibt sich aus deren Volumsfehlpassung in Bezug auf die Matrix (15). Bereits in den frühesten Stadien ist der Kontrast, bezogen auf die Ebenennormale, die der Bragg'schen Reflexionsbedingung genügen, nicht durchwegs symmetrisch (Abb. 5); dies bedeutet, daß die Spannungsfelder nicht kugelförmig symmetrisch sind. Nach längeren Alterungszeiten (Abb. 6) erkennt man, daß die Teilchen vor allem auf Grund der Tatsache, daß sie eine starke Dehnung durch die Fehlpassung zur Matrix aufweisen, als Scheibchen wachsen. Diese Art des Wachstums wurde zuerst von Nabarro (16) gedeutet. Die Messung der Dehnungsfelder zeigt bei einer Anwendung der Ashby-Brown-Technik (17) für einen prismatischen Ring, daß die Dehnung senkrecht zur Scheibe volle 20 % der Gitterfehlpassung ausmacht.

3.2. Matrixausscheidung — Diskussion.

Die Teilchen wachsen in einem starken Leerstellenmangel. Alle, das Wachstum fördernden Leerstellen müssen entweder von den Korngrenzen kommen, oder bereits vorhanden sein, wobei sie in diesem Fall an das Tantal als Paar (gelöstes Atom — Leerstelle) gebunden sind. Ein Abkühlen der Probe direkt auf die Alterungstemperatur beseitigt die Matrixausscheidungsplätze eher, als ein vorheriges Abschrecken auf Raumtemperatur.

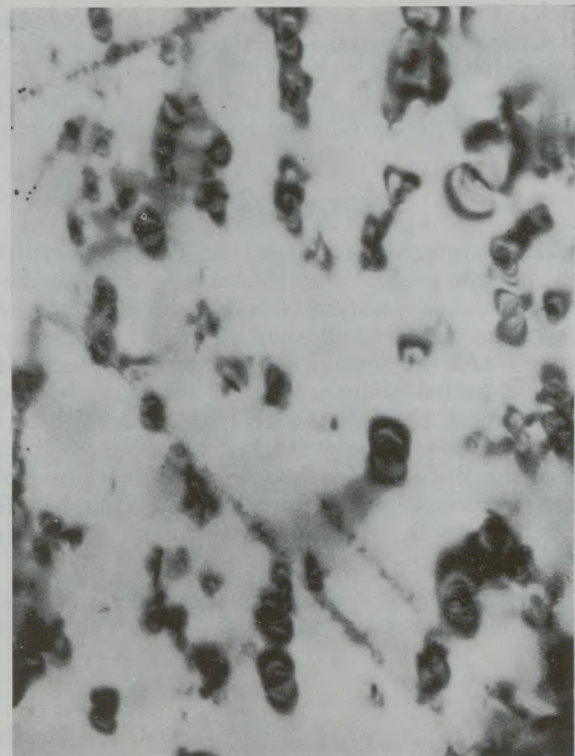


Abb. 6

200 Stunden bei 650 °C. Plattenförmige Matrixausscheidungen.
V = 80.000fach

Eine Bildung der Teilchen an kondensierten Leerstellenringen erscheint unwahrscheinlich, da bisher eine solche an rostfreien Stählen noch nicht beobachtet wurde. Obwohl die Dichte der Teilchen in einem Stahl mit 2 % Ta und 0,5 % C der Ringdichte einer abgeschreckten Al-Legierung sehr ähnlich ist, kann bei einer Erhöhung der Lösungskonzentration (3 % V, 0,5 % C) die Dichte sehr groß werden (10/cm³, (18)). Um diese hohe Dichte zu erklären, ist eine starke Bindungsenergie zwischen gelöstem Atom und Leerstelle erforderlich.

Das Fehlen der Ausscheidung in einer direkt gealterten Probe könnte damit erklärt werden, daß die Temperatur von 700 °C über der „Lösungsgrenze“ für die Matrixausscheidung liegt und daß die Bildung in einer abgeschreckten Probe bei niedrigeren Temperaturen auf Grund einer verstärkten Diffusion auftritt, die sich aus einer eingefrorenen Leerstellenkonzentration ergibt.

Ein Beweis deutet jedoch darauf hin, daß die Leerstellen bei der Bildung eines Keimes eine chemische Rolle spielen könnten und nicht durch eine verstärkte Diffusion auf Grund der eingefrorenen Leerstellen zurückzuführen sind. Neuere Untersuchungen durch Froes (19) in Sheffield zeigen, daß eine dazwischenliegende Haltezeit bei 1100 °C vor dem Abschrecken die Bildungsgeschwindigkeit der Matrixausscheidung, bedingt durch eine Verminderung der eingefrorenen Leerstellenkonzentration, um viele Größenordnungen herabsetzt. Ein dazwischenlie-

gendes Halten von 3 Minuten bei 1130° reduziert die Dichte der Matrixausscheidungen in sonst gleich behandelten Proben von 2×10^{14} pro cm^3 auf 0. Man würde erwarten, daß durch ein solches Halten die Leerstellenkonzentration um einen Faktor 5 vermindert wird.

4. Schlußfolgerungen

Die Versuchsbeobachtungen zeigen sehr deutlich, daß die sehr große Volumsfehlpassung der Ausscheidung bezüglich der Matrix, sowie die eingefrorenen Leerstellen und Leerstellenquellen bei der Bildung und beim Wachstum sowohl der Matrix- als auch der Stapelfehlerausscheidungen eine überaus wichtige Rolle spielen. Das führt zu dem Schluß, daß die Leerstellen bei der Bildung der Matrixausscheidung eine chemische Rolle spielen können und daß eine ähnliche, aber weniger ausgeprägte Rolle auch bei der Ausscheidung in Aluminium-Legierungen beobachtet werden kann.

Obwohl man eine gute Grundvorstellung über die Erscheinungen besitzt, welche die Keimbildung und

das Wachstum der Ausscheidung in diesen Systemen bedingen, bestehen noch immer ungelöste Probleme, denen sich die theoretischen Metallkundler widmen sollten. So ist man z. B. noch nicht imstande, die Größe vorherzusagen, zu welcher die Teilchen anwachsen, bevor sich die Frank-Teilversetzung des Stapelfehlers zu einer neuen Ausscheidungslage weiter bewegt. Ebenso wird noch nicht die volle Auswirkung einer Strukturähnlichkeit von Matrix und Ausscheidung voll verstanden. Weitere genaue Untersuchungen sind notwendig, ehe man die genaue Aufgabe der Leerstellen bei der Matrixausscheidung erfassen wird.

Diese Arbeit wurde während der Tätigkeit von Prof. R. W. K. Honeycombe in Sheffield durchgeführt und verdankt viel seiner Begeisterung und Einsatzfreudigkeit. Es ist dem Verfasser eine angenehme Pflicht, Frl. J. M. Silcock der C. E. G. B. Leatherhead für viele anregende Diskussionen und Herrn F. H. Froes für die Erlaubnis, unveröffentlichte Resultate zu publizieren, zu danken.

Zusammenfassung

Karbide der Elemente Nb, Ti, Ta und V können sich in austenitischen Stählen bilden, und geben so Ausscheidungen, die mit den Bildungsplätzen in der Matrix, an Versetzungen und gleichzeitig mit dem Wachsen der Stapelfehler durch die Matrix in Verbindung stehen. Die Bedingungen, unter denen diese drei Bildungsmöglichkeiten begünstigt werden, werden besprochen und eine Beschreibung der heutigen Erkenntnisse der damit verbundenen Vorgänge wird gegeben. Die Karbide bilden sich in einer parallelen

kristallographischen Orientierung zur Matrix, obwohl sie ein beträchtlich größeres Volumen pro Metallatom als die Matrix haben. Das Ergebnis zeigt, daß die Leerstellen in den Ausscheidungsprozessen eine überaus wichtige Rolle spielen. Es werden die Resultate einiger Berechnungen über Wechselwirkungen zwischen Versetzungen und Ausscheidungen dargelegt, und verbleibende Schwierigkeiten, die keine vollkommene Erklärung dieser Erscheinungen zulassen, erörtert.

Summary

The carbides of the elements Nb, Ti, Ta, V, may precipitate in austenitic steels to give a precipitate associated with sites in the matrix, at dislocations and concurrently with the growth of stacking fault through the matrix. The conditions in which these three types of sites are favoured are discussed and a description is given of the present day understanding of the processes involved. The carbides form in a parallel crystallographic orientation to the matrix

although they have a considerably larger volume per metal atom than the matrix. The result is that vacancies play an all important role in the precipitation processes. The results of some calculations of interactions between dislocations and precipitates are presented and remaining difficulties which prevent the formulation of a complete understanding of the phenomena are discussed.

Résumé

Les carbures des éléments Nb, Ti, Ta et V peuvent se former dans les aciers austénitiques et donnent ainsi des précipités qui sont en liaison avec les lieux de formation dans la matrice, les dislocations et en même temps la croissance des défauts d'empilement à travers la matrice. Les conditions dans lesquelles ces trois possibilités de formation sont favorisées sont traitées et il est donné une description des connaissances actuelles sur les phénomènes qui leur sont liés. Les carbures se forment suivant une orientation cri-

stallographique parallèle de la matrice, bien qu'ils occupent un volume par atome de métal beaucoup plus important que la matrice. Le résultat montre que les lacunes jouent un rôle extrêmement important dans les processus de précipitation. On donne les résultats de quelques calculs sur les réactions entre les dislocations et les précipitations, et on signale les difficultés restantes, qui ne permettent pas d'expliquer ces phénomènes.

Literaturverzeichnis

1. Young, B. (1959) M. Met. thesis, Sheffield University.
2. Irvinc, K. J., Murray, J. D. und Pickering, F. B. (1960), J. I. S. I. 196, S. 166.
3. Honeycombe, R. W. K., Van Aswegen J. S. T. und Warrington, D. H. The relation between the Structure and Mechanical Properties of metals, N. P. L. (1963) H. M. S. O. S. 379.
4. Hashimoto, H., Howie, A. und Whelan, M. J. (1962), Proc. Roy. Soc. A 269, S. 80.
5. Warrington, D. H., Harding, H. J. u. Honeycombe, R. W. K. Third European Regional Conference on Electron Microscopy, Prague (1964), S. 225.
6. Silcock, J. M., und Tunstall, W. J., 1964, Phil. Mag. 10, S. 361.
7. Harding, H. J. Ph. D. thesis Sheffield University.
8. Eshelby, J. D. (1961), Progress in Solid Mechanics, 2, S. 89.
9. Bullough, R., und Newman, R. C. (1962), Phil. Mag. 7, S. 529.
10. Chaturvedi, M. 1966 Ph. D. thesis Sheffield University.
11. Froes, F. H., Honeycombe, R. W. K. und Warrington, D. H. (1967), Acta Met. 15, S. 157.
12. Silcock, J. M. (1966), Sixth International Congress for Electron Microscopy, Kyoto, Japan.
13. Embury, J. D., und Nicholson, R. B. (1965), Acta Met., 13, S. 403.
14. Lorimer, G. W., und Nicholson, R. B. (1966), Acta Met., 14, S. 1009.
15. Ashby, M. F., und Brown, L. M., 1963, Phil. Mag., 8, S. 1083.
16. Nabarro, F. R. N., 1940, Proc. Roy. Soc., A, 175, S. 519.
17. Ashby, M. F., und Brown, L. M., Phil. Mag., 8, S. 1649.
18. Silcock, J. M., (1966) Private Mitteilung.
19. Froes, F. H., (1967) Ph. D. thesis, Sheffield University.

DK 620.187 : 669.112.227.1

Elektronenmikroskopisch homogener Austenit

Von R. Mitsche und K. L. Maurer, Leoben

Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung, Montanistische Hochschule Leoben

(Die Bedeutung des Homogenitätszustandes des Austenits in der Wärmebehandlung der Stähle; Kennzeichnung der Austenithomogenität; Einführung des Begriffes „Elektronenmikroskopisch-hogener Austenit“; Beispiele.)

(The importance of the homogeneity of austenite in the field of heat treatment of steels; criterion of the degree of homogeneity; a new notion: "electronmicroscopically homogeneous austenite" is proposed; some examples are given.)

(Importance de l'homogénéité de l'austénite pour le traitement thermique des aciers; caractéristique de l'homogénéité de l'austénite; nouvelle notion: "austénite homogène du point de vue du microscope électronique"; quelques exemples sont décrits.)

Einleitung

Die Umwandlungsvorgänge im festen Zustand, welche bei Legierungen möglich sind, die in zwei verschiedenen Modifikationen vorkommen, werden in beiden Richtungen mehr oder weniger stark davon beeinflusst, inwieweit der Ausgangszustand dem Gleichgewicht entspricht oder von ihm mehr oder weniger weit entfernt ist. Die Tatsache ist bei Legierungen auf Titanbasis ebenso bekannt wie bei den Eisenbasislegierungen, für welche naturgemäß schon ein viel reichlicheres Tatsachenmaterial vorliegt.

Bei den Eisenbasislegierungen ist der Einfluß des Gammazustandes in seiner Auswirkung auf die Umwandlungsvorgänge beim Abkühlen, insbesondere beim Härten, auf Grund praktischer Beobachtungen schon sehr lange bekannt. Die Erkenntnisse über den Einfluß von Keimen auf Umwandlungsvorgänge legten eine systematische Behandlung dieser Frage bei den Umwandlungen des Austenits nahe.

Auf die Bedeutung des gleichmäßigen Ausgangsgefüges im Sinne einer Austenithomogenität hat schon sehr frühzeitig A. Legat (1) hingewiesen und in zahlreichen späteren Arbeiten belegt. Die Untersuchungen von A. Legat bezogen sich im wesentlichen auf Wärmebehandlungen oberhalb des A_{c3} -Punktes. Die Tatsache, daß der Austenit mehr oder weniger stark unterkühlbar ist, veranlaßte R. Mitsche (2), die Möglichkeiten zu untersuchen, ob und inwieweit man den Keimzustand im Gebiet des unterkühlten Austenits durch „Wärmebehandlung im Temperaturwechselfeld“ beeinflussen kann.

Auf breiter Basis haben dann F. Wever und A. Rose (3), sowie A. Rose und W. Straßburg (4) und (5) das Umwandlungsverhalten der Stähle untersucht. Einen entscheidenden Schritt zur quantitativen Beurteilung der Austenithomogenität hat dann A. Rose (6) durch die Aufstellung von Auflösungschaubildern getan, mit deren Hilfe es möglich ist, jene Temperatur- und Zeitkombination festzulegen,

welche einen lichtmikroskopisch homogenen Austenit ergeben. Rose selbst hat aber schon darauf hingewiesen, daß vor allem die Grenzen zur vollkommenen Homogenität, wo also ein praktisch wirklich karbidfreier Austenit vorliegt, niemals ganz scharf sein können, und daß es notwendig sei, für die Kennzeichnung eine geeignete Konvention zu treffen, auf welche die Art der Beobachtung abgestimmt sein muß. Rose hat neben dem Lichtmikroskop auch das Elektronenmikroskop herangezogen, wobei sich naturgemäß wesentlich verschobene Grenzen ergeben mußten.

Die Kennzeichnung der Austenithomogenität erfordert aber neben einer Aussage über die Auflösung heterogener Phasen, beispielsweise der Karbide, auch noch Angaben hinsichtlich der Konzentrationshomogenität im Gamma-Mischkristall selbst, da verschiedene Legierungsgehalte auf den Umwandlungsmechanismus des Austenits einen entscheidenden Einfluß ausüben. Auch hierfür konnte Rose vor allem mit Hilfe des Elektronenmikroskops grundlegende Feststellungen machen. Er benutzte hierzu auch die unterschiedliche Anätzbarkeit der Mischkristallumgebung verschiedenartiger Karbidphasen, z. B. $M_{23}C_6$ neben M_6C . Während sich das $M_{23}C_6$ relativ schnell auflöst und damit in seiner Umgebung höhere Legierungs- und Kohlenstoffkonzentrationen schafft, bleibt die Umgebung der M_6C -Karbide wesentlich länger legierungsarm.

Bei verschiedenen eigenen elektronenmikroskopischen Untersuchungen über die Wärmebehandlung von Stählen konnten wir einige Beobachtungen über die Karbidauflösungsvorgänge machen, worüber im folgenden einige Beispiele gegeben werden.

Eigene Untersuchungen

In vielen Fällen genügen für die praktische Wärmebehandlung bereits Auflösungsschaubilder nach Rose, wie sie mit dem lichtmikroskopischen Verfahren ermittelt werden. Es gibt aber auch Fälle, wo die lichtmikroskopische Ermittlung der Austenithomogenität, insbesondere hinsichtlich der Auflösung von Karbiden nicht ausreicht. Dies trifft beispielsweise besonders dann zu, wenn es sich nicht nur um die Beeinflussung der Vorgänge bei kontinuierlicher oder isothermer Umwandlung des Austenits beim Abkühlen, sondern um Anlaßvorgänge handelt. Dies gilt sowohl für den prinzipiellen Fall, insbesondere aber dann, wenn es sich um Aushärtungserscheinungen durch die Bildung von Karbiden, besonders von legierten und deren Vorstufen, handelt. Als praktisches Beispiel seien die Schnellarbeitsstähle genannt, bei denen die Härtesteigerung durch das Anlassen auch praktisch von entscheidendem Einfluß ist.

Aus den hier kurz angeführten Gründen erschien es uns zweckmäßig, den Begriff „Elektronenmikroskopisch-homogener Austenit“ einzuführen.

Dieser Ausdruck kennzeichnet jenen Zustand, in welchem nach möglichst schnellem Abschrecken von der Austenitisierungstemperatur auch mit elektronenmikroskopischen Methoden keine „lösaren Karbide“ mehr nachgewiesen werden können. Der Ausdruck

„lösare Karbide“ wird hier deshalb gewählt, um eine Unterscheidung gegenüber den nach dem Abschrecken im Martensit fast immer nachweisbaren feinsten neuentstandenen Karbidausscheidungen zu treffen (7).

Im folgenden werden kurz Beispiele über elektronenmikroskopisch-homogenen Austenit an niedriglegierten Stählen beschrieben und anschließend die Karbidlösung im Mischkristall in einem hochlegierten Schnellarbeitsstahl betrachtet.

In Abb. 1 sind schematisch zwei Fundamentaltypen der Entstehung von elektronenmikroskopisch-homogenem Austenit gezeigt. Als unabhängig veränderlich

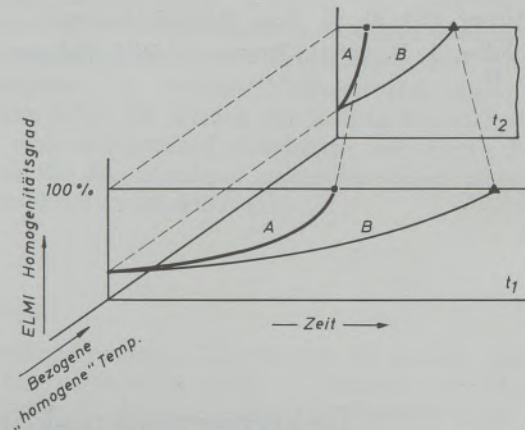


Abb. 1

Schemaskizze; unterschiedliche Zeiten zur Einstellung des elektronenmikroskopisch-homogenen Austenits; A und B verschiedene Stahltypen

wird die „bezogene homologe Temperatur“ gewählt und in Abhängigkeit von dieser die Zeiten dargestellt, nach welchen der gewünschte Zustand, nämlich der elektronenmikroskopisch-homogene Austenit, erzielt wird. Die „bezogene homologe Temperatur“ kann in erster Näherung gekennzeichnet werden durch Grad Celsius, oberhalb der unteren Begrenzung des Homogenitätsgebietes der festen Lösung, also des Austenits.

Bei der bezogenen homologen Temperatur t_1 erreicht der Stahl A den 100 %ig elektronenmikroskopisch-homogenen Austenitzustand in wesentlich kürzerer Zeit als der Stahl B. Die Form der Bildungskurven des elektronenmikroskopisch-homogenen Austenits ist zunächst willkürlich angenommen und muß in jedem einzelnen Fall ermittelt werden. Schon bei den wenigen bisher von uns untersuchten Beispielen haben sich aber Hinweise dafür ergeben, daß innerhalb bestimmter Zeit- und Temperaturgrenzen plötzlich eine sehr schnelle Auflösung, beispielsweise der Karbide, stattfindet. Dieser mögliche Typ ist am Beispiel des Stahles A für die Temperatur t_2 gekennzeichnet, während der Stahl B den elektronenmikroskopisch-homogenen Austenitzustand zwar auch, aber wesentlich später und mehr kontinuierlich erreicht.

Bemerkung: Alle folgenden elektronenoptischen Bilder sind Kohlenstoff-Ausziehabdrücke.

Beispiel 1: Rasierklingen; Zusammensetzung: 1,1 % C, 0,5 % Cr.

Abb. 2 zeigt das Gefüge nach Abschrecken von 750 °C, Haltezeit 1 Minute und Anlassen auf 100 °C 30 min. Man erkennt deutlich die Stellen, an denen (nicht mitherausgerissene) Karbide liegen.

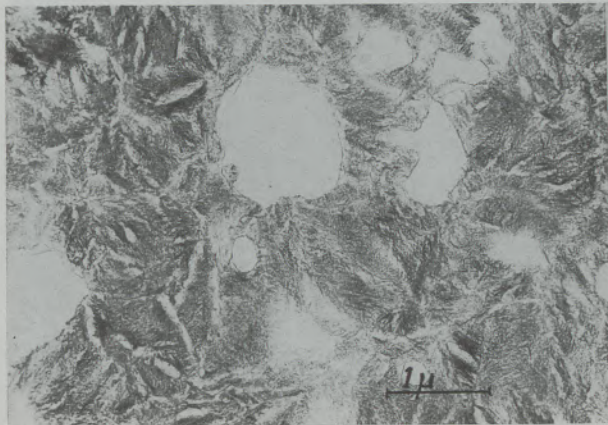


Abb. 2

Rasierklingenstahl: 1,1 % C, 0,5 % Cr. Kohlenstoffausziehdruck — elektronenoptisch; 750 °C/1 min, abgeschreckt und angelassen 100 °C/30 min; Martensit, Karbide und feine Ausscheidungen

Abb. 3 kennzeichnet die Verhältnisse nach Abschrecken von 1100 °C, 1 Minute Haltezeit und Anlassen auf 100 °C 30 min. Es wird eine Stelle wiedergegeben, an welcher noch einzelne Karbide vorhanden sind. Es liegt also nach Abb. 3 noch immer

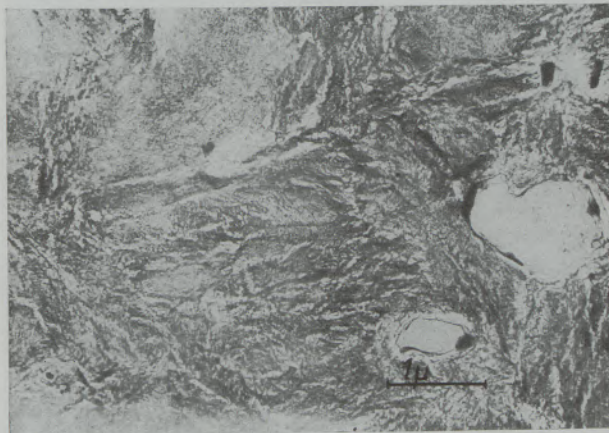


Abb. 3

Rasierklingenstahl: 1,1 % C, 0,5 % Cr. Kohlenstoffausziehdruck — elektronenoptisch; 1100 °C/1 min, abgeschreckt, angelassen 100 °C/30 min; Martensit, Karbide und feine Ausscheidungen

kein elektronenmikroskopisch-homogener Austenit vor. Die Vergrößerung des Martensits durch die höhere Austenitisierungstemperatur zeigt sich in einer Verlängerung und Verbreiterung der einzelnen Martensitnadeln.

Abb. 4 gibt die Gefügebildung nach Abschrecken von 1240 °C, 2 Minuten Haltezeit wieder, nämlich den nunmehr vollständig von löslichen Karbiden freien, 100 %ig elektronenmikroskopisch-homogenen Austenit.

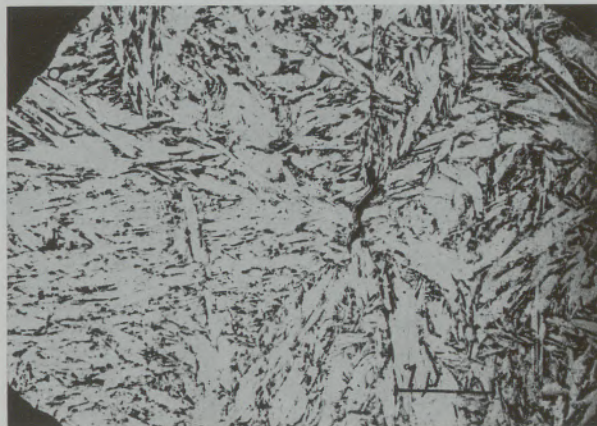


Abb. 4

Kohlenstoffausziehdruck — elektronenoptisch; 1240 °C/2 min. abgeschreckt; Martensit und kleine Karbide

Im vorliegenden Fall ist also eine verhältnismäßig hohe Temperatur erforderlich, um 100 %ig elektronenmikroskopisch-homogenen Austenit zu erzielen.

Bei Versuchen mit so dünnen Proben muß jeweils auch eine Entkohlung sorgfältig vermieden werden, bzw. ein solcher Einfluß berücksichtigt werden.

Beispiel 2: Werkzeugstahl; Zusammensetzung: 0,85 % C, 1,0 % Mn, 0,5 % Cr, 0,6 % W.

Das Gefüge gemäß Abb. 5, 850 °C/1 Stunde, abgeschreckt in Wasser, angelassen auf 400 °C, zeigt eine größere Anzahl kleinerer und einzelne grobe noch vorhandene an sich lösliche Karbide, welche aber bei dieser Wärmebehandlung noch nicht gelöst

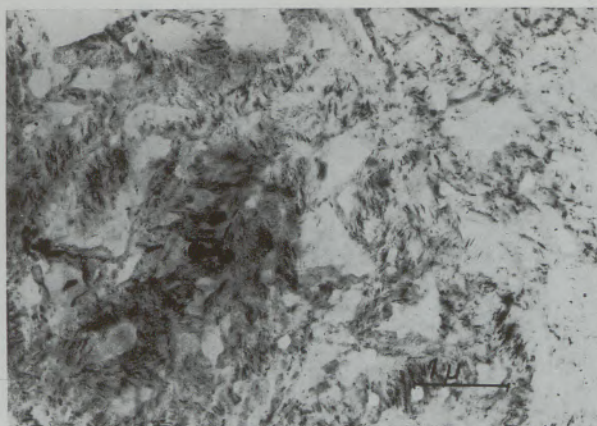


Abb. 5

Werkzeugstahl: 0,85 % C, 1,0 % Mn, 0,5 % Cr, 0,6 % W. Kohlenstoffausziehdruck — elektronenoptisch; 850 °C/1 h, abgeschreckt, angelassen 400 °C/5 min; Martensit, Karbide, feine Ausscheidungen

worden sind. Um festzustellen, inwieweit diese Karbide in Lösung gehen, wurden die Proben 30 Minuten bei 1100 °C austenitisiert und auf 400 °C angelassen.

Abb. 6, in stärkerer Vergrößerung, gibt das Gefüge nach dieser Behandlung wieder. Man stellt fest, daß

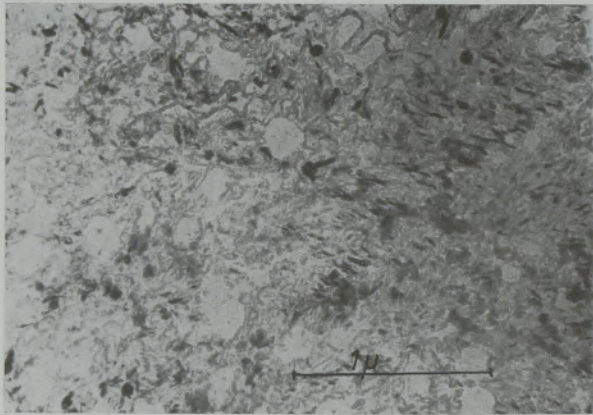


Abb. 6

Werkzeugstahl: 0,85 % C, 1,0 % Mn, 0,5 % Cr, 0,6 % W. Kohlenstoffausziehdruck — elektronenoptisch; 1100 °C/30 min, abgeschreckt, angelassen 400 °C/15 min; Martensit, Karbide, feine Ausscheidungen

noch immer einige ungelöste Karbide vorliegen, das heißt, der elektronenmikroskopisch-homogene Austenit ist noch nicht erreicht.

Beispiel 3:

An einem untereutektoiden Werkzeugstahl, Zusammensetzung: 0,54 % C, 1,1 % Cr, 1,7 % Ni, 0,6 % Mo, bei dem der 100 %ig elektronenmikroskopisch-homogene Zustand wesentlich leichter zu erzielen sein muß, ergab bei 2 Minuten Erwärmung auf 1100 °C einen hinsichtlich lösbarer Karbide vollkommen elektronenmikroskopisch-homogenen Austenit.

Beispiel 4: Schnellarbeitsstahl;
Zusammensetzung: 0,83 % C, 18,5 % W, 4,3 % Cr,

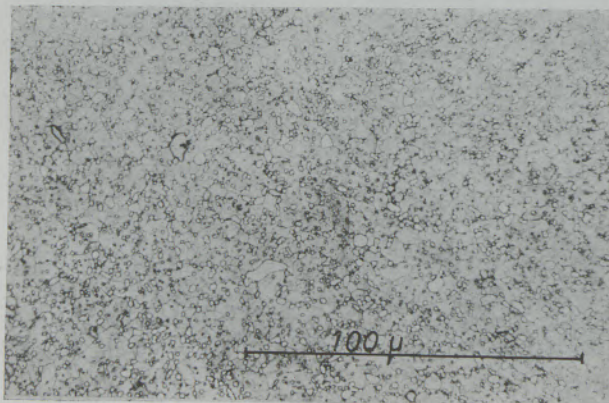


Abb. 7

Schnellarbeitsstahl; lichtmikroskopisch — Wallner II Ätzung; 1310 °C/10 sek, abgeschreckt; Martensit, feine — mittlere Karbide

1,2 % Mo, 1,7 % V, 5,3 % Co. Dieser Stahl wurde etwas über der obersten Härtetemperatur, nämlich bei 1310 °C, 10 sek, 1200 sek, 1800 sek und 3600 sek, im Salzbad erwärmt und in Öl abgeschreckt. Die Abb. 7, 8, 9 und 10 zeigen in lichtmikroskopischen Bildern das Gefüge.

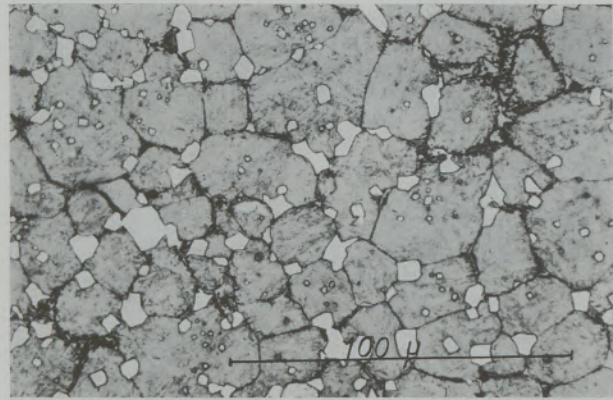


Abb. 8

Schnellarbeitsstahl; lichtmikroskopisch — Wallner II Ätzung; 1310 °C/1200 sek, abgeschreckt; Martensit mittel — grobe Karbide, wenig Ledeburit

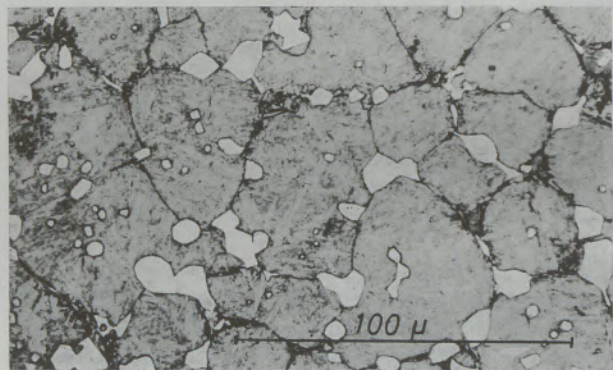


Abb. 9

Schnellarbeitsstahl; lichtmikroskopisch — Wallner II Ätzung; 1310 °C/1800 sek, abgeschreckt; Martensit, grobe Karbide, Ledeburit

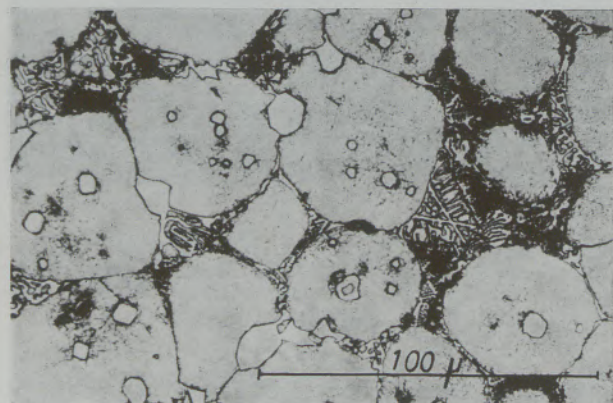


Abb. 10

Schnellarbeitsstahl; lichtmikroskopisch — Wallner II Ätzung; 1310 °C/3600 sek, abgeschreckt; Martensit, grobe Karbide, viel Ledeburit

Abb. 11 zeigt im Ausziehabdruck nach 10 Sek. noch die Konturen zahlreicher Karbide, welche nicht mit dem Abdruck herausgerissen wurden.

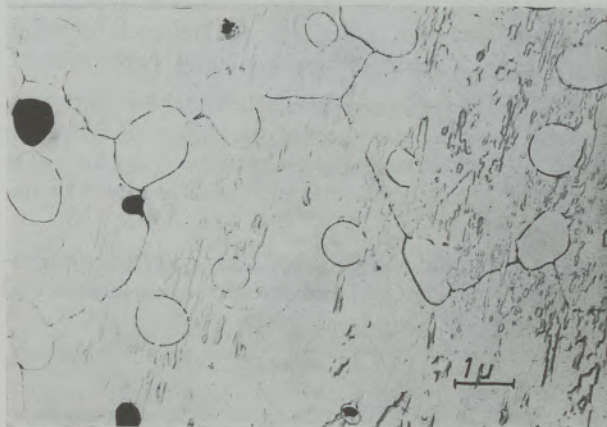


Abb. 11

Schnellarbeitsstahl; Kohlenstoffausziehabdruck — elektronenoptisch; 1310 °C/10 sek, abgeschreckt; Karbide, teilweise extrahiert M_6C

Nach 20 Minuten (Abb. 12) sind die kleinen Karbide, welche in der überwiegenden Menge M_6C sind, völlig aufgelöst, und es liegen nur mehr größere Karbide und zwar bevorzugt in den Korngrenzen des neugebildeten groben Austenitkorns vor. Das Korn als solches erscheint bereits verhältnismäßig frei von kleinen Karbiden.

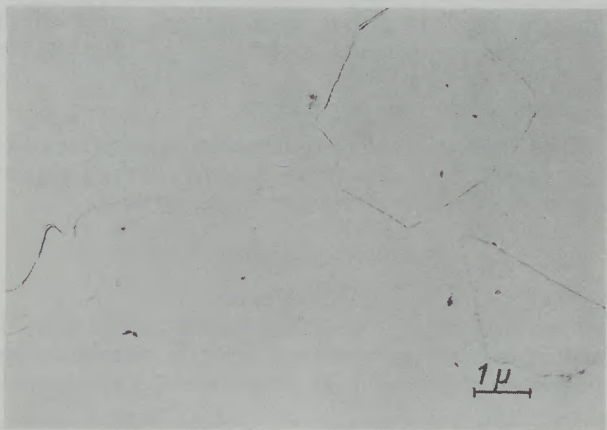


Abb. 12

Schnellarbeitsstahl; Kohlenstoffausziehabdruck — elektronenoptisch; 1310 °C/1200 sek, abgeschreckt; grobe, großteils nicht extrahierte Karbide M_6C

Bei längeren Haltezeiten, ab etwa einer halben Stunde, tritt an den Korngrenzen bereits die Neubildung eines Eutektikums auf. In Abb. 13 ist der Ausziehabdruck der neugebildeten ledeburitischen Karbide und das dazugehörige Feinbereichsbeugungsbild der letzteren wiedergegeben. Es handelt sich dabei eindeutig um M_6C . Zwischen 20 und 30 Minuten Haltezeit bei 1310 °C tritt offenbar durch Reaktion der groben Karbide mit der Grundmasse der erste



Abb. 13

Schnellarbeitsstahl; Kohlenstoffausziehabdruck — elektronenoptisch, 20.000fach mit Beugungsbild; 1310 °C/1200 sek, abgeschreckt; Ledeburiteutektikum — M_6C -Karbide



Abb. 14

Schnellarbeitsstahl; Kohlenstoffausziehabdruck — elektronenoptisch, 20.000fach mit Beugungsbild; 1310 °C/3600 sek, abgeschreckt; in Ledeburiteutektikum — Mo_2C -Karbide

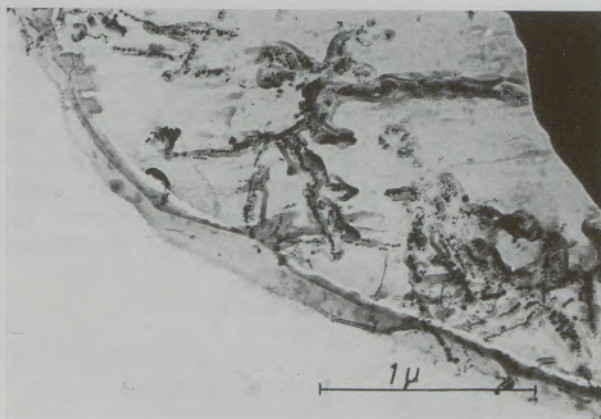


Abb. 15

Schnellarbeitsstahl; Kohlenstoffausziehabdruck — elektronenoptisch; 1310 °C/3600 sek, abgeschreckt; im Korn Perlenschnur-anordnung von VC-Karbiden

Schmelzvorgang unter Neubildung von Eutektikum auf. Da nach 10 Minuten praktisch nur M_6C nachgewiesen werden konnte, entsteht der Ledeburit offenbar dadurch, daß die groben Karbide mit der Grundmasse reagieren und an Ort und Stelle, sicherlich nicht in einer Gleichgewichtsreaktion, ein Eutektikum bilden. Die Vorgänge bei der Karbidauflösung und der Neubildung des Ledeburits bedürfen aber in vieler Beziehung noch einer eingehenden Untersuchung.

Nur als Hinweis sollen die Abb. 14 und 15 dienen. Nach einer Stunde Haltezeit, nach welcher die Menge des Ledeburiteutektikums wesentlich größer wird (siehe lichtmikroskopische Aufnahme, Abb. 10), konnte, wie Abb. 14 zeigt, im, bzw. neben dem

Ledeburit auch das Karbid Mo_2C nachgewiesen werden. In der Grundmasse, welche nach 20 Minuten Haltezeit schon praktisch (mit Vorbehalt) als karbidfrei angesehen werden konnte, sind, wie in Abb. 15 zu sehen ist, nach einer Stunde Haltezeit deutlich sehr kleine Vanadinkarbide eindeutig nachzuweisen.

Am Beispiel dieses Schnellarbeitsstahles muß festgestellt werden, daß bei hochlegierten Stählen ein elektronenmikroskopisch-homogener Austenit sehr schwierig zu erreichen und auch nicht einfach zu definieren ist.

Ohne Zweifel dürfte aber der elektronenmikroskopisch-homogene Austenit für Forschung und Praxis seine Bedeutung erweisen.

Zusammenfassung

Die übliche Kennzeichnung des Ausgangszustandes des Austenits für die Wärmebehandlung der Stähle genügt deshalb nicht, weil ein lichtmikroskopisch-homogener Austenit keinesfalls auch schon wirklich vollständig homogen ist. — Es wurde daher untersucht, unter welchen Bedingungen eine Homogenisierung vorgenommen werden muß, bis auch im Elektronenmikroskop die löslichen Phasen wirklich

als gelöst nachgewiesen werden können. — An nieder- und hochlegierten Stählen werden die Bedingungen für die Erzielung des elektronenmikroskopisch-homogenen Austenits im einzelnen untersucht. Der wesentliche Unterschied zwischen dem üblichen Begriff der Austenithomogenität und dem elektronenmikroskopisch-homogenen Austenit wird dargestellt.

Summary

The homogeneity of austenite plays a very important role in the field of heat treatment of steels. Usually the light microscope is used for checking how far soluble constituents, especially carbides, have been transferred in solid solution.

It has been found that the light microscope does not give sufficient information, so studies have been undertaken with the aid of the electron microscope.

Low and high alloyed steels have been examined and the conditions have been checked under which all soluble constituents become solved, so that the austenite can be looked as homogeneous from the electron microscope view point.

The rather strong difference in estimating the homogeneity of austenite checked with light or electron microscope respectively is outlined.

Résumé

Les résultats du traitement thermique des aciers sont assez souvent influencés par le degré d'homogénéité de l'austénite. L'observation courante au microscope optique ne donne pas d'informations suffisantes concernant par exemple la mise en solution des carbures. C'est pourquoi on a étudié les conditions de traitement nécessaires pour obtenir une austénite qui, observée au microscope électronique

soit homogène en ce qui concerne la dissolution de toutes les phases solubles.

Des aciers faiblement et fortement alliés ont été examinés dans ce but. On a constaté qu'il existe une grande différence entre une „austénite homogène du point de vue du microscope électronique“ et l'austénite homogène d'après la notion usuelle.

Literaturverzeichnis

- Legat, A., u. A. Nöstelthaller, Härtereitechn. Mitt. 8 (1952), S. 9.
- Mitsche, R., Härtereitechn. Mitt. 9 (1955), S. 9.
- Wever, F., u. A. Rose, „Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle“ (1954/56/58), Max-Planck-Inst. u. VdEh-Verlag.
- Rose, A., u. W. Straßburg, Stahl u. Eisen 75 (1955), S. 1472.
- Rose, A., u. W. Straßburg, Stahl u. Eisen 76 (1956), S. 976.
- Rose, A., Freiburger Forschungshefte (1959), Heft B 35, S. 148.
- Maurer, K. L., Berg- u. Hüttenm. Mh. 111 (1966), S. 152.

DK 620.186 : 620.187 : 669.15'24'28-194 : 669.15'74'28'292-194

Vergleichende Untersuchung von Umwandlungsgefügen im Licht- und Elektronenmikroskop

Von H.-J. Schüller, P. Schwaab und H. Nilsson, Duisburg

Mitteilung aus dem Forschungsinstitut der Mannesmann AG.

(Schwierigkeiten bei der Bestimmung von Umwandlungsgefügen in Stählen mit dem Lichtmikroskop; vergleichende Untersuchungen an den Stählen 30 CrNiMo 8 und 17 MnMoV 64 unter Heranziehung des Elektronenmikroskops.)

(Difficulties in the determination of transformation structures in steels using the optical microscope; comparative investigations in steels 30 CrNiMo 8 and 17 MnMoV 64 by using the electron microscope.)

(Difficultés de détermination des structures de transformation d'aciers au moyen du microscope optique; essais comparatifs sur des aciers 30 CrNiMo 8 et 17 MnMo V 64 avec emploi du microscope électronique.)

Einleitung

Die γ - α -Umwandlung der un- und niedriglegierten Stähle war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, die sich eingehend mit dem Umwandlungsmechanismus sowie der Ausbildung der auftretenden Gefügebestandteile befaßt haben (1) — (6). Trotzdem wird der Praktiker im Betriebslabor bei ihrer Identifizierung immer wieder vor neue Schwierigkeiten gestellt. Diese beruhen im wesentlichen auf den sehr unterschiedlichen Ausbildungsformen — z. B. auf Grund verschiedener Wärmebehandlungen — und dem vielfach nicht ausreichenden Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops. Darüber hinaus werden im Schrifttum die behandelten Gefüge im allgemeinen nur pauschal beschrieben; denn meist fehlt eine eindeutige Bezeichnung aller vorhandenen Gefügebestandteile. In der vorliegenden Arbeit sollte daher an einigen Beispielen unter Heranziehung des Elektronenmikroskops versucht werden, zu eindeutigen Aussagen zu kommen.

Versuchsdurchführung

Für die Versuche standen ein Vergütungsstahl der Qualität 30 CrNiMo 8 sowie ein warmfester Baustahl der Qualität 17 MnMoV 64 zur Verfügung, deren chemische Zusammensetzung Tabelle 1 zu entnehmen ist.

Diese Stähle erschienen besonders geeignet, da bei ihnen die Umwandlung verhältnismäßig langsam abläuft.

Von diesen Stählen wurden zunächst ZTU-Schaubilder für kontinuierliche Abkühlung aufgestellt. Damit war gewährleistet, daß die auftretenden Gefügebestandteile in verschiedenen Ausbildungsformen erfaßt wurden. Zusätzlich wurden einige Proben nach definierter Abkühlung bei Erreichen einer bestimmten Temperatur in Wasser abgeschreckt. So gelang es, die Umwandlung nach Belieben zu unterbrechen und ganz bestimmte Gefügebildungen zu erreichen.

Im Anschluß an die lichtmikroskopische Untersuchung wurden die Proben im Elektronenmikroskop mit Hilfe des Ausziehdruckverfahrens untersucht. Als Abdruckmittel diente Mowital. Für die Ätzung bewährte sich am besten Pikrinsäure mit einem kleinen Zusatz von Salpetersäure. Soweit notwendig wurde auch die Zielpräparation herangezogen.

Versuchsergebnisse

1. Stahl 30 CrNiMo 8

Abb. 1 zeigt das ZTU-Schaubild für kontinuierliche Abkühlung des Stahles 30 CrNiMo 8. Wie daraus zu ersehen ist, sind Perlit- und Zwischenstufe zu längeren Zeiten verschoben und durch einen umwandlungsfreien Bereich voneinander getrennt. Der Martensitpunkt liegt bei etwa 370 °C. Die stärker eingezeichneten Abkühlungskurven geben die Behandlungen der für die Besprechung ausgewählten Proben wieder. Die ersten beiden Kurven betreffen die Martensitbildung. Kurve 3 verläuft im Umwandlungsbereich der Zwischenstufe, während die Kurven 4 und 5 einer

Tabelle 1

Chemische Zusammensetzung der untersuchten Stähle

Werkstoff	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Cr	% Ni	% Mo	% V	% N	% Al _{ges}
30 CrNiMo 8	0,33	0,22	0,37	0,013	0,021	2,07	1,93	0,29	0,01	—	—
17 MnMoV 64	0,20	0,37	1,48	0,019	0,021	—	—	0,27	0,13	0,017	0,059

Umwandlung in der Perlitstufe und der nachfolgenden Zwischenstufe entsprechen.

Nach Abschrecken in Salzwasser, entsprechend Kurve 1, entsteht tetragonaler Martensit (Abb. 2a).

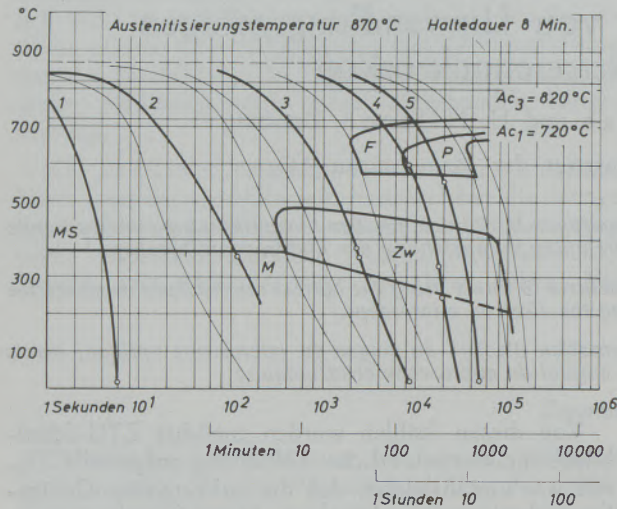


Abb. 1

ZTU-Schaubild für kontinuierliche Abkühlung des Stahles 30 CrNiMo 8

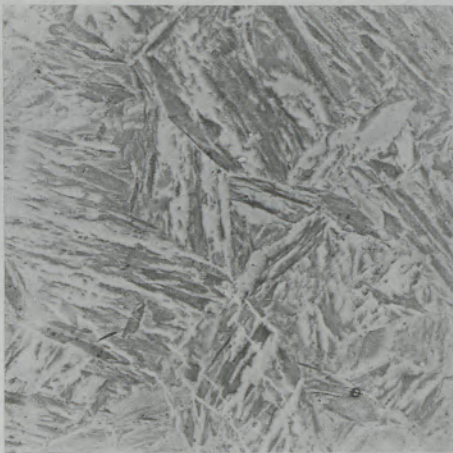


Abb. 2a u. 2b

Gefüge des Stahles 30 CrNiMo 8 nach Wärmebehandlung 8 min 870 °C/Salzwasser. Tetragonaler Martensit

- a) 1500 : 1, HNO₃
b) 2500 : 1, Pikrinsäure + HNO₃

Wegen des hohen Martensitpunktes von etwa 370 °C muß bei diesem Stahl mit Anlaßeffekten gerechnet werden. Die im Bild erkennbaren dunkleren Platten könnten daher nicht nur auf eine unterschiedliche Anätzbarkeit zurückzuführen sein. Karbidausscheidungen infolge einer Anlaßwirkung waren im Elektronenmikroskop (Abb. 2b) aber nicht nachzuweisen.

Anders verhielt sich der Stahl bei einer Luftabkühlung entsprechend Kurve 2. In diesem Falle wurde der Martensit bereits deutlich angelassen. Durch Abschrecken kurz unterhalb der Ms-Temperatur konnte der Anlaßvorgang unterbrochen werden, so daß nur etwa 15 % Anlaß-Martensit entstand (Abb. 3a). Im

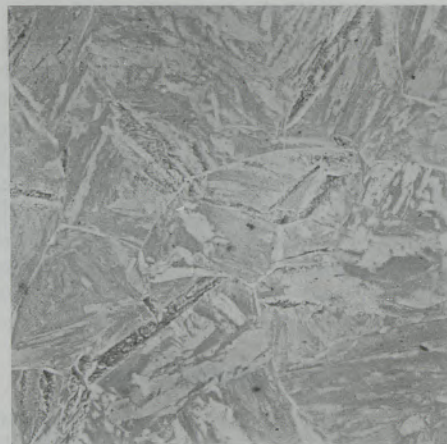


Abb. 3a u. 3b

Gefüge des Stahles 30 CrNiMo 8 nach Wärmebehandlung 8 min 870 °C/Luft bis 360 °C/Wasser. Angelassener Martensit und tetragonaler Martensit

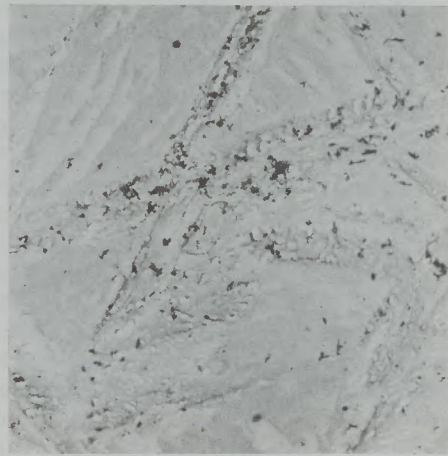
- a) 1500 : 1, HNO₃
b) 2500 : 1, Pikrinsäure + HNO₃

Elektronenmikroskop waren die Karbide deutlich zu erkennen (Abb. 3b).

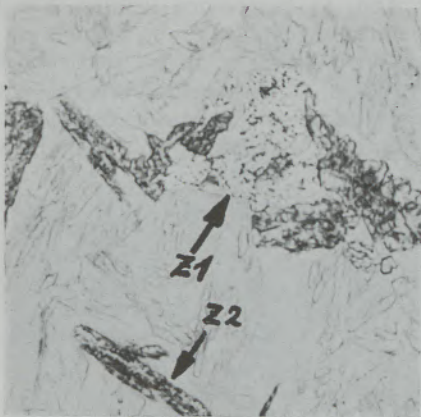
Die Zwischenstufenumwandlung wurde zunächst bei einer Abkühlgeschwindigkeit von etwa 7,5 °C/min untersucht (Kurve 3). Abb. 4a zeigt das Gefüge einer bis auf Raumtemperatur abgekühlten Probe mit einem überwiegenden Anteil an Zwischenstufengefüge und Martensit. Eine von 375 °C abgeschreckte Probe (Abb. 4b) wies Zwischenstufengefüge in zwei Ausbildungsformen auf. Die deutlich aufgelöste Form — im Zwischenstufenferrit sind punktförmig verteilt sehr



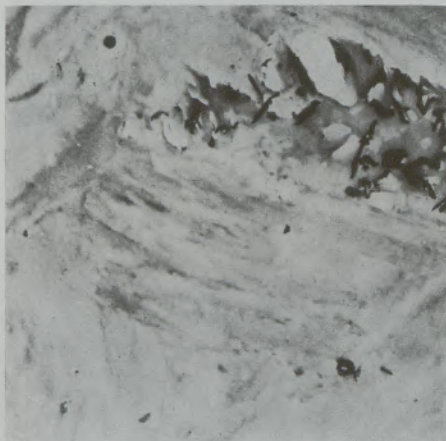
a)



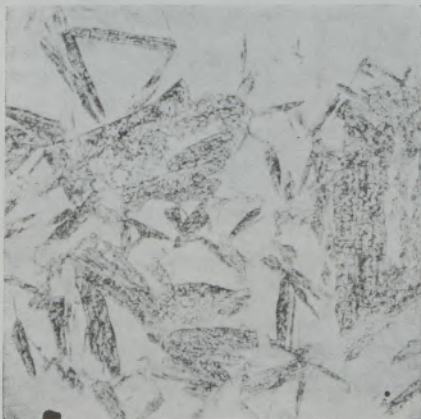
e)



b)



c)



d)

Abb. 4a bis 4e

Gefüge des Stahles 30 CrNiMo 8 nach Wärmebehandlung
8 min 870 °C/7,5 °C/min.

Oberes und unteres Zwischengefüge (Z 1 bzw. Z 2), Martensit

a) bis Raumtemperatur, 500 : 1, HNO₃

b) u. c) bis 375 °C/Wasser, 1500 : 1, HNO₃ bzw. 10.000 : 1,
Pikrinsäure + HNO₃

d) u. e) bis 350 °C/Wasser, 1500 : 1, HNO₃ bzw. 2500 : 1,
Pikrinsäure + HNO₃

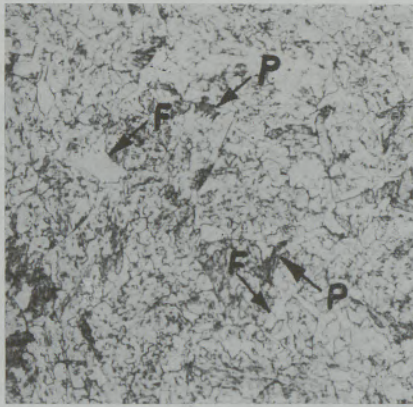
feine Zementitkörnchen zu erkennen (im Bild mit Z 1 gekennzeichnet) — kann der oberen Zwischenstufe zugeordnet werden, während es sich bei der mehr nadelförmigen, mit Zementit dicht besetzten Ausbildungform (siehe z. B. Z 2) um unteres Zwischenstufengefüge handeln dürfte. Die entsprechende elektronenmikroskopische Aufnahme (Abb. 4c) zeigt neben Martensit nur Gefüge der unteren Zwischenstufe. Die unterschiedliche Anätzung des Martensits beruhte hier allein auf Orientierungsunterschieden. Bei etwas niedrigerer Abschrecktemperatur (350 °C) war der Anteil an Zwischenstufengefüge inzwischen stark angewachsen. Wie Abb. 4d zeigt, erfolgte erwartungsgemäß dieser Zuwachs ganz zugunsten des unteren Zwischenstufengefüges. Seine nadelige Ausbildung ähnelte zwar sehr der des Martensits, doch konnte im Elektronenmikroskop (Abb. 4e) Zwischenstufengefüge nachgewiesen werden.

Abb. 5a gibt einen Überblick über die Gefügeausbildung bei der Umwandlung im vorderen Bereich der Perlitnase und der Zwischenstufe. Nach Abkühlung mit 2 °C/min (Kurve 4) lag ein sehr feines Gefüge vor, dessen Bestandteile im Lichtmikroskop nicht immer sicher anzusprechen waren. An einigen Stellen war voreutektoidischer Ferrit recht gut zu erkennen (siehe z. B. F). Auch ließen sich die etwas dunkleren Bereiche (siehe z. B. P) unter Berücksichtigung des bekannten ZTU-Schaubildes mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit als Perlit ansprechen. Das übrige Gefüge dürfte von jedem unvoreingenommenen Beobachter als Zwischenstufengefüge angesprochen werden. Ein Nachweis von Martensit, der nach dem ZTU-Schaubild vorhanden sein muß, war nicht möglich. Die Trennung des Ferrits und Perlits vom Zwischenstufengefüge konnte durch Abschrecken von 600 °C erreicht werden. Wie Abb. 5b zeigt, beginnt die Bildung von Ferrit und Perlit offensichtlich an den Austenitkorngrenzen. Die Perlitumwandlung

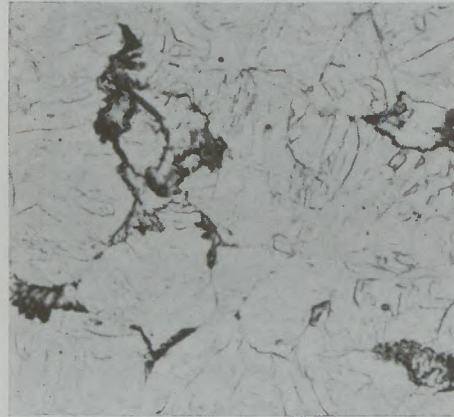
wurde vielfach durch den bereits vorhandenen vor-eutektoidischen Ferrit angekeimt (Abb. 5b und 5c). Auffällig waren die außerordentlich unregelmäßigen Formen dieser Gefügebestandteile, die auf die Unterbrechung der Umwandlung bei der Abkühlung zurückzuführen sind. Nach Abschrecken von 325 °C aus dem Bereich der Zwischenstufe ergab sich ein ähnlicher Gefügestand wie in Abb. 5a. Auf Grund der vorher besprochenen Abschreckversuche war in vielen Fällen Ferrit und Perlit lichtmikroskopisch recht gut zu erkennen. Eine Unterscheidung von Zwischenstufengefüge und Martensit war dagegen praktisch nicht mehr möglich. Demgegenüber zeigte die elektronenmikroskopische Abb. 5d der gleichen Probe außer dem schon besprochenen Ferrit und Perlit (siehe z. B. P) einen ganz erheblichen Anteil von Martensit. Dieser Martensit (siehe z. B. M), der wegen seiner großen Härte im Relief steht, erscheint im Abdruck meistens heller als der Ferrit der Zwischenstufe und ist außerdem durch seine nadelige Oberflächenstruktur zu erkennen. Er lag oft in kleinsten unregelmäßigen Flecken mitten im Zwischen-

stufengefüge. Dieses (siehe z. B. Z) wies in diesem Falle verhältnismäßig feine Karbide auf, zeigte aber nicht die nadelige Ausbildung wie in Abb. 4d, sondern eine mehr flächige Verteilung. Weiterhin fiel auf, daß der in der Perlitstufe gebildete Ferrit im allgemeinen dunkler erschien als der Ferrit der Zwischenstufe. Das deutet auf gewisse Härteunterschiede hin und kann zur Trennung der beiden Gefügebestandteile beitragen. Ein Nachweis von Restaustenit, der in dieser Probe auch vorhanden sein könnte, war auch mit dem Elektronenmikroskop nicht möglich. Auf Grund der eben besprochenen Gefügebildung erscheint es nachträglich verständlich, daß sich dieses Gefüge im Lichtmikroskop nicht richtig ansprechen läßt.

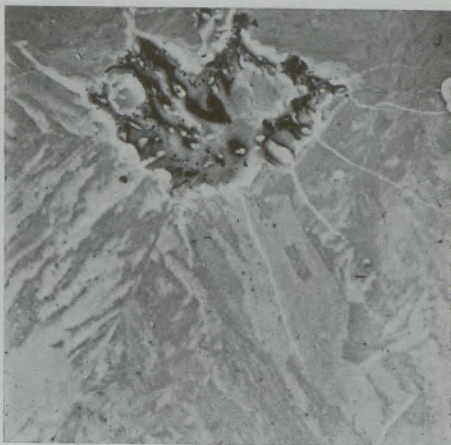
Eine Abkühlung mit 1 °C/min (Kurve 5) soll an Hand der Abb. 6a besprochen werden. Die bis auf Raumtemperatur abgekühlte Probe enthielt ein Mischgefüge aus Ferrit (siehe z. B. F), Perlit (siehe zum Beispiel P) und Zwischenstufengefüge. Martensit war lichtmikroskopisch nicht mehr nachzuweisen. Ferrit trat nur ganz vereinzelt auf. Der Perlit war von



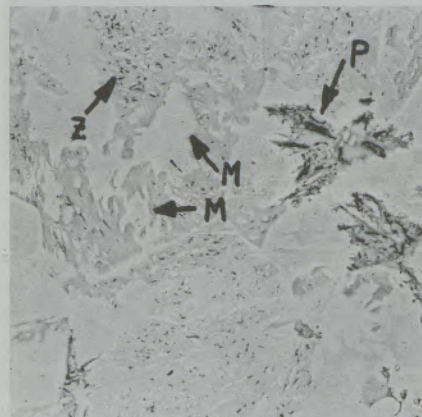
a)



b)



c)



d)

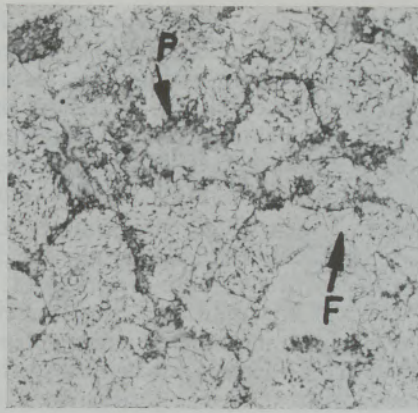
Abb. 5a bis 5d

Gefüge des Stahles 30 CrNiMo 8 nach Wärmebehandlung 8 min 870 °C/2 °C/min

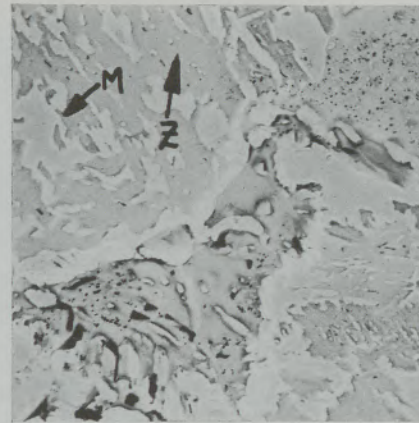
a) bis 250 °C/Wasser, Ferrit (F), Perlit (P), Zwischengefüge und Martensit, 1000 : 1, HNO₃

b) u. c) bis 600 °C/Wasser, Ferrit, Perlit und Martensit, 1500 : 1, HNO₃ bzw. 5000 : 1, Pikrins. + HNO₃

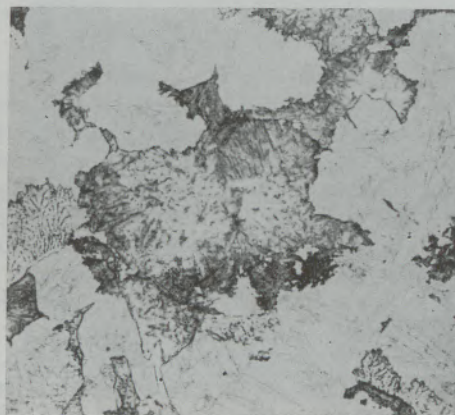
d) bis 325 °C/Wasser, Ferrit, Perlit (P), Zwischenstufengefüge (Z) und Martensit (M), 2500 : 1, Pikrinsäure + HNO₃



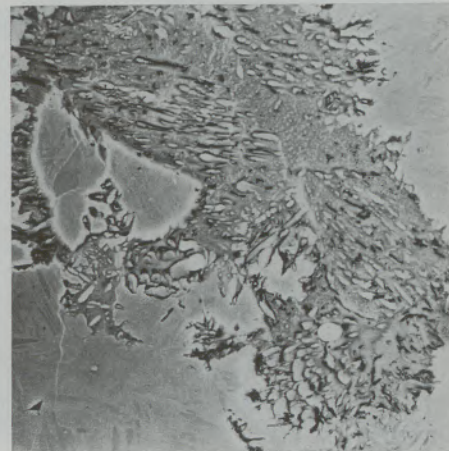
a)



b)



c)



d)

Abb. 6a bis 6d

Gefüge des Stahles 30 CrNiMo 8 nach Wärmebehandlung 8 min 870 °C/1 °C/min

- a) u. b) bis Raumtemperatur, Ferrit (F), Perlit (P), Zwischenstufengefüge (Z) und Martensit (M), a) + c) 1000 : 1, HNO₃ bzw. b) + d) 5000 : 1, Pikrins. + HNO₃
- c) u. d) bis 550 °C/Wasser. Perlit und Martensit

den Korngrenzen in den Austenit hineingewachsen und wies die gleiche gefiederte Form auf, wie schon in Abb. 5b beschrieben. Die Grundmasse aus Zwischenstufengefüge und Martensit erschien grober als nach der etwas schnelleren Abkühlung entsprechend der Kurve 4. Aus der elektronenmikroskopischen Abb. 6b ist zu ersehen, daß das grobe Aussehen des Zwischenstufengefüges durch eingelagerte Martensitflecken vorgetauscht wird. Durch Abschrecken von 550 °C wurde die Umwandlung nach der Perlitstufe unterbrochen. Wie aus den Abb. 6c und 6d zu ersehen ist, scheint die Bildung des Perlits vielfach zunächst mit einer körnigen Anordnung des Zementits zu beginnen und erst allmählich in die lamellare Form überzugehen.

2. Stahl 17 MnMoV 64

Das ZTU-Schaubild für kontinuierliche Abkühlung des Stahles 17 MnMoV 64 ist in Abb. 7 dargestellt. Durch den Molybdänzusatz wird die Perlitbildung stark verzögert, während der Einfluß auf die Zwischenstufenumwandlung gering ist. Die Abkühlungen wur-

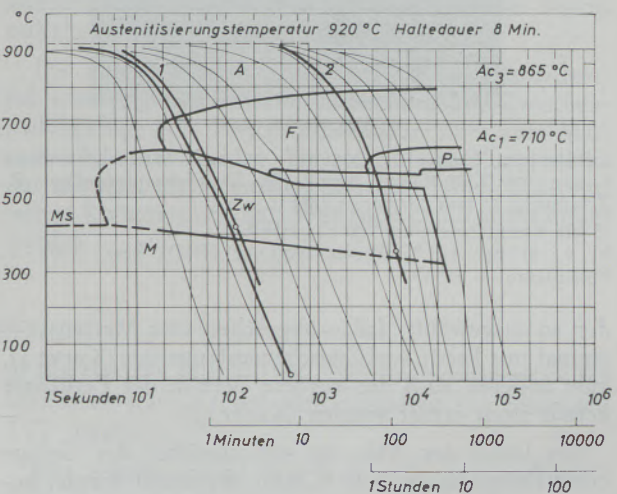


Abb. 7

ZTU-Schaubild für kontinuierliche Abkühlung des Stahles 17 MnMoV 64

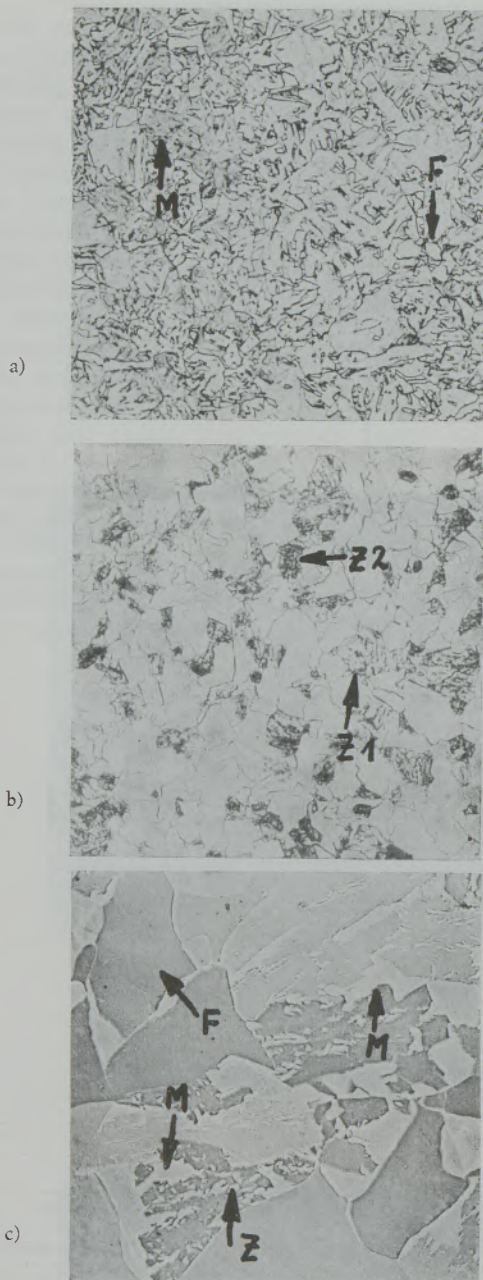


Abb. 8a bis 8c

Gefüge des Stahles 17 MnMoV 64 nach Wärmebehandlung 8 min 920 °C/20 °C/min. Ferrit (F), Zwischenstufengefüge (Z, Z 1 und Z 2) und Martensit (M)

a) bis Raumtemperatur, 500 : 1, HNO₃;

b) u. c) bis 425 °C/Wasser, 500 : 1, HNO₃ bzw. 2500 : 1, Pikrinsäure + HNO₃

den so ausgewählt, daß — abgesehen vom Martensit — einmal nur Ferrit und Zwischenstufengefüge (Kurve 1), zum anderen auch der vordere Bereich der Perlitnase gerade noch erfaßt wurden (Kurve 2).

An Hand der Abb. 8a soll zunächst das Gefüge einer Probe, die mit 20 °C/min abgekühlt wurde, besprochen werden. Das entstandene Mischgefüge enthält Ferrit (siehe z. B. F), Zwischenstufengefüge und Martensit (M). Das Zwischenstufengefüge erschien dabei in sehr aufgelockerter Form mit einem hohen Ferritanteil und war deswegen kaum von der

geringen Menge des voreutektoidischen Ferrits zu unterscheiden. Ähnliche Schwierigkeiten bereitete bei dieser Art der Gefügeausbildung die Trennung von unterem Zwischenstufengefüge und Martensit. Eine prozentuale Abschätzung der Gefügebestandteile dürfte gerade bei dieser Ausbildung infolge der Zuordnungsprobleme wohl nicht möglich sein.

Bereits eine geringfügig langsamere Abkühlung hatte eine deutliche Gefügeänderung zur Folge. So enthielt eine mit 15 °C/min, entsprechend Kurve 1, bis 425 °C abgekühlte und dann abgeschreckte Probe (Abb. 8b) erheblich mehr Ferrit neben einem anscheinend wesentlich feineren Zwischenstufengefüge. Dieses erschien stellenweise sehr dicht (siehe z. B. Z 2) — dem Perlit ähnlich —, gelegentlich auch stärker aufgelockert (siehe z. B. Z 1). Bei hohen Vergrößerungen (Abb. 8c) konnte jedoch nachgewiesen werden, daß die stärker aufgelockerten Bereiche aus grobem Zwischenstufengefüge (siehe z. B. Z) mit eingelagerten Martensitflecken (siehe z. B. M) bestanden.

Abb. 9a gibt das Gefüge einer Probe wieder, die mit 5 °C/min bis 350 °C abgekühlt und dann abgeschreckt wurde (Kurve 2). Die lichtmikroskopische Aufnahme zeigt ein Gefüge aus Ferrit, sehr feinstreifigem Perlit und Zwischenstufengefüge. Eine Trennung von Perlit und Zwischenstufengefüge bereitete aber an einigen Stellen Schwierigkeiten. Hier erwies sich eine elektronenmikroskopische Zielpräparation als ein gutes Hilfsmittel. Der in der lichtmikroskopischen Aufnahme gekennzeichnete Bereich ist in der elektronenmikroskopischen Abb. 9b bei 2500facher Vergrößerung wiedergegeben. Der Perlit tritt groblamellar und feinlamellar auf (Stelle 1). Lichtoptisch unterscheiden sich diese beiden Formen durch eine unterschiedliche Graufärbung. Stelle 2, die nach der lichtoptischen Aufnahme dem Zwischenstufengefüge zugeordnet werden müßte, wurde im Elektronenmikroskop aber eindeutig als Perlit identifiziert. Umgekehrt würde das links daneben liegende Zwischenstufengefüge (Stelle 3) im Lichtmikroskop auch als Perlit angesprochen werden können.

Schlußfolgerungen

Aus den besprochenen Ergebnissen ist zu folgern, daß lediglich ein rein martensitisches oder ein ferritisch-perlitisches Gefüge mit Hilfe des Lichtmikroskops eindeutig identifiziert werden kann. Gewisse Schwierigkeiten dürfte schon ein angelassener Martensit bereiten, der unter Umständen nicht mehr von einem nadeligen Zwischenstufengefüge zu unterscheiden ist. In jedem Fall problematisch ist aber die Identifizierung von Zwischenstufengefüge in Verbindung mit Martensit. Es muß immer damit gerechnet werden, daß im Zwischenstufengefüge mehr oder weniger Martensitflecken vorhanden sind, die im Lichtmikroskop als solche nicht erkannt und somit bei einer Gefügeschätzung nicht erfaßt werden können. Weiter besteht bei der Betrachtung im Lichtmikroskop die Gefahr, daß Perlit und Zwischenstufengefüge miteinander verwechselt werden. Die Identifizierung von Restaustenit erscheint auch im Elektronenmikroskop kaum möglich, da er wie der Ferrit keine Ätzstruktur aufweist.

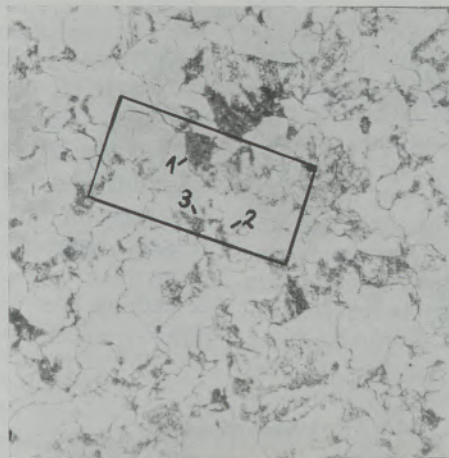


Abb. 9a

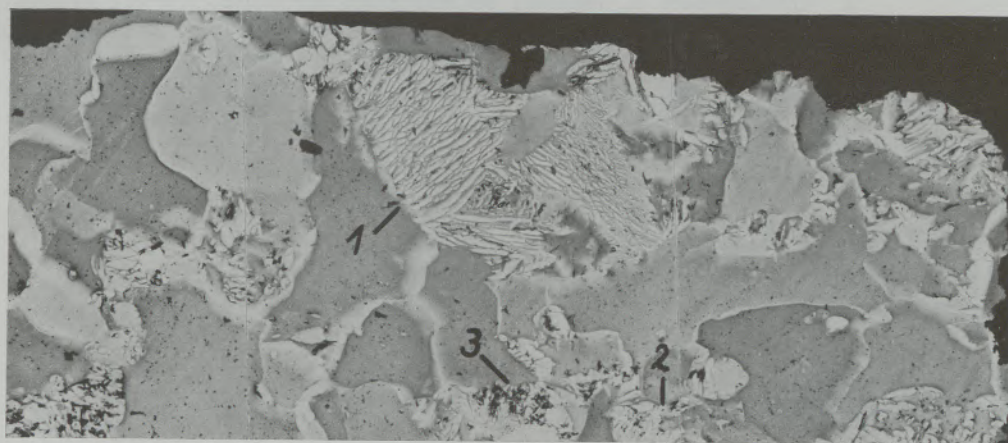
500 : 1, Pikrinsäure + HNO₃

Abb. 9a u. 9b

Gefüge des Stahles 17 MnMoV 64 nach Wärmebehandlung 8 min 920 °C/5 °C/min bis 350 °C/Wasser

1: Perlit; 2: Perlit; 3: Zwischenstufengefüge

b) 2500 : 1, Pikrinsäure + HNO₃

Zusammenfassung

In der metallographischen Praxis bereitet die Bestimmung der in Stählen auftretenden Umwandlungsgefüge zum Teil erhebliche Schwierigkeiten, da ihre Ausbildungsformen oft stark voneinander abweichen und das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops nicht immer ausreicht. Auch fehlt im einschlägigen Schrifttum in der Regel eine eindeutige Bezeichnung der vorhandenen Gefügebestandteile. Daher sollte am Beispiel der Stähle 30 CrNiMo 8 und 17 MnMoV 64 mit Hilfe des Elektronenmikroskops versucht werden,

zu eindeutigen Aussagen zu kommen. Die Wärmebehandlung der Proben wurden an Hand der kontinuierlichen ZTU-Schaubilder ausgewählt.

Die Ergebnisse haben gezeigt, daß es außerordentlich schwierig sein kann, im Lichtmikroskop Zwischenstufengefüge vom Perlit, insbesondere aber vom Martensit zu unterscheiden. Ein eindeutiger Nachweis ist nur mit dem Elektronenmikroskop möglich. Fein verteilter Restaustenit kann aber auch damit nicht erfaßt werden.

Summary

In the metallographic practice the determination of transformation structures occurring in steels partly meets remarkable difficulties, as their shapes often highly vary from one another and the resolution capability of the light microscope is not always sufficient. Generally in the bibliography an unambiguous denotation of the present structural constituents is also missing. Therefore, in the example of the steels 30 CrNiMo 8 and 17 MnMoV 64 the trial should be made to obtain unambiguous interpretations by aid

of the electron microscope. The heat-treatment of the specimens was selected with regard to the continuous TTT diagrams.

The results proved that it may be extraordinarily difficult to differentiate bainite structure from pearlite but particularly from martensite. An unambiguous identification is only possible by the electron microscope. But finely distributed retained austenite can also not be detected in this way.

Résumé

Dans la pratique de la métallographie, la détermination des structures de transformation qui se présentent dans les aciers comporte des difficultés considérables, car leurs formes sont souvent très différentes et le pouvoir de résolution du microscope optique n'est plus suffisant. De plus, on ne trouve pas toujours dans la littérature spécialisée de description bien précise des éléments de structure qui peuvent se présenter. On a donc essayé d'obtenir des résultats précis en étudiant au microscope électronique la structure des aciers 30 CrNiMo 8 et 17

MnMoV 64. Les traitements thermiques des éprouvettes ont été réalisés en se basant sur des diagrammes TTT continus.

Les résultats ont montré qu'il peut être extrêmement difficile de distinguer au microscope optique les structures intermédiaires de perlite et surtout de martensite. Une détermination précise n'est possible qu'au microscope électronique. Toutefois, même avec ce dernier, il est impossible de déterminer une austénite retenue finement dispersée.

Literaturverzeichnis

1. Houdremont, E., Handbuch der Sonderstahlkunde, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1956, S. 124—164, 172—179.
2. Habraken, L., Travaux du Centre National de Recherches Métallurgiques Nr. 19, Nov. 1957.
3. Hillert, M., in V. F. Zackay u. H. J. Aaronson, "Decomposition of austenite by diffusional processes", New York, London 1960, S. 197—247.
4. Darken, L. S., u. R. M. Fisher, in V. F. Zackay und H. J. Aaronson, "Decomposition of austenite by diffusional processes", New York, London 1960, S. 249—294.
5. Rostoker, W., u. J. R. Dvorak, Interpretation of metallographic Structures, New York, London 1965, S. 109—157.
6. Schrader, A., u. A. Rose, De ferri metallographia, Band 2, Düsseldorf 1966.

DK 620.187 : 669.15'26'24-194 : 669.786 : 620.193

Untersuchung stickstofflegierter Chrom-Nickel-Stähle mittels Isolierung und Elektronenmikroskop

Von H. Weingerl und H. Zitter, Kapfenberg

Mitteilung aus den Forschungsanstalten der Gebr. Böhler & Co., Aktiengesellschaft, Edelstahlwerke

(Neubestimmung der Stickstofflöslichkeit im chromhaltigen austenitischen Stahl; Metallkundliche Untersuchung der Nitridausscheidung aus Chrom- und Chrom-Nickel-Stählen sowie ihr Einfluß auf die Korrosion.)

(New determination of the N solubility in austenitic steel containing Cr; metallographic investigation of the nitride precipitation from Cr and CrNi steels and its influence on corrosion.)

(Nouvelle détermination de la solubilité de l'azote dans l'acier austénitique au chrome; étude métallographique de la précipitation des nitrures dans les aciers au chrome et au chrome-nickel ainsi que de leur influence sur la corrosion.)

Durch Anwendung des Druckschmelzverfahrens ist es gelungen, Stähle mit stark erhöhtem Stickstoffgehalt herzustellen. Über dieses Verfahren und seine technische Bedeutung haben J. Frehser und Ch. Kubisch bereits eingehend berichtet (1).

Von den verschiedenen Stahlgruppen mit hohen Stickstoffgehalten sind vor allem die chemisch beständigen austenitischen Chrom-Nickel-Stähle von technischem Interesse. Im Zusammenhang mit der korrosionschemischen Untersuchung dieser Stähle mit Stickstoffgehalten bis etwa 1 % stellten sich folgende Fragen über ihren Gefügebau:

Wie verhält sich der Stickstoff als Gefügebestandteil, wie schnell und bis zu welchem Gehalt scheidet er sich als Nitrid bei den einzelnen Glühbehandlungen aus, welche Lösungsglühbehandlung muß man anwenden, um diese großen Nitridmengen wieder in Lösung zu bringen?

Die Ausscheidungen, die wir in allen untersuchten Stählen feststellten, entsprachen dem Typ des hexagonalen $(\text{Cr, Fe})_2\text{N}$. Das Nitrid enthält nach unseren Untersuchungen mindestens 30mal so viel Chrom als Eisen.

Für die angewandten rückstandsanalytischen Untersuchungen interessierte die Isolierbarkeit dieses Nitrides. Versuche ergaben, daß eine Isolierung in Salzsäure-haltigen Elektrolyten nicht möglich ist, da diese Lösungen die Nitride chemisch angreifen. Gegenüber Brom in organischen Lösungsmitteln sind sie beständig, während dieses Reagenz den Stahl aktiv auflöst.

Löslichkeit des Stickstoffs in Cr-Ni-Austenit

Für das Lösungsglühen ist vor allem die Stickstofflöslichkeit über 1000 °C wichtig. Nach den Literaturangaben (2) — (5) (Abb. 1) verringert sich die Löslichkeit des Stickstoffs im γ -Eisen mit steigender Temperatur. Diese Tendenz bleibt auch erhalten, wenn man Chrom zulegiert, das die Löslichkeit stark erhöht. Die übrigen Legierungselemente eines Chrom-Nickel-Stahles beeinflussen das Lösungsvermögen nicht wesentlich, so daß man für einen 18/10 Chrom-Nickel-Stahl auf die in Abb. 1 eingezeichnete Löslichkeit schließen kann.

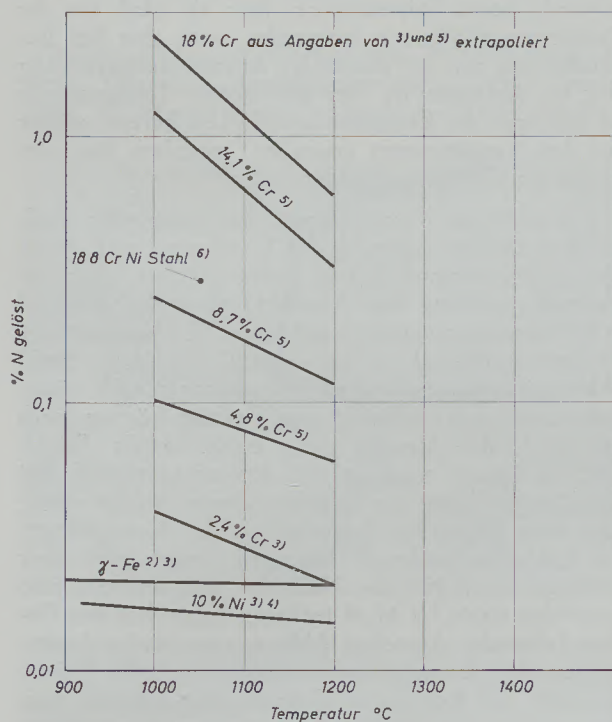


Abb. 1
Löslichkeit von Stickstoff im Austenit

Eine mit steigender Temperatur fallende Löslichkeit von Stickstoff widerspricht aber dem einfachen metallographischen Befund, nach dem ausgeschiedene Nitride mit steigender Ablöschtemperatur wieder in Lösung gebracht werden können.

Bei den im Schrifttum beschriebenen Versuchen wurden zwei wesentliche Punkte nicht berücksichtigt:

Erstens scheiden sich bei Temperaturen unter 1100 °C Nitride aus, die nicht bestimmt wurden. Zweitens läßt sich die Zeit bis zur Sättigung mit

Stickstoff wegen der hemmenden Nitridschicht nicht aus der Diffusionskonstanten abschätzen.

Über das thermodynamisch berechenbare Existenzgebiet der Nitride gibt Abb. 2 Auskunft. Danach muß

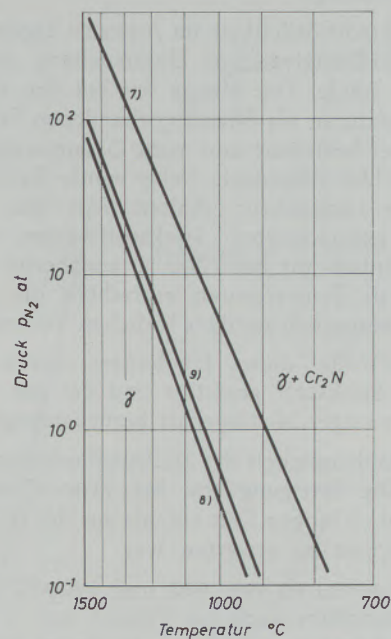


Abb. 2
Stickstoffdruck des Gleichgewichts $4Cr + N_2 \rightleftharpoons 2Cr_2N$ für $a_{Cr} = 0,18$

ein Stahl mit 18 % Chrom bei einem Stickstoffpartialdruck von einer atm. unter 1100 °C Nitrid enthalten, darüber nitridfrei sein. Rahmel und Mitarbeiter (10) untersuchten aufgestickte Chrom-Nickel-Stähle. Sie konnten bei den theoretisch berechneten Temperaturen das Vorhandensein von Nitriden in der Oberfläche des Stahles elektronenmikroskopisch nachweisen.

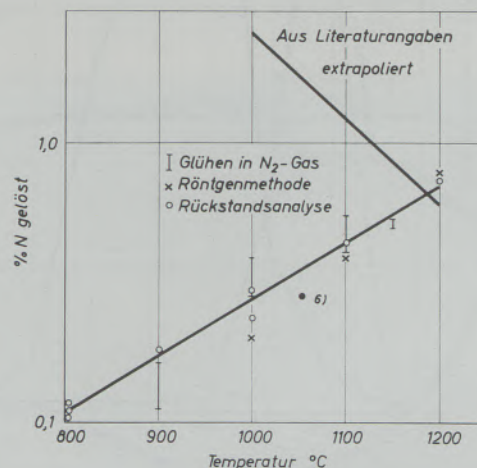


Abb. 3
Löslichkeit des Stickstoffes im 18/10 CrNi-Stahl

Das Auftreten von Oberflächennitriden ist auch aus der Praxis der Nitrierung bekannt. Dort wurde auch das langsame Tiefenwachstum dieser Nitridschicht beobachtet, was ihre diffusionshemmende Wirkung bestätigt.

Die Stickstofflöslichkeit im Austenit ergab sich bei der rückstandsanalytischen Untersuchung der hochgestickten Stähle. Die Menge des bei den einzelnen Glühtemperaturen als Nitrid vorhandenen Stickstoffs wurde dabei bestimmt und vom Gesamtstickstoffgehalt des Stahles abgezogen. Dabei wurde die in Abb. 3 angegebene Löslichkeit erhalten. Mit den aus der Literatur extrapolierten Stickstoffwerten stimmen diese Ergebnisse nur bei 1200 °C annähernd überein. Bei niederen Temperaturen erbrachten die eigenen Versuche wesentlich weniger löslichen Stickstoff.

Zur Kontrolle dieses Ergebnisses wurde dünnes Blech mit Stickstoff gesättigt und bei der Auswertung ein etwaiger Nitridgehalt berücksichtigt.

Die Zeitabhängigkeit der Stickstoffaufnahme wurde verfolgt. Die Sättigung trat bei 1100 °C erst nach einer 20mal so langen Zeit ein, als aus der Diffusionsgeschwindigkeit zu erwarten war.

Bei Temperaturen von 900 und 1000 °C kam die Stickstoffaufnahme auch im Verlauf von 2 Wochen zu keinem konstanten Endwert. In diesem Fall wurde die Löslichkeit eingegrenzt. Dazu wurde der Stahl einmal bei der jeweiligen Temperatur in Stickstoff geblüht und zum anderen bei 1100 °C mit Stickstoff

gesättigt und dann bei der Prüftemperatur ins Gleichgewicht gebracht.

Diese Werte bestätigen, wie in Abb. 2 angegeben, die Isolierungswerte. Auch durch die Messung der Gitteraufweitung mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie konnte die Größenordnung und die Tendenz der Stickstofflöslichkeit bestätigt werden (Abb. 3).

Ausscheidung von Nitriden

Die Abb. 4 zeigt den Verlauf der Ausscheidung und den dadurch hervorgerufenen Korrosionsangriff bei Proben, die abgelöst und bei verschiedenen Temperaturen 10⁵ sec. geblüht worden waren. In diesem Stahl mit 19 % Chrom, 10 % Nickel und 0,4 % Stickstoff beginnt die Ausscheidung bei 600 °C und durchläuft bei 800 °C ein Maximum. Bei höheren Temperaturen wird mit steigender Stickstofflöslichkeit weniger Nitrid ausgeschieden. Erst bei 1200 °C ist der Stahl ausscheidungsfrei. Der stärkste Angriff in sied., konz. Salpetersäure, hier als Maß für die Korrosionsanfälligkeit verwendet, tritt aber bei Behandlungen auf, bei denen der Ausscheidungsvorgang erst im Anlaufen ist. Bei den hohen Temperaturen ist hingegen die Korrosionsanfälligkeit bereits wieder auf den Ausgangswert gesunken, trotzdem hier viel Nitrid im Gefüge vorhanden ist.

Die geringen Nitridmengen, die notwendig sind, um eine Chromverarmung der Korngrenze und damit eine Korrosionsanfälligkeit hervorzurufen zeigt die Gegenüberstellung des Ausscheidungsverhaltens und des Salpetersäureangriffes auf einen im Maximum der Korrosionsanfälligkeit bei 650 °C geblühten Stahl (Abb. 5). Ausgeschiedene Nitridmengen, die rückstandsanalytisch noch nicht erfaßt werden können (nach 10³ sec.), also Mengen unter 0,001 % (Cr, Fe)₂N, erhöhen bereits merkbar den Korrosionsangriff. Bei der Untersuchung des Schliffes dieses Stahles erhält man eine verstärkte Anätzbarkeit der Korngrenzen, im Kohlenstoffabdruck hingegen findet man aber praktisch keine Nitride. Nach 10⁴ sec., wo man also 0,001 bis 0,002 % M₂N isolieren kann, hat das Gefüge folgendes Aussehen Abb. 6, eine starke Anätzbarkeit der Korngrenzen bestätigt die hohe Korrosionsrate. Im Kohlenstoffabdruck aber erkennt man, daß die für die Chromverarmung der Korngrenzen verantwortlichen Nitride erst winzige Splitterchen von etwa 0,1 µ Länge sind. Wie kleinste Karbidmengen bewirken also auch Nitridmengen von wenigen tausendstel Prozent eine Verschlechterung der Korrosionsfestigkeit.

Abb. 7 zeigt für einige der untersuchten korrosionsbeständigen Stähle das Ausscheidungsverhalten bei 800 °C. Die Stähle unterscheiden sich bei gleichem Chromgehalt einmal im Kohlenstoffgehalt, zum anderen zeigen sie durch verschiedene Nickel- und Stickstoffgehalte verschiedene Stabilität des Austenits.

Der kohlenstofffreie, voll austenitische Stahl 16 beginnt erst nach einer, im Vergleich zu einem gegen Karbidausscheidung anfälligen 18/8 Stahl langen Zeit mit der Ausscheidung von Nitrid.

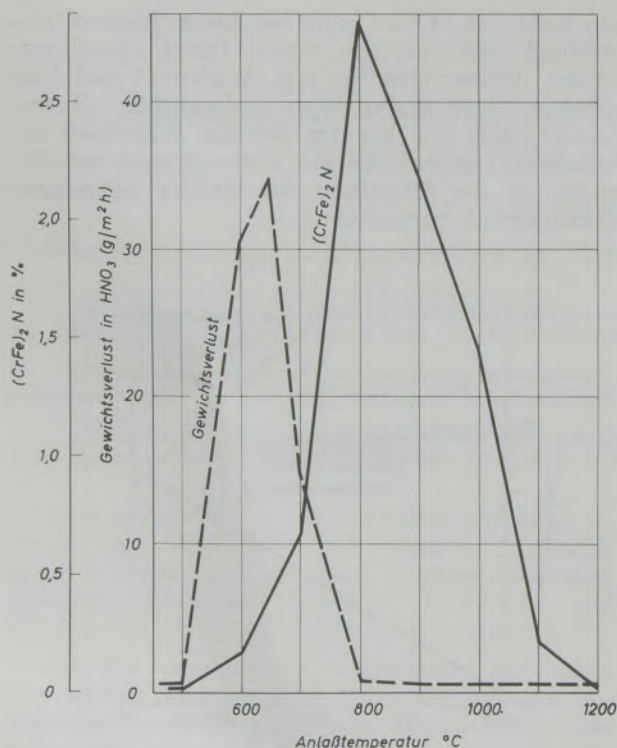


Abb. 4

Ausscheidungs- und Korrosionsverhalten des Stahles mit 0,03 C, 19 Cr; 11 Ni; 0,44 N. Anlaßdauer 10⁵ sec.

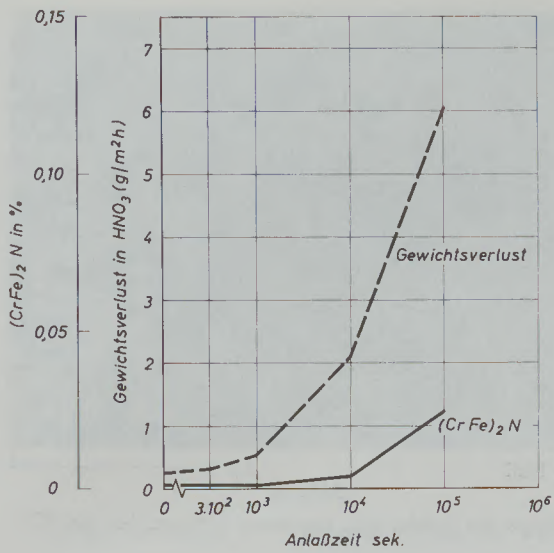
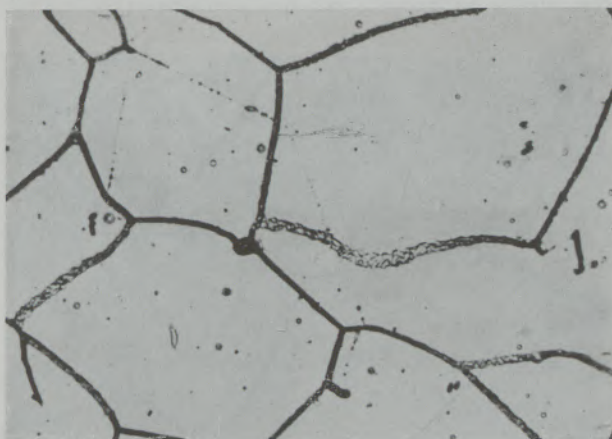


Abb. 5

Ausscheidungs- und Korrosionsverhalten eines Stahles mit 0,01 C; 19 Cr; 12 Ni; 0,35 Nb; 650 °C

Dabei durchlaufen Gefüge und die isolierten Nitride folgende Ausbildungsstufen: Am Anfang (Abb. 8) erkennt man die durch das Korrosionsver-



Auflichtmikroskop

Abb. 6a

10 μm



C-Abdruck elektronenmikroskopisch

Abb. 6b

1 μm

Gefüge eines Stahles mit 0,01 C; 19 Cr; 12 Ni; 0,35 N, angelassen 10⁴ sec. bei 650 °C

halten bedingte gute Anätzbarkeit des Schliffes und winzige Korngrenzennitride. Im Zeitpunkt, wo die Nitridausscheidung verstärkt einsetzt, bildet sich die in Abb. 9 sichtbare Belegung der Korngrenzen mit

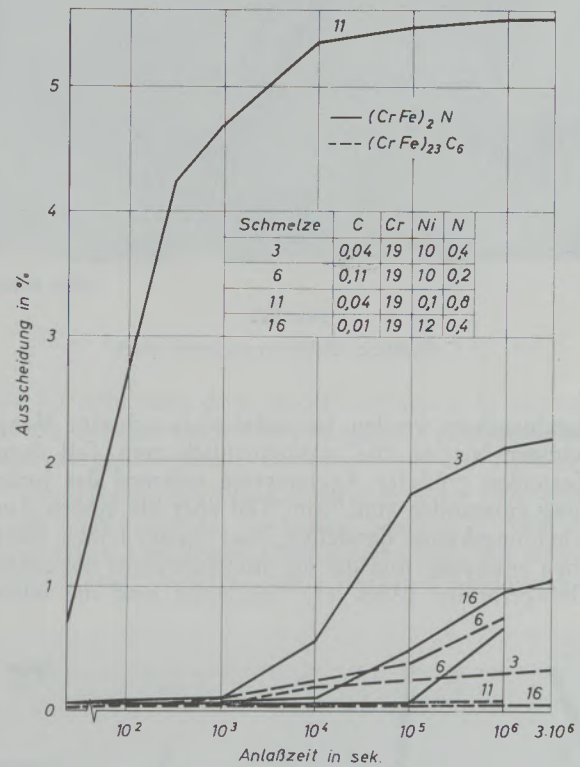
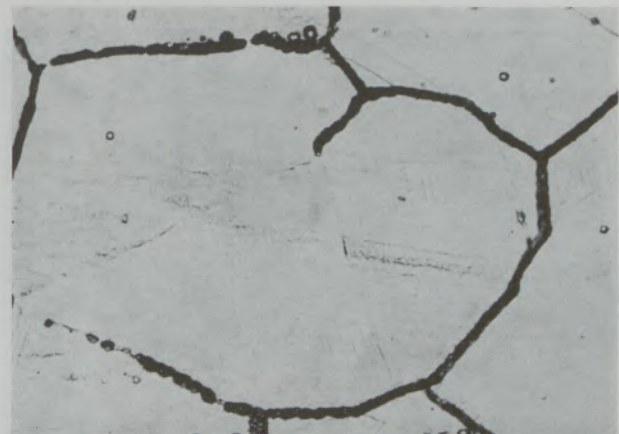


Abb. 7

Anlaßbehandlung bei 800 °C; Ausgeschiedene Nitrid- und Karbidmengen

spießigen Ausscheidungen. Im weiteren Ausscheidungsverlauf (Abb. 10) wachsen diese Spieße in der Länge und Dicke, zum Teil beginnt aber auch die Ausscheidung im Korninneren, um Schlacken und in einigen Austenitwillingen, die von der Ausscheidung



Auflichtmikroskop

Abb. 8a

1 μm

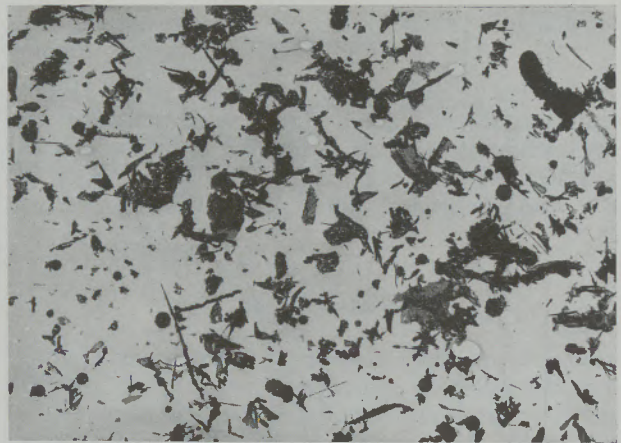
Gefüge des Stahles 16; angelassen 3.10² sec., b 800 °C



10 μ |

Abb. 8b

C-Abdruck elektronenmikroskopisch



Isolat Elmi

1 μ |

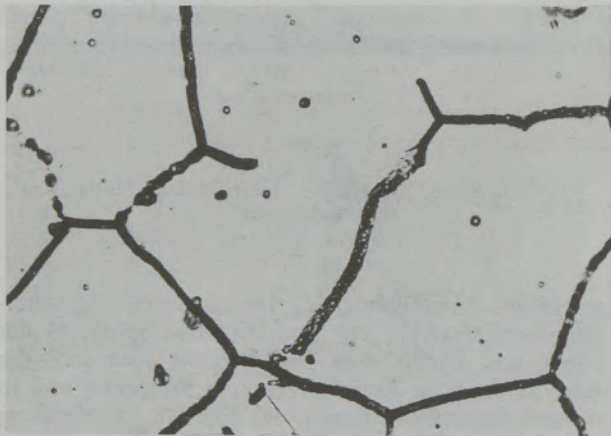
Abb. 9c

Gefüge des Stahles 16; angelassen 10³ sec. bei 800 °C

durchwachsen werden. Im Isolat zeigt sich eine Menge feinsten Nitride, die wahrscheinlich zum Teil durch Zerreißen größerer Agglomerate während der Isolierung entstanden sind, zum Teil aber die echten Ausscheidungskeime darstellen. Aus diesen feinen Häutchen entstehen nun die als Stickstoffperlit bekannten Gefügeformen (Abb. 11). Im Isolat sind die feinen

Teilchen fast verschwunden. Die weitere Ausscheidung verläuft nun in Richtung einer Vergrößerung dieser Nitridtypen.

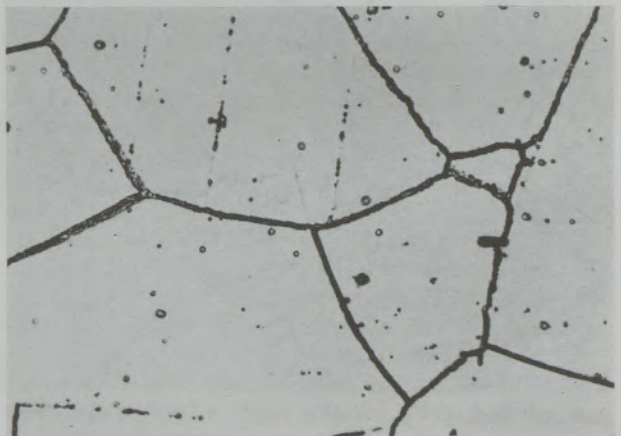
Im Gegensatz zu diesem stabil austenitischen Stahl 16 ist der Ausscheidungsvorgang im Stahl 11 bereits nach kurzer Zeit beendet. Dieser Stahl ist, wie Röntgen- und Magnetuntersuchungen ergaben und wie



Auflichtmikroskop

Abb. 9a

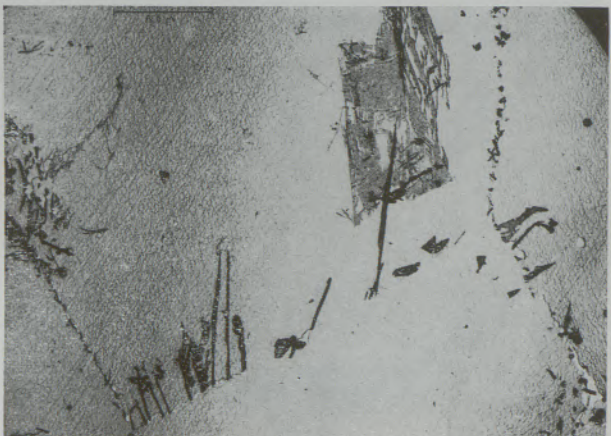
10 μ |



Auflichtmikroskop

Abb. 10a

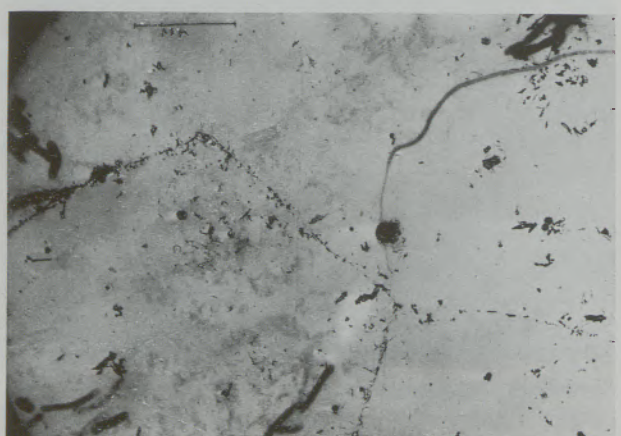
10 μ |



C-Abdruck Elmi

Abb. 9b

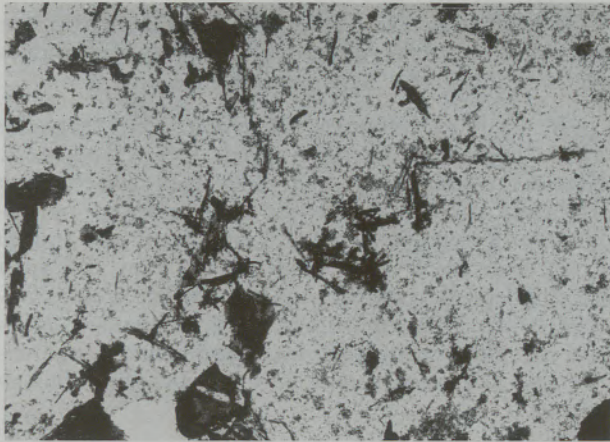
10 μ |



C-Abdruck Elmi

Abb. 10b

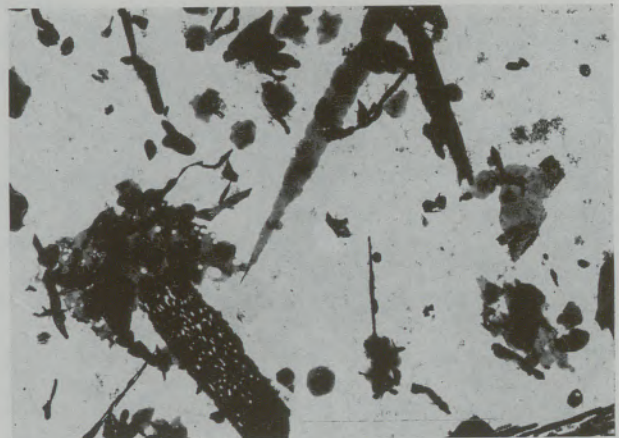
10 μ |



Isolat Elmi 1 μ

Abb. 10c

Gefüge des Stahles 16; angelassen 10⁴ sec. bei 800 °C



Isolat Elmi 1 μ

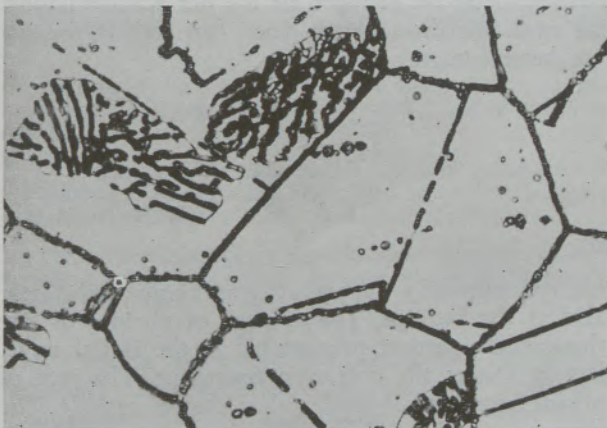
Abb. 11c

Gefüge des Stahles 16; angelassen 10⁵ sec. bei 800 °C

man aus Abb. 12 erkennt, anfänglich voll austenitisch. Allerdings ist das Gitter gegenüber einem Stahl, der bei gleichem Stickstoffgehalt noch 10 % Nickel enthält stark aufgeweitet. Diese Aufweitung ist möglicherweise der Grund, daß die Ferritbildung zusammen mit der Ausscheidung des Nitrids bereits nach kürzester Zeit einsetzt, Abb. 13. Wegen der größeren Diffusionsgeschwindigkeit des Chroms im Ferrit muß

die Nitridbildung dann rascher verlaufen. Es entsteht so ein Gefüge, wie wir es von einem Kohlenstoffstahl mit ausgeschiedenem Zementit kennen, Abb. 14.

Ein Stahl mit 0,10 % Kohlenstoff und 0,2 % Stickstoff zeigt folgendes Verhalten (Stahl 6 in Abb. 7): Gegenüber dem hohen Kohlenstoffgehalt, der bereits früh zu einer verhältnismäßig starken Karbidausschei-



Auflichtmikroskop 10 μ

Abb. 11a

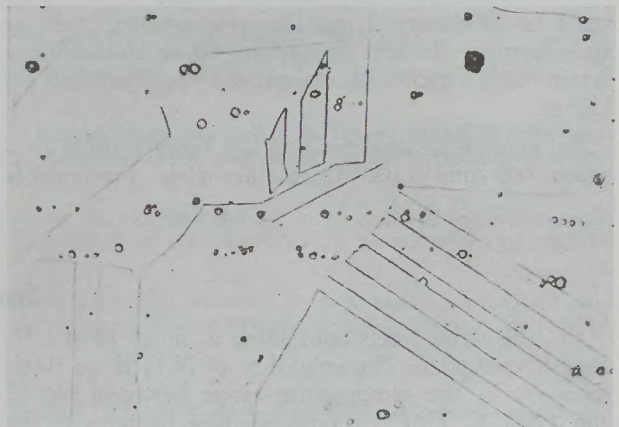
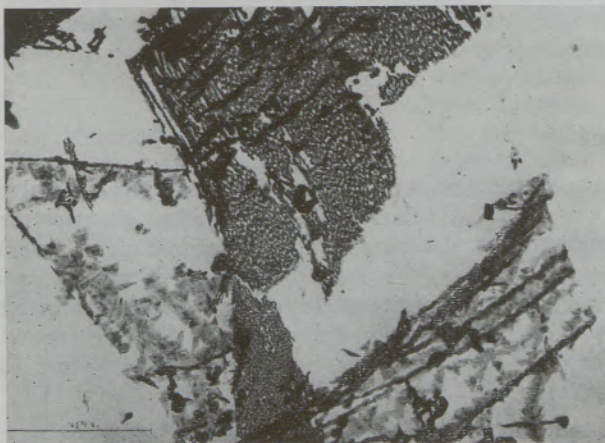


Abb. 12 10 μ

Gefüge des Stahles 11 abgel.



C-Abdruck Elmi 10 μ

Abb. 11b

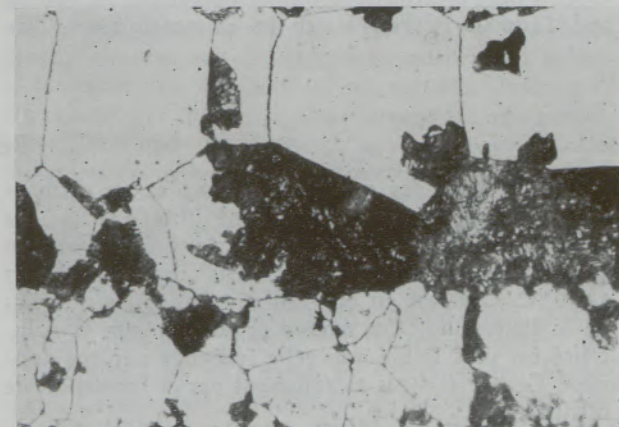


Abb. 13 10 μ

Gefüge des Stahles 11 angelassen 3 · 10² sec. bei 800 °C

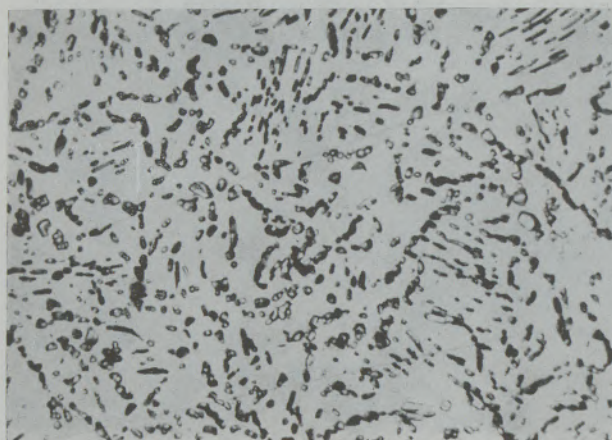
10 μ |

Abb. 14

Gefüge des Stahles 11: angelassen 10^4 sec bei 800°C

dung führt, tritt die Nitridbildung anfänglich in den Hintergrund, zumal der Stickstoffgehalt des Stahles nur wenig über der Löslichkeitsgrenze liegt.

Der Stahl 3 hingegen hat einen, möglicherweise herstellungsbedingten Ferritgehalt von 3 bis 4 $\%$. Dies führt, abgesehen von einer früh einsetzenden Karbidausscheidung, auch zu einer starken Nitridbildung. Vergleicht man das Verhalten dieses Stahles 6 mit dem des Stahles 3, so erkennt man, daß auch bei Stählen, die von der Analyse her das gleiche Gefüge haben müßten, geringe Gefügeinhomogenitäten wie hier der Ferritgehalt, das Ausscheidungs- und somit das Korrosionsverhalten wesentlich beeinflussen können.

Für die Durchführung der Röntgenuntersuchung sind wir Herrn Dr. Robitsch zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

Es wurden Chrom- und Chrom-Nickel-Stähle mit Stickstoffgehalten bis zu 1 $\%$ untersucht. Die Löslichkeit des Stickstoffs in diesen Stählen steigt im Temperaturbereich zwischen 800 und 1200°C an. Dies steht im Widerspruch zu Literaturangaben. Sie ist auch geringer als dort angegeben. Diese Unterschiede lassen sich durch das Auftreten von Nitriden erklären.

Bei einer Wärmebehandlung bei Temperaturen zwischen 500 und 1100°C scheidet sich chromreiches

$(\text{CrFe})_2\text{N}$ aus. Die Nitride treten anfänglich an den Korngrenzen, später auch im Korninneren auf. Die im Anfangsstadium ausgeschiedene Nitridmenge von wenigen tausendstel Prozent verringert stark die Korrosionsbeständigkeit. Die Geschwindigkeit der Nitridbildung ist geringer als die der Karbidbildung. Sie wird, wie diese, durch einen Ferritgehalt wesentlich beschleunigt.

Summary

Cr- and CrNi steels containing as much N as 1 $\%$ were investigated. The solubility of N in these steels increases in the temperature range between 800°C and 1200°C . This is a contradiction to dates in the literature. It is lower than stated there. The differences may be explained by the appearance of nitrides.

At a heat treatment within temperatures of 500°C and 1100°C $(\text{CrFe})_2\text{N}$ rich in Cr precipitates. The

nitrides primarily appear at grain boundaries later also in the interior. The amount of nitrides of few thousandths percent precipitated in the initial stage, largely lowers the corrosion resistance. The rate of nitride formation is smaller than that of carbide. The former is in the same way as the latter remarkably accelerated by ferrite content.

Résumé

On a étudié des aciers au chrome et au chrome-nickel à teneurs en azote allant jusqu'à 1 $\%$. La solubilité de l'azote dans ces aciers augmente dans un intervalle de température compris entre 800°C et 1200°C . Ceci est en contradiction avec les données de la littérature. On trouve également que la solubilité est plus faible que celle indiquée par ces données. Ces différences s'expliquent par la formation de nitrides.

Au cours d'un traitement thermique entre 500°C et 1100°C il se sépare du $(\text{CrFe})_2\text{N}$ riche en chrome.

Les nitrides se forment d'abord aux joints de grains puis aussi à l'intérieur des grains. La quantité de nitrides qui se sépare au stade initial et qui s'élève à quelques 10^{-3} $\%$ abaisse fortement la résistance à la corrosion. La vitesse de formation des nitrides est plus faible que celle des carbures. Elle se trouve, comme cette dernière, nettement accélérée par la présence de ferrite.

Literaturverzeichnis

1. Frehser, J., Ch. Kubisch, BHM 108 (1963), S. 369/80.
2. Corney, N. S., E. T. Turkdogan, J. Iron Steel Inst. 180 (1955), S. 314/18.
3. Schenk, H., M. G. Froberg, F. Reinders, Stahl u. Eisen 83 (1963), S. 93/99.
4. Wriedt, W. A., O. D. Gonzales, Trans. metallurg. Soc. AIME 221 (1961), S. 532/35.
5. Turkdogan, E. T., S. Ignatowicz, J. Iron Steel Inst. 188 (1958), S. 242/47.
6. Fanning, G., A. Freissmuth, Acta Physica Austriaca 18 (1964), S. 280/86.
7. Pearson, J., U. I. C. Ende, J. Iron Steel Inst. 175 (1953), S. 52/58.
8. Olette, M., M. F. Ancey-Moret, Rev. Metallurg. 60 (1963), S. 569/80.
9. Seybold, A. U., P. A. Oreani, J. Metals 8 (1956), S. 556/62.
10. Rahmel, A., H. J. Schüller, P. Schwaab, W. Schenk, Bänder, Bleche, Rohre (1965), S. 245/52.

DK 620.186.1 : 620.186.8 : 531.728

Moderne Verfahren der stereometrischen Analyse

Von E. Plöckinger, Kapfenberg, und G. Dörfler, Wien

Mitteilung aus den Forschungsanstalten der Edelfabrik Gebr. Böhler & Co. Aktiengesellschaft

(Begriff der „stereometrischen Analyse“; Kennzahlen zur Beschreibung des Gefügebauaufbaues; Geräte für die automatische Gefügeanalyse und Auswertung; Arbeitsbeispiele mit dem Phasenintegrator; zukünftige Entwicklungsmöglichkeiten.)

(Definition of „stereometric analysis“; characteristic figures for the description of structures; apparatuses for the automatic analysis and evaluation of structures; practical examples of investigations by means of the phase integrator; possibilities of future developments.)

(Le terme „analyse stéréométrique“; valeurs caractéristiques pour la description de la structure; appareils pour l'analyse automatique de la structure et dépouillement; exemples d'application de l'intégrateur de phases; possibilités d'évolution future.)

Seit vielen Jahren sind auf dem Gebiet der Metallographie Arbeitsmethoden bekannt, die neben der qualitativen Gefügeuntersuchung auch quantitative Aussagen über das Mikrogefüge gestatten und dadurch die Möglichkeit bieten, eine engere Korrelation zwischen dem Gefügebau und den Eigenschaften der untersuchten Körper herzustellen. Für diese Art der metallographischen Untersuchungstechnik hat sich allgemein der Ausdruck „quantitative Metallographie“ eingebürgert. Mit der laufenden Weiterentwicklung der mikroskopischen Untersuchungstechnik, insbesondere der Einführung qualitativer und quantitativer Analysemethoden, z. B. durch die Elektronenstrahl-Mikrosonde (1), wurde der Aussagebereich so stark erweitert, daß man heute besser den umfassenderen Ausdruck „stereometrische Analyse“ verwenden sollte, der bereits vor einiger Zeit von verschiedenen Autoren vorgeschlagen und definiert wurde (3), (13).

Die Aussagefähigkeit und damit der praktische Wert aller dieser Arbeitsverfahren, sowohl der klas-

sischen quantitativen Metallographie als auch der modernen stereometrischen Analyse hängt vom Informationsgehalt der zur Auswertung gelangenden Signale ab. Dabei ist zu beachten, daß der maximale Informationsgehalt, den z. B. ein Gefüge enthält, durch jede Übertragung eines Signals nur abnehmen kann, wie dies von N. Wiener ausführlich behandelt wurde (4). Als Beispiel sei auf den Unterschied zwischen der direkten Auswertung einer Schliifoberfläche und der Auswertung eines Gefügebildes hingewiesen. An der Schliifoberfläche kann neben verschiedenen physikalischen Meßgrößen, wie Reflexions- und Absorptionsvermögen, auch die chemische Zusammensetzung bestimmt und zur Auswertung verwendet werden. Demgegenüber reduziert sich der Informationsgehalt des zugehörigen Mikrobildes auf das optische Reflexionsverhalten der Oberfläche, das nur mehr in verschiedenen Farben bzw. Grauwerten wiedergegeben werden kann. Dadurch geht in der Regel der überwiegende Teil der möglichen Informationen verloren.

Die Frage der optimalen Informationsverwertung ist insbesondere für die stereometrische Gefügeanalyse von Bedeutung, deren Ziel es sein muß, den mikroskopischen Gefügebau so vollkommen mit Hilfe von Kennzahlen zu beschreiben, daß es auch ohne Mikrobild möglich ist, ein repräsentatives Gefügebild zu rekonstruieren. Nach dem gegenwärtigen Stand der Arbeitsmethode ist man in der Lage, den Flächen- bzw. Volumenanteil, die mittlere Korngröße, die spezifische Oberfläche, den Anisotropiegrad und die Größenverteilung von Phasen durch exakte Kennzahlen anzugeben. Zusammen mit der neuerdings von G. Dörfler (5) vorgeschlagenen Analysenmethode zur Bestimmung der gegenseitigen Phasenordnung kann somit der wesentliche Anteil der in einer Schliifffläche enthaltenen Informationen quantitativ ausgewertet werden.

Die Erarbeitung aller dieser Kennzahlen erfordert naturgemäß rasch und zuverlässig arbeitende, von der subjektiven Beurteilung des Untersuchenden unabhängige Geräte, also Analysen- und Auswertautomaten. Im folgenden soll ein kurzer Überblick über die derzeit zur Verfügung stehenden Geräte, ihre Arbeitsweise und die voraussichtliche Weiterentwicklung gegeben werden.

Als Vorläufer der gegenwärtig meist verwendeten Analysenautomaten können der Integrationstisch, die Filmabtastung mit fotoelektrischen Zellen, das Lichtpunktmikroskop und die Apparatur nach Fischmeister (6) angesehen werden. Mit Ausnahme des Integrationstisches erlauben die genannten Geräte relativ hohe Arbeitsgeschwindigkeiten, wobei die Filmabtastung und das Lichtpunktmikroskop auch eine selbsttätige Registrierung und damit eine objektive Beurteilung ermöglichen.

Für eine automatische stereometrische Analyse kommen heute in erster Linie das Fernsehmikroskop (7), (8), die Bildauswertung mit einem Computer (9), der Inclusion-Counter (10), (11) und der Phasenintegrator (2), (3), (12), (13) in Betracht. Von diesen ist heute nur das erstgenannte Gerät im Handel erhältlich. Die anderen sind als Prototypen in verschiedenen Laboratorien im Einsatz, wobei zumindest der Phasenintegrator in absehbarer Zeit einem größeren Interessentenkreis zur Verfügung stehen wird. Die genannten Geräte unterscheiden sich jedoch z. T. weitgehend in ihrer Arbeitsweise und damit auch im erzielbaren Aussageumfang.

Das Arbeiten mit dem Fernsehmikroskop soll hier nur kurz behandelt werden, da hierüber bei dieser Tagung noch gesondert berichtet wird (7), (8). Die Arbeitsweise des Gerätes ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Das mikroskopische Bild wird in eine Fernsehkamera projiziert, in der eine zeilenförmige Bildabtastung, wie sie für eine Linearanalyse notwendig ist, stattfindet. Die auftretenden Impulse, deren Amplitude von den Grauwerten des Bildes abhängt, werden in einer Auswerteeinheit ausgewertet. Zwei wählbare Schwellwerte gestatten es, beliebige Grauwerte herauszugreifen, die eine bestimmte Phase kennzeichnen. Das Analyseergebnis wird als Ausschlag eines Meßgerätes angezeigt. Außerdem ist es

möglich, eine Analog-Darstellung auf einem Monitorbildschirm mit dem Mikrogefüge zu vergleichen.

Ein großer Vorteil dieses Fernsehmikroskops liegt in der hohen Analysengeschwindigkeit, die durch die Verwendung der Fernsehaufnahmeröhre erreicht wird.

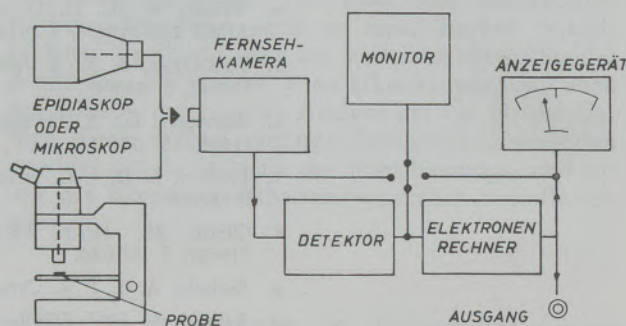


Abb. 1

Schematischer Aufbau und Arbeitsweise des Fernsehmikroskops

Damit können in kurzer Zeit der Flächenanteil, die spezifische Oberfläche, die Korngröße und der Anisotropiegrad einer Phase bestimmt werden. Ein Nachteil dieses Gerätes besteht jedoch darin, daß die Lage der Schwellwerte für die Phasenauswahl, also die Grauwert-Diskriminierung, vom Beobachter nach subjektivem Ermessen gewählt werden muß und besonders dann zu Schwierigkeiten führen kann, wenn in einem mehrphasigen Gefüge unterschiedliche Bestandteile nahezu gleiche Grauwerte aufweisen. Das bevorzugte Anwendungsgebiet des Fernsehmikroskops liegt daher auf dem Gebiet rasch durchzuführender Gefügeanalysen von relativ einfachen Systemen, die im Schwarz-Weiß-Bild eine eindeutige Phasenunterscheidung ermöglichen.

Eine interessante Entwicklung wurde von Moore und Wymann (9) begonnen, die eine Bildabtastvorrichtung mit einem Computer kombinieren und damit sehr umfangreiche Auswertungen vornehmen können. Die Verarbeitung der Signale mit Hilfe eines Elektronenrechners hat den Vorteil, ungewöhnlich große Datenmengen nach den verschiedensten Gesichtspunkten auswerten zu können. Ein Nachteil dieses Verfahrens liegt jedoch zur Zeit noch in dem relativ langsam arbeitenden Eingabesystem „SADIE“, das Mikrofotos, Diapositive sowie gegebenenfalls über Farbaufnahmen hergestellte unterschiedliche Grauwertreproduktionen voraussetzt. Ein Einsatz für routinemäßige Untersuchungen ist auf diesem Wege nicht möglich.

Die beiden anderen zur Diskussion stehenden Verfahren verwenden als Signalgeber die Elektronenstrahl-Mikrosonde, bei der das eingebaute Scanning-System die für die Linearanalyse notwendige rasterförmige Abtastung der Probenoberfläche gestattet. Da es bekanntlich mit der Mikrosonde möglich ist, die chemische Zusammensetzung, die mittlere Ordnungszahl und gegebenenfalls auch die Kathodolumineszenz in Bereichen bis zu 1–2 μm Durchmesser zu bestimmen, kann die Variation dieser Meßwerte

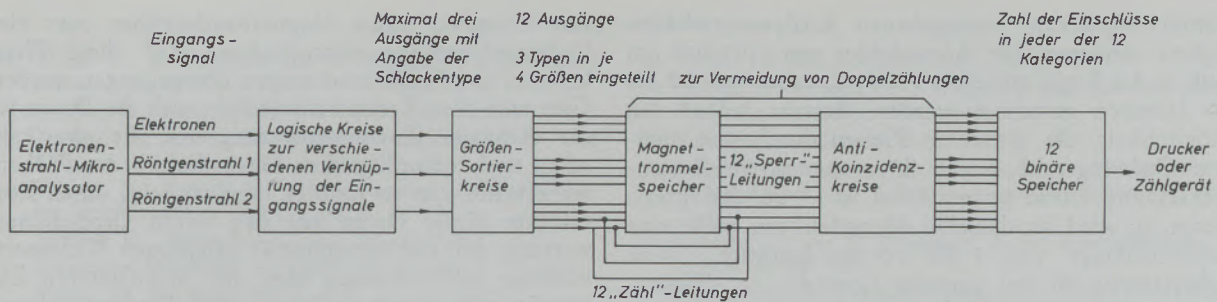


Abb. 2

Inclusion — Counter Blockdiagramm und Arbeitsweise

entlang einer Abtastlinie zur stereometrischen Auswertung Verwendung finden.

Der in England entwickelte "Inclusion-Counter" (10), (11) ist in erster Linie zur Bestimmung von nichtmetallischen Einschlüssen in metallischen Werkstoffen bestimmt. Abb. 2 zeigt das Blockdiagramm und die Arbeitsweise des Gerätes. Zur Phasenbestimmung wird die charakteristische Röntgenstrahlung von zwei oder drei Elementen gemessen und die An- oder Abwesenheit dieser Elemente in einer Auswertelogik überprüft. Sodann erfolgt ihre Registrierung und Zählung in verschiedenen Größenklassen. Ein Mangansulfideinschluß ist dabei z. B. durch das gleichzeitige Auftreten der Mn- und S-Ka-Strahlung gekennzeichnet. Auf diese Weise lassen sich auch unterschiedliche Einschlußarten voneinander unterscheiden und ihre Korngrößenverteilung bestimmen.

Die Analysendauer kann durch dieses einfache Auswahlprinzip mit etwa 30 bis 60 sec je Analysenfläche sehr kurz gehalten werden. Die Anwendbarkeit des Verfahrens bleibt jedoch auf die Bestimmung von Phasen beschränkt, die sich im kennzeichnenden Element qualitativ von der Matrix unterscheiden.

Der Phasenintegrator, über den bereits mehrfach berichtet wurde (2), (3), (12), (13), wendet ein bedeutend schärferes Auswahlprinzip an. Abb. 3 zeigt den schematischen Aufbau und die Arbeitsweise

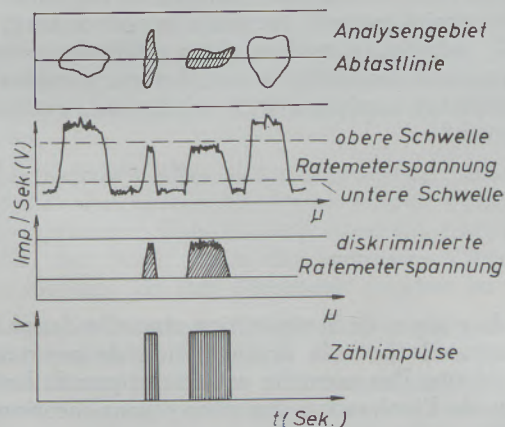


Abb. 3

Arbeitsprinzip des Phasenintegrators für die Mikrosonde

des Gerätes. Wie daraus entnommen werden kann, wird nicht nur die An- oder Abwesenheit eines für die zu messende Phase kennzeichnenden Elementes festgestellt, sondern es wird auch dessen Konzentration für die Auswertung herangezogen. Mittels elektronisch arbeitender Schwellwertregler können Minimal- und Maximalkonzentrationen vorgegeben und damit eine entsprechende Auswahl auch dann getroffen werden, wenn das Element in mehreren oder allen Phasen, aber in unterschiedlicher Konzentration, vorhanden ist.

Als Beispiel sei die Messung von Ferrit und Austenit in einem hochlegierten Chrom-Nickel-Stahl genannt. Beide Phasen unterscheiden sich u. a. in ihrem Nickelgehalt, der z. B. im Ferrit bei 8 % und im Austenit bei 12 % liegen kann. Zur stereometrischen Analyse der Ferritphase kann in diesem Fall ein unterer Schwellwert von 6 % und ein oberer von 10 % Ni eingestellt werden. Sobald nun der Elektronenstrahl der Mikrosonde ein Ferritkorn trifft, zeigt der Mittelwertmesser der Röntgeneinheit eine Impulsrate an, die einer Konzentration von 8 % Ni entspricht. Da dieses Signal innerhalb des am Phasenintegrator eingestellten Schwellwertbereiches liegt, ist es in der Lage, einen Schaltkreis zu öffnen, der Impulse konstanter Frequenz zur Auswerteeinheit — im einfachsten Fall einem Zählwerk — fließen läßt. Aus den anfallenden Daten können anschließend alle eingangs genannten Gefügeparameter berechnet werden.

Besonders interessante Anwendungsgebiete stehen dem Phasenintegrator in der metallkundlichen Forschung dort offen, wo Systeme mit einer Vielzahl von Phasen untersucht werden sollen, die sich auch nach Ätzbehandlungen nur schwer oder gar nicht voneinander unterscheiden lassen. Die Verwendung der Konzentration einzelner oder mehrerer Elemente als Meßgröße erlaubt es, nicht nur alle in der Mikrosonde analysierbaren Phasen, sondern auch bestimmte Konzentrationsbereiche, z. B. Seigerungen, einer stereometrischen Analyse zu unterziehen. Als Beispiel kann eine bereits veröffentlichte Arbeit über den Diffusionsausgleich im System Fe-Ni-P genannt werden (3).

Die Verwendung der charakteristischen Röntgenstrahlung als Meßgröße bringt allerdings den Nachteil, daß die Messungen nicht in beliebig kurzer Zeit ausgeführt werden können, sondern von der

Röntgenimpulsrate vorgegebenen Analysengeschwindigkeit abhängen. Für Abtastfelder von $500 \times 500 \mu\text{m}$ muß in der Regel mit einer Analysendauer von 10 bis 20 Minuten gerechnet werden. Besteht jedoch die Möglichkeit, die gesuchten Phasen durch ihre mittlere Ordnungszahl — die ihrer chemischen Zusammensetzung direkt proportional ist — zu charakterisieren, so wird für dasselbe Abtastfeld nur mehr eine Analysendauer von 5 bis 10 sec benötigt. Diese Arbeitsweise ist bei genauer Kenntnis der Phasenzusammensetzung vielfach anwendbar.

Wird der Phasenintegrator zusätzlich mit einem Gruppendiskriminator zur Bestimmung der Korngrößenverteilung und einem Sequenzanalysator zur Analyse der gegenseitigen Phasenordnung ausgestattet, so lassen sich in einem einzigen Analysengang alle derzeit bekannten Gefügeparameter bestimmen.

Eine weitere, für die metallkundliche Forschung interessante Entwicklung könnte die Kombination schneller Eingabegeräte mit Computern sein. Die Technik der Eingabe von Bildinformationen in eine elektronische Rechenanlage ist bereits weitgehend entwickelt. Um jedoch die hohe Rechengeschwindigkeit solcher Anlagen voll auszunützen, wird es notwendig sein, zwischen das linearanalytische Auswertegerät und

den Computer einen Magnetbandspeicher oder eine Lochstreifenanlage einzuschalten. Auf diese Weise kann zu Großzahlauswertungen übergegangen werden. Gibt man dem Rechner zusätzlich noch die Daten für die chemische Zusammensetzung und die physikalischen und technologischen Eigenschaften des Probenwerkstoffes ein, so muß es möglich sein, durch Korrelation dieser Daten mit den durch Großzahlauswertung der Gefügeparameter erhaltenen Kennwerte wichtige Informationen über den quantitativen Zusammenhang zwischen Gefüge- und Texturausbildung einerseits und den Werkstoffeigenschaften andererseits zu erhalten. Die Bedeutung dieses Schrittes liegt jedoch weniger in einer quantitativen Beschreibung der Zusammenhänge, sondern in der Möglichkeit, durch numerische Änderung einzelner Kenngrößen vom Computer eine zuverlässige Voraussage über eine dadurch verursachte Änderung der Gefügeausbildung oder der Werkstoffeigenschaften zu erhalten.

Obwohl die hier angedeuteten weiteren Entwicklungsmöglichkeiten der quantitativen stereometrischen Analyse sicher noch einige Zeit zur vollständigen Realisierung benötigen, kann heute schon festgestellt werden, daß die Grundvoraussetzungen bereits gegeben sind und daß diese Arbeiten mit Erfolg in Angriff genommen werden können.

Zusammenfassung

Die moderne stereometrische Analyse, die sich aus der quantitativen Metallographie entwickelt hat, ermöglicht es, den mikroskopischen Gefügebau mit Hilfe von Kennzahlen für den Flächen- bzw. Volumenanteil, die mittlere Korngröße, die spezifische Kornoberfläche, den Anisotropiegrad und die Korngrößenverteilung sowie die gegenseitige Phasenordnung anzugeben. Die für die Ermittlung dieser Kenn-

zahlen zur Verfügung stehenden Geräte werden beschrieben. Für das Arbeiten mit dem Phasenintegrator werden einige kennzeichnende Beispiele gebracht. Schließlich wird noch auf die Weiterentwicklung, insbesondere auf die Kombination von Analysenautomaten mit elektronischen Auswertegeräten hingewiesen.

Summary

The modern stereometric analysis which has developed from the quantitative metallography permits the description of microscopic structure by means of characteristic figures for the planimetric and volumetric proportion of the constituents, the mean grain size, the specific grain surface, the degree of anisotropy, the grain size distribution and the relative phase arrangements. The apparatuses available for the

determination of these characteristic figures are described. Some characteristic examples of the work that can be carried out with the phase integrator are given. Finally, reference is made to the possibilities of future developments especially in regard to the combination of automatic analysers with electronic evaluation equipment.

Résumé

L'analyse stéréométrique moderne, qui s'est développée à partir de la métallographie quantitative, rend possible la détermination de la microstructure à l'aide de valeurs caractéristiques pour des portions de superficie et de volume de diverses phases, de la grosseur moyenne de grain, de la surface spécifique des grains, du taux de l'anisotropie, de la répartition de la gros-

seur de grain et de la répartition mutuelle des phases. Les appareils pour la détermination de ces valeurs sont décrits. Des exemples caractéristiques de l'application de l'intégrateur des phases sont mentionnés. Finalement l'évolution future est tracée, surtout la combinaison des automates d'analyse avec des appareils de dépouillement électronique.

Literaturverzeichnis

1. Blöch, R., K. Swoboda und E. Plöckinger, Radex-Rundschau 1964, S. 209/17.
2. Dörfler, G., Dissertation, Universität Wien 1966.
3. Dörfler, G., E. Plöckinger und K. Swoboda, Berg- und hüttenm. Mh. 111 (1966), S. 438/43.
4. Wiener, N., Mensch und Menschmaschine, Atheneum-Verlag, Frankfurt/M. u. Bonn, 1964, S. 31—35.
5. Dörfler, G., Radex-Rdsch. Heft 3/4, S. 781.
6. Praktische Metallogr. 2 (1965), S. 251/63.
7. Dudek, M. B., Radex-Rdsch. Heft 3/4, S. 790.
8. Hofer, F., Radex-Rdsch., Heft 3/4, S. 794.
9. Moore, G. A., und L. L. Wyman, J. Res. nat. Bur. Stand. Sect. A., 67 (1963), S. 127/47.
10. Anonym, Metallurgia 70 (1964), S. 49.
11. Melford, D. A., u. R. Whiddington, 4. Symposium on X-Ray Optics and X-Ray-Microanalysis, September 1965, Paris.
12. Dörfler, G., und E. Plöckinger, Archiv Eisenhüttenwes. 36 (1965), S. 649/53.
13. Dörfler, G., Z. f. Analyt. Chemie 221 (1966), S. 357/366.

DK 620.186.1 : 620.186.84 : 543.423.8.062 : 531.721

Sequenzanalyse, ein neues Analysenverfahren zur quantitativen Ermittlung der Phasenverteilung von Festkörpern

Von G. Dörfler, Wien

Mitteilung aus dem Analytischen Institut der Universität Wien

(Eine neue Gefügekenngroße zur Kennzeichnung der gegenseitigen Phasenordnung, die Proximität, wird beschrieben; die Analysenmethode - Sequenzanalyse; eine geeignete Auswertearratur und ein Beispiel einer Gefügeanalyse zeigen die Anwendbarkeit der Methode.)

(A new parameter, called proximity, is described for the characterization of the arrangement of phases in opaque samples; the technique of analysis - sequence-analysis; a suitable apparatus and an example show the applicability of the method.)

(On décrit une nouvelle caractéristique de structure désignant l'arrangement respectif des phases, que l'on appelle la proximité; la méthode d'analyse est l'analyse à séquence; un appareil approprié et un exemple d'analyse de structure indiquent que cette méthode est applicable dans la pratique.)

Die steigende Anzahl von Untersuchungen auf dem Gebiete der stereometrischen Gefügeanalyse (= quantitative Metallographie) und die Verwendungsmöglichkeiten geeigneter Meßgeräte haben in den letzten Jahren zu einer besseren Kenntnis des Aufbaus mikroskopischer Gefüge und deren Entstehungsgeschichte geführt.

Alle bekannten Analysenverfahren legten dabei ihr Augenmerk auf die quantitative Bestimmung einer Reihe von Gefügekenngroßen, wovon die der Volumenanteile und der Korngrößenverteilung der am Aufbau des untersuchten Festkörpers beteiligten Phasen besonders hervorgehoben seien. Eine Zusammenstellung der bekannten Gefügeparameter und die üblichen Methoden ihrer Messung gibt Tabelle 1 wieder.

Bei Kenntnis aller dieser angeführten Maßzahlen läßt sich die untersuchte Probe bereits weitgehend charakterisieren. Dies gilt vor allem für zweiphasige Stoffe, bei denen durch die spezifische Oberfläche eine Maßzahl für ihre Dispersität gegeben ist.

Dehnt man jedoch die Untersuchungen auf drei- und mehrphasige Festkörper aus, wie dies bei den technischen Werkstoffen von besonderem Interesse ist, so macht sich der Mangel einer weiteren Kenngröße entscheidend bemerkbar. Keiner der in Tab. 1 angeführten Gefügeparameter ist in der Lage, eine Aussage über die gegenseitige Phasenordnung zu

gestatten. Gerade die Kenntnis dieser Zusammenhänge ist jedoch für Untersuchungen der Umwandlungskinetik in festen Stoffen entscheidend, wofür der Hinweis auf peritektische Reaktionen genügen mag. Bisher war es lediglich möglich, die Gefügeausbildung rein qualitativ zu beschreiben, wie dies in einem Ausdruck wie „peritektisch umhüllt“ zu erkennen ist.

Die Analysenmethode

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich deshalb mit einer Analysenmethode, die es gestattet, die Gefügeverteilung mehrphasiger Festkörper quantitativ zu charakterisieren.

Zur quantitativen Messung der gegenseitigen Anordnung verschiedener Phasen muß die Aufeinanderfolge dieser Phasen, ihre Sequenz, während des Abtastens der Probe oder des Gefügebildes, sei es in Form einer Linearanalyse oder in Form einer systematischen Punktanalyse, quantitativ bestimmt werden. Daher soll für diese Art der Analyse der Name „Sequenzanalyse“ vorgeschlagen werden.

Betrachtet man das in Abb. 1 schematisch dargestellte vierphasige Mikrogefüge, so ergeben sich entlang der eingezeichneten Geraden die angeführten Phasenfolgen: AB, BC, CD, DC, CB, BC, CD, DC, CB

Tabelle 1

	Phasenanteil	Mittl. Korngröße	Spez. Kornoberfl.	Formfaktor	Größenverteilung	Anisotropiegrad
Linearanalyse	Summierung d. Abschnittslängen, Verhältnis zur gesamten Abtastlänge	Summe der Abschnittslängen, geteilt durch Anzahl der getroffenen Phasen	Anzahl der Schnittpunkte der Analyselinie mit der Phase pro mm Analyselinie $S = 2 m$	statist. Größe für ein repräsentatives Einzelkorn	statist. Erfassung der Abschnittslängenverteilung	Verhältnis der mittleren linearen Ausdehnung von Phasen bei Verdrehen der Abtastrichtung um einen bestimmten Winkel
Punktanalyse	Anzahl der in der ausgewählten Phase liegenden Punkte zur Gesamtzahl der vorliegenden Punkte	nicht bestimmbar	nicht bestimmbar	nicht bestimmbar	nicht bestimmbar	nicht bestimmbar

und BA. Diese Sequenz muß nun in der Folge statistisch für eine Vielzahl von Abtastlinien ausgewertet werden, um die Phasenverteilung quantitativ charakterisieren zu können. Dieser Vorgang soll an dem folgenden praktischen Beispiel erläutert werden.

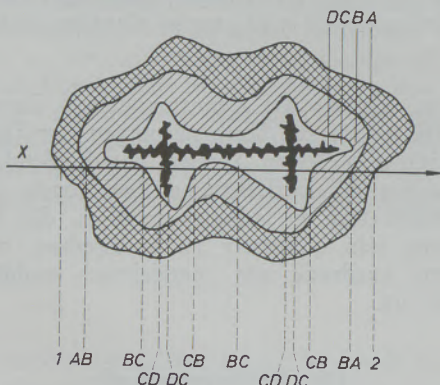


Abb. 1

Schematische Darstellung der Sequenzanalyse

X = Abtastlinie
 A, B, C, D: Phasen
 1, 2: Analysenanfang, Analysenende
 AB, BC usw.: Phasenübergänge

Tabelle 2 zeigt das Meßprotokoll zu dem in Abb. 2 wiedergegebenen vierphasigen Gußgefüge eines Schnellarbeitsstahles. Entlang einer Vielzahl von Meßgeraden, deren Gesamtlänge bekannt war, wurden der lineare Anteil (Flächen- bzw. Volumenprozent) der einzelnen Phasen, sowie die entlang dieser Geraden auftretenden Phasenübergänge (in der Folge kurz Schnittpunkte genannt) registriert. Da die Wahrscheinlichkeit, daß die Meßgerade eine bestimmte Phase schneidet, von deren Flächenanteil

abhängt, müssen alle Schnittpunktsanzahlen sämtlicher Phasenübergänge auf eine gemeinsame Größe bezogen werden, um miteinander verglichen werden zu können. Als eine solche Größe bietet sich die, bereits aus Messungen an zweiphasigen Legierungen bekannte spezifische Phasenoberfläche (SALTYKOV 1958, SMITH u. GUTTMANN 1953) an, die jedoch im Falle mehrphasiger Gefüge besser als „spezifische Phasengrenzfläche“ bezeichnet werden sollte*). Sie läßt sich anhand der in Tabelle 2 angegebenen Formeln sehr einfach berechnen. Betrachtet man diese Berechnung für die Übergänge

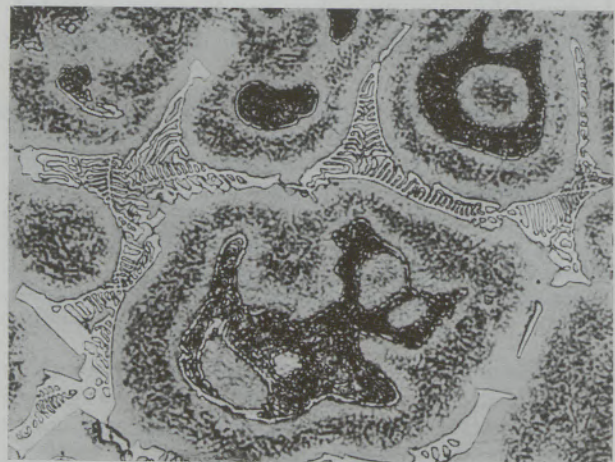


Abb. 2

Gußgefüge eines Schnellarbeitsstahles 100 : 1

*) Diese Bezeichnung wurde bereits von E. Exner und H. F. Fischmeister (1966) zur Unterscheidung der Grenzfläche zw. verschiedenen Phasen und der gesamten Oberfläche von zweiphasigen Legierungen verwendet.

Tabelle 2

Phasen- übergang	Schnitt- punkte (gesamt)	Schnitt- punkte (pro mm Abtast- linie) m	Spezif. Phasen- grenzfläche mm ² /mm ³ (S = 2 m)
A/B B/A	130	9,0 3,3	18,0 6,6
A/C C/A	0	0 0	0 0
A/D D/A	90	6,2 20,9	12,4 41,8
B/C C/B	620	18,9 15,6	37,8 31,2
B/D D/B	380	9,6 88,4	19,2 176,8
C/D D/C	0	0 0	0 0

Volumenanteile: A B C D
 15,9 % 35,8 % 43,4 % 4,7 %

zwischen den Phasen A und B, so fällt auf, daß bei gleicher Schnittpunktzahl — es ist gleichgültig, ob der Übergang von A nach B oder von B nach A stattfindet — die spezifischen Phasengrenzflächen ($S_{A/B}$ und $S_{B/A}$) erheblich differieren. Dies ist jedoch sehr leicht einzusehen, da jeweils dieselbe Anzahl von Schnittpunkten auf unterschiedliche Volumenanteile bezogen wird. Die spezifische Phasengrenzfläche $S_{A/B}$ gibt also an, wieviele mm² Oberfläche pro mm³ der Phase A an die Phase B grenzen. Da der Volumenanteil der Phase A an der Legierung gering ist, ergibt sich daraus ein relativ großer Wert für die Phasengrenzfläche. Umgekehrt verhält es sich bei der Phase B, da derselben absoluten Phasengrenzfläche mit der Phase A ein sehr großer Volumenanteil gegenübersteht.

Um ein anschauliches Bild von der Phasenverteilung zu erhalten, sind in Tabelle 3 alle spezifischen Phasengrenzflächen einer Phase gegen alle übrigen Phasen zusammengefaßt. Durch Summierung der Teiloberflächen läßt sich die gesamte spezifische Oberfläche der betreffenden Phase bestimmen, wodurch ein Maß für die Dispersität der einzelnen Phasen gegeben ist.

Die endgültige Aussage, die von der Sequenzanalyse gewünscht wird, erhält man, wenn man die relativen Anteile der einzelnen Phasengrenzflächen an der gesamten spezifischen Oberfläche einer Phase bestimmt. Diese Berechnung ergibt eine Kenngröße, die in Anlehnung an das lateinische Wort „proximus“ (= der Nächste) als Proximität oder als Proximitätswert bezeichnet werden kann. Die Aussagekraft dieses neuen Gefügeparameters sei anhand des analysierten Gefüges (Abb. 2) kurz erläutert.

Phase A (schwarz), die eine gesamte spezifische Oberfläche von 30,4 mm²/mm³ besitzt, grenzt zu

59,3 % an Phase B (hellgrau) und zu 40,7 % an die Phase D (weiß) — (man beachte die Umrandung der schwarzen Phase mit Säumen der Phase D!). Mit der Phase C (dunkelgrau) hat die Phase A keine gemeinsame Grenzfläche, was auch aus Abb. 2 deutlich zu ersehen ist. Ebenso interessant scheint die quantitative Aussage, daß Phase C stets von Phase B umgeben ist und somit ein eventuell stattfindender Materialtransport zwischen Phase C und Phase A nur über die Phase B möglich ist. Eine derartige Interpretation der Proximitätswerte läßt sich für alle übrigen Phasen in analoger Weise durchführen.

Eine Variationsmöglichkeit, nämlich der Übergang A/A — die bloße Unterteilung einer Phase durch eine Korngrenze — wurde am vorliegenden Beispiel nicht gezeigt, ist aber der Analyse ebenso zugänglich. Derartige Messungen an zweiphasigen Sintergefügen wurden von Gurland (1959) und von Exner und Fischmeister (1966) durchgeführt, wobei als Maßzahl für die Vernetzung der α -Phase der neue Begriff der Kontinuität eingeführt wurde.

Die Meßtechnik

Die Anwendbarkeit eines Analysenverfahrens hängt zweifellos weitgehend von der zur Verfügung stehenden Meßtechnik ab, da in modernen Laboratorien eine rasche sowie zuverlässige Analysenmethode gefordert wird.

Selbstverständlich kann die Sequenzanalyse durch optische Auswertung anhand einer Zeichnung oder

Tabelle 3

Phasenübergang	S (mm ² /mm ³)	P	P %
A/B	18,0	0,593	59,3
A/C	0	0	0
A/D	12,4	0,407	40,7
Phase A ges.	30,4	1,000	100,0
B/A	6,6	0,116	11,6
B/C	31,2	0,546	54,6
B/D	19,2	0,336	33,6
Phase B ges.	57,0	0,998	99,8
C/A	0	0	0
C/B	37,8	1,000	100,0
C/D	0	0	0
Phase C ges.	37,8	1,000	100,0
D/A	41,8	0,191	19,1
D/B	176,8	0,809	80,9
D/C	0	0	0
Phase D ges.	218,6	1,000	100,0

S = spezifische Oberfläche

P = Proximität

$$P_{A/B} = \frac{S_{A/B}}{S_{A/B} + S_{A/C} + S_{A/D}}$$

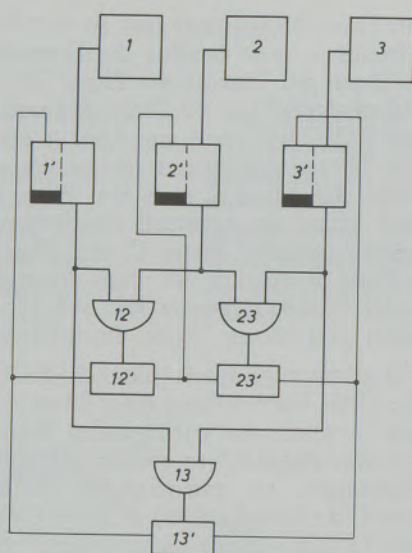


Abb. 3

Blockschema des Sequenzanalysators

- 1, 2, 3 = Analysenkanäle
 1', 2', 3' = bistabile Multivibratoren
 12, 13, 23 = UND-Gatter
 12', 13', 23' = Zählwerke

eines Integrationsmikroskops durchgeführt werden. Der Zeitaufwand und die vom Messenden geforderte Konzentration sind jedoch sehr beträchtlich.

Aus diesem Grunde sei hier ein selbsttätiges Analysengerät („Sequenzanalysator“) beschrieben, das an bereits bekannte Auswertegeräte für die stereometrische Analyse wie Filmabtastvorrichtungen, das Fernschmikroskop oder den Phasenintegrator angeschlossen werden kann. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß das vorgeschaltete linearanalytische Auswertegerät während einer Analyse mehrere Phasen quantitativ erfassen kann, also mit einer, der Phasenanzahl der zu untersuchenden Legierung

entsprechenden Anzahl von Meßkanälen ausgestattet ist*).

Abb. 3 zeigt das Blocksche des Sequenzanalysators mit den nötigen Schaltelementen für die Analyse einer vierphasigen Legierung. A, B, C und D seien die Anschlüsse an die jeweiligen Meßkanäle des Linearanalysators. Während der rasterförmigen Abtastung des Mikrogefüges, sei es auf einem Mikrofotografie oder auf der Schliifoberfläche selbst, arbeitet jeweils jener Kanal, welcher der, von der Abtastlinie gerade durchlaufenen Phase zugeordnet ist. Eine elektronische Vorrichtung sorgt dafür, daß derjenige Kanal, der sich gerade in Tätigkeit befindet, eine Spannung bestimmter Höhe abgibt, während alle übrigen Kanäle spannungslos bleiben.

An diese Kanäle sind sechs elektronische Schalter angeschlossen, die, wie aus dem Blockdiagramm zu ersehen ist, entsprechend den möglichen Phasenübergängen weitergeschaltet werden können*). Arbeitet nun zu einem bestimmten Zeitpunkt der Analyse der Kanal A, so werden von der von ihm abgegebenen Spannung die Schalter AB, AC und AD angesprochen. Wird entlang der Abtastlinie als folgende Phase die Phase B geschnitten, so stellt Kanal A die Tätigkeit ein und Kanal B beginnt. Dies veranlaßt den Schalter AB, ein ihm zugeordnetes Zählwerk um einen Schritt weiterzustellen, während die beiden restlichen Schalter — AC und AD — intaktiv bleiben. Somit wurde ein Schnittpunkt AB gezählt. Analog dazu kann jeder der vorkommenden Phasenübergänge registriert werden, wobei die Reihenfolge, ob AB oder BA, nicht interessiert.

Auf diese Weise erhält man am Ende der Analyse durch eine einfache Ablesung der Zählwerksanzeigen eine Aufstellung sämtlicher Phasenübergänge, die während der Analyse stattgefunden haben. Wie bereits gezeigt wurde, lassen sich aus diesen Angaben die Proximitätswerte sehr einfach errechnen.

*) Soll außerdem noch die Kontinuität gemessen werden, muß pro Phase ein weiteres Schaltelement für Übergänge wie A/A usw. vorgesehen werden.

Zusammenfassung

Die Möglichkeit, mit Hilfe der Sequenzanalyse die Phasenverteilung mehrphasiger Festkörper quantitativ zu kennzeichnen, bietet für die Behandlung einer Vielzahl von Problemen außerordentliche Vorteile.

Bei der Untersuchung von Diffusions- und Umwandlungsprozessen spielt der Materialtransport über die einzelnen Phasengrenzflächen eine dominierende Rolle. Kann die Diffusion beispielsweise nur über die Grenzfläche A/B erfolgen, nicht jedoch über A/C oder A/D, so wird der Grenzflächenanteil A/B — angegeben durch den Proximitätswert P_{AB} — von

ausschlaggebender Bedeutung für das Stattfinden der Reaktion oder für die Einstellung des Gleichgewichtes sein.

Besonders erfolgversprechend erscheint die Kombination Mikrosonde — Phasenintegrator — Sequenzanalysator, da, wie bereits früher berichtet (G. Dörfler, E. Plöckinger und K. Swoboda 1966), mit dem Phasenintegrator sowohl definierte Phasen, als auch Seigerungsbereiche stereometrisch analysiert werden können.

Summary

Considering the stereometric structure parameters presently available shows that up to now a measure criterion for the mutual arrangement of the phases

is not at hand. Therefore, the introduction of a new characteristic rate, the Proximity is proposed, which allows to determine exactly the percentage

frequency of the contacts of all present phases. The corresponding analysis method is called a Sequence analysis.

As a proof of the applicability of the new method the quantitative analysis of a high-speed steel in casting condition is given as an example.

Résumé

La possibilité de déterminer quantitativement la répartition des phases de corps solides constitués de plusieurs phases, en utilisant l'analyse à séquence offre des avantages exceptionnels pour l'étude de certains problèmes.

Lorsqu'on étudie les processus de diffusion et de transformation, le transport de matière à travers les interfaces des phases joue un rôle dominant. Si la diffusion ne peut par exemple s'effectuer que par l'interface A/B, mais pas par A/C ou A/D, la portion d'interface A/B, désignée par la caractéristique de

proximité $P_{A/B}$, prend une importance décisive pour l'accomplissement de la réaction ou pour l'établissement de l'équilibre.

On s'attend à des résultats particulièrement satisfaisants en combinant la microsonde, l'intégrateur de phases et l'analyseur à séquence, car ainsi qu'on l'a déjà indiqué auparavant (G. Dörfler, E. Plöckinger et K. Swoboda 1966) on peut analyser par stéréométrie en utilisant l'intégrateur de phases, aussi bien des phases définies que des zones de ségrégation.

Literaturverzeichnis

- Exner, H. E., und H. F. Fischmeister, Archiv Eisenhüttenwes. 37 (1966) 417.
 Gurland, J., Trans. Met. Soc. AIME 215 (1959) 601.
 Saltykov, S. A., Stereometrische Metallographie (russ.) Metallurgizdat Moskau (1958).
 Smith, C. S., und L. Guttman, Trans. Met. Soc. AIME 197 (1953) 81.

DK 543.423.8.062 : 669.1.046.584

Bestimmung der Durchschnitts-Zusammensetzung von Schlacken mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikroanalyse

Von R. Blöch, Kapfenberg

Mitteilung aus den Forschungsanstalten der Edelstahlwerke Gebr. Böhler & Co. Aktiengesellschaft

(Beschreibung der Methode; Diskussion der systematischen Fehler bei der Analyse heterogener Systeme; Analysenbeispiele für inhomogene Schlacken in Eisenlegierungen.)

(Description of the method; discussion of the systematic errors at the analysis of heterogeneous systems; examples of analyses of inhomogeneous slags in Fe-alloys.)

(Description de la méthode; discussion des erreurs systématiques au cours de l'analyse des systèmes hétérogènes; exemples d'analyses de laitiers hétérogènes dans les alliages ferreux.)

Einleitung

Für das Studium vieler schmelzmetallurgischer Vorgänge ist u. a. eine Kenntnis der Zusammensetzung der Mikroschlacken erforderlich.

Die in technischen Legierungen, insbesondere Stählen, auftretenden Mikroschlacken weisen von wenigen Ausnahmen abgesehen, keine räumlich konstante Zusammensetzung auf. So kann zwar jeder Schlackeneinschluß in sich homogen sein, jedoch eine von einem Einschluß zum anderen variierende Zusammensetzung vorliegen oder aber die einzelnen Schlack-

ken sind in sich bereits inhomogen und im Extremfalle sogar mehrphasig. Zur chemischen Charakterisierung von Schlacken ist daher die Analyse einzelner Schlacken und Phasen erforderlich, wobei sich in den letzten Jahren die Elektronenstrahlmikroanalyse als besonders elegante und oftmals einzig anwendbare Methode bewährt hat. Darüberhinaus ist jedoch auch eine Kenntnis der Durchschnittszusammensetzung der Schlacken notwendig und diese Information wird üblicherweise durch die Mikroanalyse von Schlackenisolaten geliefert. Bei dieser letzten Methode ist zu berücksichtigen, daß hierbei Mit-

telwerte über ein sehr großes statistisches Kollektiv von Einzelschlacken sehr unterschiedlicher Größe und Zusammensetzung erhalten werden, wobei die kleinsten Fraktionen häufig einer quantitativen Elektronenstrahlmikroanalyse nicht mehr zugänglich sind. Oft besteht nun der Wunsch, aus der Gesamtheit aller Schlacken eines Stahles speziell nur ganz bestimmte Schlackentypen auf ihre Durchschnittszusammensetzung zu untersuchen oder aber auch Durchschnittswerte von Schlacken zu erhalten, die sehr schwer oder überhaupt nicht isolierbar sind. (z. B. hoher CaO, MnO, FeO-Gehalt oder gewisse sulfidische Schlacken). Derartige Analysen waren mit dem bisher zu Gebote stehenden Verfahren praktisch kaum durchführbar. Es wurde daher ein Verfahren entwickelt, das unter Verwendung einer Mikrosonde, eines mechanischen Scannings (1) und eines elektronischen Zusatzgerätes die Analyse von Schlacken an der Schliifoberfläche eines Metalles ermöglicht. Dieses neue Verfahren, das im weiteren noch näher erörtert werden soll, entstand aus einer Erweiterung einer linearanalytischen Methode mittels des Phasenintegrators, worüber von D ö r f l e r und P l ö c k i n g e r (2) bereits an anderer Stelle berichtet wurde. Es gelten auch hier die gleichen Einschränkungen, wie für die Punktanalyse mit der Mikrosonde, also können beispielsweise Einschlüsse, die kleiner als 2μ sind, nicht mehr quantitativ analysiert werden (3). Aus den bisherigen Ausführungen muß man schließen, daß die Durchschnittsanalyse mit der Mikrosonde nur unter bestimmten Voraussetzungen Werte liefert, die mit denen der klassischen Mikroanalyse von Isolatzen vergleichbar sind. Solche Voraussetzungen sind beispielweise die Erfassung einer genügenden Anzahl von Einschlüssen, das Fehlen einer großen Fraktion von feinen Schlackenteilchen, die mit der Mikrosonde nicht mehr erfassbar sind, und eine gute Ausbeute der chemischen Isolierung (keine Analysenverschiebungen durch selektive Auflösung bestimmter Schlackenanteile).

Verfahren

Beim Phasenintegrator (Abb. 1) werden Impulse eines Generators konstanter Frequenz nur dann an das Zählwerk weitergeleitet, wenn Steuersignale, die der Mikrosonde entstammen (Ratemeterspannung, absorbierter Elektronenstrom) innerhalb eines für die zu untersuchende Phase charakteristischen Bereiches liegen. Dies ergibt die Verweilzeit des Elektronenstrahles auf der Phase, während des ze-

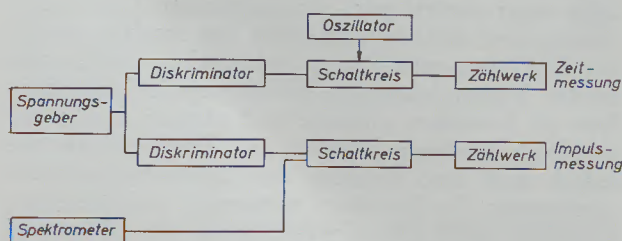


Abb. 1

Blockschema der Meßanordnung für Durchschnittsanalysen

lenförmigen Abtastvorganges des Probengebietes. Ersetzt man nun in einem zweiten identischen Kreis den Impulsgenerator konstanter Frequenz durch den Impulsausgang des Röntgenspektrometers, dann werden diese Röntgenimpulse ebenfalls nur dann an die Zählerkette weitergeleitet, wenn dieselben Bedingungen bezüglich der Steuersignale erfüllt sind. Kombiniert man nun beides, so erhält man gleichzeitig die Gesamtimpulszahl und die effektive Verweilzeit, woraus sich nach Abzug des Hintergrundes die mittlere Impulsrate ergibt. Durch Vergleich mit einem Standard erhält man eine gemessene Durchschnittskonzentration.

Bei der Untersuchung der meist sehr kleinen Mikroschlacken im Stahl ist eine möglichst trägheitslose Aussteuerung erforderlich, wofür sich der absorbierte Elektronenstrom besser eignet als die Ratemeterspannung. Da alle Schlacken stets beträchtliche Anteile leichter Elemente enthalten (O, S, Al, Si) liegt die mittlere Ordnungszahl der Schlacken meist niedriger als die der Metallmatrix und damit der absorbierte Elektronenstrom höher als in der Matrix. Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit des absorbierten Anteiles des Sondenstromes von der mittleren Ordnungszahl (4).

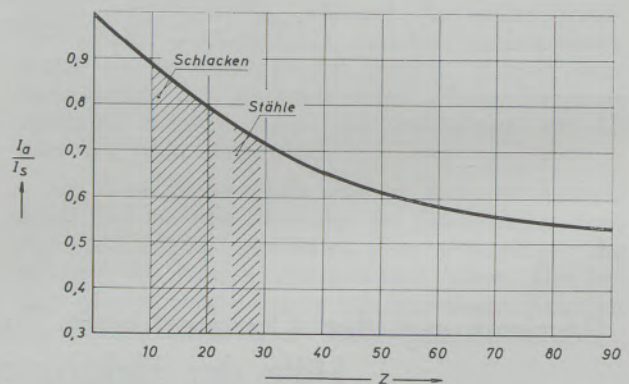


Abb. 2

Absorberstromanteil als Funktion der Ordnungszahl (I_s Sondenstrom, I_a absorbierter Probenstrom)

Fehlermöglichkeiten

Abgesehen von den auch bei normalen Punktanalysen auftretenden Unsicherheiten bei der Korrektur von Meßwerten bezüglich Absorption, Fluoreszenz und Ordnungszahl treten bei den heterogenen Systemen spezielle Fehlerquellen auf.

Nicht linearer Zusammenhang zwischen Intensität und Konzentration

Bei der Punktanalyse ist jede gemessene Konzentration K_j mit den wahren Konzentrationen aller Elemente C_k durch eine im allgemeinen nichtlineare Gleichung der Form

$$K_j = F_j(c_1, \dots, c_n) \quad j = 1, 2, \dots, n$$

verknüpft, woraus ein nichtlineares Gleichungssystem resultiert, das durch Iteration nach den wahren Kon-

zentrationen C_j aufgelöst werden kann. Bei der Durchschnittsanalyse heterogener Systeme erhält man komplizierte Mittelwertbildungen, etwa der Art:

$$\bar{K}_j = \int \dots \int F_j(c_1 \dots c_n) w(c_1 \dots c_n)$$

$$dc_1 \dots dc_n =$$

$$= \bar{F}_j(c_1 \dots c_n) \neq F_j(\bar{c}_1 \dots \bar{c}_n) \quad j = 1 \ 2 \dots n$$

wobei $w(c_1 \dots c_n)$ eine Verteilungs- oder Gewichtsfunktion darstellt, die im allgemeinen unbekannt ist. In jenen Fällen, in denen entweder die Nichtlinearität relativ klein ist oder aber die Konzentrationsextrema nicht zu weit auseinander liegen, stellt die Ersetzung des Ungleichheitszeichen durch ein Gleichheitszeichen eine gute Näherung dar und das so erhaltene Gleichungssystem ist mit dem für die Punktanalyse identisch. Meßtechnisch läßt sich die Situation durch Wahl einer möglichst niedrigen Beschleunigungsspannung verbessern, da hierbei meist die Nichtlinearität verringert und der Gültigkeitsbereich der Näherung erweitert wird.

Problem der unterschiedlichen Dichte:

Bei Vorliegen mehrphasiger Systeme mit unterschiedlicher Dichte der Einzelphasen, werden die ermittelten Durchschnittskonzentrationen keine Gewichtsprozente darstellen. Es wird wohl in jeder Phase getrennt die Gewichtskonzentration eines Elementes bestimmt, bezogen auf das Gesamtsystem jedoch, ist dies streng genommen nur bei Berücksichtigung der lokalen Dichte möglich. Bei leichteren Phasen erfolgt wegen des größeren spez. Volumens und der damit verbundenen größeren spezifischen Schnittfläche am Schliff eine Mehrmessung, bei schweren Phasen eine Mindermessung. Dies gilt besonders für Phasen, deren Abmessungen wesentlich größer sind als die durch den Elektronenstrahl angeregten Bereiche. Bei sehr feinen Phasengemischen, z. B. Eutektika, feinen Ausscheidungen usw. nähert man sich wieder dem Bereich einer echten Lösung. Das Meßergebnis wird also nicht zuletzt von der Größenverteilung der einzelnen Komponenten abhängen. Hinreichend genaue Ergebnisse können nur erwartet werden, wenn der Dichteunterschied zwischen den einzelnen Phasen nicht zu groß ist.

Treten große Dichteunterschiede zwischen den Einzelphasen auf, sind diese in sich jedoch weitgehend homogen und hinreichend groß, so kann man mit dem Phasenintegrator die Flächenanteile bestimmen und aus der Analyse der Einzelphasen deren jeweilige Dichte hinreichend genau abschätzen, woraus man dann die Gewichtskonzentration bezogen auf das Gesamtsystem errechnen kann nach der Formel:

$$\bar{C}_k = \frac{\sum V_i \zeta_i C_{ki}}{\sum V_i \zeta_i}$$

V_i Volumsprozent = Flächenprozent (5)

ζ_i Dichte der Phase i

C_{ki} Gewichtskonzentration des Elementes k in Phase i .

Ist jedoch die Berücksichtigung der unterschiedlichen Dichte der einzelnen Phasen nicht möglich, so erhält man trotzdem noch aussagekräftige Werte für die Durchschnittszusammensetzung. Sie entsprechen dann etwa den Ergebnissen, die Kiessling (6) durch Punktmessungen mit der Mikrosonde und anschließendes Planimetrieren erhält.

Beispiele:

1. Untersuchung einer einphasigen Cr-Mn-Silikat-schlacke in einer Ferrochromlegierung: In einer Ferrochromlegierung wurden glasige Schlackeneinschlüsse

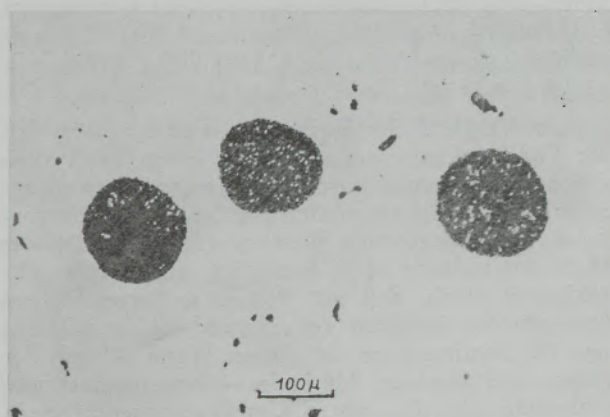


Abb. 3

Silikatschlacken in Ferrochrom



Abb. 4

Zweiphasige Kugelschlacke in unlegiertem Stahl

beobachtet, die im wesentlichen aus Chromsilikaten bestehen, jedoch in der äußeren Zone einen gegenüber dem Einschlußinneren wesentlich höheren Mn-Gehalt aufweisen*). In einem Gebiet besonders großer

*) In den Schlacken treten viele metallische kugelförmige Partikel auf.

Schlackendichte wurde die Probe rasterförmig abgetastet, wobei mehrere Einschlüsse erfaßt wurden und nach dem eingangs beschriebenen Verfahren die Durchschnittsanalyse bestimmt (Abb. 3).

Aus den bei einer Sondenspannung von 20 kV gemessenen Werten errechnet sich unter Anwendung der Tong'schen Absorptionskorrektur die durchschnittliche Zusammensetzung der Schlacke zu: 35 % SiO_2 , 57 % Cr_2O_3 und 3,7 % MnO .

2. Zweiphasige Kugelschlacke in unlegiertem Stahl

Bei der Kugelschlacke handelt es sich um nahezu reine und kristalline Tonerde Al_2O_3 eingebettet in eine glasige Mn-, Ca-, Al-Silikatmatrix, die ihrerseits noch von einer feinen MnS-Haut umgeben ist. Die korrigierten Meßwerte liegen ohne Berücksichtigung von MnS (Abb. 4) nach der neuen Methode bei: 50 % Al_2O_3 , 34 % SiO_2 , 4 % CaO, 10 % MnO , 4 % FeO. Vergleichsweise ergibt sich aus der Punktanalyse der beiden Phasen und ihrer Flächenverhältnisse: 49 % Al_2O_3 , 28 % SiO_2 , 7 % CaO, 15 % MnO , 1 % FeO.

Beim Vergleich der Ergebnisse ist zu beachten, daß die Punktanalyse nur an jeweils einem Punkt pro Phase vorgenommen wurde und Entmischungen innerhalb der Silikatphase zusätzliche Streuungen hervorrufen. Die angegebenen Werte wurden bezüglich der Dichteunterschiede nicht korrigiert, zumal eine Abschätzung ergab, daß mit keinen größeren Dichteunterschieden zwischen Tonerde und Silikat zu rechnen ist. Somit stellen die obigen Werte — nach der neuen und direkten Methode — bereits eine gute Näherung für die echten Gewichtskonzentrationen dar.

3. Zweiphasige Schlackenzeile in: 2 XCrNi 18 9:

Eine stark verformte Schlacke (Abb. 5) aus einem Mn-, Al-, Cr-Spinell und einem Mn-, Ca-Silikat mit Spuren von MnS ergab folgende Durchschnittswerte:

15 % Al_2O_3 , 14 % SiO_2 , 4 % CaO, 22 % Cr_2O_3 , 29 % MnO , 2 % MnS. Eine Berücksichtigung der Dichteunterschiede war mangels geeigneter Unterlagen bei dieser Untersuchung nicht möglich.

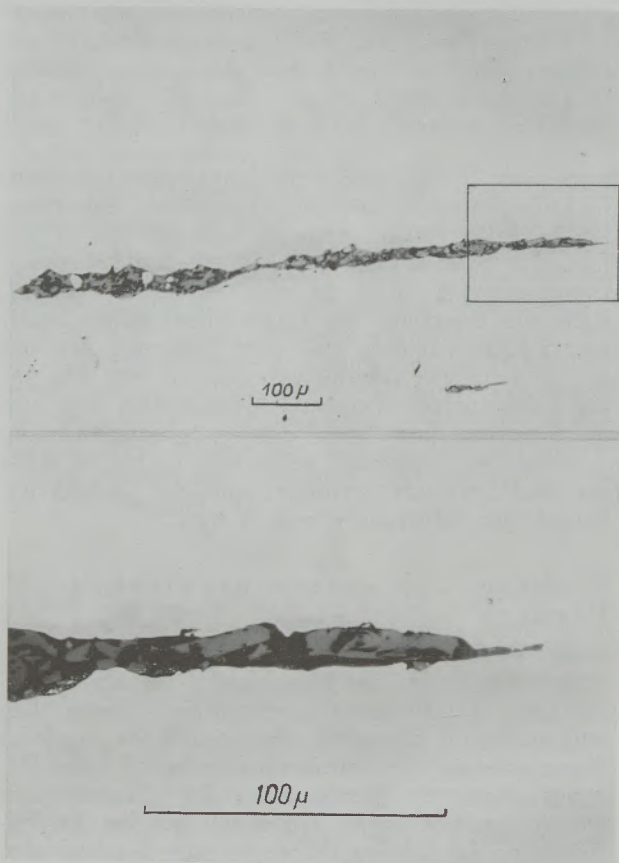


Abb. 5

Zweiphasige Zeilenschlacke in einem Stahl X 2 CrNi 18 9

Zusammenfassung

Mittels einer elektronischen Schaltung werden die der Mikrosonde entstammenden Informationssignale Absorberstrom und Röntgenimpulse so verarbeitet, daß gleichzeitig eine Röntgenimpulsmessung und eine Zeitmessung nur dann erfolgt, wenn der die Probenoberfläche rasterförmig abtastende Elektronenstrahl auf eine Schlacke auftrifft. Aus den so erhaltenen mittleren Impulszahlen errechnet sich nach Korrektur die mittlere Zusammensetzung der Schlacke. Die Güte der Durchschnittsanalyse wird u. a. durch die Stärke der Nichtlinearität zwischen Konzentration und Röntgenintensität, Unterschied zwischen Maximal- und Minimalkonzentration, Verteilung und

Dichte der Phasen bestimmt. Drei Beispiele inhomogener Schlacken zeigen die Anwendung des Verfahrens auf konkrete Probleme. Ergänzend soll noch bemerkt werden, daß das beschriebene Verfahren nicht nur auf Schlackenanalysen beschränkt ist, sondern grundsätzlich unter Zuhilfenahme von Ratemeterspannungen auch auf die Analyse inhomogener metallischer Phasen angewendet werden kann, sofern sich diese nur genügend in ihrer Zusammensetzung von der Umgebung abheben (z. B. Durchschnittsanalyse eines inhomogenen Austenits in einem ferritisch-austenitischen Stahl).

Summary

The information signals obtained from the microprobe the absorption current and X-ray pulses are so processed by electronic control that an X-ray pulse

measurement and timing only take place if the electron beam scanning the specimen surface encounters slag. From the medium impulse numbers obtained in

this way the medium composition of the slag can be figured after a correction. The quality factor of the average analysis is determined by the intensity of the nonlinearity between concentration and X-ray intensity, difference between maximum and minimum concentration distribution and density of the phases. Three examples of inhomogeneous slags illustrate the application of the process to concrete problems. In

addition it is to be pointed out that the process described is not only restricted to slag analyses but can also be applied to the analysis of inhomogeneous metallic phases by aid of ratemeter voltage provided that these in their composition only contrast sufficiently with the surroundings. (f. i. average analysis of an inhomogeneous austenite in a ferritic-austenitic steel.)

Résumé

On effectue au moyen d'un commutateur électronique un traitement des signaux d'information, courant absorbant et impulsions de rayons X, émanant d'une microsonde, de manière à réaliser simultanément une mesure de l'impulsion de rayons X et du temps, seulement lorsque le rayon électronique qui ausculte la surface de l'échantillon à la manière d'une grille, tombe sur le laitier. A partir des nombres d'impulsions moyens on peut alors calculer, après correction, la composition moyenne des laitiers. L'efficacité de l'analyse moyenne est déterminée entre autres par l'importance de la non linéarité entre la concentration et l'intensité de rayons X, la différence entre

la concentration maximale et la concentration minimale et d'après la répartition et la densité des phases. On montre, sur trois exemples de laitiers hétérogènes, l'application de ce procédé à des problèmes concrets. A titre complémentaire, il faut noter que la méthode décrite n'est pas limitée à l'analyse des laitiers mais qu'elle peut être également appliquée en principe, en s'aidant de tensions obtenues au „Ratemeter“, à l'analyse de phases métalliques hétérogènes, pour autant que celles-ci se distinguent suffisamment par leur composition de leur environnement (par exemple, analyse moyenne d'une austenite hétérogène dans un acier ferrito-austénitique).

Literaturverzeichnis

1. Rouberol, J. M., M. Tong, E. Weinryb und J. Philibert, Mem. Sci. Rev. Met. 59 (1962), S. 305.
2. Dörfler, G., und E. Plöckinger, Arch. Eisenhüttenwes. 36 (1965), S. 649.
3. Blöch, R., K. Swoboda und E. Plöckinger, Radex-Rundschau 1964, S. 209.
4. Weinryb, E., Thesis (Universität Paris 1965); Métaux Corrosion, Ind. 476, 477 (1965).
5. Rosiwal, A., Verh. d. k. u. k. geolog. Reichsanstalt 5 u. 6 (1898), 143.
6. Kiessling, R., und N. Lange, Jernkont. Ann. 148 (1964), H. 1, S. 51.

DK 620.186 : 535.822 : 621.397.6

Die Anwendung des Quantimet in der Metallographie

Von M. B. D u d e k, Bochum

Fried. Krupp, Hüttenwerke AG., Gußstahlwerk Bochumer Verein, Bochum, Versuchsanstalt

(Über die Anwendung eines Fernsehmikroskopes (Quantimet), das mit Hilfe einer Fernsehkamera und elektronischen Meßeinheiten eine quantitative Gefügeauswertung gestattet.)

(Application of a television microscope (Quantimet) allowing a quantitative evaluation of structures by means of a television camera and an electronic measuring unit.)

(Emploi d'un microscope de télévision (Quantimet) permettant une évaluation quantitative de la structure au moyen d'une caméra de télévision et une unité de mesure électronique.)

Die hohen Anforderungen an die Qualität der metallischen Werkstoffe erfordern eine intensive Fabrikationsüberwachung und Materialprüfung, die sich nicht mit qualitativen Gefügebeschreibungen begnügt, sondern quantitative Gefügeauswertungen verlangt. Die bisher bekannten Verfahren der quantitativen Metallographie sind mühsam und zeitraubend und bedeuten eine große Belastung für ein Betriebslaboratorium. Es wurde daher im allgemeinen versucht, durch Aufstellung von Bildreihen und durch Vergleich mit diesen zu einer Vereinfachung und Beschleunigung der Auswertungen zu kommen. Die so erhaltenen Ergebnisse sind allerdings subjektiv und zum Teil sehr streuend.

Das quantitative Fernsehmikroskop der Metals Research Ltd., Cambridge, vom Hersteller „Quantimet“ oder kurz „QTM“ genannt, gestattet mit Hilfe einer Fernsehkamera und elektronischer Meßeinheiten in kürzester Zeit objektive und reproduzierbare Messungen durchzuführen. Abb. 1 zeigt die Ansicht des

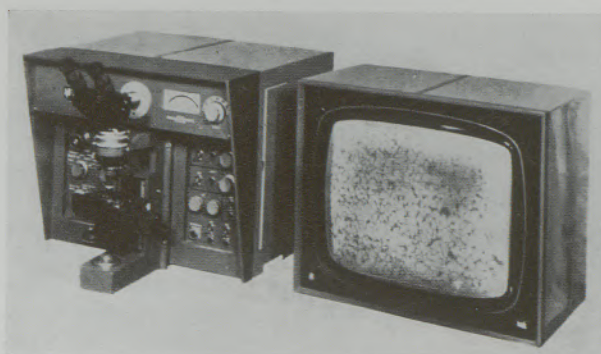


Abb. 1

Fernsehmikroskop „Quantimet“ der Firma Metals Research Ltd., Cambridge

Gerätes und Abb. 2 seine Arbeitsweise, über die in dem Vortrag von E. Plöckinger und G. Dörfner eingehend berichtet wurde, so daß hier darauf verzichtet werden kann.

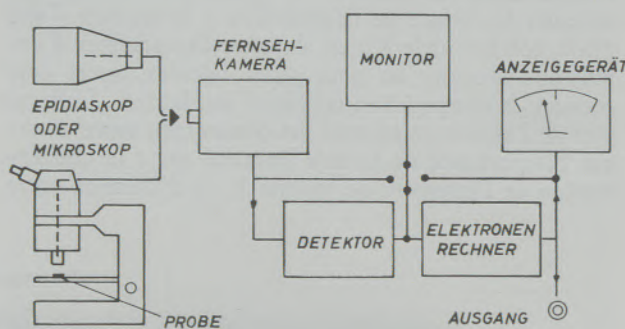


Abb. 2

Meßprinzip des Quantimets

Für die Messungen am Quantimet müssen die Schliff-Flächen sorgfältig hergestellt werden; sie dürfen kein Relief aufweisen und müssen kratzerfrei sein.

Das übliche Polieren mit einer Tonerdeaufschwemmung reicht nicht aus, da eine Reliefbildung nicht mit Sicherheit zu vermeiden ist; die Verwendung von Diamantpaste bringt zwar eine gute Politur, bedeutet aber eine Verteuerung der Probenvorbereitung. Mit einem Vibrationsgerät erzielt man zwar einwandfrei polierte Schliff-Flächen, allerdings ist die dazu benötigte Zeit zu lang. Die Kombination eines anodischen Polierens mit dem Vibrationspolieren bringt eine starke Verkürzung der Polierzeit bei einwandfrei polierter Oberfläche. Für C-Stähle und niedriglegierte Stähle eignet sich ein Elektrolyt aus 0,5 %iger Pikrinsäure + Tonerde und für hochlegierte Stähle ein Elektrolyt aus 1 %iger Oxalsäure + Tonerde.

Auch die Ätztechnik muß für die Messung am Quantimet geändert werden. Es können im allgemeinen die bekannten Ätzlösungen verwendet werden, es muß nur auf starken Kontrast hin geätzt werden, um Fehlmessungen durch Grautöne zu verhindern.

Mit dem Quantimet können folgende Messungen durchgeführt werden:

Bestimmung der Flächenprozent von Gefügebestandteilen.

Zählung von Einschlüssen.

Größe und Verteilungsgrad von Einschlüssen.

Bestimmung des Formfaktors von Gefügebestandteilen.

Korngrößenmessungen.

In unserer Versuchsanstalt ist das Quantimet für folgende Aufgaben eingesetzt:

1. Im Rahmen der laufenden Fertigungsüberwachung zur
 - a) Bestimmung der Flächenprozentage von Gefügebestandteilen.
 - b) Korngrößenbestimmungen.
2. Im Rahmen der laufenden Chargenkontrolle zur Bestimmung des Reinheitsgrades.
3. Im Rahmen von Versuchs- und Entwicklungsarbeiten für spezielle Messungen.

Da über Messungen gemäß 1. und 2. im folgenden Vortrag F. Hofer ausführlich berichtet wird, sei hier ein Beispiel aus einem Versuchsprogramm gebracht, bei dem an der Grenze des Auflösungsvermögens des Gerätes bei direkter Beobachtung gearbeitet werden mußte. Das bedeutete die Verwendung des Ölimmersionsobjektives, das bei diesem Gerät leider nur ein Achromat ist. Durch entsprechende Meßfeld- und Kameraeinstellung können trotzdem ausreichende Ergebnisse erzielt werden.

Es handelt sich bei diesem Beispiel um einen über-eutektoidischen Stahl, etwa eine Wälzlagerqualität, an den besondere Anforderungen hinsichtlich des Härtingsgefüges gestellt wurden. Bekanntlich werden diese Stähle aus dem weichgeglühten Zustand gehärtet, und der weichgeglühte Zustand kann sowohl über eine normale Weichglühbehandlung als auch über eine Härtingsbehandlung erzielt werden. Um für den vorliegenden Fall der speziellen Härtingsgefügevorschrift die günstigste Wärmebehandlung festzustellen, wurden Vorversuche mit verschiedenen Weichglühbehandlungen und verschiedenen Härtingsbehandlungen durchgeführt. Das erhaltene Härtingsgefüge sollte in bezug auf die Karbidausbildung möglichst quantitativ und möglichst rasch ausgewertet werden; diese Forderung war nur durch Messungen mit dem Quantimet zu erfüllen.

Vor Beginn der Messungen muß, insbesondere wenn an der Grenze des Auflösungsvermögens des Gerätes gearbeitet wird, zunächst die Einstellung der Kameraempfindlichkeit, des Brennstrahles und der Brennpunkt kontrolliert und ggf. nachgestellt werden, um ein optimales Meßbild zu erhalten. Die maximale Bildschirmvergrößerung beträgt dann beim Ölimmersionsobjektiv etwa 5000 : 1. Unabhängig von der Vergrößerung liegt die Meßgrenze des Gerätes bei etwa 2 mm Teilchenlänge auf dem Fernsehschirm, das bedeutet bei 5000facher Bildschirmvergrößerung bei etwa 0,4 bis 0,5 μ . Wird an der Auflösungs Grenze gemessen, dann wird die Meßgenauigkeit etwas verringert durch die sogenannten Flackerwerte; bei größeren Teilchen entspricht die Meßgenauigkeit der des Anzeigergerätes, die bei $\pm 1\%$ bei Skalenendausschlag liegt. Das Anzeigergerät weist sechs Meßbereiche auf, und es ist so zu arbeiten, daß weitgehend die Meßwerte am Skalenende liegen. Weiterhin muß dar-

auf geachtet werden daß die Vergrößerung am Fernsehschirm in zwei zueinander senkrechten Richtungen gleich groß ist; die horizontale Vergrößerung verändert sich bei der Einstellung des Brennstrahles und Brennpunktes der Fernsehkamera, die vertikale Vergrößerung wird am Fernsehschirm eingestellt.

Alle Messungen beginnen mit einer Flächenmessung, bei der innerhalb des gewählten Meßfeldes durch Einstellung des Schwellenwertes die gewünschte Meßüberlagerung erreicht und an den Elektronenrechner geliefert wird. In den Abb. 3 und 4 sei das zunächst am Beispiel eines Perlit-Ferrit-Gefüges sowie an einem martensitischen Chromstahl gezeigt; in Abb. 3 wird der schwarze Gefügebestandteil gemessen, in Abb. 4 der weiße Gefügebestandteil. Zu dieser

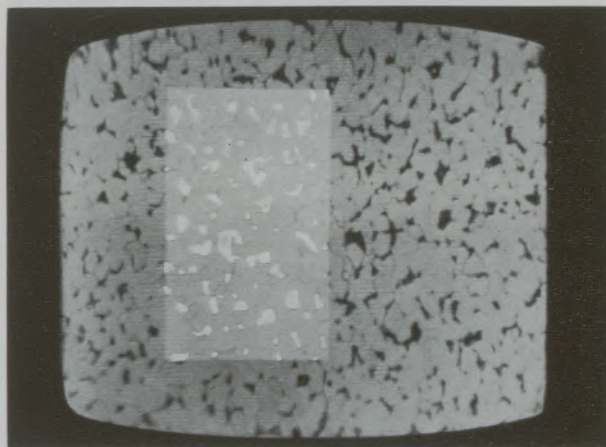


Abb. 3

Messung der Flächenprozentage von Perlit in C-Stahl (schwarzer Gefügebestandteil)

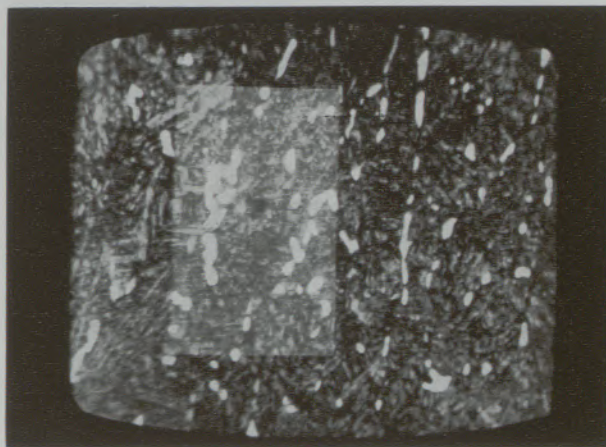


Abb. 4

Messung der Flächenprozentage von Delta-Ferrit in martensitischem Chrom-Stahl (weißer Gefügebestandteil)

Meßüberlagerungseinstellung, die stufenlos regelbar ist, wird noch die Auflösung vorgegeben, und die einmal vorgenommene Auflösung sowie die Meßschwelle müssen bei den Vergleichsmessungen mindestens einer Probe beibehalten werden.

Von den zahlreichen Proben der Wärmebehandlungsversuche zur Erzielung eines optimalen Härtegefüges sei im folgenden nur an drei Beispielen das Ergebnis der Messungen vom Quantimet angeführt. In den Abb. 5, 6 und 7 sind die drei Proben der Versuchsreihe nach der üblichen Ätzung mit alkoholi-

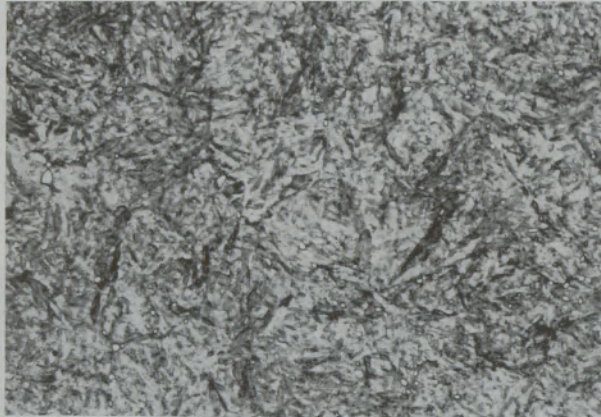


Abb. 5 $V = 1000 \times$

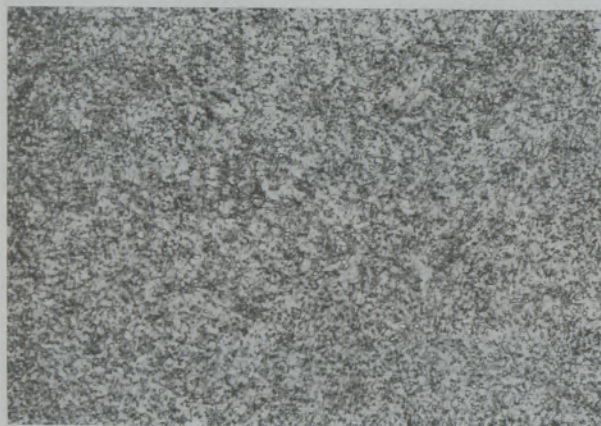


Abb. 6 $V = 1000 \times$

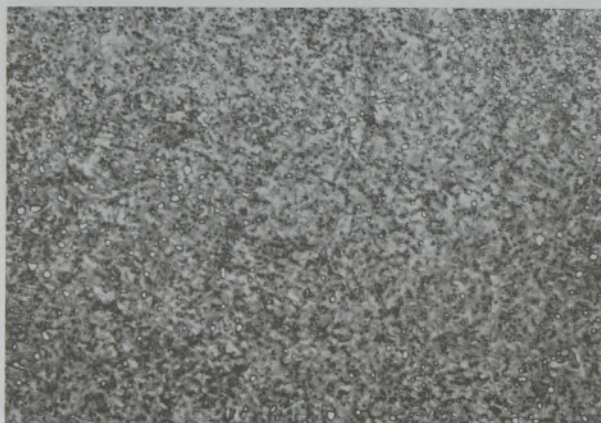


Abb. 7 $V = 1000 \times$

Übereutektoidischer Stahl (Wälzlagerqualität) verschieden gehärtet, geätzt mit alkalischer Salpetersäure

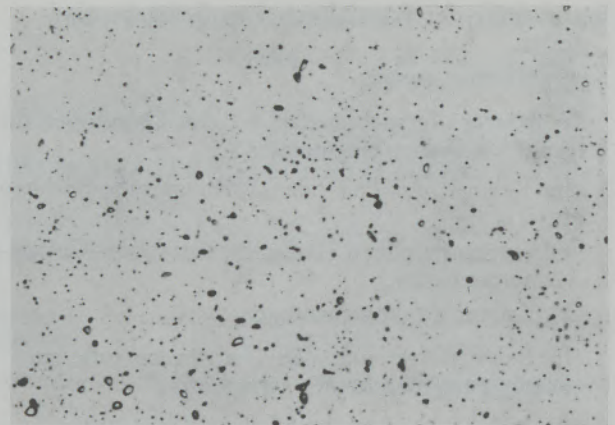


Abb. 8 $V = 1000 \times$

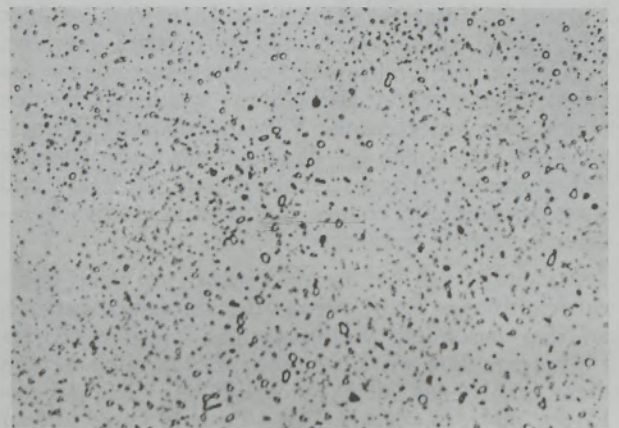


Abb. 9 $V = 1000 \times$



Abb. 10 $V = 1000 \times$

Übereutektoidischer Stahl (Wälzlagerqualität) verschieden gehärtet, geätzt mit Murakami-Lösung

cher Salpetersäure gezeit. Es sind Größenunterschiede in den Martensitnadeln festzustellen, auf die es hier nicht ankommt, sowie geringe Unterschiede in der Größe und Anzahl der Karbide. Der Unterschied in der Karbidausbildung wird deutlicher nach einer Karbidätzung (Murakami-Lösung bei 50°C), Abb. 8, 9 und 10.

Die Messungen der Karbide erfolgten nun in folgender Weise:

1. Flächenanteil der Karbide in Prozent.
2. Mittlere Anzahl der Karbide pro Fernsehzeile.
3. Gesamtzahl der Karbide pro Meßfeld.
4. Maximale Karbidgröße pro Meßfeld.

Mit diesen vier Meßwerten wurden folgende Rechnungen durchgeführt:

$$1. \text{ Mittlerer Durchmesser der Karbide} = \frac{A \times L}{P \times M}$$

A = Flächenanteil der Karbide in Prozent (Messung 1)/100.

L = Länge des Meßfeldes.

P = Anzahl der Unterbrechungen pro Fernsehzeile (Messung 2).

M = Bildschirmvergrößerung.

$$2. \text{ Anzahl der Karbide pro mm}^2 = \frac{N \times M^2}{H \times L}$$

N = Anzahl der Karbide (Messung 3).

M = Vergrößerung.

H = Höhe des Meßfeldes

L = Länge des Meßfeldes.

Folgende Karbidkennzahlen wurden auf diese Weise erhalten:

Probe	Flächenanteil in %	Anzahl der Karbide/mm ²	Mittl. Karbid- ϕ in μ	Max. Karbid- ϕ in μ
1	1,68	35400	0,45	1,34
2	3,68	55600	0,43	1,59
3	2,10	54300	0,39	1,24

Die Werte bringen erstaunliche Differenzierungen zwischen den drei Proben und wertvolle Informationen hinsichtlich der Karbidausbildung bzw. der anzuwendenden Wärmebehandlung, die auf keine andere Prüfweise so schnell und eindeutig hätten erhalten werden können. Eine elektronenmikroskopische Prüfung wäre sehr langwierig und aufwendig, und eine Rückstandsisolierung würde mit Sicherheit die feinen Karbide nicht erfassen.

Zusammenfassung

Die bisher bekannten Verfahren der quantitativen Metallographie sind sehr mühsam und zeitraubend. Mit dem Fernsehmikroskop der Metals Research Ltd., Cambridge, das mit einer Fernsehkamera und elektronischen Meßeinheiten ausgestattet ist, gelingt es, in kürzester Zeit quantitative Gefügeauswertungen durchzuführen. Für diese Messungen ist allerdings eine sorgfältige Schliffvorbereitung notwendig sowie eine kontrastreiche Ätzung. Folgende Messungen können mit dem Gerät durchgeführt werden:

Bestimmung der Flächenprozentage von Gefügebestandteilen.

Zählung von Einschlüssen.

Größe und Verteilungsgrad von Einschlüssen.

Bestimmung des Formfaktors von Gefügebestandteilen.

Korngrößenmessungen.

Das Gerät hat sich in einem Hüttenlaboratorium beim Einsatz zur Überwachung der Fabrikation bewährt.

Summary

The known quantitative metallographic methods are very toilsome and time-consuming. By means of the television microscope of the "Metals Research Ltd., Cambridge" equipped with a television camera and an electronic measuring unit, it is possible to carry out quantitative evaluations of microstructures in a very short time. However a careful preparation of the metallographic specimens is as necessary as an etching giving good contrasts. The following measurements can be done by means of this measuring device:

Determination of the surface percentage of the constituents of a microstructure.

Counting of inclusions.

Size and distribution of inclusions.

Determination of the shape of the microstructural constituents.

Measurements of the grain-size.

The television microscope is used with good success in the laboratory of a metallurgical plant for purposes quality control.

Résumé

Les méthodes de la métallographie quantitative, connues jusqu'à présent, sont très difficiles à appliquer et exigent beaucoup de temps. Le microscope de „Metals Research Ltd., Cambridge“, muni d'une

camera de télévision et d'une unité de mesure électronique permet d'effectuer très vite des évaluations quantitatives de la structure. Il est vrai que pour ces mesures il faut réaliser une préparation soignée des

coupes polies et un traitement d'attaque offrant beaucoup de contrastes. Au moyen de cet appareil on peut effectuer les mesures suivantes:

- Détermination des pourcentages de surface de constituants de la structure.
- Evaluation du nombre d'inclusions.
- Grandeur et degré de distribution des inclusions.

Détermination de la forme des constituants de la structure.

Mesure de la grosseur de grain.

Cet appareil satisfait aux exigences dans un laboratoire sidérurgique pour la surveillance de la qualité de la production.

DK 620.186 : 535.822 : 621.397.6 : 669.15-194.57 : 669.15-194.53

Erfahrungen beim Einsatz eines Fernsehmikroskopes in einem Stahlwerk

Von F. Hofer, Hagfors

Uddeholms AB, Järnverkens Forskningslaboratorium, Hagfors, Schweden

(Vergleichende Messungen von QTM und klassischer Linearanalyse; Überprüfung der an nichtmetallischen Einschlüssen erhaltenen Werte; Versuch einer metallographischen Phasenanalyse an ausgewählten Beispielen; Vergleich verschiedener Methoden zur Korngrößenbestimmung an ferritisch-perlitischen Stählen.)

(Comparative measurements of QTM and classical linear analysis; checking of the data obtained from non-metallic inclusions; attempt of a metallographic phase analysis at selected examples; comparison of various methods for the determination of the grain sizes in ferritic-pearlitic steels.)

(Mesures comparatives effectuées au Quantimet et par analyse linéaire classique; vérification sur les résultats obtenus avec des inclusions non métalliques; essai d'une analyse métallographique de phases sur des exemples choisis; comparaison de différentes méthodes de détermination de la grosseur de grains d'aciers ferrito-perlitiques.)

An Hand einiger Beispiele aus dem täglichen Routinebetrieb eines Stahlwerkes soll die Einsatzmöglichkeit des Fernsehmikroskopes der Fa. Metals Research, Cambridge, gezeigt werden. Die dabei gewonnenen Ergebnisse werden mit den aus anderen Methoden erhaltenen Werten verglichen. Der Aufbau und die Funktionsweise wurden bereits an anderer Stelle beschrieben (1) u. (2). Für dieses Gerät hat sich die Abkürzung QTM eingebürgert, die auch in dieser Arbeit verwendet wird.

1. Messung von nichtmetallischen Einschlüssen

Das QTM wurde in erster Linie für die Messung von nichtmetallischen Einschlüssen geschaffen und ist für diesen Zweck, wie in der Folge noch gezeigt werden soll, durchaus ohne größere Probenvorbereitungsschwierigkeiten verwendbar. Folgende Parameter können gemessen bzw. errechnet werden:

1. Zahl der Einschlüsse
2. Formfaktor
3. Flächenanteil in %
4. Durchschnittsgröße der Einschlüsse in der gemessenen Richtung
5. Größenverteilung; größte Sehnenlänge in Meßrichtung.

1.1. Schlackeneinschlüsse

Bei den herkömmlichen Schlackenbestimmungsmethoden werden vor allem die Anzahl der Schlacken pro cm^2 und der Volumenanteil bestimmt. Es wurden eine Reihe von Schlackenproben, so wie sie täglich bei der Betriebskontrolle anfallen, mit Hilfe des QTM vermessen und die Resultate mit zwei in Schweden sehr häufig angewandten Schlackenbestimmungsmethoden verglichen. Die dabei gewonnenen Werte gehen aus den Tabellen 1 und 2 hervor.

Die unter A. — M. aufgeführten Werte wurden mit Hilfe der sogenannten Zeichenmethode gewonnen. Ein mikroskopisches Bild wird auf eine Mattglasscheibe projiziert, und von dort werden die Schlacken auf einer Vorlage abgezeichnet. Indem man 100 Gesichtsfelder auf eine solche Vorlage projiziert, erhält man ein komprimiertes Bild von den Schlackeneinschlüssen in einer Stahlprobe. Durch die Verwendung verschiedener Objektive erhält man gleichzeitig eine Einteilung in Größenklassen, Abb. 1. Aus den so gewonnenen Zeichnungen kann die Anzahl der Einschlüsse, deren Größe und dessen Volumenanteil errechnet und deren Form und Verteilung abgeschätzt werden.

Die unter T. — M. aufgeführten Werte wurden durch eine Bestimmungsmethode direkt am Mikroskop mit Hilfe eines Okularnetzes gewonnen. Die Okularnetzskala hat eine zweifache Funktion, es

Tabelle 1

Vergleich der Anzahl Schlacken pro cm², auf Grund verschiedener Meßverfahren

Proben	> 1,5 μ			> 3,5 μ				> 15 μ			
	A.-M.	QTM/3	QTM/1	A.-M.	T.-M.	QTM/3	QTM/1	A.-M.	T.-M.	QTM/3	QTM/1
SIS 2173/L	9,330	13,075	12,700	4,358	6,130	4,660	4,050	54	650	390	280
SIS 2173/T	10,230	12,690	—	4,610	5,320	3,240	—	58	320	75	—
SIS 2174/L	7,620	5,320	7,110	1,760	5,260	720	1,170	18	268	18	6
SIS 2174/T	8,340	13,950	—	1,640	2,690	840	—	5	66	57	—
SIS 2103/L	5,610	5,940	—	1,660	3,420	1,290	—	50	950	100	—
SIS 2103/T	11,280	11,050	12,150	1,900	4,640	1,230	1,350	25	273	65	35
SIS 1411/L	2,280	4,060	3,720	1,170	600	1,620	1,370	125	100	350	200
SIS 1411/T	7,920	8,450	8,910	3,750	6,900	1,750	3,800	125	790	135	200
UHB 26 C	2,340	2,370	2,390	950	—	880	790	75	—	70	110

A.-M.: Zeichenmethode

QTM: Fernsehmikroskop

T.-M.: Treffer-Zähl-Methode

werden die Anzahl Treffer (Kreuze innerhalb eines Schlackeneinschlusses) für die Volumenanteilbestimmung verwendet und die Linienabstände dienen als Meßskala für die Messung einzelner Einschlüsse.

Eine ausführliche Beschreibung dieser beiden Methoden ist in den "Jernkontorets Annaler" enthalten (3).

Mit dem QTM wurden zwei Meßreihen durchgeführt, wobei bei den in Tab. 1 und 2 unter QTM/3 angeführten Werten 3 verschiedene Objektive und bei den unter QTM/1 angeführten Werten nur 1 Objektiv verwendet wurden. Vergleicht man die unter der Kolonne "> 1,5 μ " in Tabelle 1 aufgeführten Werte, so kann man eine relativ gute Übereinstimmung feststellen, während die unter der Kolonne "> 15 μ " aufscheinenden Werte sehr stark voneinander abweichen. Dies hängt natürlich mit der Anzahl gemessener Einschlüsse zusammen. Es zeigt sich also, daß eine Messung von 100 Gesichtsfeldern für eine ausreichend

genaue Bestimmung von Schlacken mit einer Größe von über 15 μ in diesem Zusammenhang nicht ausreicht. Auch ein Vergleich der mit dem QTM gemessenen Flächenanteile (Tabelle 2) mit den nach den beiden anderen Methoden erhaltenen Volumenanteilen stimmt bei den Schlacken > 1,5 μ sehr gut überein, während die Schlacken > 15 μ nicht in allen Fällen einem Vergleich standhalten können. Die in der Kolonne "> 3,5 μ " angegebenen Werte zeigen sowohl in der Tabelle 1 als auch in der Tabelle 2 eine mehr oder minder gute Übereinstimmung. Die nach der Treffermethode erhaltenen Werte liegen durchaus höher als die nach den beiden anderen Methoden erhaltenen Werte. Eine frühere Untersuchung der Zuverlässigkeit dieser Methode zeigte recht starke Abweichungen zwischen verschiedenen Beobachtern (mehr als 50 %).

Der Hauptgrund für die Abweichungen liegt wohl in der sehr unregelmäßigen Verteilung der Schlacken in der zu untersuchenden Probe. Es wurde deshalb

Tabelle 2

Vergleich der Flächen- bzw. Volumenanteile in %, auf Grund verschiedener Meßverfahren

Proben	> 1,5 μ			> 3,5 μ			> 15 μ		
	A.-M.	QTM/3	QTM/1	A.-M.	T.-M.	QTM/3	A.-M.	T.-M.	QTM/3
SIS 2173/L	0,25	0,22	0,24	0,19	0,14	0,10	0,022	0,058	0,038
SIS 2173/T	0,24	0,14	—	0,20	0,13	0,15	0,026	0,039	0,011
SIS 2174/L	0,10	0,08	0,10	0,04	0,05	0,03	0,003	0,011	0,001
SIS 2174/T	0,11	0,11	—	0,04	0,04	0,04	0,004	0,005	0,008
SIS 2103/L	0,14	0,11	—	0,09	0,06	0,04	0,014	0,039	0,016
SIS 2103/T	0,10	0,10	0,13	0,03	0,04	0,02	0,002	0,007	0,007
SIS 1411/L	0,15	0,21	0,21	0,14	0,04	0,18	0,076	0,023	0,077
SIS 1411/T	0,22	0,15	0,19	0,17	0,12	0,06	0,063	0,041	0,010
UHB 26C	0,10	0,11	0,12	0,09	—	0,07	0,053	—	0,048

A.-M.: Zeichenmethode

QTM : Fernsehmikroskop

T.-M.: Treffer-Zähl-Methode

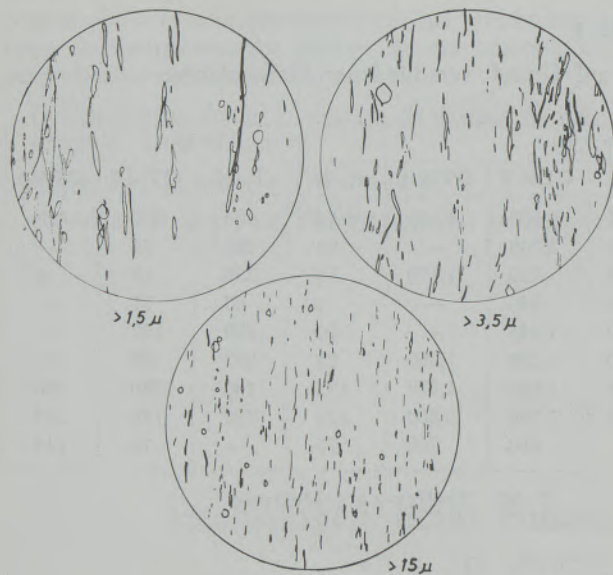


Abb. 1

Beispiel einer Schlackenbestimmung nach der Zeichenmethode. Schlackenanzahl von 100 Gesichtsfeldern eines kohlenstoffreichen Werkzeugstahles

eine Probe mit relativ gleichmäßiger Schlackenverteilung ausgewählt (UHB 26C, in Tabelle 1 und 2), und hier ist die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Meßwerten durchaus zufriedenstellend.

1.2. Graphiteinschlüsse

Bei kaltverformenden, kohlenstoffreichen nickel- bzw. siliziumlegierten Bandstahlqualitäten kann hin und wieder die Bildung von Graphit beim Glühen zwischen den einzelnen Kaltverformungsvorgängen beobachtet werden. Deshalb ist es von Interesse, die Entstehungsbedingungen mit Hilfe metallographischer

Methoden zu untersuchen. Es konnte festgestellt werden, daß die Graphitbildung einer Temperaturkurve vom C-Typ folgt.

In Abb. 2 sind einige Gefügebilder des Ausgangsmaterials und des nach erfolgter Kaltverformung ge- glühten Materials zusammengestellt. Die Graphitpartikel wurden mit Hilfe des QTM gemessen und die Ergebnisse mit der herkömmlichen Linearanalyse und der chemischen Analyse verglichen. In Tabelle 3 sind die Prozentanteile der graphitisierten Karbide vergleichsweise zusammengestellt. Die Ergebnisse zeigen eine überraschend gute Übereinstimmung. Die auf Grund der Linearanalyse gewonnenen Werte weichen in einigen Fällen stark von den mit dem QTM erhaltenen Werten ab, was auf eine ungenügend lange Meßstrecke bei der Durchführung der Linearanalyse zurückzuführen ist (Meßstrecke etwa 20 mm).

Mit Hilfe des QTM kann man auch eine Aufteilung der Graphitpartikel in bestimmte Korngrößenklassen durchführen. Es wurde folgende Klasseneinteilung gewählt:

1: $> 48 \mu$, 2: $24 - 48 \mu$, 3: $12 - 24 \mu$, 4: $6 - 12 \mu$, 5: $3 - 6 \mu$ und 6: $< 3 \mu$.

In Abb. 3 und 4 sind einige Untersuchungsergebnisse in Form von Häufigkeitsverteilungskurven graphisch dargestellt. Es wurde außerdem versucht, an einigen Proben durch Vermessen der einzelnen Graphitteilchen am Projektionsschirm eines Mikroskopes eine Verteilung nach den oben erwähnten Korngrößenklassen zu erhalten. Ein Vergleich mit den am QTM erhaltenen Werten ergab eine sehr gute Übereinstimmung (Tabelle 4). Lediglich bei den größeren Teilchen zeigte es sich, daß mit dem QTM ein höherer Prozentsatz gemessen wird als beim gewöhnlichen Mikroskop auf dem Projektionsschirm. Die Erklärung liegt darin, daß sehr oft zwei kleinere Graphitteilchen, die dicht nebeneinander liegen, mit Hilfe des QTM als ein einziges großes Korn gemessen

Tabelle 3

Prozentanteil der in Graphit umgewandelten Karbide. Vergleich zwischen chemischer Analyse (Chem.), Fernsehmikroskopbestimmung (QTM) und Linear-Analyse (L.-An.)

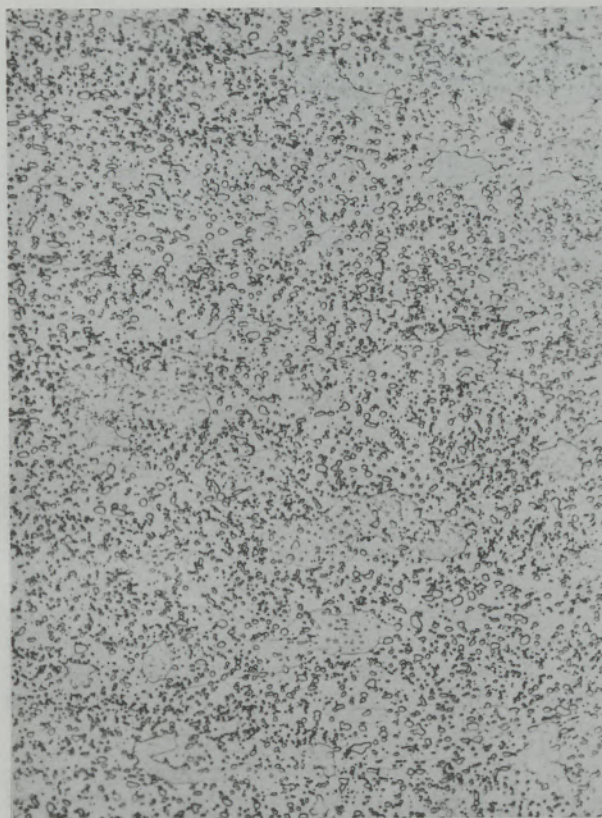
Anlaßtemp. u. -zeit	Stahl A			Stahl AA			Stahl B			Stahl BB		
	Chem.	QTM	L.-An.	Chem.	QTM	L.-An.	Chem.	QTM	L.-An.	Chem.	QTM	L.-An.
550 °C/1000 h	19,5	20,0	10,5	8,5	Sp.	Sp.	14,5	11,5	7,0	0,0	Sp.	Sp.
600 °C/1000 h	65,5	78,0	90,0	53,0	55,5	23,0	28,0	40,0	8,0	0,0	3,0	1,0
650 °C/1000 h	100,0	100,0	100,0	75,0	95,0	81,0	95,0	100,0	100,0	74,5	90,0	56,0
700 °C/1000 h	77,0	72,5	79,0	68,5	65,0	42,0	68,0	71,0	85,0	53,5	58,0	39,0
725 °C/1000 h	9,0	10,5	5,0	6,0	3,5	2,0	0,0	2,0	0,5	0,0	0,0	0,0
600 °C/100 h	56,0	44,5	40,0	55,5	42,5	36,0	12,0	13,5	8,0	0,0	4,0	2,0
650 °C/100 h	44,0	53,5	46,0	64,0	42,5	34,0	33,0	25,5	39,0	6,5	6,0	2,5
650 °C/30 h	12,0	12,0	5,0	25,0	6,0	8,0	0,0	2,0	1,0	0,0	0,5	0,1

Stahl A: 0,75 % C, 2,5 % Ni. Kaltverformt durch Walzen

Stahl AA: 0,75 % C, 2,5 % Ni. Abgeschreckt in Wasser (Norm.: 1000° C/1 h).

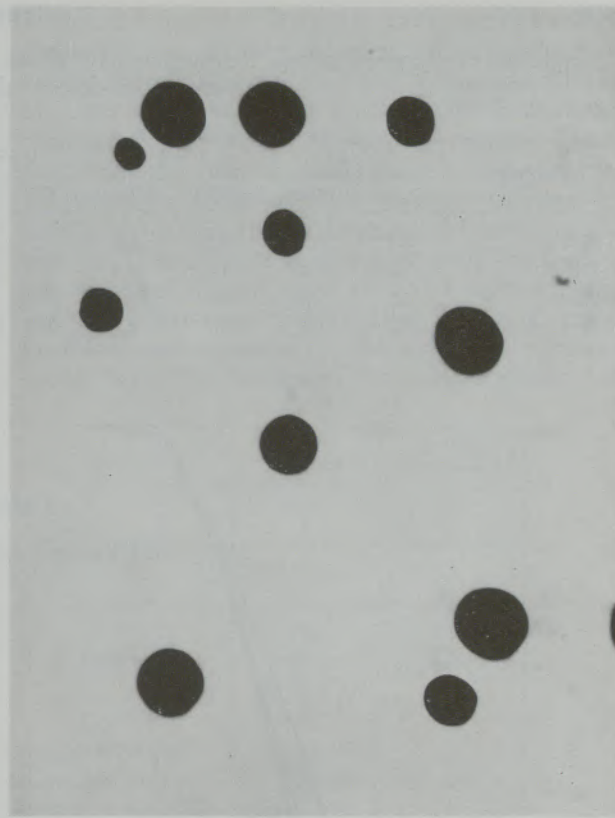
Stahl B: 0,75 % C, 2,0 % Ni. Kaltverformt durch Walzen

Stahl BB: 0,75 % C, 2,0 % Ni. Abgeschreckt in Wasser (Norm.: 1000° C/1 h).



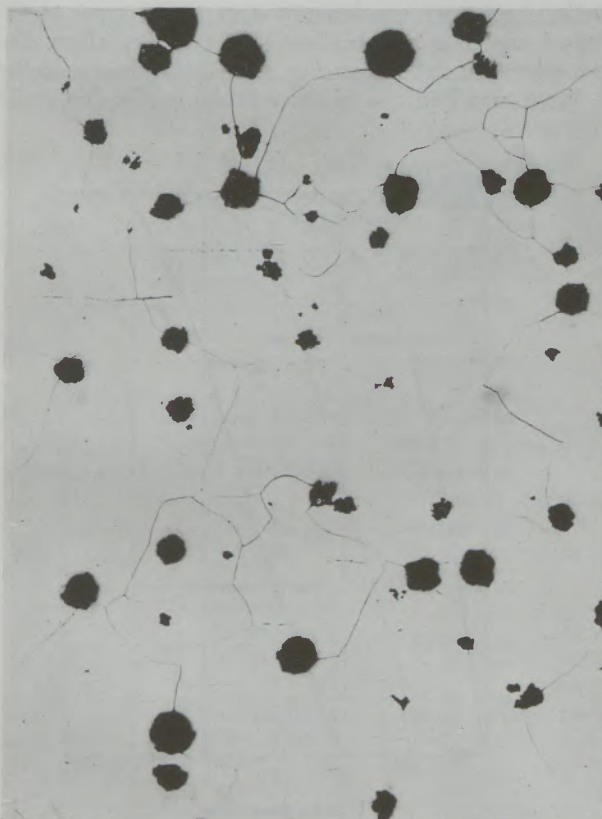
a. Ausgangszustand

500 x



b. 600 °C/1000 h

120 x



c. 650 °C/1000 h

120 x



d. 650 °C/1000 h

120 x

Abb. 2

Beispiele von Graphitbildung in kaltverformten Bandstählen nach dem Glühen bei Temperaturen von 600 bzw. 650 °C

Tabelle 4

Vergleich der prozentuellen Korngrößenhäufigkeit zwischen der am QTM und der mit Hilfe eines einfachen Mikroskopes durchgeführten Bestimmung

Proben	< 3 μ		3 — 6 μ		6 — 12 μ		12 — 24 μ		24 — 48 μ		> 48 μ	
	QTM	Mikr.	QTM	Mikr.	QTM	Mikr.	QTM	Mikr.	QTM	Mikr.	QTM	Mikr.
AA 4	0,7	2,5	6,0	8,2	14,9	16,1	25,7	25,1	43,0	42,4	9,7	5,7
BB 4	0,2	1,0	1,5	3,5	6,0	6,8	10,2	7,1	23,8	26,4	58,3	55,2
A 4	1,1	2,3	27,8	29,1	45,3	47,3	19,3	17,1	6,2	3,2	0,8	0,0
B 4	0,2	0,8	18,7	19,1	40,2	42,5	27,8	26,2	10,6	10,0	2,5	1,4

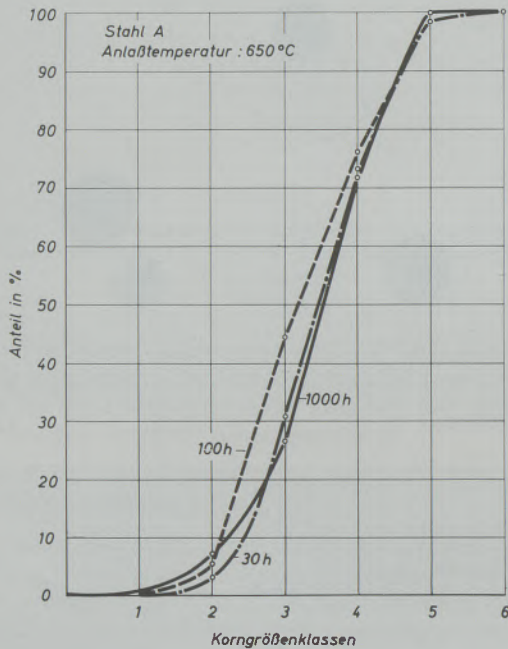


Abb. 3

Summenhäufigkeitskurven der Graphitkörner von einem in Vakuum angelassenen Nickelstahl

werden. Durch eine entsprechende Drehung der Probe lassen sich diese Fehler jedoch einigermaßen vermeiden.

2. Metallographische Phasenanalyse

Die Hauptschwierigkeiten bei der Mengenbestimmung von Gefügebestandteilen liegt in der Auffindung von Ätzmitteln, die eine ausreichend gute Kontrastwirkung zwischen den zu ermittelnden Phasen hervorrufen. An einer Reihe von Stahlqualitäten wurden zahlreiche Ätzmittel versucht. In Tabelle 5 sind einige Ätzmittel, mit denen eine gute Kontrastwirkung hervorgerufen werden konnte, zusammengestellt.

2.1. Ferrit-Perlit-Martensit

An einem unlegierten Stahl mit einem mittleren Kohlenstoffgehalt wurden eine Reihe von quantitativen Bestimmungen des Ferrit-, Perlit- und Marten-

sitgehaltes durchgeführt. Es wurden jeweils 50 oder 100 Gesichtsfelder je nach Gefügeaufbau vermessen. Die am QTM erhaltenen Werte wurden mit den aus der Linearanalyse gewonnenen Ergebnissen verglichen (Tabelle 6). Die Übereinstimmung der aus den beiden Meßverfahren gewonnenen Werte ist als gut zu bezeichnen. Mit dem QTM wurden zwei Meßreihen von zwei verschiedenen Bedienungspersonen durchgeführt; die erhaltenen Werte stimmen untereinander sehr gut überein, jedenfalls vergleichsweise besser als die der Linearanalyse.

Als weiteres Beispiel sei der in Abb. 5 gezeigte Siliziumstahl mit 0,56 % C angeführt. Die mit dem QTM und der Linearanalyse gewonnenen Meßergebnisse sind vergleichsweise in Tabelle 7 zusammengestellt. Auch hier wurden mit dem QTM zwei Meßreihen von zwei verschiedenen Personen erhalten. Zu bemerken ist, daß, wenn nur zwei Gefügebestandteile — Ferrit und Perlit — in einer Probe vorhanden sind,

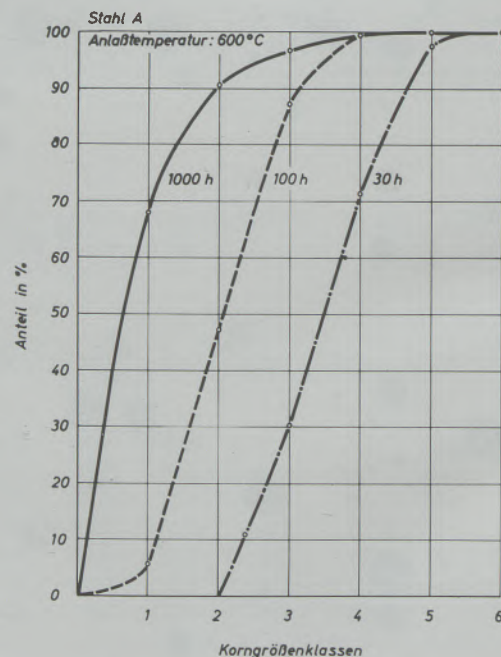


Abb. 4

Summenhäufigkeitskurven der Graphitkörner von einem in Luft angelassenen Nickelstahl

die Übereinstimmung der Meßwerte besser ist als bei einer Probe mit drei Gefügebestandteilen. Zwei Phasen — bzw. Gefügebestandteile sind naturgemäß leichter kontrastreich zu ätzen als drei.

Sowohl in Tabelle 6 als auch 7 weisen die Proben die Zusatzbezeichnung 1 bzw. 2 auf. Es handelt sich hier um zwei gegenüberliegende Schliff-Flächen, die durch Trennung des Probenkörpers nach erfolgter Wärmebehandlung erzeugt wurden. Die Übereinstimmung der Gefügeanalyse an diesen beiden, auf die erwähnte Art erhaltenen Schlifflinien ist beachtenswert gut. Dies gilt sowohl für die QTM- als auch für die Linearanalyse.

Eine Zusammenstellung der dabei erzielten Meßgenauigkeit in Relativprozenten ist in Abb. 6 zu sehen. Es wurden die relativen Abweichungen der zwei am QTM von zwei verschiedenen Bedienungs-personen durchgeführten Meßreihen ermittelt. Gleichfalls wurde die relative Abweichung der aus den zwei sich gegenüberliegenden Schliff-Flächen resultierenden Beträge in das in Abb. 6 dargestellte Diagramm eingetragen. Die relative Genauigkeit liegt bei Gefügebestandteilen, die mit mehr als 20 % vertreten sind, bei einem Wert von ± 3 %. Dies ist eine Genauigkeit, die man eigentlich nicht von vornherein erwartet hätte. Bei geringeren Prozentsätzen eines Ge-

Tabelle 5

Kontrastätzung für das Fernseh-Mikroskop

Stahlqualität	Untersuchter Gefügebestandteil	Ätzmittel	Ätzdauer (Sek)	Elektr. Ätzung
Unlegierte Kohlenstoffstähle	Ferrit und Perlit	5 %-ige HNO ₃	10 — 20	
	Korngrößenbestimmung	Gesättigte Pikrinsäure + wenig HCL	20 — 40	
	Ferrit, Perlit u. Martensit	10 %-ige HNO ₃	10 — 30	
	Zementit	2 g Pikrinsäure 25 g NaOH 100 ml H ₂ O	50	X
Niedriglegierte Kohlenstoffstähle	Ferrit und Perlit	10 %-ige HNO ₃	10 — 30	
	Ferrit, Perlit u. Martensit	25 %-ige HNO ₃		
Chromstähle	Ferrit, Perlit u. Martensit	Anlassen bei 500 °C + Ätzen in 10 %-iger HNO ₃	~ 60	
	Karbide	10 %-ige KOH gesättigt mit Kaliumpermanganat	~ 300	
Rostfreie Cr-Ni-Stähle	Ferrit	40 %-ige NaOH	10 — 20	X
	Karbide	Murakami	~ 60	
	σ -Phase + Ferrit Korngröße	10 n KOH 60 %-ige HNO ₃	30 — 60 10 — 20	X X
Niob- bzw. Vanadinleg. Werkzeugstähle	Karbide	10 %-ige Chromsäure	5 — 20	X
Hochlegierte Werkzeugstähle	Ferrit, Martensit	Kaling'sche Ätzlösung	10 — 30	
	Karbide	10 %-ige Chromsäure	5 — 20	
	Korngröße	60 %-ige HNO ₃	20 — 40	X
Sulfidische Schlacken		10 %-ige Oxalsäure	~ 10	

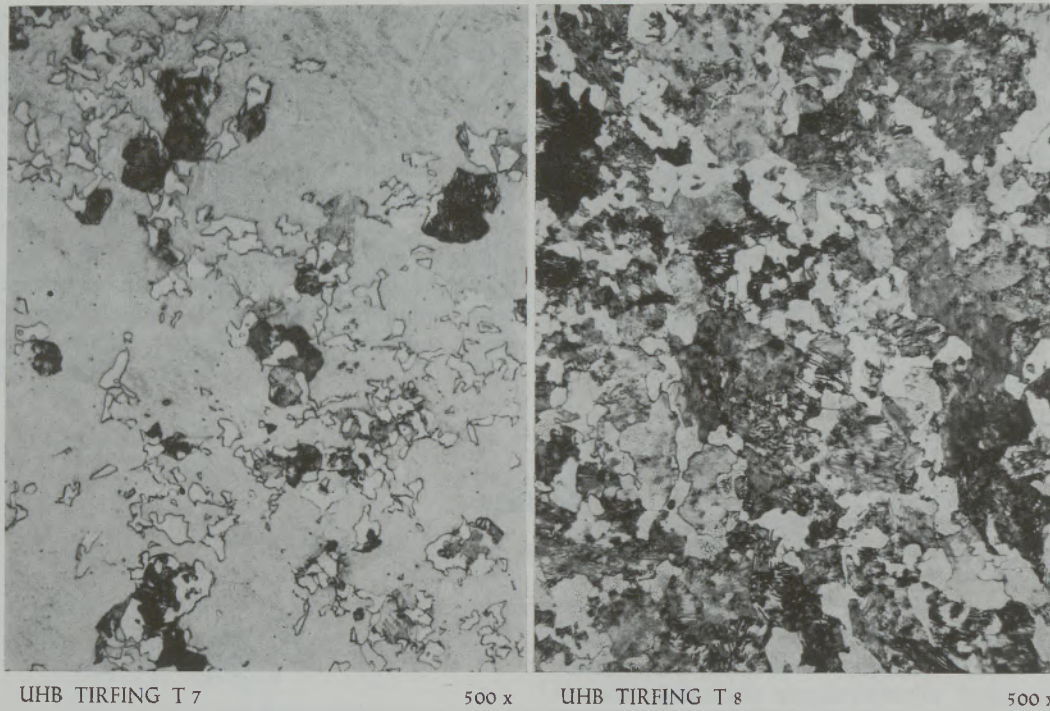


Abb. 5

Kontrastreiche Ätzung des Perlits bzw. Martensits für die quantitative Gefügeanalyse mit Hilfe des QTM

Tabelle 6

Vergleich der am QTM erhaltenen Analysenwerte mit den aus der Linearanalyse erzielten Ergebnissen

Isotherme Behandlung	Probe	Gefügebe- bestandteil	Anteil des Gefügebest. in %		
			1. QTM	2. QTM	Liniär-An.
Aust.: 850 °C 650 °C — 20 Sek. Qualität: UHB 11 C 0,52 % Si 0,20 % Mn 0,45 %	V 8 A/1	Martensit	42,6	39,3	37,1
		Perlit	48,3	50,2	50,4
		Ferrit	9,3	10,5	12,5
	V 8 A/2	Martensit	40,7	41,6	35,7
		Perlit	50,5	49,4	51,1
		Ferrit	8,7	9,0	13,2
	V 8/1	Martensit	56,6	55,2	56,5
		Perlit	34,9	34,7	32,9
V 8/2	Ferrit	8,3	10,1	10,4	
	Martensit	49,4	51,0	47,7	
650 °C — 40 Sek.	V 9 A/1	Perlit	42,8	39,8	41,5
		Ferrit	8,0	9,2	10,6
		Martensit	40,7	41,7	—
	V 9/1	Perlit	44,9	42,0	—
		Ferrit	14,5	16,4	—
		Martensit	56,6	58,1	—
650 °C — 1000 Sek.	V 11 A/1	Perlit	20,7	19,4	—
		Ferrit	22,7	22,5	—
	V 11 A/2	Perlit	59,4	61,0	56,4
		Ferrit	40,6	39,0	43,6
V 11 A/2	Perlit	62,0	62,6	60,4	
	Ferrit	38,0	37,4	39,6	

Tabelle 7

Vergleich der am QTM erhaltenen Analysenwerte mit den aus der Linearanalyse erzielten Ergebnissen

Isotherme Behandlung	Probe	Gefügebestandteil	Anteil des Gefügebest. in %		
			1. QTM	2. QTM	Liniär-An.
Aust.: 835 °C	T 7 A/1	Martensit	78,9	79,8	76,1
		Perlit	11,4	10,9	11,1
		Ferrit	9,7	9,3	12,8
700 °C — 50 Sek.	T 7 A/2	Martensit	78,2	80,1	75,4
		Perlit	9,9	10,5	10,8
		Ferrit	11,9	9,4	13,8
Qualität:	T 7/1	Martensit	82,1	81,5	82,0
		Perlit	7,4	9,1	8,0
		Ferrit	10,5	9,4	10,0
TIRFING 1 C 0,56 % Si 1,75 % Mn 0,75 % Cr 0,20 %	T 7/2	Martensit	80,8	82,2	83,6
		Perlit	11,7	10,1	8,5
		Ferrit	7,5	7,7	7,9
700 °C — 100 Sek.	T 8 A/1	Perlit	75,1	75,3	76,8
		Ferrit	24,9	24,7	23,2
	T 8 A/2	Perlit	74,9	75,3	75,0
		Ferrit	25,1	24,7	25,0
700 °C — 1000 Sek.	T 9/1	Perlit	88,7	88,6	—
		Ferrit	11,3	11,4	—
	T 9/2	Perlit	89,5	88,8	—
		Ferrit	10,5	11,2	—

fügebestandteiles, insbesondere unter 5 %, nimmt die relative Genauigkeit naturgemäß stark ab. Teils hängt dies auch mit der vielfach heterogenen Verteilung von geringfügigen Gefügebestandteilen zusammen.

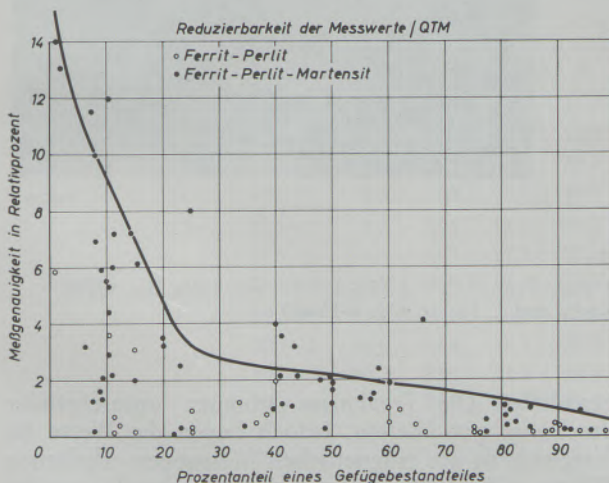


Abb. 6

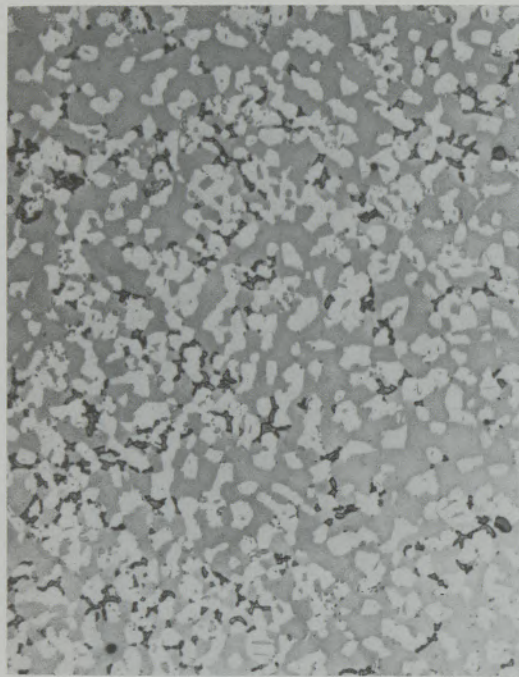
Darstellung der mit dem QTM erzielten Meßgenauigkeit

2.2. σ -Phase-Ferrit-Austenit

Etwas schwieriger gestaltet sich die metallographische Phasenanalyse mit Hilfe des QTM im System σ -Phase-Ferrit-Austenit. Die Schwierigkeit liegt auch hier in einer hinreichend regelmäßigen Anätzung der σ -Phase, vor allem aber des Ferrits. In Abb. 7 sind einige typische Beispiele der hier untersuchten Proben zusammengestellt. Ein Vergleich der am QTM erzielten Ergebnisse mit den aus der Linearanalyse erhaltenen Werten läßt sich aus der Tabelle 8 ersehen. Die Übereinstimmung der Bestimmung des σ -Phasenanteils aus den beiden Meßmethoden ist als sehr gut zu bezeichnen. Eine nicht ganz so gute Übereinstimmung wurde bei der Messung des Ferrits bzw. des Austenits erzielt. Anscheinend erhält man bei der Bestimmung des Ferrits mit Hilfe des QTM systematisch zu hohe Werte. Dieses Phänomen bedarf noch einer weiteren Untersuchung.

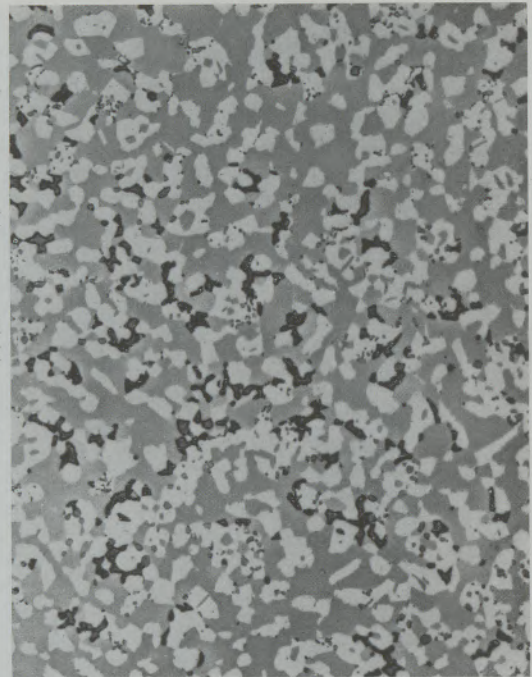
2.3. Ferrit-Austenit

An einem 18/8-Stahl mit sehr geringem Kohlenstoffgehalt (0,03 %) wurden Messungen mit dem QTM, dem Linearanalysator (4) und der magnetischen Waage (5) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 8a zusammengestellt. Die durch Linearanalyse erhaltenen Werte sind durch die Heran-



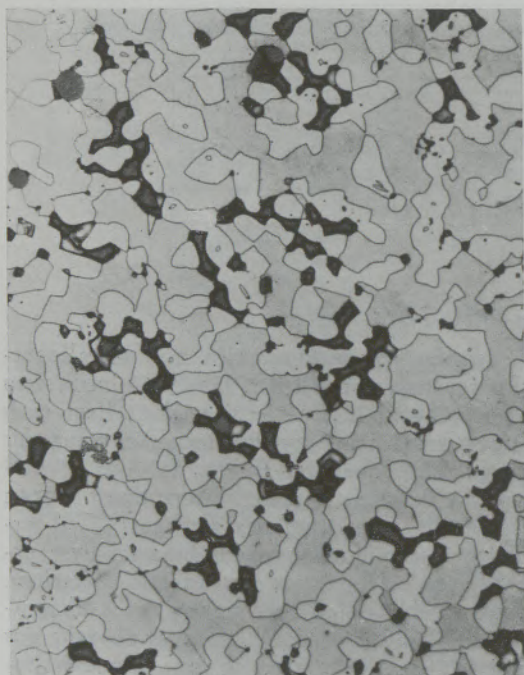
L 28

500 x



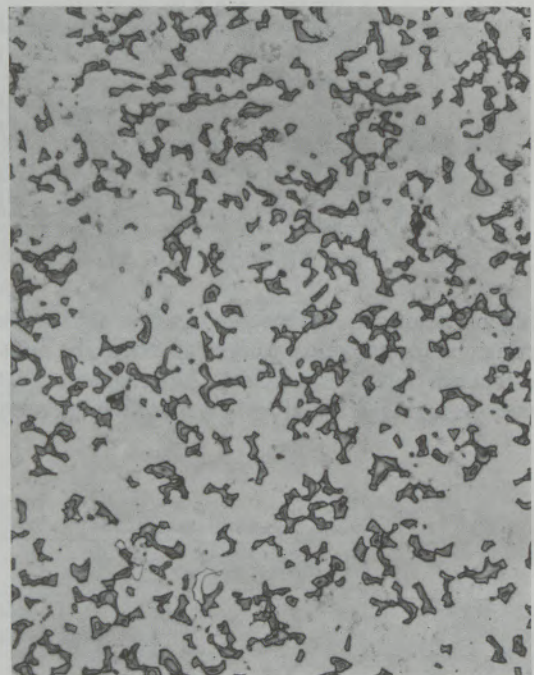
L 35

500 x



L 44

500 x



L 36

500 x

Abb. 7

Bestimmung von σ -Phase, Ferrit und Austenit in einem Stahl vom Typ 25 Cr — 5 Ni — 1,5 Mo mit Hilfe des QTM.
 (L 28: 6,1 %; L 35: 3,05 %; L 44: 13,6 % und L 36: 26,9 % σ -Phase)

ziehung einer zu kurzen Meßstrecke, insbesondere bei geringeren Ferritgehalten, als ungenau zu bezeichnen. Für die Bestimmung der Ferritgehalte mittels QTM wurden die zu untersuchenden Proben in drei senkrecht zueinander stehenden Richtungen, um eventuell vorhandene Texturerscheinungen auszuschließen, an-

geschliffen. Die Ergebnisse stimmen untereinander durchwegs gut überein. Jedoch liegen die Werte im Vergleich zu aus magnetischen Messungen erhaltenen Werten zu hoch. Wahrscheinlich liegen aber die magnetisch bestimmten Werte zu niedrig, da angenommen werden darf, daß der Ferrit einen höheren Chrom-

Tabelle 8

Vergleich der am QTM erhaltenen Analysenwerte mit den aus der Linearanalyse erzielten Ergebnissen

Probe	Wärmebehandlung	QTM			Liniäranalyse		
		σ -Phase	Austenit	Ferrit	σ -Phase	Austenit	Ferrit
L 18	700 °C — 5 Std.	11,7	39,9	48,4	11,7	41,7	46,6
L 28	800 °C — 1/2 Std.	6,1	36,5	57,4	6,3	39,8	53,9
L 29	800 °C — 1 Std.	9,0	39,9	50,1	9,2	42,2	48,6
L 34	850 °C — 1/2 Std.	0,2	36,5	63,3	0,2	38,1	61,6
L 35	850 °C — 1 Std.	3,0	34,3	62,7	2,8	39,0	58,2
L 36	850 °C — 5 Std.	26,9	73,1	—	27,6	72,4	—
L 38	850 °C — 100 Std.	31,1	68,9	—	30,2	69,8	—
L 44	900 °C — 100 Std.	13,6	37,4	49,0	12,9	42,1	45,0

gehalt, als die chemische Durchschnittsanalyse angibt, aufweisen dürfte. Eine diesbezügliche Auskunft könnte die Mikrosonde geben (6). — Die Sättigungsmagnetisierung für den Ferrit wird aber auf Grund des angegebenen Chromgehaltes (18 %) errechnet, wodurch ein niedrigerer Ferritgehalt ermittelt wird, als wenn man den wahren, sicherlich höher liegenden Chromgehalt des Ferrits für die Errechnung der Sättigungsmagnetisierung heranziehen würde. Trotz allem scheint der mit dem QTM ermittelte Ferritgehalt etwas zu hoch zu liegen.

3. Korngrößenbestimmung

Mit Hilfe des QTM kann relativ rasch eine Korngrößenbestimmung sowohl an ferritischen als auch austenitischen Stählen durchgeführt werden. Man erhält direkt eine Zahl für mittlere lineare Schnittlängen, die z. B. einfach in A.S.T.M.-Werte umge-

rechnet werden kann. Die am QTM erhaltenen Werte sind in Tabelle 9 den nach anderen Methoden der Korngrößenbestimmung gewonnenen Werten gegenübergestellt. Die Resultate stimmen sehr gut überein.

Bei der Vermessung mit Hilfe des QTM wurden jeweils 50 Gesichtsfelder herangezogen. Bei der Bestimmung der linearen mittleren Korngröße nach Heyn wurden fünf Mikrofotos mit einer durchschnittlichen Korngrenzenschnittlinienanzahl von rund 250 bis 350 vermessen. Nach der Jeffries-Methode wurden beim Kreisverfahren rund 200 Körner innerhalb fünf verschiedener Kreisflächen ausgezählt, während bei fünf Rechteckflächen rund 1500 Körner berücksichtigt wurden. Die unter der Rubrik Jeffries-Methode aufgeführten A.S.T.M.-Werte wurden auf Grund der gemessenen Kornanzahl pro qmm aus der in den A.S.T.M.-Standards angegebenen Tabellen entnommen (7). Die erhaltene Kornanzahl selbst ist in

Tabelle 8a

Vergleich der am QTM erhaltenen Analyseergebnisse mit Werten der Linearanalyse bzw. der magnetischen Messung. Stahlqualität 18/8 mit niedrigem Kohlenstoffgehalt

Proben	Liniäranalyse			QTM-Apparatur				Magnet. Methode		
	längs	quer	M	a	b	c	M	1.	2.	M
20 — 1	9,6	14,1	11,9	15,6	13,2	15,6	14,8	10,5	10,0	10,3
20 — 2	8,7	12,0	10,4	16,6	14,8	14,4	15,3	10,5	10,5	10,5
20 — 3	9,4	9,9	9,7	18,2	15,2	14,9	16,1	11,5	11,5	11,5
20 — 5	3,6	7,9	5,8	17,8	15,5	16,4	16,6	11,5	11,0	11,3
21 — 1	9,6	15,3	12,5	20,4	21,6	19,9	20,6	13,5	13,5	13,5
21 — 2	11,6	12,7	12,2	22,2	21,0	21,8	21,7	14,5	14,0	14,3
21 — 3	19,1	16,1	17,6	23,5	23,1	24,5	23,7	16,0	15,0	15,5
22 — 1	19,9	17,5	18,7	22,4	22,1	21,5	22,0	16,0	16,0	16,0
22 — 2	22,8	25,4	24,1	25,5	26,0	22,4	24,6	17,5	17,5	17,5
22 — 3	20,3	22,1	21,2	24,2	26,7	27,0	26,0	17,5	18,5	18,0
22 — 5	23,9	27,5	25,7	31,2	31,2	30,3	30,9	23,0	21,5	22,3

20: Σ Cr-Äquiv = 22,0

21: „ = 23,0

22: „ = 24,0

1: 1150 °C/1 Std.

2: 1150 °C/4 Std.

3: 1150 °C/16 Std.

5: 1150 °C/64 Std.

Tabelle 9

Vergleich der auf Grund verschiedener Methoden erhaltenen Korngrößenwerte

Stahlprobe	Normalisierungstemp.	QTM		HEYN-Meth.		JEFFRIES-Meth.			
		L in μ	ASTM	L in μ	ASTM	Kreisverfahren		Rechteckverfahren	
						$\frac{1}{\sqrt{NA}}$ in μ	ASTM	$\frac{1}{\sqrt{NA}}$ in μ	ASTM
Bal. 1	900 °C	31,1	6,3/4	28,3	7	29,1	7,1/4	29,7	+ 7
Bal. 2	1000 °C	33,5	6,1/2	31,7	6,3/4	31,9	7	33,3	- 7
A 5	975 °C	44,4	5,1/2	41,3	6	—	—	—	—
A 7	1050 °C	49,2	5,1/4	46,2	5,1/2	—	—	—	—
O 1	875 °C	14,6	9	13,0	9,1/4	14,5	9,1/4	13,5	9,1/2
O 3	925 °C	17,7	8,1/4	19,0	+ 8	18,9	8,1/2	18,8	8,1/2
O 5	975 °C	15,4	8,3/4	16,0	+ 8,1/2	19,2	- 8,1/2	18,0	+ 8,1/2
O 7	1050 °C	23,0	7,1/2	23,0	7,1/2	24,8	7,3/4	24,5	7,3/4
O 9	1150 °C	113,0	3	132,0	2,3/4	168,0	2,1/4	168,0	2,1/4

Bal: Al-haltiger Magnetstahl mit niedrigem Kohlenstoffgehalt.

A bzw. O: Cr-legierter Preßformstahl mit niedrigem Kohlenstoffgehalt.

Tabelle 9 nicht aufgenommen worden; zur besseren Vergleichsmöglichkeit wurde der aus der Kornanzahl nach der Formel

$$d = \frac{1}{\sqrt{NA}}$$

errechnete durchschnittliche Korndurchmesser angegeben. Es besteht allerdings ein geringer Unterschied

zwischen den nach der Linear- (Heyn) und den aus der mittleren Kornflächenmethode (Jeffries) erhaltenen Werten für den mittleren Korndurchmesser. Werden die Meßergebnisse jedoch in A.S.T.M.-Werten angegeben, so erhält man eine sehr gute Übereinstimmung der aus den verschiedenen Methoden gewonnenen Ergebnisse.

Zusammenfassung

Es wurde untersucht, inwieweit die am QTM erhaltenen Meßergebnisse mit den nach herkömmlichen Methoden erhaltenen Werten übereinstimmen. Ein Vergleich mit den bisher im Betrieb verwendeten Schlackenbestimmungsmethoden zeigte eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Die metallographische Phasenanalyse im System Ferrit-Perlit-Martensit bzw. Ferrit-Austenit- σ -Phase mit Hilfe des QTM ist den herkömmlichen Linearanalysenmethoden sowohl an Geschwindigkeit als auch an Genauigkeit überlegen. Eine relativ gute Übereinstimmung zeigten auch die mit Hilfe des QTM erhaltenen Ergebnisse einer Graphitbestimmung an Bandstahlqualitäten mit den auf

Grund der chemischen Analyse und mit Hilfe der Linearanalyse erhaltenen Werten. Sehr gut eignet sich das QTM für eine Korngrößenanalyse von nichtmetallischen Einschlüssen. Eine vergleichende Korngrößenbestimmung an drei verschiedenen Stahlqualitäten zeigte eine sehr gute Übereinstimmung.

Auf Grund der mit dem QTM bisher gemachten Erfahrungen kann dieses Gerät für die Schlackenkontrolle, für die Korngrößenbestimmung und in bestimmten Fällen auch für die metallographische Phasenanalyse vorteilhaft eingesetzt werden. Das QTM bedeutet für die Qualitätskontrolle einen weiteren nicht unbedeutenden Fortschritt.

Summary

There was investigated, how far the measuring results obtained by the QTM agree with the data obtained by the conventional methods. A comparison of the slag determination methods used up to now in the plant showed a satisfactory agreement. The metallographic phase analysis in the system Ferrite-Perlite-Martensite and Ferrite-Austenite- σ -phase respectively, by aid of the QTM surpasses the conventional linear analysis methods both in rate and in accuracy. The results of a graphite determination in strip steels obtained by aid of QTM showed a relatively good conformity with the data gained by

the chemical analysis and the linear analysis. The QTM is very suitable for grain size analysis of non metallic inclusions. A comparative grain size determination on three different steels showed a very good conformity.

From the experiences gained by the QTM this tool can be usefully applied for the slag control, for the grain size determination and in certain cases, also for the metallographic phase analysis. The QTM means a further not insignificant progress for the quality control.

Résumé

On a vérifié dans quelle mesure les résultats obtenus au Quantimet concordent avec ceux obtenus par les méthodes courantes. Une comparaison avec les méthodes d'analyse des laitiers appliquées jusqu'à présent à l'aciérie a montré une corrélation satisfaisante des résultats. L'analyse métallographique des phases dans le système ferrite-perlite-martensite ou dans le système ferrite-austénite-phase sigma, effectuée au Quantimet, est supérieure aux méthodes d'analyse linéaire courantes aussi bien du point de vue de la rapidité que de celui de la précision. On a également obtenu une bonne corrélation entre les résultats d'une détermination de graphite au Quantimet dans plusieurs nuances d'acier pour bandes, avec ceux

de l'analyse chimique et de l'analyse linéaire. Le Quantimet convient très bien pour l'évaluation de la grosseur de grains des inclusions non métalliques. Une détermination comparative de la grosseur de grains de trois nuances d'aciers différentes a présenté une bonne corrélation.

D'après l'expérience acquise jusqu'à présent avec le Quantimet, on peut utiliser cet appareil pour le contrôle du laitier, la détermination de la grosseur de grains et, dans certains cas, pour l'analyse métallographique de phases. Le Quantimet représente un progrès important pour l'exécution du contrôle de qualité.

Literaturverzeichnis

1. Cole, M., "The Metals Research Quantimet (QTM)". *Micr. & Cryst. Front.*, vol. 15, Nr. 4, pp. 148—160.
2. Fischer, C., "The Metals Research Image Analysing Computer". *Particle Size Analysis Conf.* 1966; 9.
3. Jakenberg, K. E. et al., "Slagbestimmingsmetoder". *Jernkont. Ann.* 149 (1965), Nr. 4, pp. 146—196.
4. Fischmeister, H. F., "Verfahren und Apparate der quantitativen Metallographie". *Prakt. Metallographie* 2 (1965), pp. 251—263.
5. Mejer, H. A., "Quantitative Analysis of Ferrite in Austenitic Stainless Steel". *Brit. Weld. J.* 13 (1966), Nr. 1, pp. 12—17.
6. Hofer, F., "Nachweis der quantitativen Verteilung von Ni, Cr und anderen Elementen im Austenit und Ferrit mit Hilfe der Mikrosonde". *Mikrochim. Acta* 1965, H. 3, pp. 494—502.
7. "Standard Methods for Estimating the Average Grain Size of Metals". ASTM Designation: E 112—63.

DK 620.18 : 669.293.5 : 621.365.2 : 621.365.9

Metallographische Untersuchungen an elektronenstrahlgeschmolzenen Nioblegierungen

Von M. Malli, Essen

Versuchsanstalt der Fried. Krupp WIDIA-Fabrik

(Vergleich von im Vakuum-Lichtbogenofen und im Elektronenstrahl-ofen hergestellten Schmelzen technischer Niob-Legierungen hinsichtlich Gefügeausbildung, Reinheitsgrad und Homogenität; Versuche zum Rekristallisationsverhalten der stranggepreßten C-freien und C-haltigen Legierungen; Gefügeveränderungen nach Zeitstandsbeanspruchungen bei 1100 °C.)

(Comparison of melts of technical Niob alloys produced in the vacuum electric-arc furnace and by electron beam with regard to structural composition, degree of purity and homogeneity; experiments on recrystallisation behaviour of the extruded alloys free from carbon and containing it; structural changes after creep-stresses at 1100 °C depending on time.)

(Comparaison de coulées d'alliages industriels de niobium élaborées au four à arc sous vide ou dans un four à bombardement d'électrons, aux points de vue structure, propreté et homogénéité; essais de recrystallisation d'alliages contenant ou non du carbone et filés à la presse; variations de structure lors de charges de fluage à 1100 °C.)

Nioblegierungen haben in den letzten Jahren eine erhebliche technische Bedeutung für die Konstruktion von Triebwerksteilen und für die Raumfahrt erhalten. Eine Erhöhung der Festigkeitseigenschaften des Rein-Niobs, insbesondere der Warmfestigkeit, wird erreicht entweder durch Zulegierung von weiteren Metallen, also durch Mischkristallbildung, oder durch Dispersionshärtung. Als Legierungselemente kommen dabei hauptsächlich Wolfram, Molybdän, Vanadin und Titan in Frage, während eine Dispersionshärtung aus-

schließlich oder zusätzlich durch eingelagerte Karbide erreicht wird. Besonders in Amerika sind zahlreiche technische Nioblegierungen im Hinblick auf gute Korrosions- und Zunderbeständigkeit, gute Warmfestigkeitseigenschaften, gute Verarbeitbarkeit, gute Schweißseigenschaften und für die Raumfahrt Legierungen mit besonders geringer Dichte entwickelt worden. Unter den Nioblegierungen mit besonders geringer Dichte scheinen die Nioblegierungen mit 10 % Molybdän und 10 % Titan sowie Legierungen mit 10 %

Titan und 5 % Zirkon besonders aussichtsreich. Diese beiden Legierungen und Legierungen auf der Basis mit 10 % Wolfram und 1 % Zirkon sowie verschiedenen Kohlenstoffgehalten haben wir für unsere Untersuchungen ausgewählt, die das Ziel haben, die Kriech-eigenschaften und das Schweißverhalten nach verschiedenen Verfahren näher zu untersuchen.

Als Ausgangswerkstoffe für Nioblegierungen, insbesondere mit mehreren metallischen Legierungskomponenten, werden üblicherweise möglichst reine sauerstofffreie Pulver verwendet. Nach diesem Verfahren wurden Nioblegierungen auf der Basis 10 % Wolfram, 1 % Zirkon mit Kohlenstoffgehalten von 0,1 und 0,6 % hergestellt. Dazu wurden geeignete Pulvermischungen zu 5-kg-Elektroden verpreßt und zur Erhöhung der mechanischen Stabilität 1 h bei 800 °C im Hochvakuum gesintert. Die gesinterten Preßlinge wurden dann in einem Elektronenstrahl-ofen zweimal umgeschmolzen. Da neben den Festigkeitseigenschaften auch das Schmelzverhalten, insbesondere die Abbrandverhältnisse, von der Reinheit der Einsatzwerkstoffe weitgehend mitbestimmt wird, wurden von allen Ausgangspulvern die Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffanalysen angefertigt. Für die Herstellung der Legierungen mit 10 % Molybdän und 10 % Titan sowie 10 % Titan und 5 % Zirkon wählten wir den Weg über Vorlegierungen. Dazu wurden Niob-Molybdän-, Niob-Titan- und Niob-Zirkon-Vorlegierungen im Verhältnis 50 : 50 in einem Vakuum-Lichtbogenofen hergestellt. Von dieser für die Herstellung von Nioblegierungen bisher nicht gebräuchlichen Methode erwarteten wir einen besseren Reinheitsgrad, weil sehr reine Metalle in Form von Granulaten eingesetzt werden können und eine bessere Homogenität der Fertigschmelzen. Die Schmelzen der Vorlegierungen wurden dabei zerkleinert und die Granulate ebenfalls zu 5-kg-Elektroden verpreßt. Diese Elektroden haben für den Elektronenstrahl-ofen eine genügend große Festigkeit, so daß ein Vorsintern entfällt. Da derartige Preßlinge im Gegensatz zu den Pulverpreßlingen über eine genügend gute elektrische Leitfähigkeit verfügen, können sie auch in einem Vakuum-Lichtbogenofen umgeschmolzen werden. Wir haben daher zu Vergleichszwecken neben den Schmelzen im Elektronenstrahl-ofen auch kleinere Schmelzen im Vakuum-Lichtbogenofen angefertigt, um den Reinheitsgrad und die Gefügeausbildung der Legierungen, die nach den beiden Schmelzverfahren hergestellt worden sind, vergleichen zu können. Für diese Untersuchungen waren auch wirtschaftliche Überlegungen maßgebend, da das Elektronenstrahlschmelzen viel aufwendiger ist.

Da der vorliegende Bericht vornehmlich auf die metallographischen Untersuchungen an diesen Nioblegierungen ausgerichtet ist, sollen einige Bemerkungen über unsere Erfahrungen zur Schliffvorbereitung vorangestellt werden. In (1)–(3) ist eine große Zahl von Polier- und insbesondere Ätzverfahren angegeben. Da Niob zu den säurebeständigsten Metallen gehört, sind Erfolge nur mit Ätzlösungen auf Flußsäurebasis zu erwarten, doch ist bei Nioblegierungen mit hohen Gehalten an metallischen Komponenten, wie z. B. Molybdän, Titan und Wolfram, bei Ätzun-

gen mit flußsäurehaltigen Lösungen auch diesen Metallen Rechnung zu tragen. Die im wesentlichen C-freien und die C-haltigen Legierungen erfordern außerdem sehr unterschiedliche Ätzzeiten. Die Vorbereitung der Schliffproben erfolgte wie üblich durch Naßtrennen und Vorschleifen auf Naßschleifpapier. Für die Anfertigung von Makroschliffen bewährten sich chemische Glänzlösungen auf Flußsäure-Schwefelsäure-, Flußsäure-Salpetersäure- und Flußsäure-Salzsäure-Basis. Die Glänzzzeiten betragen dabei nur wenige Minuten. Für die mikroskopischen Untersuchungen konnten dagegen mit derartigen Glänzlösungen keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden; ebenso verliefen die elektrolytischen Polierversuche mit auf dem Markt erhältlichen Elektrolyten, auch den perchlorsäurehaltigen, negativ. Die besten Polierergebnisse für die Mikroschliffe wurden erhalten mit einem Vibrationspoliergerät unter Verwendung eines Mikroclothpoliertuches und unter Zusatz von Tonerde und Perhydrol. Die Polierzeiten betragen zwischen 2 und 4 Stunden. Sowohl bei Rein-niob als auch bei den hier untersuchten Nioblegierungen bewährte sich elektrolytisches Wischpolieren, wobei als Elektrolyt ein RP 11-Elektrolyt nach Reinacher und ein Polwender benutzt wurden. Die mittleren Stromdichten betragen zwischen 200 und 500 mA/cm², die Polierzeiten bis zu 30 min. Diese Polierzeiten sind gegenüber Literaturangaben für Nioblegierungen als kurz zu bezeichnen. Für die Mikroätzungen wurden die besten Erfahrungen mit einer Lösung aus 20 ml Flußsäure, 20 ml Salpetersäure und 60 ml Wasser gemacht, bei Ätzzeiten zwischen 1/2 und 2 Minuten.

In Abb. 1 sind Makroaufnahmen von Gußblöcken der Legierung Nb 10 Mo 10 Ti gegenübergestellt, die einmal in einem Vakuum-Lichtbogenofen und zum

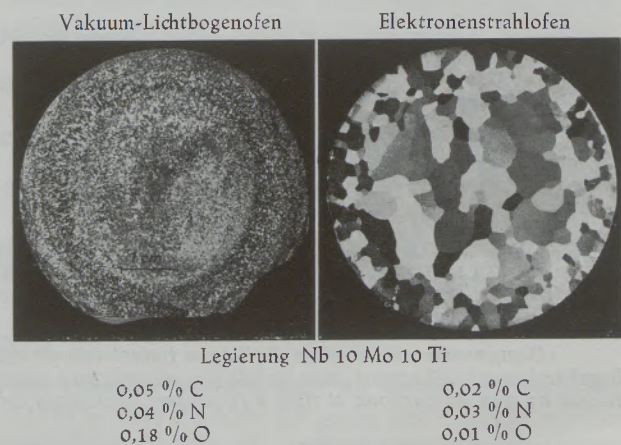
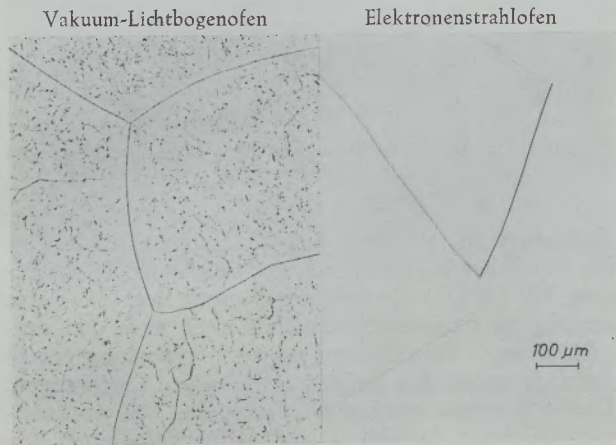


Abb. 1
Gußzustand

anderen im Elektronenstrahl-ofen umgeschmolzen wurden. Der höhere Reinheitsgrad, insbesondere der niedrigere Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt der elektronenstrahlgeschmolzenen Legierung, führt zu einer wesentlich grobkörnigeren Gefügeausbildung im Gußzustand beim Elektronenstrahlschmelzen gegenüber

dem Vakuum-Lichtbogenschmelzen. Es sei aber darauf hingewiesen, daß die Abbrandverhältnisse, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, beim Vakuum-Lichtbogenofen wesentlich günstiger liegen, d. h., daß bei den Elektronenstrahlschmelzen mit einem höheren Abbrand, in diesem Falle des Titans, gerechnet werden muß. Der stark unterschiedliche Reinheitsgrad dieser beiden Schmelzverfahren wird auch durch die Mikroaufnahmen bestätigt (Abb. 2).

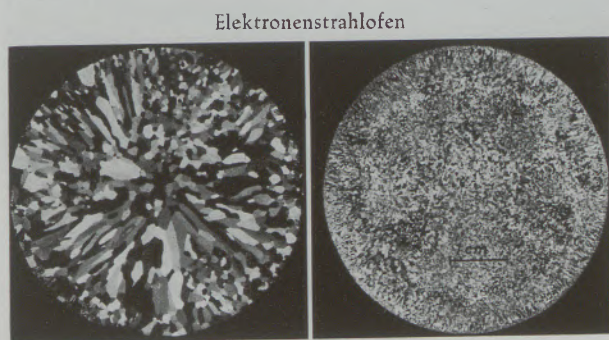


Legierung Nb 10 Mo 10 Ti

Abb. 2

Reinheitsgrad bei verschiedenen Erschmelzungsarten

Während bei den elektronenstrahlgeschmolzenen Nioblegierungen ein weitgehend von Einschlüssen und Ausscheidungen freies Gefüge zu erkennen ist, zeigt die Vakuum-Lichtbogenschmelze bei gleichen Einsatzwerkstoffen eine größere Zahl von Oxiden und Karbiden. Aber auch bei den Elektronenstrahlschmelzen wirkt sich der höhere Reinheitsgrad der kohlenstofffreien Legierungen stark auf die Korngröße des Gußzustandes aus (Abb. 3). Der vergleichsweise hohe



Nb 10 Mo 10 Ti

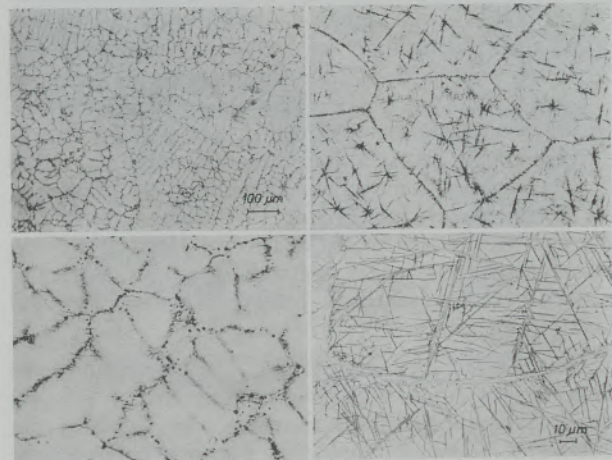
Nb 10 W 1 Zr 0,6 C

Abb. 3

Gefügeausbildung C-freier und C-haltiger Nb-Legierungen

Kohlenstoffgehalt von 0,6 % bei der Legierung mit 10 % Wolfram und 1 % Zirkon bewirkt ein wesentlich feineres Gußgefüge gegenüber den kohlenstofffreien Legierungen. Von der Legierung Nb 10 W 1 Zr

wurden 2 Schmelzen mit 0,1 % und 0,6 % Kohlenstoff angefertigt. Dabei sollte der Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Verarbeitbarkeit und die Zeiteigenschaften untersucht werden. Die Mikroaufnahmen in Abb. 4 lassen den Einfluß des Kohlen-



0,1 C

0,6 C

Nb-Legierung mit 10 W 1 Zr

Abb. 4

Einfluß des C-Gehaltes auf die Gefügeausbildung

stoffgehaltes auf die Gefügeausbildung, insbesondere auf die Zahl der ausgeschiedenen Karbide, deutlich erkennen. Während bei Schmelzen mit 0,1 % C Karbidanreicherungen vornehmlich an den Korngrenzen auftreten, sind bei den Schmelzen mit 0,6 % C auch im Korninneren Karbidausscheidungen festzustellen. Demnach dürfte ein C-Gehalt unter 0,1 % nicht zu dem gewünschten Effekt der Dispersionshärtung beitragen.

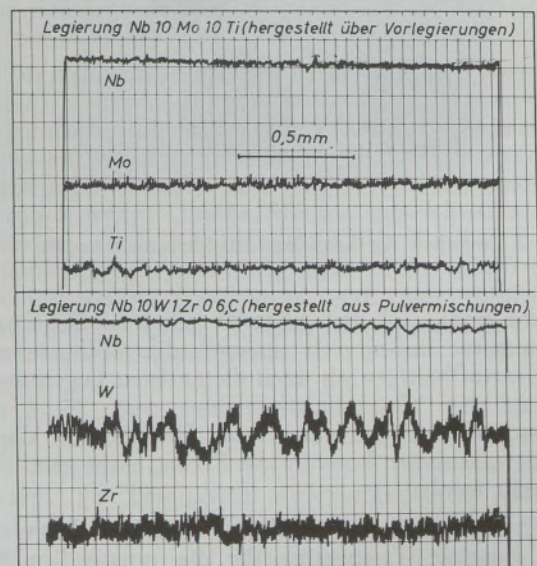


Abb. 5

Homogenität der Fertigschmelzen (Linienanalyse mit der Mikrosonde)

Die Homogenität der Fertigschmelzen wurde mit der Mikrosonde überprüft. Einige Ergebnisse sind in Abb. 5 zusammengestellt. Eine Linienanalyse längs einer Strecke von etwa 2 mm ergab für die elektronenstrahlgeschmolzene Legierung Nb 10 Mo 10 Ti, die über Vorlegierung hergestellt worden ist, eine sehr gleichmäßige Verteilung der angegebenen Elemente, oberes Teilbild. Im unteren Teilbild sind die Ergebnisse einer Linienanalyse für die Elemente Niob, Wolfram und Zirkon der Elektronenstrahlschmelze wiedergegeben, bei der als Elektroden gesinterte Pulverpreßlinge eingesetzt wurden. Eine derartige Mikroanalyse macht deutlich, daß dieses Verfahren zu einer nicht so guten homogenen Verteilung der Elemente, hier insbesondere im Fall des Wolframs, führt. Wie wir erwartet hatten, bewirkt also die Herstellung von Nioblegierungen unter Verwendung von Vorlegierungen eine wesentlich bessere Homogenität der Fertigschmelzen.

Die Weiterverarbeitung der Nioblegierungen zu Stangen mit einem Durchmesser von 20 mm erfolgte durch Strangpressen. Dazu wurde die Gußhaut der Schmelzen abgedreht und etwa 120 mm lange Stücke in Taschen aus Tiefziehblech vakuumdicht eingeschweißt, um ein Verzundern der Legierungen zu verhindern (Abb. 6). Die Proben wurden im Salzbad er-

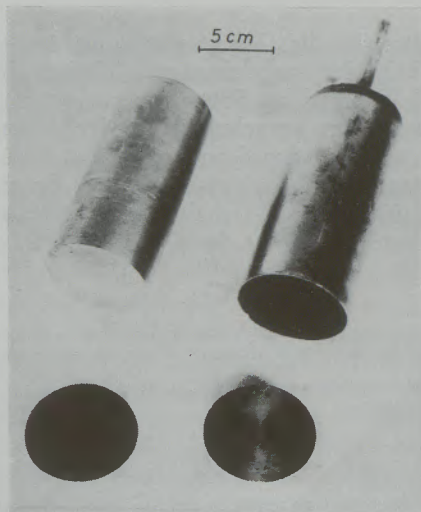


Abb. 6

Verpacken der Schmelzen für Strangpreßversuche

wärmt und $\frac{1}{4}$ h bei 1300°C gehalten. Bei dieser Temperatur ließen sich sowohl die wolfram- und kohlenstoffhaltigen als auch die anderen Legierungen bis zu einer Querschnittsabnahme von 75 : 1 mit Glasschmierung gut verpressen; bei höheren Querschnittsabnahmen konnten die Proben nicht ganz ausgepreßt werden.

Die Ergebnisse einiger Glühversuche, aus denen sich die optimale Temperatur für die notwendige Rekristallisationsglühung ergeben sollte, sind in den nächsten Bildern wiedergegeben (Abb. 7). Eine merkliche Abnahme der gemessenen HV 10-Härte kann für die Nb-Legierung 10 W 1 Zr 0,1 C erst bei

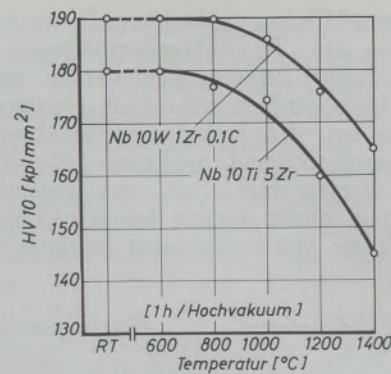


Abb. 7

Abhängigkeit der Härte stranggepreßter Nb-Legierungen von der Glühtemperatur

Temperaturen oberhalb 800°C festgestellt werden. Ein ähnlicher Härteverlauf wird auch für die Legierung Nb 10 Ti 5 Zr festgestellt, doch liegt die Härte sowohl im Ausgangszustand als auch nach den verschiedenen Warmbehandlungen erwartungsgemäß deutlich unter den kohlenstoffhaltigen Legierungen. Dieses Ergebnis wird auch durch die Mikroaufnahmen bestätigt. In Abb. 8 sind Gefügeaufnahmen von

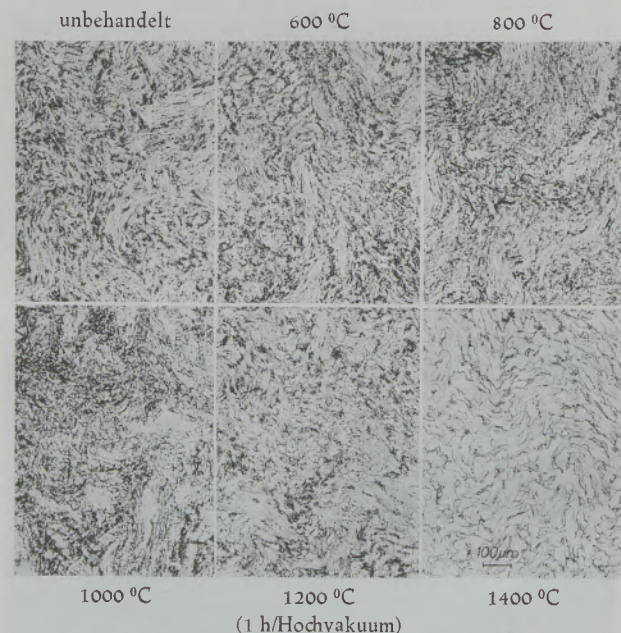


Abb. 8

Gefügeausbildung der Legierung Nb 10 Ti 5 Zr nach verschiedenen Warmbehandlungen

Schliffproben zusammengestellt, die den Einfluß der Temperatur auf die Gefügeausbildung zeigen sollen. Dieser Zusammenstellung ist zu entnehmen, daß erst bei Temperaturen um 1400°C eine nahezu vollständige Rekristallisation stattgefunden hat. Das gleiche gilt für die Legierung 10 W 1 Zr und 0,1 % C (Abb. 9). Wegen der Feinheit des Gefüges ist in diesem Falle der Zeitpunkt beginnender Rekristallisation nicht so deutlich festzustellen, doch kann

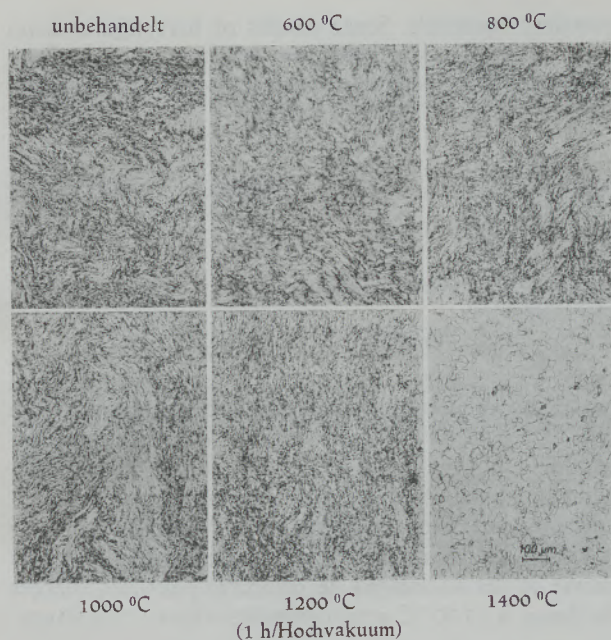


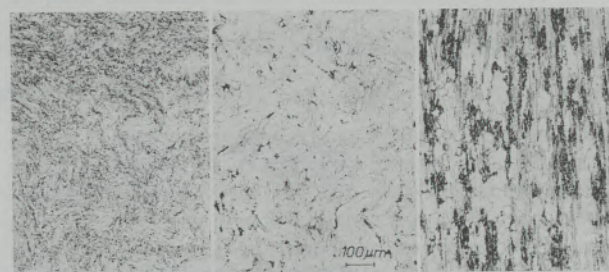
Abb. 9

Gefügeausbildung der Legierung Nb 10 W 1 Zr 0,1 C nach verschiedenen Warmbehandlungen

auch hier als unterste Temperatur für eine beginnende Rekristallisation 1400 °C angegeben werden bei Glühzeiten von 1 Stunde.

Zur Zeit laufen Zeitstandversuche an diesen Nioblegierungen. Neben der Bestimmung der Zeitstandfestigkeiten und Kriecheigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur sollen auch hier metallographische Untersuchungen Auskunft über mögliche Gefüge-

veränderungen während der Zeitstandbeanspruchung geben. Als ein erstes Ergebnis derartiger Untersuchungen sind in Abb. 10 Längs- und Querschliffe der



Ausgangszustand Querschliff
Querschliff Längsschliff

Zeitstandprobe [1100 °C; 2350 h; 6 kp/mm²]

Abb. 10

Gefügeveränderungen nach Langzeitbeanspruchung
Legierung Nb 10 W 1 Zr 0,1 C

Legierung Nb 10 W 1 Zr und 0,1 % C nach dem Strangpressen und Schmieden und nach einer Zeitstandbeanspruchung von rund 2350 Stunden bei 1100 °C gegenübergestellt. Danach kann bei einer Langzeitglühung auch schon bei Temperaturen von 1100 °C eine merkliche Rekristallisation beobachtet werden, die zu einer deutlichen Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur führt.

Diese Untersuchungen, die einen Beitrag zum Verständnis der Kriecheigenschaften von Nioblegierungen liefern sollen, werden unter Zuhilfenahme des Elektronenmikroskops und der Mikrosonde fortgeführt.

Zusammenfassung

In dem Bericht werden vornehmlich die metallographischen Untersuchungsergebnisse mitgeteilt, die an im Vakuum-Lichtbogenofen und im Elektronenstrahlhofen hergestellten, technischen C-freien und C-haltigen Niob-Legierungen erhalten wurden. Voraussetzung für diese Untersuchungen war die Erprobung verschiedener Polier- und Ätzverfahren für die Herstellung von Makro- und Mikroaufnahmen. Die besten Ergebnisse wurden mit einem Vibrationspoliergerät (Microcloth-Poliertuch) unter Zusatz von Tonerde und Perhydrol erhalten bei Polierzeiten von rd. 2 Stunden; für die Mikroätzung aller Legierungen

hat sich eine Lösung 20 ml HF, 20 ml HNO₃ und 60 ml H₂O bewährt.

Die Elektronenstrahlgeschmelzen haben erwartungsgemäß einen höheren Reinheitsgrad; die C-haltigen Legierungen zeigen eine feinkörnigere Gefügeausbildung als die C-freien. Durch Verwendung von Vorlegierungen konnte eine bessere Homogenität der Fertigschmelzen erreicht werden gegenüber pulverförmigen Einsatzmaterialien. Einige Ergebnisse von Untersuchungen zum Rekristallisationsverhalten der stranggepreßten Legierungen und von Gefügeveränderungen nach Zeitstandbeanspruchungen bei 1100 °C werden mitgeteilt.

Summary

In the report chiefly the metallographic experimental results are communicated obtained from technical Niob-alloys free from C and such containing C which were made in the vacuum electric-arc furnace and in the electron beam furnace. The basis for these tests was the testing of various polishing and etching methods in order to take macro- and micro photo-

graphs. The best results were gained by a vibration polishing apparatus (micro-cloth-polishing cloth) by adding alumina and perhydrol the polishing period being about two hours; for micro etching of all alloys a solution 20 ml HF, 20 ml HNO₃ and 60 ml H₂O proved to be successful.

The electron beam melts have, as expected, a higher degree of purity; the alloys containing C show a more fine grained structural composition than those free from C. By using key alloys a better homogeneity of the finished melts could be obtained than by

powdery materials. Some results of investigations on the recrystallization behaviour of the extruded alloys and structural changes after creep stresses depending on time at 1100 °C are reported.

Résumé

Dans ce rapport on traite principalement de résultats d'études métallographiques obtenus sur des alliages industriels de niobium contenant ou non du carbone et élaborés dans un four à arc sous vide ou dans un four à bombardement d'électrons. La condition préalable de ces recherches était l'étude de divers procédés de polissage et d'attaque pour la fabrication de macrographies et de micrographies. Les meilleurs résultats furent obtenus avec un appareil de polissage par vibration (tissu à polir Microcloth) avec addition d'alumine et d'eau oxygénée pour des temps de polissage d'environ 2 heures pour l'attaque micrographique de tous les alliages, une solution de 20 ml de HF,

20 ml de HNO₃ et 60 ml de H₂O a donné de bons résultats.

Les coulées élaborées par bombardement électronique ont, d'après l'expérience, une propreté meilleure; les alliages contenant du carbone ont un grain plus fin que les alliages exempts de carbone. Par emploi d'alliages de base, on a pu obtenir une meilleure homogénéité des coulées finies qu'avec des constituants de charge pulvérulents. Quelques résultats d'études de la recristallisation d'alliages filés à la presse et des variations de structure sous des charges de fluage à 1100 °C sont indiqués.

Literaturverzeichnis

1. Miller, G. L., Tantalum and Niobium, Butterworths Scientific Publications London 1959.
2. Quarell, A. G., Niobium. Tantalum. Molybdenum and Tungsten. Elsevier Publishing Company, Amsterdam — London — New York — Princetown 1961.
3. Kieffer, R., H. Braun, Vanadin. Niob. Tantal. Springer-Verlag Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963.

DK 620.181.4 : 535.822.9 : 536.45 : 669.15-194.5

Untersuchungen über das Umwandlungsverhalten legierter Stähle mit dem Hochtemperaturmikroskop

Von A. Kulmburg und K. Swoboda, Kapfenberg

Mitteilung aus den Forschungsanstalten der Edelstahlwerke Gebr. Böhler & Co., Aktiengesellschaft

(Möglichkeiten und Grenzen der Verwendung eines Hochtemperaturmikroskops zur Erstellung von ZTU-Schaubildern für isotherme Umwandlung und kontinuierliche Abkühlung; vergleichende Untersuchungen mit einem Hochtemperaturmikroskop und einem Dilatometer für kontinuierliche Abkühlung zur quantitativen Bestimmung des Ablaufes der Zwischenstufen- und Martensitumwandlung an der Probenoberfläche und im Probeninneren; Einfluß der freien Oberfläche auf die Zwischenstufen- und Martensitumwandlung.)

(Possibilities and limitations of applying a high-temperature microscope for providing Time Temperature Transformation diagrams for isothermal transformation and continuous cooling; comparative investigations with a high-temperature microscope and a dilatometer for continuous cooling on quantitative determination of the bainite- and martensite transformation process on the surface and in the interior of the specimen; influence of the free surface on bainite- and martensite transformation.)

(Possibilités et limites de l'utilisation d'un microscope à haute température pour l'établissement de diagrammes TTT pour la transformation isotherme et le refroidissement continu; essais comparatifs avec un microscope à haute température et un dilatomètre, au cours du refroidissement continu, pour la détermination quantitative du déroulement de la transformation bainitique et de la transformation martensitique à la surface et à l'intérieur de la coupe; influence de la surface libre sur ces transformations.)

Einleitung

Für den Einsatz eines Hochtemperaturmikroskops in der modernen Zweckforschung ist die Kenntnis und richtige Beurteilung des Verhaltens der beobachteten Oberfläche von entscheidender Bedeutung.

Über die Oberflächenvorgänge in der Hochtemperaturmikroskopie liegen vor allem von R. Mitsche und F. Jeglitsch (1) — (3) eine Reihe von Veröffentlichungen vor.

Mit der Frage des Einflusses der freien Oberfläche auf Umwandlungsvorgänge im besonderen befaßten sich vor allem Hanemann (4), ferner T. Ko (5), der für den Umwandlungsablauf an der Probenoberfläche und im Probeninneren ein isothermes ZTU-Schaubild erstellte, sowie R. Mitsche und F. Jeglitsch (1), die auf Grund ihrer Untersuchungen zu dem Schluß kommen, daß die Umwandlung in Zwischenstufe an der Oberfläche schneller auftritt als im Inneren.

Aufgabenstellung und Grundlagen

Ein Hochtemperaturmikroskop kann grundsätzlich für die Erstellung von ZTU-Schaubildern eingesetzt werden, wobei jedoch für quantitative Aussagen zur Zeit nur der Bereich der Zwischenstufe und der Martensitstufe in Frage kommt, da die Umwandlungskinetik der Perlitstufe quantitativ nur schwierig erfaßt werden kann. Ein weiterer Nachteil der meisten Heiztische besteht darin, daß die Probe von der Austenitisierungstemperatur nicht schnell genug auf die Umwandlungstemperatur abgekühlt werden kann. Aus Versuchen und Berechnungen von F. Weyer und O. Krisement (6) geht aber hervor,

daß der Abkühlungsverlauf von Austenitisierungsauf Umwandlungstemperatur einen entscheidenden Einfluß auf die Lage der ZTU-Kurven hat, der umso größer wird, je langsamer die Abkühlung vor sich geht und je rascher der Stahl umwandelt.

Diese experimentellen Schwierigkeiten fallen jedoch weg, wenn ein Hochtemperaturmikroskop zur Erstellung von ZTU-Schaubildern für kontinuierliche Abkühlung herangezogen wird, wobei die Möglichkeit bestehen muß, die Proben mit linearer Abkühlungsgeschwindigkeit oder nach einer Abkühlungskurve abzukühlen, die dem Newtonschen Abkühlungsgesetz entspricht (7).

Das Hochtemperaturmikroskop bietet den großen Vorteil, daß der Umwandlungsablauf an der Probenoberfläche kontinuierlich beobachtet und fotografisch festgehalten werden kann. Voraussetzung für die Auswertung der Versuchsergebnisse ist jedoch die Beantwortung der Frage, welche quantitativen Beziehungen zwischen dem Umwandlungsablauf an der beobachteten Probenoberfläche und dem im Probeninneren bestehen.

Das Hochtemperaturmikroskop kann jedoch nur zur Bestimmung des Umwandlungsablaufes an der Probenoberfläche herangezogen werden, da wegen der in Heiztischproben auftretenden Temperaturdifferenzen (8) ein exakter Vergleich zwischen dem Umwandlungsablauf an der Oberfläche und im Inneren an ein und derselben Probe nicht zulässig ist. Außerdem kann im Inneren der Heiztischprobe nur das Gefüge nach abgeschlossener Umwandlung und nicht deren Ablauf beurteilt werden.

Genauere und repräsentative Angaben über den Umwandlungsablauf im Inneren einer Probe bei kontinuierlicher Abkühlung erhält man hingegen

durch die Aufnahme von Dilatometerkurven mit Hilfe eines hierfür geeigneten Dilatometers (9).

Für eine Gegenüberstellung des Umwandlungsverhaltens an der Probenoberfläche und im Probeninneren ergeben sich im wesentlichen die drei in Abb. 1 angegebenen Möglichkeiten:

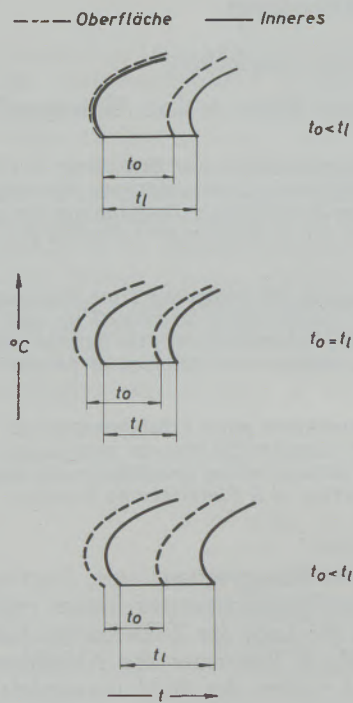


Abb. 1

Mögliche Beziehungen zwischen dem Umwandlungsablauf an der Probenoberfläche und im Probeninneren

- 1) Die Umwandlung beginnt gleichzeitig an der Oberfläche und im Inneren, ist jedoch an der Oberfläche nach vergleichsweise kürzerer Zeit beendet.
- 2) Die Umwandlung beginnt an der Oberfläche früher als im Inneren, die Umwandlung läuft aber an beiden Probenstellen in der gleichen Zeit ab.
- 3) Die Umwandlung beginnt an der Oberfläche früher als im Inneren und läuft auch in kürzerer Zeit als im Inneren ab.

Die vierte sich ergebende Möglichkeit, daß nämlich kein Unterschied im Umwandlungsverhalten an der Oberfläche und im Inneren besteht, kann auf

Grund der bereits vorliegenden Arbeiten (1), (5) ausgeschieden werden.

Durch vergleichende Untersuchungen mit einem Hochtemperaturmikroskop und einem Dilatometer für kontinuierliche Abkühlung sollte daher geklärt werden, nach welcher der drei in Betracht kommenden Möglichkeiten die Umwandlung an der Oberfläche von Heitztischproben tatsächlich erfolgt. Die Klärung dieser Frage ist wesentlich dafür, ob mit dem Hochtemperaturmikroskop exakte Aussagen über das Umwandlungsverhalten der Stähle im Temperaturbereich der Zwischenstufen- und Martensitumwandlung gemacht werden können und inwieweit diese auch für das Probeninnere Gültigkeit haben.

Versuchsdurchführung

Für die Versuche wurden Proben aus dem schlagzähem Stahl $\sim 60 \text{ WCrV } 7$, dem Warmarbeitsstahl $48 \text{ CrMoV } 67$ und dem Vergütungsstahl $30 \text{ CrNiMo } 8$ herangezogen. Die chemische Zusammensetzung der Versuchswerkstoffe ist in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Dilatometerversuche wurden mit einem Dilatometer für kontinuierliche Abkühlung durchgeführt^{*)}, als Heitztisch stand eine Schnellregelheizkammer „Vacutherm“ zur Verfügung. Die Temperaturmessung erfolgte mit geeichten PtRh-Pt-Thermoelementen. Bei den Dilatometerproben war das Thermoelement im Zentrum der Probe angebracht, bei den Heitztischproben an der Probenoberfläche angepunktet. Der Heizungsregeltransformator des Hochtemperaturmikroskops wurde mit einem Getriebemotor so gesteuert, daß der Abkühlungsverlauf der Dilatometerproben, die in Öfen verschiedener Wärmekapazität frei abkühlten, genau nachgefahren werden konnte. Dadurch war die wesentliche Voraussetzung für die Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse, die mit den beiden Verfahren erhalten wurden, gewährleistet.

V Versuchsergebnisse

In Abb. 2 ist das für die Oberfläche mit dem Hochtemperaturmikroskop erstellte ZTU-Schaubild des Stahles $\sim 60 \text{ WCrV } 7$ dem für das Probeninnere, das mit dem Dilatometer erhalten wurde, gegenübergestellt.

^{*)} Herrn Prof. Dr. A. Rose und Dr. Ing. H. P. Hougardy, Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, danken wir bestens für die Ermöglichung dieser Untersuchungen.

Tabelle 1

Chemische Zusammensetzung der Versuchswerkstoffe

Stahl	Bezeichnung	Chemische Zusammensetzung									
		C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cr %	Mo %	Ni %	V %	W %
1	$\sim 60 \text{ WCrV } 7$	0,51	0,90	0,30	0,013	0,010	1,68	—	—	—	2,45
2	$48 \text{ CrMoV } 67$	0,44	0,40	0,70	0,013	0,011	1,57	0,70	—	0,29	—
3	$30 \text{ CrNiMo } 8$	0,30	0,25	0,50	0,013	0,018	2,10	0,35	1,90	—	—

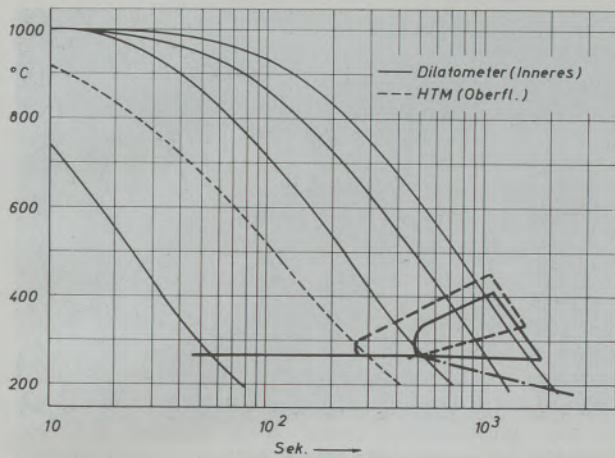


Abb. 2

Umwandlungsablauf an der Oberfläche und im Inneren von Proben aus dem Stahl ~ 60 WCrV 7 bei kontinuierlicher Abkühlung

Die Zwischenstufenumwandlung beginnt und endet an der Oberfläche der Proben bei höheren Temperaturen und setzt auch bei höheren Abkühlungsgeschwindigkeiten ein als im Inneren. Im Gegensatz dazu beginnt die Martensitumwandlung sowohl an der Oberfläche als auch im Inneren der Proben bei der gleichen Temperatur. Weitere Aussagen über die Umwandlungskinetik erhält man durch die Gefügeuntersuchung der Dilatometer- und Heitzischproben. Bei den Untersuchungen im Heitzisch erfolgte dies in der Weise, daß während der Umwandlung das Gefüge laufend fotografiert wurde. Aus der Aufnahmeserie kann z. B. die Gesamtmenge an Zwischenstufe selbst bei nachfolgender Martensitumwandlung einfach bestimmt werden. Im Vergleich dazu wurde durch metallografische Untersuchung der auf Raumtemperatur abgekühlten Dilato-

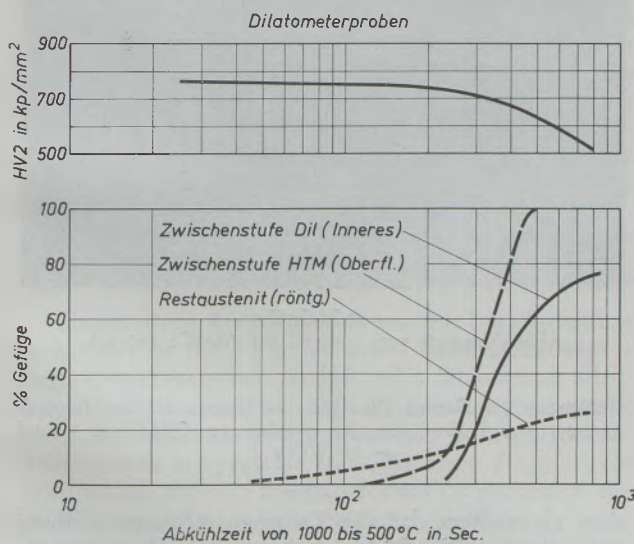


Abb. 3

Gefügemengenkurven für die Oberfläche und das Innere von Proben aus dem Stahl ~ 60 WCrV 7 in Abhängigkeit von der Abkühlzeit

meterproben die im Probeninneren vorliegende Menge an Zwischenstufe bzw. Martensit bestimmt. Trägt man nun die bei den verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten an der Oberfläche und im Inneren gebildeten Mengen an Zwischenstufe über der Abkühlungszeit, z. B. von 1000 auf 500 °C auf, erhält man ein Diagramm entsprechend Abb. 3. Die Abkühlzeit, die zum Durchlaufen eines bestimmten frei wählbaren Temperaturintervalles, z. B. von 1000 auf 500 °C benötigt wird, gilt dabei nur als Maß für die Abkühlgeschwindigkeit. Aus dem Diagramm geht hervor, daß bei gleicher Abkühlzeit auf der Oberfläche mehr Zwischenstufe gebildet wird als im Inneren. Die Oberfläche wandelt somit bei vergleichsweise kürzeren Abkühlzeiten vollständiger zu Zwischenstufe um als das Innere. Ebenso kann man erkennen, daß an der Oberfläche bereits bei höheren Abkühlungsgeschwindigkeiten Zwischenstufe gebildet wird als im Inneren. Die in Abb. 3 noch eingezeichnete Kurve des Restaustenitgehaltes gilt nur für die Dilatometerproben.

Noch deutlicher wird der Unterschied zwischen dem Umwandlungsverhalten der Oberfläche und des Probeninneren, wenn man die Kinetik der Zwischenstufen- und Martensitumwandlung in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt (Abb. 4). Die Werte für

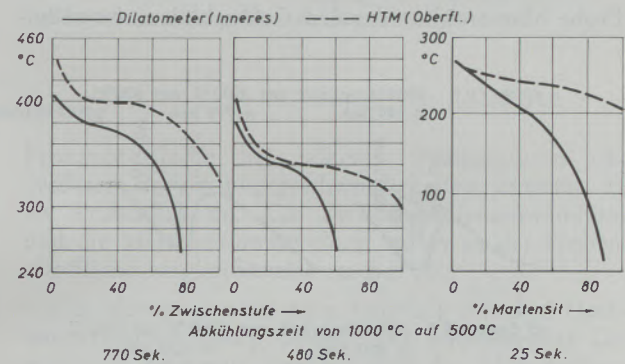


Abb. 4

Gegenüberstellung der Umwandlungskinetik der Oberfläche und des Inneren von Proben aus dem Stahl ~ 60 WCrV 7 bei kontinuierlicher Abkühlung

dieses Diagramm erhält man einerseits durch die Auswertung der mit dem Hochtemperaturmikroskop während der fortschreitenden Umwandlung aufgenommenen Gefügebilder, andererseits durch die graphische Auswertung der Dilatometerkurven (9). Aus der in Abb. 4 gezeigten Gegenüberstellung geht hervor, daß unter gleichen Versuchsbedingungen sowohl die Zwischenstufen- als auch die Martensitumwandlung an der Oberfläche in allen Fällen rascher und vollständiger abläuft als im Probeninneren, wobei jedoch bei diesem Stahl in einem Fall eine sehr weitgehende Übereinstimmung der Umwandlungskinetik der Oberfläche mit der im Inneren besteht. Der Beginn der Martensitumwandlung erfolgt an der Oberfläche und im Inneren bei der gleichen Temperatur.

Gleichartige Ergebnisse wurden auch mit den Proben aus den Stählen 45 CrMoV 6 7 und 30 CrNiMo 8

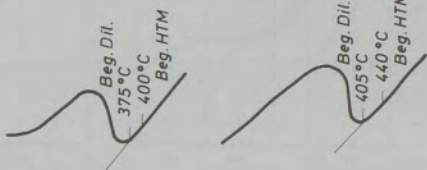
erhalten, so daß auf die Wiedergabe dieser Ergebnisse verzichtet werden kann.

In allen Fällen beginnt die Zwischenstufenumwandlung an der Oberfläche bei höheren Temperaturen und setzt bei kürzeren Abkühlzeiten bzw. höheren Abkühlungsgeschwindigkeiten ein als im Inneren. Die Martensitbildung beginnt jedoch sowohl an der Oberfläche als auch im Inneren bei der gleichen Temperatur.

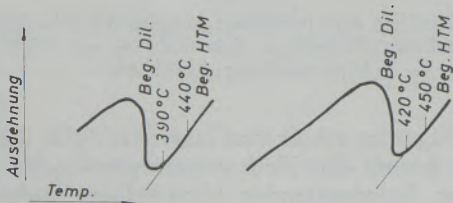
Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Dilatometerkurven aller untersuchten Proben zeigen bei den gewählten Versuchsbedingungen einen Anteil an Zwischenstufe von 10 % durch einen Ausdehnungsanstieg von etwa 10 mm an. Die Grenze der Auswertbarkeit der Dilatometerkurven liegt somit bei Zwischenstufengehalten von etwa 1 bis 2 %. Trägt man nun in die Dilatometerkurven noch diejenige Temperatur ein, bei der im Heitzisch die ersten Zwischenstufennadeln beobachtet werden, so ist aus dieser Darstellung (Abb. 5) der Unterschied zwischen dem Umwandlungsbeginn an der Oberfläche und im Inneren gut erkennbar. Ebenso zeigen Längsschliffe durch die Heitzischproben (Abb. 6) die größeren Mengen an Zwischenstufe an der Oberfläche, wobei das Gebiet mit höheren Zwischenstufengehalten von der Oberfläche nur einige µm tief ins Innere der Probe hineinreicht. Aus den Gefügebildern ist außer-

~ 60 W Cr V 7 Abkühlungszeit von 1000 °C auf 500 °C:
in 480 Sek. in 770 Sek.



48 Cr Mo V 6 7 Abkühlungszeit von 1050 °C auf 500 °C:
in 500 Sek. in 920 Sek.



30 Cr Ni Mo 8 Abkühlungszeit von 1000 °C auf 500 °C:
in 240 Sek. in 480 Sek.

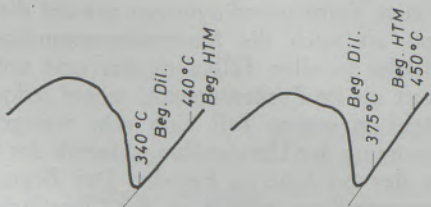
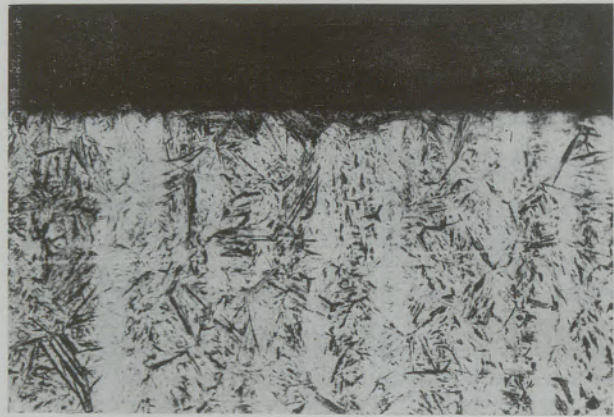
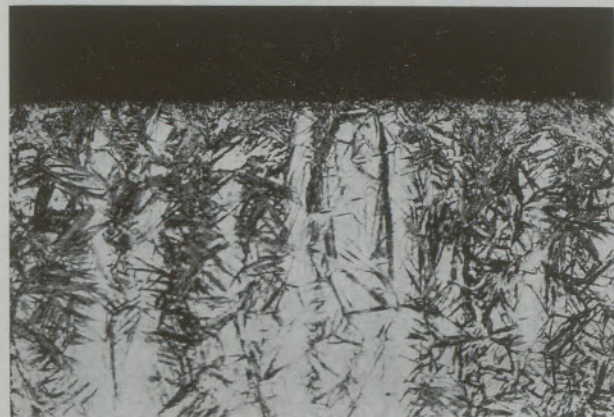


Abb. 5

Dilatometerkurven der untersuchten Stähle mit Angabe der Temperaturen des Umwandlungsbeginnes an der Oberfläche (Beg. HTM) und im Inneren (Beg. Dil.)



48 Cr Mo V 6 7
Abkühlungszeit von 1050 °C auf 500 °C: 110 sek.



Abkühlungszeit von 1050 °C auf 500 °C: 500 sek.



~ 60 W Cr V 7
Abkühlungszeit von 1000 °C auf 500 °C: 480 sek.

Abb. 6

Gefüge an der Grenze Oberfläche — Inneres der im Heitzisch untersuchten Proben aus den Stählen 48 CrMoV 6 7 und ~ 60 WCrV 7

dem zu ersehen, daß die Zwischenstufenumwandlung auch an der Oberfläche eindeutig von den Kristallseigerungen beeinflusst wird (10), (11). Bemerkenswert ist noch, daß die Zwischenstufe an der Oberfläche anscheinend auch anders geartet ist als im Inneren. Während nämlich das Zwischenstufengefüge

an der Oberfläche vorwiegend körnig ausgebildet ist, ist im Inneren ein überwiegend nadeliges Gefüge erkennbar. Dieser Unterschied kann damit erklärt werden, daß sich bei höheren Umwandlungstemperaturen vorwiegend körniges Zwischenstufengefüge bildet, während im mittleren und unteren Temperaturbereich der Zwischenstufe ein vorwiegend nadeliges Gefüge entsteht (12), oder dadurch, daß sich Zwischenstufennadeln unter dem Einfluß der freien Oberfläche anders ausbilden als im Inneren.

Die Temperatur des Beginns der Martensitumwandlung eines Stahles wird bekanntlich vor allem vom Kohlenstoff- und Mangengehalt beeinflusst. Nach den üblichen Formeln zur Berechnung des Martensitpunktes (13) bewirkt z. B. eine Verminderung des C-Gehaltes von nur 0,01 % eine Erhöhung des Martensitpunktes um etwa 3 bis 4 Grad. Die gleiche Erhöhung des Martensitpunktes ergibt sich durch eine Verminderung des Mn-Gehaltes um etwa 0,1 %.

Bei den untersuchten Proben wurden aber in allen Fällen die Martensitpunkte sowohl mit dem Hochtemperaturmikroskop als auch mit dem Dilatometer bei übereinstimmenden Temperaturen gefunden, woraus sich ergibt, daß wesentliche Veränderungen an der Oberfläche bei den Heitzischuntersuchungen nicht eingetreten sind. Dies konnte auch durch Bestimmung der Cr- und Mn-Gehalte an der Oberfläche mit der Mikrosonde bestätigt werden.

Zusammenfassung

Vergleichende Untersuchungen über das Umwandlungsverhalten von 3 legierten Stählen mit einem Hochtemperaturmikroskop und einem Dilatometer erlauben die Schlußfolgerung, daß das Hochtemperaturmikroskop mit folgenden Einschränkungen zur Erstellung von ZTU-Schaubildern für kontinuierliche Abkühlung verwendbar ist:

Der Umwandlungsablauf in der Perlitstufe ist wegen der zu geringen Reliefbildung an der Oberfläche zur Zeit quantitativ nur schwer erfaßbar, weshalb solche ZTU-Schaubilder nur für die Zwischenstufe und die Martensitstufe erstellt werden können. Bei der Untersuchung des Umwandlungsablaufes in der Zwischenstufe ist zu beachten, daß die Umwandlung an der

Vergleicht man die Versuchsergebnisse mit den in Abb. 1 angegebenen Möglichkeiten für den Umwandlungsablauf an der Oberfläche und im Inneren, so zeigt sich, daß unter den vorliegenden Versuchsbedingungen jener Fall zutrifft, wonach die Umwandlung an der Oberfläche bei höheren Temperaturen und bei höheren Abkühlungsgeschwindigkeiten beginnt und in kürzerer Zeit als im Inneren abläuft.

Das Umwandlungsverhalten an der Oberfläche wäre zunächst damit erklärbar, daß die mit Volumsvergrößerung verbundene Zwischenstufenumwandlung gemäß dem Prinzip vom kleinsten Zwang an der freien Oberfläche leichter und schneller ablaufen kann als im Probeninneren. Dagegen spricht jedoch, daß die Martensitumwandlung, die ebenfalls unter Volumsvergrößerung abläuft, in allen Fällen sowohl an der Oberfläche als auch im Probeninneren bei der gleichen Temperatur beginnt.

Diese Diskrepanz kann damit erklärt werden, daß die Bildung von Martensitnadeln ein diffusionsloser Vorgang ist, während bei der Bildung der Zwischenstufennadeln Diffusionsvorgänge beteiligt sind (12). Da solche Vorgänge an der Oberfläche und an den Korngrenzen bekanntlich wesentlich rascher ablaufen als im kompakten Gitter (14) — (16), kann man annehmen, daß auch die zum Zwischenstufengefüge führenden Diffusionsvorgänge an der Oberfläche rascher vor sich gehen als im Inneren.

Probenoberfläche bei höheren Temperaturen und größeren Abkühlungsgeschwindigkeiten einsetzt als im Probeninneren. Die Zwischenstufenumwandlung und die Martensitumwandlung laufen an der Probenoberfläche vergleichsweise rascher ab.

Der Martensitpunkt kann hingegen mit dem Hochtemperaturmikroskop deshalb mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden, weil die Martensitumwandlung an der Oberfläche und im Inneren der Probe bei der gleichen Temperatur beginnt. Voraussetzung hierbei ist, daß Entkohlungen und Veränderungen der Legierungsanteile durch Abdampferscheinungen vermieden werden.

Summary

Comparative investigations on the transformation behaviour of three alloyed steels carried out with a high-temperature microscope and a dilatometer allow the conclusion that the high-temperature microscope with the following restrictions may be used for obtaining time temperature transformation diagrams for continuous cooling: the transformation process in the pearlite stage is at the moment qualitatively only hardly to pursue on account of too little relief formation on the surface so that diagrams of such kind can only be made for the bainite and for the martensite stage. When investigating the transformation process in the bainite, notice must be taken of the

fact that the transformation on the surface starts at higher temperatures and higher cooling rates than in the specimen interior. The bainite transformation and the martensite transformation on the surface as to comparison occur more rapidly.

The martensite point, however, can be determined with sufficient accuracy by aid of the high-temperature microscope, since the martensite transformation on the surface and in the interior of the specimen starts at the same temperature. A prerequisite thereby is that decarburization and changes of the alloy fractions caused by evaporating are prevented.

Résumé

Des essais comparatifs effectués à l'aide d'un microscope à haute température et d'un dilatomètre, pour l'étude des transformations de trois aciers alliés, permettent de conclure que l'on peut utiliser ce microscope pour la construction de diagrammes TTT pour le refroidissement continu, avec les limitations suivantes: Le déroulement de la transformation au stade perlitique se prête difficilement à l'examen quantitatif en raison d'une trop faible formation de relief à la surface, c'est pourquoi de tels diagrammes TTT ne peuvent pour le moment être établis que pour les stades bainitique et martensitique. Lors de l'étude de la transformation dans la zone bainitique il faut tenir compte du fait que cette transformation

commence à la surface de la coupe à des températures plus élevées et pour des vitesses de refroidissement plus grandes, qu'à l'intérieur de l'échantillon. Les transformations bainitique et martensitique sont comparativement plus rapides à la surface de la coupe.

Par contre le point de transformation martensitique peut être déterminé avec une précision suffisante avec le microscope à haute température, car la transformation martensitique commence à la même température à la surface et à l'intérieur de la coupe. Ceci est valable à condition d'éviter la détérioration et les modifications des constituants de l'alliage par des phénomènes de vaporisation.

Literaturverzeichnis

- Mitsche, R., und F. Jeglitsch, Härtereitechn. Mitt. 15 (1961), S. 201/18.
- Mitsche, R., und F. Jeglitsch, Radex-Rundschau (1963), S. 405/14.
- Jeglitsch, F., Berg- und hüttenmänn. Mh. 109 (1964), S. 241/52.
- Hanemann, H., Intern. Z. für Metallographie 3 (1913), S. 176/78.
- Ko, T., J. Iron Steel Inst. 175 (1953), S. 16/18.
- Wever, F., und O. Krisement, Arch. Eisenhüttenwes. 23 (1952), S. 229/37.
- Kulmburg, A., F. Gabler und F. Korntheuer, Radex-Rundschau (1967), Heft 3/4, S. 723.
- Kulmburg, A., und K. Swoboda, Arch. Eisenhüttenwes. 37 (1966), S. 173/79.
- Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle, Düsseldorf 1954/56/58.
- Kulmburg, A., und K. Swoboda, Microchim. acta Suppl. I. 1966, S. 159/73.
- Kulmburg, A., R. Blöch und K. Swoboda, Berg- und hüttenmänn. Mh. 111 (1966), S. 420/28.
- De Ferri Metallographia, Bd. I., von L. Habraken und J. L. de Brouwer, Brüssel 1966.
- Archer, R. S., J. Z. Briggs und C. M. Loeb, Molybdän, Stähle, Gußeisen, Legierungen, Climax Molybdenum Company, 1951.
- Bokshsteyn, S. Z., Met. Sci. Heat Treatm. (1961), Nr. 11/12, S. 473/80.
- Hancock, G., Bibliography on Diffusion in Iron and Steels, BISRA-Report 1962.
- Shewmon, P. G., Diffusion in Solids, New York (1963).

Untersuchungen über das Umwandlungsverhalten legierter Stähle mit dem Hochtemperaturmikroskop

Diskussionsbeitrag zur Arbeit von A. Kulmburg und K. Swoboda

Von F. J e g l i t s c h, Leoben

Verfolgt man die Geschichte der Hochtemperaturmikroskopie, so findet man eine sehr wechselnde Einschätzung ihres Wertes. Bereits die erste erhitzenmikroskopische Untersuchung von Metallen durch P. Oberhoffer (1) brachte eine negative Beurteilung und führte dazu, daß infolge der ablehnenden Haltung von P. Oberhoffer rund 20 Jahre lang (2) niemand mehr die Idee einer Direktbeobachtung von Metallen bei hohen Temperaturen aufgriff. Abgesehen von den noch nicht ausgereiften apparativen Einrichtungen beruhte die Enttäuschung, die die Hochtemperaturmikroskopie in gewissen Fällen brachte, wesentlich auch auf der Tatsache, daß man sich zu wenig mit der Frage befaßt hatte, welche Vorgänge überhaupt bei hohen Temperaturen beobachtet werden können, durch welche Faktoren eine freie Oberfläche beeinflußt wird und in welchem Ausmaß das Ergebnis der Oberflächenbetrachtung auf das Innere übertragen werden kann. Ein erster kritischer Ansatz ist zwar bereits 1913 (3) zu finden, als

H. Hanemann in einer rein theoretischen Überlegung die Vermutung aussprach, daß sich im Falle einer Ausscheidung beim Abkühlen die Oberfläche in der gleichen Weise wie Korngrenzflächen zwischen den inneren Körnern mit dem Ausscheidungsprodukt bedecken würde, aber es dauert rund 40 Jahre, bis G. C. Smith und M. J. Olney 1950/51 (4) experimentell den Einfluß eines weiteren Faktors, nämlich die Auswirkung des fehlenden Druckes, aufzeigten. Sie konnten nachweisen, daß ein übereutektoider Stahl beim Abkühlen aus dem Austenitgebiet an der Oberfläche statt Graphit, sekundären Zementit ausscheidet. Die Bildung von Graphit mit einem gegenüber Fe_3C viel größeren spezifischen Volumen wird durch die druckfreie Oberfläche begünstigt.

Schon früh wurde gezeigt (5), daß die Hochtemperaturmikroskopie eine besonders einfache und daher attraktive Möglichkeit für die Aufnahme von ZTU-Schaubildern von Metallen bietet. Auf einem indirek-

ten Wege, aber ohne Verwendung eines Heitzisches hat bereits 1953 T. Ko (6) ein isothermes Umwandlungsschaubild im Zwischenstufenbereich zum Vergleich von Probenoberfläche und vom Probeninneren eines Ni-legierten Stahles aufgestellt. Die Versuche wurden in Vakuum durchgeführt. Die Umwandlungskurven wurden dadurch erhalten, daß die Umwandlungsmengen nach einem Abschrecken der Proben von der isothermen Umwandlungstemperatur abgeschätzt wurden. Es zeigte sich, daß sich die Zwischenstufe an der Oberfläche schneller als im Inneren bildet. T. Ko erklärte dies damit, daß an der Oberfläche die kritische Keimgröße kleiner sei und einer kohärenten Umwandlung wie der Zwischenstufenbildung ein kleinerer Zwang auferlegt würde.

Bei den direkten HTM-Untersuchungen haben R. Mitsche und F. Jeglitsch 1960 (7) auf Grund von isothermen Umwandlungen an einem Cr-W-legierten Werkzeugstahl festgestellt, daß die Zwischenstufe an der Oberfläche schneller als im Inneren auftritt und sich die Ausbildungsform der oberflächlich gebildeten Zwischenstufe von der im Inneren unterscheidet. Wie weit ganz allgemein das oberflächlich auftretende Gefüge dem Typ nach mit dem Probeninneren übereinstimmt, wurde in anderen Leobener Arbeiten (8) und (9) noch ausführlicher untersucht.

Die bereits erwähnten Abweichungen der Oberfläche vom Inneren (6), (7), waren der Ausgangspunkt für systematische Untersuchungen, um alle Einflußgrößen, denen eine freie Oberfläche bei höheren Temperaturen ausgesetzt ist und die ihr unterschiedliches Verhalten, auch bei Umwandlungsvorgängen, gegenüber dem Probeninneren bedingen, zu erfassen. Die Ergebnisse sind bereits seit längerem publiziert (8) — (12).

A. Kulmburg und K. Swoboda finden nun in dieser Arbeit, daß die Zwischenstufenumwandlung an der Probenoberfläche auch bei kontinuierlicher Abkühlung bei höheren Temperaturen und bei größeren Abkühlungsgeschwindigkeiten als im Inneren einsetzt. Dieses Ergebnis bestätigt sinngemäß die bereits in (6), (7) erhaltenen Resultate und war auf Grund der nun bekannten Einflußgrößen an freien Oberflächen (8) — (12) durchaus zu erwarten. Der Hinweis, daß die isothermen Umwandlungsversuche (7) nicht beweiskräftig genug seien, ein Einwand, der noch im Vortrag explicit gemacht wurde, in der vorliegenden Arbeit jedoch in dieser Form bereits fehlt, bleibt bisher unbewiesen. Wenn auch aus der Arbeit von F. Wever und O. Krisement (13) bekannt ist, daß ein nicht ausreichend schnelles Erreichen der Umwandlungstemperatur einen Einfluß auf die Lage der TTT-Kurven hat, so ist es fraglich, ob dies als Beweis herangezogen werden kann. Bei einem Vergleich der Gefüge an der Oberfläche und im Inneren an der gleichen Probe (7), (8) wird der Fehler durch ein zu langsames Erreichen der Umwandlungstemperatur im Heitzisch deswegen kaum ins Gewicht fallen, da ja Oberfläche und Inneres etwa der gleichen Verschiebung der TTT-Kurven unterworfen sind. Sollte wegen der zwischen Probenoberfläche und Innerem auftretenden Temperaturdifferenz, die auch

nicht zu überbewertet werden soll, ein Vergleich nicht zulässig sein, dann ist es unklar, warum die Verfasser selbst diesen „Fehler“ in Abb. 6 nicht beachten. Es ist überdies in diesem Zusammenhang nicht uninteressant festzustellen, daß kürzlich die gleichen Verfasser (14) auch isotherme Umwandlungsversuche im Heitzisch durchgeführt haben, um den Einfluß von Seigerungen auf TTT-Schaubilder zu ermitteln, wobei von all diesen Einwänden keine Rede war.

Die Verfasser erklären das unterschiedliche Verhalten der Oberfläche bei ihren Versuchen über die Oberflächendiffusion. Es ist ganz ohne Zweifel, daß die Oberflächendiffusion bei allen diffusionsabhängigen Vorgängen (8) — (12) und daher auch bei der Zwischenstufenumwandlung einen großen Einfluß ausüben wird, es ist jedoch bei der doch größeren Zahl von weiteren Einflußfaktoren zu prüfen, wie weit dieser Einfluß als alleinige Ursache angenommen werden kann. Der Einfluß der Oberflächendiffusion tritt ja nicht erst bei der Zwischenstufenumwandlung, sondern bereits beim vorhergehenden Austenitisieren auf; d. h. trotz gleicher Austenitisierungstemperatur und -zeit (für Abb. 2 betrug die Austenitisierungstemperatur offenbar 1000°C , die -zeit ist jedoch unbekannt), wird die Oberfläche der Heitzischprobe infolge der Oberflächendiffusion einen etwas anderen Homogenitätsgrad aufweisen als die Dilatometerproben. Desweiteren muß der Einfluß des fehlenden Druckes, auch wenn er hier nicht allzu groß sein wird, grundsätzlich miteinbezogen werden.

Die Möglichkeit einer Entkohlung wird durch die Martensitbildungstemperatur überprüft und ausgeschlossen. Aus zahlreichen Arbeiten ist bekannt, daß bei erhitzungsmikroskopischen Untersuchungen von Stählen in Vakuum und noch mehr in Argon durch den Restsauerstoff immer mit einer, wenn auch manchmal nur sehr geringen Entkohlung gerechnet werden muß. Die Tatsache, daß prinzipiell eine Entkohlung über eine CO-Bildung auftreten muß, geht übrigens auch aus den thermodynamischen Grundlagen hervor. Wie weit der Martensitpunkt der Oberfläche wirklich exakt mit dem der kompakten Probe übereinstimmt, ist noch offen. Abgesehen von der Tatsache, daß die Direktbeobachtung durch die letztlich zufällige Wahl der Beobachtungsstelle keine Möglichkeit des Nachweises hat, daß die erste beobachtbare Nadel, mit deren Hilfe die Oberflächenmartensittemperatur angegeben wird, auch mit der tatsächlichen Ms-Temperatur des Materials zusammenfällt, haben neuere Untersuchungen an Fe-Ni-Legierungen nachgewiesen (15), daß beim elektrolytischen Abdünnen von Folien der Ms-Punkt dieser um vieles höher liegen kann als beim kompakten Material; ein Effekt, der z. B. nur auf Grund des fehlenden Druckes nicht zu erwarten war, sondern durch eine Spannungsverminderung mit verursacht wird. Eine genaue Untersuchung dieser Frage bei Stählen, über den Einfluß von nur einer Oberfläche, fehlt derzeit noch vollkommen. Damit erscheint es zumindest fraglich, ob von der Martensittemperatur das Fehlen einer Entkohlung bzw. Legierungsverschiebung in absoluter Weise abgeleitet werden kann.

Noch ein weiterer Punkt bedarf der Klärung. Wenn nach den Angaben der Verfasser die Zwischenstufenumwandlung wegen der Oberflächendiffusion schon bei höheren Temperaturen bzw. Abkühlungsgeschwindigkeiten einsetzt, während dies bei der diffusionslosen Martensitbildung nicht der Fall ist, so geben sie keine Erklärung dafür, warum die Mengenzunahme sowohl bei der Zwischenstufe als auch beim diffusionslos entstehenden Martensit an der Oberfläche in beiden Fällen schneller als im Inneren erfolgt.

Obwohl sich die Verfasser bemüht haben, quantitative Werte für die Umwandlungsverschiebung Ober-

fläche-Inneres zu erhalten, können diese ihrer Arbeit nicht entnommen werden. Als Beispiel sei herausgegriffen, daß Abb. 2 und Abb. 3 in ihren Aussagen nicht übereinstimmen. Während in Abb. 2 die Zwischenstufenumwandlung an der Oberfläche bei einer Abkühlungszeit von etwa 230 Sek. von 1000 °C auf 500 °C beendet ist, ist in Abb. 3 das Ende der Zwischenstufenumwandlung für die Oberfläche bei einer Abkühlzeit von etwa 500 Sek. von 1000 °C bis 500 °C eingezeichnet und dergleichen mehr,

Literaturverzeichnis

1. Oberhoffer, P., Metallurgie 6 (1909), S. 554/67. Stahl u. Eisen 34 (1914), S. 1352.
2. Rogers, B. A., Trans. AIME 84 (1929), S. 370/81. Metals % Alloys 2 (1931), S. 9/12. Hanemann, H., und H. J. Wiester, Arch. Eisenhüttenwes. 5 (1931/32), S. 377/82. Esser, H., und H. Cornelius, Stahl u. Eisen 53 (1933), S. 532/35.
3. Hanemann, H., Int. Z. f. Metallographie 3 (1913), S. 176/78.
4. Smith, G. C., und M. J. Olney, Research 3 (1950), S. 194; Research 4 (1951), S. 437/38.
5. Mitsche, R., F. Gabler und W. Wurz, Berg- u. Hüttenmänn. Mh. 103 (1958), S. 105.
6. Ko, T., J. Iron Steel Inst. 105 (1953), S. 16/19.
7. Mitsche, R., und F. Jeglitsch, Härterei-Techn. Mitt. 15 (1960), S. 201/18.
8. Jeglitsch, F., Dissertation, Mont. Hochschule Leoben 1963.
9. Jeglitsch, F., Berg- u. Hüttenmänn. Mh. 109 (1964), S. 241/52.
10. Mitsche, R., und F. Jeglitsch, Radex-Rundschau 1963, S. 405/14.
11. Mitsche, R., F. Jeglitsch und F. Gabler, Berg- u. Hüttenmänn. Mh. 109 (1964), S. 110/114.
12. Stransky, K., und M. Kralova, Met. Treatment Drop. Forging, 1964, S. 255/270, Technical Digest 5 (1965), S. 323/331.
13. Wever, F., und O. Krisement, Arch. Eisenhüttenwes. 23 (1952), S. 229/37.
14. Kulmburg, A., R. Blöch und K. Swoboda, Berg- u. Hüttenmänn. Mh. 111 (1966), S. 420/28. Kulmburg, A., und K. Swoboda, Mikrochimica Acta Suppl. I. 1966, S. 159/73.
15. Warlimont, H., Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs. 221 (1961), S. 1270. Gaggero, J., und D. Hull, Acta Met. 10 (1962), S. 995.

DK 620.186.8 : 669.112.227.34 : 535.822.9 : 536.45

Beitrag zur Frage des Einflusses der Austenitkorngröße auf das Umwandlungsverhalten in der Martensitstufe

Von K. Swoboda, A. Kulmburg und L. Schwarz, Kapfenberg

Mitteilung aus den Forschungsanstalten der Edelstahlwerke Gebr. Böhler & Co., Aktiengesellschaft

(Beobachtungen über die Vorgänge bei der Martensitbildung bei feinkörniger und grobkörniger Härtung im Hochtemperaturmikroskop; Schlußfolgerungen und deren experimentelle Bestätigung durch Untersuchungen an vier legierten Werkzeugstählen mit Hilfe der Verdrehschlagzähigkeitsprüfung; Zusammenhang zwischen den Untersuchungsergebnissen und dem bekannten Verhalten von feinkörnig und grobkörnig gehärteten Stahlteilen.)

(High-temperature microscope observations on the processes at the martensite formation at fine-grained and coarse-grained hardening; conclusions and their experimental confirmation by investigations of four alloyed tool steels by aid of torsion-impact-toughness test; relation between investigation results and the known behavior of fine-grained and coarse-grained hardened steels.)

(Observation des phénomènes de formation de la martensite dans le cas de trempe à grains fins et de trempe à gros grains, au moyen du microscope à haute température; conclusions et leur confirmation expérimentale par des essais de résilience sous torsion sur 4 aciers alliés à outils; relation entre les résultats des essais et le comportement connu des pièces en acier trempées avec grains fins ou avec gros grains.)

Zu den Fehlern beim Härten von Stahlteilen gehören das Überhitzen und das Überzeiten. Diese Fehler führen zu einem grobkörnigen Austenit und sind nach dem Abschrecken an dem groben Härtebruchkorn und an der grobnadeligen Ausbildung des martensitischen Gefüges erkennbar. Die Folgen grobkörniger Härtungen sind schlechte Zähigkeitseigenschaften und übermäßige Eigenspannungen, die zu einer erhöhten Empfindlichkeit im Gebrauch, zu übermäßigem Härteverzug und zu Härterissen führen können, die meist entlang der Korngrenzen der ehemaligen Austenitkörner verlaufen.

Als Erklärung für diese Erscheinungen wurde versucht, die gelegentliche Beobachtung von Mikrorissen quer zur Längsachse langer Martensitnadeln heranzuziehen, deren Ursache starke Zugspannungen in der Richtung der Längsachse sein müssen (1). Nimmt man an, daß diese Zugspannungen mit zunehmender Nadelänge größer werden, würde das Auftreten langer Martensitnadeln unmittelbar auf übermäßige Eigenspannungen im Werkstück hinweisen.

Die Länge der Martensitnadeln ist zweifellos ein Indikator für die Größe des Austenitkorns im Augenblick des Abschreckens. Dies ergibt sich aus der bekannten Beobachtung, daß die Großwinkelkorngrenzen des Austenits den Großwinkelkorngrenzen des martensitischen Gefüges entsprechen, so daß die maximal mögliche Martensitnadellänge nicht größer sein kann als die größte Abmessung des Austenitkorns, aus dem die Martensitnadel entsteht.

Für eine Nachprüfung der Annahme, wonach die Ursache für die hohen Eigenspannungen und die schlechten Zähigkeitseigenschaften nach grobkörnigen Härtungen auf die mit der Länge der Martensitnadeln in der Richtung der Längsachse zunehmenden Zugspannungen zurückzuführen sind, stehen geeignete Untersuchungsmethoden bisher nicht zur Verfügung.

Im Hochtemperaturmikroskop ist es jedoch möglich, die Martensitbildung unmittelbar zu beobachten. Solche Beobachtungen ergeben, daß ein nicht zu übersehender Einfluß der Austenitkorngröße auf die Vorgänge bei der Martensitbildung besteht.

Den Unterschied zwischen feinkörniger und grobkörniger Härtung zeigt schematisch die Abb. 1. Die Umwandlung des Austenits in Martensit erfolgt nicht

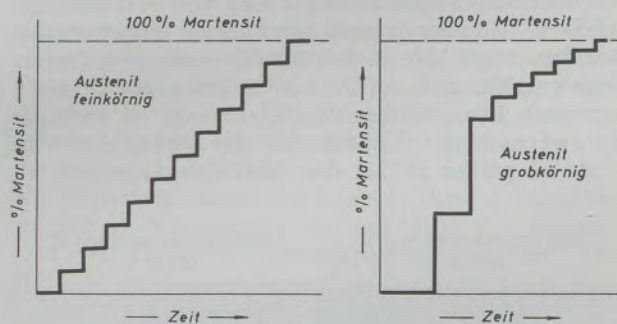


Abb. 1

Schema der Martensitbildung aus feinkörnigem und grobkörnigem Austenit

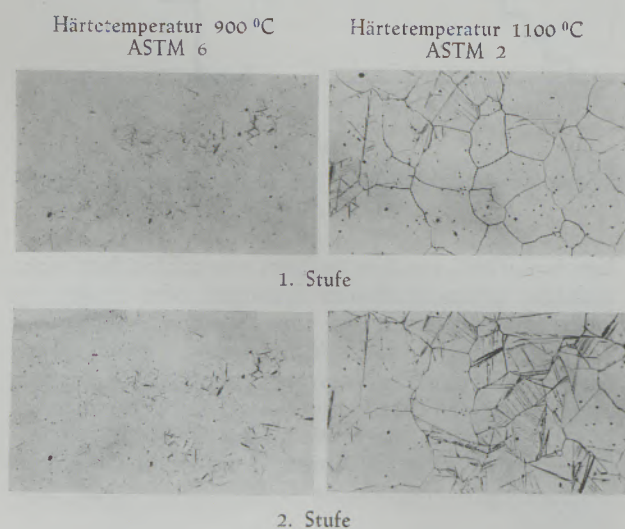
kontinuierlich, sondern in Form von zahlreichen, voneinander unterscheidbaren Sprüngen oder Stufen. In jeder Stufe entsteht aus einer kleinen Anzahl von Austenitkörnern plötzlich Martensit. Anschließend wird der Umwandlungsvorgang unterbrochen, bis sich in der folgenden Stufe neuerlich aus einigen Austenitkörnern plötzlich Martensit bildet. Es ist daher möglich, das nach einer beliebigen Anzahl von Umwandlungssprüngen entstandene Gefüge fotografisch festzuhalten.

Wenn sich der abzuschreckende Austenit in einem feinkörnigen Zustand befindet, werden in jeder Stufe nur kleine Martensitmengen gebildet, wie

aus der Darstellung im linken Teil des Bildes entnommen werden kann. Die Martensitbildung hat eine Volumsvergrößerung zur Folge. Solange aber die martensitisch gewordenen Körner von einer weichen und leicht verformbaren austenitischen Grundmasse umgeben sind, wird das Auftreten übermäßiger Spannungen als Folge der Volumsvergrößerung unterbleiben. Diese Wirkung des noch nicht von der Umwandlung erfaßten Austenitanteiles nimmt naturgemäß mit dem Kleinerwerden dieses Anteiles ab. Hieraus ergibt sich aber, daß die in gehärteten Teilen vorhandenen Eigenspannungen um so geringer sein müssen, je größer die Zahl der Stufen und je kleiner die in jeder Stufe entstehende Martensitmenge ist.

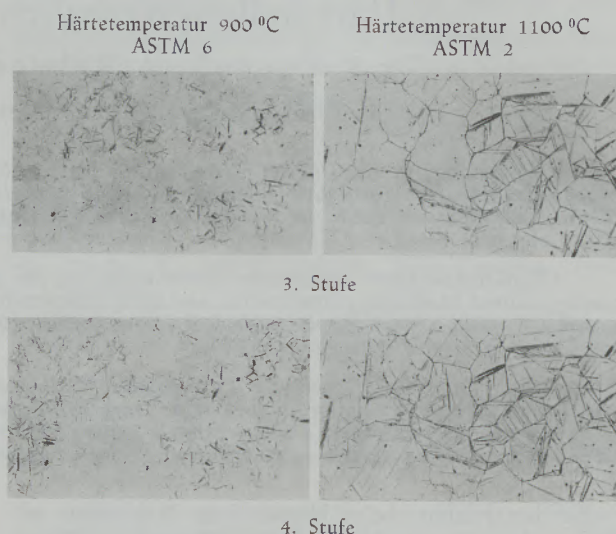
Befindet sich der Austenit zum Zeitpunkt des Abschreckens in einem grobkörnigen Zustand, erfolgt die Umwandlung ebenfalls in Form von Sprüngen oder Stufen, wobei in jeder Stufe wieder nur eine kleine Anzahl von Körnern umgewandelt wird. Da aber in diesem Fall das Gefüge nur aus wenigen Körnern besteht, ist der in jeder Stufe entstehende Martensitanteil vergleichsweise erheblich größer. Wie aus dem rechten Teil des Bildes ersehen werden kann, ist z. B. schon nach nur zwei Sprüngen der größte Teil des Austenits umgewandelt. Aus den noch verbleibenden Austenitkörnern entsteht dann in weiteren Sprüngen Martensit. Im Falle der grobkörnigen Härtung wird daher der Beitrag der austenitischen Grundmasse zur Vermeidung des Auftretens störender Spannungen nur sehr klein sein.

Eine Zusammenstellung von Gefügebildern, die im Hochtemperaturmikroskop unter Argon bei 500 Torr von einer Probe aus dem Warmgesenkstahl 56 NiCrMoV 7 nach Abschreckung von 900 und von 1100 °C nach der 1. und der 2. Stufe aufgenommen wurden, zeigt Abb. 2. Bei 900 °C wurde eine Austenitkorngröße nach ASTM von 6, bei 1100 °C von 2 ermittelt. Die gebildete Martensitmenge ist nach der 1. und nach der 2. Stufe bei der Abkühlung von 1100 °C größer als bei der Abkühlung von 900 °C.



Gefüge des Stahles 56 NiCrMoV 7 nach der 1. und 2. Stufe der Martensitbildung bei Härtung von 900 und von 1100 °C

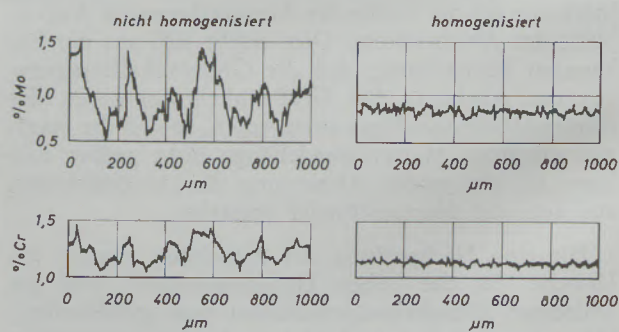
Abb. 3 zeigt Aufnahmen von der gleichen Probe, jedoch nach der 3. und nach der 4. Stufe. Bei Abkühlung von 1100 °C ist der Austenit nach 4 Stufen weitgehend umgewandelt, während bei Abkühlung von 900 °C noch erhebliche Anteile an nichtumgewandeltem Austenit vorhanden sind.



Gefüge des Stahles 56 NiCrMoV 7 nach der 3. und 4. Stufe der Martensitbildung bei Härtung von 900 und von 1100 °C

Der Unterschied zwischen feinkörniger und grobkörniger Härtung ist besonders deutlich bei unmittelbarer Beobachtung im Hochtemperaturmikroskop erkennbar und läßt sich mit Hilfe von Filmaufnahmen in sehr anschaulicher Weise festhalten.

Um ferner zu prüfen, ob Kristallseigerungen diese Vorgänge bei der Martensitbildung beeinflussen, wurde die gleiche Untersuchung mit einer Probe durchgeführt, die zur Sicherstellung einer ausreichenden Homogenisierung bei 1320 °C durch 80 Stunden geglüht und anschließend normalisiert worden war. Zur Kontrolle wurden die Konzentrationsprofile für Chrom und Molybdän mit der Mikrosonde aufgenommen (2). Die Abb. 4 zeigt im linken Bildteil die bei diesem Stahl üblichen Konzentrationsprofile von



Konzentrationsprofile von Chrom und Molybdän des Stahles 56 NiCrMoV 7 im nicht homogenisierten und im homogenisierten Zustand

Tabelle 1

Zusammensetzung der Versuchswerkstoffe

Stahl Nr.	Bezeichnung	Zusammensetzung in %							
		C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	W	V
1	56 NiCrMoV 7	0,56	0,30	0,70	1,0	0,6	1,6	—	0,12
2	~ 45 WCrV 7	0,47	0,85	0,35	1,1	—	—	1,85	—
3	~ X 40 CrMoV 5 1	0,49	0,95	0,40	5,0	1,4	—	—	1,35
4	X 100 CrMoV 5 1	0,99	0,30	0,80	5,5	0,95	—	—	0,20

Chrom und Molybdän und außerdem im rechten Bildteil die Wirkung der Homogenisierungsbehandlung, die zu einem vollständigen Ausgleich der Konzentrationsunterschiede, also zu einer Beseitigung der Kristallseigerungen führte.

Das Verhalten der homogenisierten Probe bei der Martensitbildung nach Abkühlung aus hoher und niedriger Härtetemperatur unterscheidet sich nicht grundsätzlich vom Verhalten bei Anwesenheit von üblichen Kristallseigerungen, so daß auf eine Wiedergabe dieser Ergebnisse verzichtet werden kann. Der Temperaturbereich bei der Abkühlung zwischen dem Beginn und dem Ende der Martensitbildung ist jedoch im homogenisierten Zustand kleiner (2), (3).

Wenn nun die Überlegungen hinsichtlich der Entstehung von Eigenspannungen in gehärteten Teilen als Folge der Volumsvergrößerung bei der Martensitbildung richtig sind, wonach diese Spannungen um so kleiner sein müssen, je größer die Zahl der Umwandlungsstufen und je kleiner die in jeder Stufe gebildete Martensitmenge ist, muß ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Austenitkorngröße und der Zähigkeit im gehärteten Zustand bestehen. Voraussetzung hierbei ist, daß die Unterschiede der Härten und Restaustenitanteile nach dem Abschrecken von verschiedenen hohen Temperaturen nicht zu groß sind. Übermäßige Austenitanteile und damit im Zusammenhang stehende geringe Härten ergeben naturgemäß im Vergleich zu Teilen mit Vollhärte erhöhte Zähigkeitswerte.

Für die Untersuchung dieser Zusammenhänge wurden 4 legierte Werkzeugstähle ausgewählt, deren chemische Zusammensetzung aus der Tabelle 1 zu ersehen ist.

Der Warmgesenkstahl Nr. 1, der Dauerstahl Nr. 2, der Kaltarbeitsstahl Nr. 3 und der zur Gruppe der maßänderungsarmen Stähle gehörende Stahl Nr. 4 wurden nach Härtungen von 3 verschiedenen hohen Härtetemperaturen untersucht, wobei als niedrigste Temperatur die für diese Stähle jeweils übliche gewählt wurde. Die nächsthöhere Temperatur lag um 80 bis 100 °C und die höchste Härtetemperatur um 140 bis 200 °C über der üblichen Härtetemperatur, um zu entsprechend grobkörnigen Austeniten zu kommen.

Bei den gewählten Härtetemperaturen wurden die Austenitkorngrößen nach ASTM mit Hilfe des Hochtemperaturmikroskops unter Beachtung der von

A. Kulmburg (4) empfohlenen Maßnahmen und ferner im gehärteten Zustand die Verdreh Schlagzähigkeit, die Härte und die Restaustenitanteile ermittelt.

Für die Bestimmung der Verdreh Schlagzähigkeit wurde die Carpenter-Verdreh Schlagmaschine herangezogen, die den im Unterausschuß für Werkzeugstähle der Eisenhütte Österreich vertretenen Firmen zur Verfügung steht. Als Probenform wurde die von Luerssen und Greene vorgeschlagene gewählt (5). Alle Proben wurden nach Ölhärtung 1 Stunde in Wasser ausgekocht, um das nachträgliche Entstehen von Härterissen zu vermeiden, deren Auftreten besonders bei jenen Proben zu befürchten war, die von stark überhöhten Temperaturen abgeschreckt worden waren.

Die Restaustenitanteile wurden auf röntgenographischem Wege bestimmt.

Die mit dem Warmgesenkstahl Nr. 1 erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 5 zusammengestellt. Über der Härtetemperatur sind links oben im Bild die Verdreh Schlagzähigkeiten nach Härtungen von 900, 1000 und 1100 °C angegeben. Die in diesem Schaubild eingetragenen Werte sind Mittelwerte der Ergebnisse von jeweils 5 Proben. Aus dem Schaubild links unten sind die Austenitkorngrößen nach ASTM bei den gewählten Härtetemperaturen zu ersehen. Diese Korngrößen wurden an Vergleichsproben mit Hilfe von Aufnahmen im Hochtemperaturmikroskop bestimmt. Die Härte im gehärteten Zustand nach einstündigem Auskochen in Wasser wird bei diesem Stahl durch die Erhöhung der Härtetemperatur von 900 auf 1100 °C nur unwesentlich vermindert, wie im Schaubild rechts oben gezeigt wird. Die röntgenographisch bestimmten Restaustenitanteile nehmen mit der Härtetemperatur zu. Nach Härtung von 1100 °C beträgt der Restaustenitanteil 13 %. Dieser Austenitgehalt ist noch nicht so hoch, daß er zu einer Verfälschung des prinzipiellen Zusammenhanges zwischen der abnehmenden Verdreh Schlagzähigkeit mit zunehmender Austenitkorngröße führt.

Die mit dem Schlagzähigen Stahl Nr. 2 erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 6 in gleicher Weise wie in Abb. 5 wiedergegeben. Erwartungsgemäß liegen bei diesem Stahl die Werte für die Verdreh Schlagzähigkeit sehr hoch. Der Zusammenhang zwischen abnehmender Verdreh Schlagzähigkeit und zunehmender Austenitkorngröße ist wieder deutlich erkennbar. Die Härtewerte nehmen von 59 auf 56 HRC bei Wahl

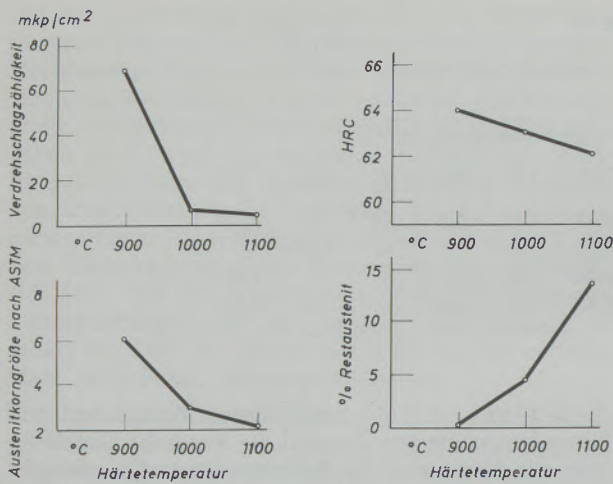


Abb. 5

Stahl Nr. 1: Verdreherschlagzähigkeit, Austenitkorngröße, Härte und Restaustenitgehalt in Abhängigkeit von der Härte-temperatur

überhöhter Härtetemperaturen ab, die Restaustenit-anteile sind außerordentlich gering.

Die Untersuchungen des Kaltarbeitsstahls Nr. 3, der vor allem in den USA als Schermesserstahl verwendet wird, erbrachten die in Abb. 7 zusammen- gestellten Ergebnisse. Auch bei diesem Stahl besteht ein Zusammenhang zwischen dem Abnehmen der Zähigkeit und dem Zunehmen der Austenitkorn- gröÙe. Zu bemerken ist jedoch, daß die mit den Härtetemperaturen von 1060 bis 1200 °C von 57 auf 64 HRC zunehmenden Härten trotz der bis über 20 % ansteigenden Restaustenitgehalte die Ergebnisse der Zähigkeitsprüfung beeinflussen können.

Das Abnehmen der Verdreherschlagzähigkeit mit dem Zunehmen der Austenitkorngröße ist hingegen im Falle des maßänderungsarmen Stahles Nr. 4 nicht eindeutig erkennbar, wie die in Abb. 8 zusammengestellten

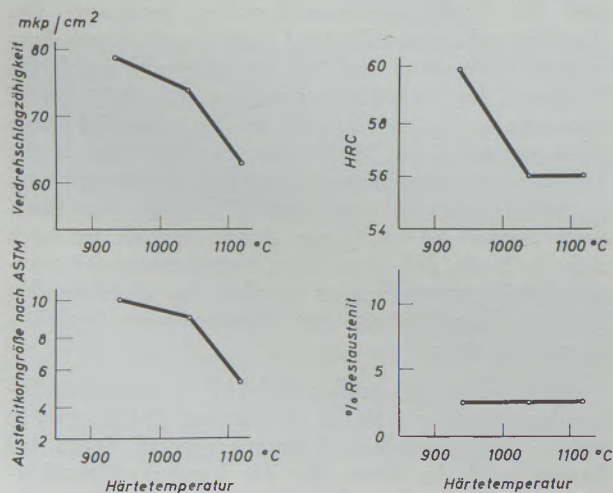


Abb. 6

Stahl Nr. 2: Verdreherschlagzähigkeit, Austenitkorngröße, Härte und Restaustenitgehalt in Abhängigkeit von der Härte-temperatur

Versuchsergebnisse zeigen. Berücksichtigt man nur die Härtetemperaturen von 1000 und 1080 °C, ist der aufgezeigte Zusammenhang dennoch vorhanden. Nach Abschrecken von diesen Temperaturen unterscheiden sich die Härten voneinander nur unwesentlich, obwohl der Restaustenitanteil nach Härtung von 1080 °C bereits 40 % beträgt. Wird jedoch die Härtetemperatur weiter auf 1160 °C erhöht, fällt die Härte auf weniger

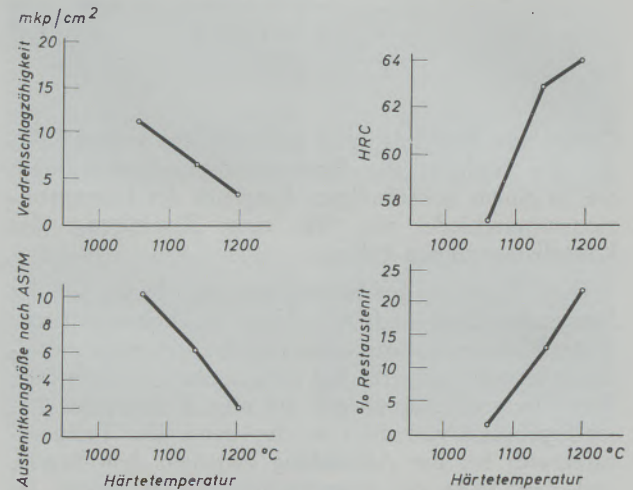


Abb. 7

Stahl Nr. 3: Verdreherschlagzähigkeit, Austenitkorngröße, Härte und Restaustenitgehalt in Abhängigkeit von der Härte-temperatur

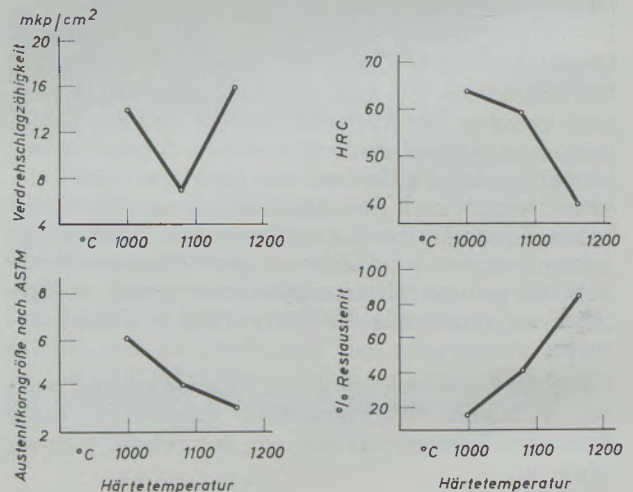


Abb. 8

Stahl Nr. 4: Verdreherschlagzähigkeit, Austenitkorngröße, Härte und Restaustenitgehalt in Abhängigkeit von der Härte-temperatur

als 40 HRC ab und der Restaustenitanteil erhöht sich auf 85 %. In diesem weitgehend austenitischen Zu- stand ergibt sich naturgemäß eine höhere Verdreh- schlagzähigkeit als im Zustand der Vollhärte. Aus diesem Grunde können die mit dem Stahl Nr. 4 nach Härtung von 1160 °C erhaltenen Ergebnisse nicht mehr zur Beurteilung des Zusammenhanges zwischen Zähigkeit und Austenitkorngröße bei gehärteten Teilen herangezogen werden.

Zusammenfassung

Mit dem Hochtemperaturmikroskop ist es möglich, den Einfluß der Austenitkorngröße auf die Vorgänge bei der Martensitbildung unmittelbar zu beobachten. Hierbei ergibt sich, daß die Umwandlung des Austenits in Martensit nicht kontinuierlich, sondern in Form von Stufen oder Sprüngen erfolgt, wobei in jeder Stufe aus nur wenigen Austenitkörnern plötzlich Martensit entsteht. Die in jeder Stufe gebildete Martensitmenge nimmt aber vor allem in den ersten Stufen mit steigender Austenitkorngröße zu.

Da das Auftreten übermäßiger Spannungen als Folge der Volumsvergrößerung bei der Martensitbildung so lange unterbleiben wird, als die martensitisch gewordenen Körner von einer weichen und leicht verformbaren austenitischen Grundmasse umgeben sind, müssen die in gehärteten Teilen vor-

handenen Eigenspannungen um so geringer und damit die Zähigkeitswerte dieser Teile um so höher sein, je größer die Zahl der Umwandlungssprünge und je kleiner die bei jedem Sprung entstehende Martensitmenge ist.

Das Bestehen dieses Zusammenhanges zwischen der Austenitkorngröße im Augenblick des Abschreckens und der Zähigkeit im gehärteten Zustand konnte durch Untersuchungen an 4 legierten Werkzeugstählen mit Hilfe der Verdrehschlagzähigkeitsprüfung zahlenmäßig nachgewiesen werden.

Die mit dem Hochtemperaturmikroskop erhaltenen Untersuchungsergebnisse, die daraus abgeleiteten Schlußfolgerungen und deren experimentelle Bestätigung erklären zwanglos das bekannte Verhalten von feinkörnig und grobkörnig gehärteten Stahlteilen.

Summary

The high-temperature microscope provides the possibility of observing directly the influence of the austenite grain size on the processes at the martensite formation. There arises the fact that the transformation of austenite into martensite does not occur continuously but in stages or steps whereby martensite is abruptly forming in each stage only from few austenite grains. The amount of martensite formed at each stage above all decreases in the first stage with increasing austenite grain size. As excessive tensions on account of volumetric increase at the martensite forming will non occur as long as the grains transformed into martensite are surrounded by a soft and easily deformable austenitic matrix, the residual stresses present in hardened parts must be the less and

the toughness values of these parts the higher the larger the number of the transformation steps and the smaller the amount of martensite arising at each step is.

The existence of this relation between the austenite grain size at the moment of quenching and the toughness in hardened condition could be proved numerically by investigations of four alloyed tool steels by aid of the torsion-impact-toughness test.

The investigation results obtained by the high-temperature microscope, the conclusions derived and their experimental confirmation unconventionally explain the known behaviour of fine-grained and coarse-grained hardened steels.

Résumé

Il est possible d'observer directement, au microscope à haute température, l'influence de la grosseur des grains d'austénite sur les phénomènes de formation de la martensite. On constate ainsi que la transformation de l'austénite en martensite n'est pas continue, mais qu'elle se déroule par étapes ou par bonds et qu'à chaque étape il se forme brusquement de la martensite à partir d'un petit nombre de grains d'austénite. La quantité de martensite formée à chaque étape augmente surtout au cours des premiers stades avec l'accroissement de la grosseur de grains d'austénite.

Etant donné que des tensions trop fortes dues à l'augmentation de volume résultant de la formation de martensite n'apparaîtront pas tant que les grains devenus martensitiques seront entourés d'une matrice austénitique molle et facilement déformable, les ten-

sions internes présentes dans les pièces en acier trempées doivent être d'autant plus faibles et par conséquent la résilience de ces pièces doit être d'autant plus forte, que le nombre de bonds de transformation est grand et que la quantité de martensite formée à chaque bond est petite.

On a pu vérifier numériquement l'existence de cette relation entre la grosseur du grain d'austénite à l'instant du refroidissement rapide et la résilience à l'état de trempe, en effectuant des essais de résilience sous torsion sur 4 aciers alliés à outils.

Les résultats d'essais obtenus au microscope à haute température, les conclusions que l'on a pu en tirer et leur confirmation expérimentale expliquent facilement le comportement connu des pièces en acier trempées avec grains fins ou avec gros grains.

Literaturverzeichnis

1. Skuin, K., Neue Hütte 10 (1965), H. 11, S. 677/683. „Beitrag zum Zusammenhang zwischen Austenitkorn und Sekundärgefüge“.

2. Kulmburg, A., und K. Swoboda, Mikrochim. Acta/Suppl. I 1966, S. 159/173. „Untersuchungen von Kristallseigerungen in legierten Werkzeugstählen“.
3. Kulmburg, A., R. Blöch und K. Swoboda, Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 11 (1966), S. 420/428. „Beitrag zur Frage des Einflusses der Kristallseigerungen legierter Stähle auf deren Umwandlungsverhalten“.
4. Kulmburg, A., Radex-Rundschau (1967), Heft 3/4 S. 685, „Über die direkte Bestimmung der Korngröße mit dem Hochtemperaturmikroskop“.
5. Schwarz, L., Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 111 (1966), S. 327/333. „Die Bestimmung der Zähigkeit von harten Werkzeugstählen unter besonderer Berücksichtigung der Verdrehschlagzähigkeitsprüfung“.

DK 669.111.22.017

Zur Beurteilung der Graphitform in Gußeisen

Von G. Sperl, Solbad-Hall

Mitteilung der Qualitätstechnischen Abteilung der Tiroler Röhren- und Metallwerke AG. in Solbad Hall

(Ermittlung von Wirkzahlen der Graphitausbildung durch eine Doppelmessung am Graphitteilchen im Schliff; theoretische Ableitung der Wirkzahlen; Beziehungen der Wirkzahlen zu den mechanischen Eigenschaften; Vorschlag einer neuen Richtreihe für die Graphitform.)

(The ascertainment of a characteristic value measuring two specific diameters of the graphite particle in the microsection of cast iron; theoretical proof and practical relation to the mechanical properties; proposal of a new standard for the configuration of the graphite particle.)

(Détermination d'indices caractéristiques de la forme du graphite par des doubles mesures effectuées sur les particules de graphite dans des coupes de fonte; calcul théorique des indices; relations entre les indices et les caractéristiques mécaniques; proposition d'une suite de configurations de structure échelonnées d'après l'indice d'entaille qui est le plus significatif.)

Es ist die Hauptaufgabe der Metallographie, die Eigenschaften eines metallischen Werkstoffes aus dem Schliffbild zu beurteilen. Dabei benutzt man den Anteil, die Form und die Anordnung der Phasen, um bei Kenntnis ihrer physikalischen Eigenschaften Aussagen über den Werkstoff zu gewinnen.

Bei den gebräuchlichen Eisen-Kohlenstoff-Siliziumlegierungen liegen bei Raumtemperatur nach normaler Abkühlung nur die Phasen Ferrit, Graphit und Zementit vor. Ihre Eigenschaften zeigt Tabelle 1: (1)

Es ist unmittelbar einzusehen, daß der Zementit im Ferrit die Härte erhöht und daß sie durch Graphit erniedrigt wird; ebenso wird der Elastizitätsmodul durch Graphit offensichtlich erniedrigt, während er durch Zementit praktisch nicht verändert wird. Aber bereits der E-Modul und noch viel stärker die Zug-

festigkeit zeigen, daß in der Praxis nicht allein der Gehalt an Graphit für deren Betrag ausschlaggebend ist, wie dies bei additiver Wirkung zu erwarten wäre; diese Eigenschaften hängen viel stärker von der Form der Graphitteilchen ab. (Ähnliches wäre prinzipiell auch beim Zementit zu erwarten.) Der Graphit ist jedenfalls wegen der geringen Festigkeit und des niedrigen E-Moduls praktisch wie ein Hohlraum zu betrachten.

Piwowsky (1) schreibt dem Graphit im Gußeisen zwei Wirkungen zu: die Verengungswirkung und die Kerbwirkung; erstere bezeichnet die durch den Graphit bewirkte Verringerung des tragenden Querschnitts, schließt aber auch die durch die Umlenkung des Kraftflusses um die Graphitteilchen bewirkte Verlängerung des Kraftflußweges ein; die Kerbwirkung

Tabelle 1

	Härte (Mohs)	E-Modul (kp/mm ²)	Dichte (g/cm ³)	Zugfestig- keit (kp/mm ²)
Ferrit (Fe)	4 — 5	21.000	max. 7,88	50 — 70
Zementit (Fe ₃ C)	6 — 6,5	ca. 20.000 (3)	7,82	—
Graphit (C)	1	250 — 500 (2)	2,2	2

soll wie gebräuchlich die ungleichmäßige Spannungsverteilung als Folge der Kraftumlenkung kennzeichnen.

Durch theoretische Betrachtungen über den Spannungszustand der Grundmasse in Fe-Graphit-Werkstoffen bei äußerlich einachsiger Beanspruchung kamen H. Wiegend und H. Huff auf eine Mehrachsigezahl der inneren Spannungen und eine innere Formzahl. Rein empirisch ist die innere Gestaltfestigkeitszahl, die aus dem Verhältnis der Zugfestigkeit des Gußeisens zur Härte der Grundmasse berechnet wird.

$$q = \frac{1}{0,35} \cdot \frac{\sigma_B}{HV_{0,3}}$$

Hier ergaben sich für Gußeisen mit Lamellengraphit Werte um 0,35, für Temperguß 0,82, für Gußeisen mit Kugelgraphit Werte um 0,9 und Stahlguß naturgemäß um 1,0 (4).

Alle diese Kennwerte können nur aus dem Verhalten der Proben bei Beanspruchung gewonnen werden. Es ist aber Ziel des Metallographen, aus dem Gefügebild solche Kennzahlen zu erhalten. Eine Vorstellung über die Eigenschaften des Werkstoffes erhält man bereits durch Beschreibung des Gefüges. Bei graphithaltigen Werkstoffen stehen hier in erster Linie die verschiedenen Richtreihen für Ausbildung, Anordnung und Größe des Graphites zur Verfügung. Als einfache Kennzahl hat sich bei der Beurteilung von Gußeisen mit Kugelgraphit auch der Kugelgraphitanteil (% KG) eingebürgert, der den Grad der Annäherung an die Kugelform angeben soll.

Bei der Gefügerichtreihe für die Graphitform ist zu bemerken, daß diese, „die die hauptsächlichsten Graphitformen darstellt, wie sie im Gußeisen vorkommen“, die Richtreihe ist also rein empirisch (5). Es soll hier das Ziel sein, aus der Graphitausbildung eine Kennzahl zu gewinnen, die einen definierten Zusammenhang zu den Eigenschaften des Werkstoffes zeigt.

Im Schliffbild bietet das Graphitteilchen unmittelbar nur zwei einfach meßbare Größen, seine größte Ausdehnung, beschreibbar durch den umgeschriebenen Kreis, und die Fläche, meßbar durch den Durchmesser eines flächengleichen Kreises (Flächenkreis). Bei idealem Kugelgraphit sind beide Kreisdurchmesser gleich, bei Blattgraphit treten die größten Durchmesserunterschiede auf. Für die theoretische Auswertung des Meßwertpaares Umkreisdurchmesser/Flächenkreisdurchmesser ist eine Annahme notwendig, die

mathematisch einfach zu behandeln ist und doch den tatsächlichen Verhältnissen nahe kommt.

Wie Röntgenmikroaufnahmen zeigen, bestehen die Zwischenformen zwischen Kugelgraphit und Lamellengraphit aus mehr oder weniger flächig oder linear aneinandergereihten, zusammengewachsenen Kugeln (Abb. 1).

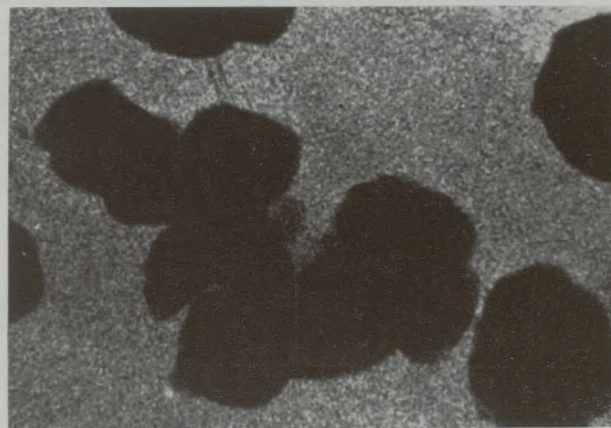


Abb. 1

Röntgenmikroaufnahme einer entarteten Graphitkugel (500x)

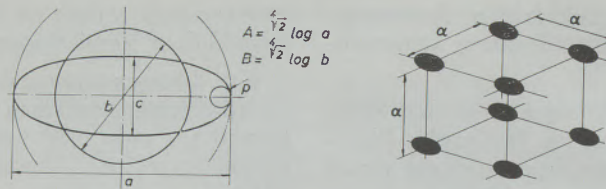
Die Auswertung des Umkreises entspricht der Anschauung, daß wohl nur die Projektion des Teilchens in Richtung der Spannung und nicht dessen normalerweise größere Oberfläche die Eigenschaften beeinflusst. Als theoretisch gut behandelbarer Ersatzkörper wurde hier das Drehellipsoid gewählt, das auch der oben erwähnten Wirkung der Projektion des Teilchens am besten gerecht wird (Abb. 2).

Als Maß für die Kerbwirkung wurde eine Kerbzahl gewählt, wie sie auch zur Kennzeichnung äußerer Kerben gebräuchlich ist. Es wurde weiters überprüft ob nicht der Kerbradius allein ebenfalls als Wirkzahl brauchbar ist. Schließlich wurde als dritte Wirkzahl der spezifische maximale Querschnitt verwendet (Abb. 2).

Für die Auswertung wurde angenommen, daß jeweils jedes einzelne Meßwertpaar für das ganze Gefüge gilt, und dem Hauptschnitt durch den Schwerpunkt des Teilchens entspricht, so daß man unter Berücksichtigung des Gesamtgraphitgehaltes jedesmal absolute Zahlen erhält. Als Kennwert der Meßkreis-

Tabelle 2
Extremwerte der Graphit-Kennzahlen

Größe	Symbol	Mittelwerte		Standardabweichungen der Einzelmessungen
		min.	max.	
Umkreiszahl	A	11,1	16,6	1,59 bis 4,16
Flächenkreiszahl	B	7,41	15,47	1,30 bis 2,95
Kerbzahl	K ₁	0,61	8,57	0,79 bis 3,04
Abstandszahl	a	30,81	47,56	4,05 bis 9,52
Kerbradiuszahl	R	— 18,23	+ 12,05	2,65 bis 8,02
Flächenzahl	F	— 14,33	+ 1,16	1,47 bis 3,70



Bezeichnung	Symbol	Berechnung	Kennzahl	Parameter
Mittelwert der Kerbzahlen	k_1	$= \left(\frac{a}{\rho} \right) = \sqrt[3]{ \left(\frac{a}{b} \right)^{10} \cdot f(\%C) } \cdot f(\%C) = \sqrt[3]{ \frac{400 \pi}{24} \cdot \frac{\gamma_C}{\gamma_{GE}} \cdot \frac{1}{\%C} }$	$K_1 = \overline{A - B}$	$\% C$
mittlere Kerbzahl	k_2	$= \frac{a}{\rho}$ $a = \sqrt[3]{ a \cdot b^2 \cdot f(\%C) }$ $\rho = \frac{b^4}{a^3}$	$K_2 = \frac{A + 2B}{3} - (4B - 3A)$ $R = 4B - 3A$	$\% C$
spezifischer max. Querschnitt (cm ² /g)	f	$= \frac{q}{G_{GE}} = \frac{a}{b^2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{\%C}{100} \cdot \frac{\gamma_{GE}}{\gamma_C} \cdot \gamma_{GE}$	$F = \overline{A - 2B}$	$\% C$

Abb. 2

Zur Ermittlung der Kennzahlen der Graphitform

durchmesser wurde wegen der einfachen Handhabung der Logarithmus (zur Basis $\sqrt[4]{2}$) gewählt (Vergrößerung 200x linear). Das Ausmessen erfolgte auf der Mattscheibe des Mikroskopes mit einer geeichten Kreisblende. In Abb. 2 sind zwei Kerbzahlen angegeben; der ersten liegt die Vorstellung zu Grunde, daß die Entfernung bis zum nächsten Teilchen genau aus dem Volumen des Teilchens und dem Graphitgehalt der Probe bestimmbar ist; bei der zweiten wird die Kerbzahl für jedes Teilchen getrennt berechnet und dann erst aus deren Mittelwerten die Kerbzahl K_2 bestimmt. Die Kennzahl F (Flächenzahl) soll zeigen, ob es genügt, die reine Unterbrechungswirkung zu berücksichtigen.

Zur Auswertung wurde hier der arithmetische Mittelwert der logarithmischen Maßzahlen benutzt. In diesem Falle ist K_1 und K_2 identisch und die Kennzahlen lassen sich aus den Mittelwerten der beiden Durchmesser einfach berechnen ($K = A - B$)

Bei statistischer Auswertung der Meßwerte und den daraus errechneten Wirkzahlen ergaben sich insgesamt folgende Werte (Tabelle 2):

Fordert man nun, daß die Streuung des so ermittelten Mittelwertes gegen den tatsächlichen Mittelwert nicht mehr als 20 % der Einzelstandardabweichung beträgt, so ergibt dies für eine 68 %ige Sicherheit für die Erfüllung dieser Forderung eine Mindestmeßzahl von 25, für 95 % Sicherheit 100 und für 99,7 % Sicherheit benötigt man 225 Meßwerte. Im Rahmen dieser Meßreihe wurden 50 – 250 Meßpaare je Probe ausgewertet.

Abb. 3 und 4 mit Tabelle 3 gibt einen kurzen Überblick über die Auswertung:

Die Graphitkennzahlen (A, B, K, F, R) wurden mit dem 68 %-Vertrauensbereich angegeben.

Insgesamt wurden 33 Proben untersucht; dabei wurden Härte, Streckgrenze, Zugfestigkeit, Bruchdehnung, US-Schallgeschwindigkeit, Analyse und spezifisches Gewicht bestimmt. Alle Proben hatten rein ferritisches Grundgefüge. Eine Probe mit Lamellengraphit wurde aus Ausgangseisen für Kugelgraphitguß hergestellt, die andere aus Mg-behandeltem Gußeisen durch Zugabe von Schwefel (als FeS). Eine Serie von

Tabelle 3

Probe	1	12
Kugelgraphitanteil (% KG)	45	95
Umkreiszahl A	13,8 ± 0,24	14,1 ± 0,30
Flächenkreiszahl B	12,1 ± 0,23	13,4 ± 0,26
Kerbzahl K	1,6 ± 0,15	0,8 ± 0,19
Flächenzahl F	—10,5 ± 0,29	—12,6 ± 0,34
Kerbradiuszahl R	7,2 ± 0,54	11,0 ± 0,66
Härte (HB 30/5 kp/mm ²)	165	116
Zugfestigkeit (kp/mm ²)	42,6	46,1
Bruchdehnung (e = 5 d) %	16,8	23,8
Innere Gestaltfestigkeitszahl q*)	0,74	0,79
Schallgeschwindigkeit (m/sec)	5400	5485

*) Härte — HB 30/5

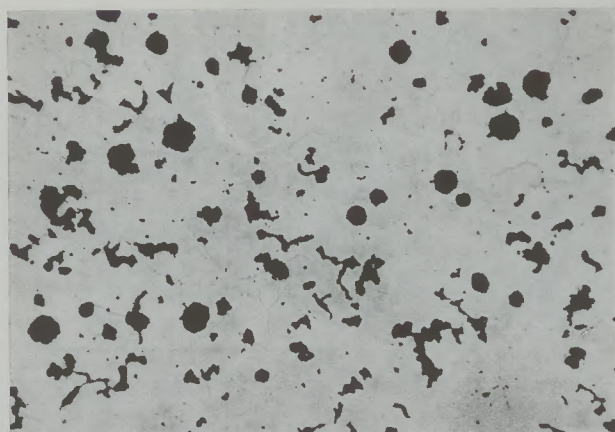


Abb. 3

Untersuchungsergebnisse an Probe 1 (100x)

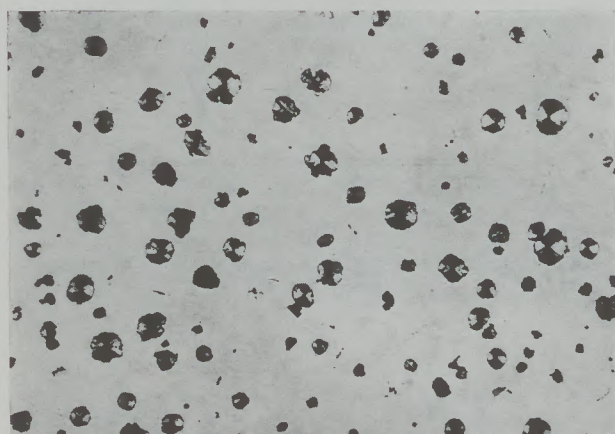


Abb. 4

Untersuchungsergebnisse an Probe 12 (Y1-Probe) (100x)

15 Proben werden in Form kleiner Y-Proben (etwa DIN Y2) gegossen, die meisten jedoch in Probenformen nach Lake und Elliot (s. a. ÖNORM M 3193). Alle Proben wurden zweistufig geglüht (920 °C bzw. 700 °C).

Es war das Ziel der Untersuchungen, eine brauchbare Graphitwirkzahl zu finden; die Bewertung der Brauchbarkeit muß sich aus der praktischen Anwendung ergeben. Deshalb wurden die Wirkzahlen mit den verschiedenen mechanischen Werten in Beziehung gesetzt (Abb. 5 — 7).

Allen drei Wirkzahlen ist die Form $A \cdot c \cdot B$ gemeinsam (s. a. Abb. 2).

- für die Kerbzahl K $c = + 1$
- für die Kerbradiuszahl R $c = + 4/3$
- für die Flächenzahl F $c = + 2$

Zur Beurteilung der Brauchbarkeit einer dieser Kennzahlen ist also entscheidend, wie der Flächenkreisdurchmesser B die Streuung der Werte beeinflusst.

Soweit es sich aus den wenigen Messungen sagen läßt, beeinflusst der Meßwert B deutlich die Lage der Kurve in Abb. 5, wo die mittlere Kerbradiuszahl R

als Meßzahl verwendet wurde. Die Graphitwirkzahl F zeigt gleichmäßige Streuung der Werte mit verschiedenen Werten von B. Wird die Kerbzahl K (in Abb 7) mit der Parameterdarstellung wie in Abb. 5 und 6 eingetragen, so ergibt sich eine geringere Gesamt-

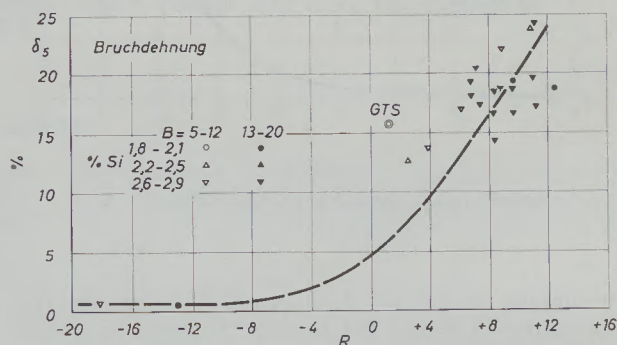
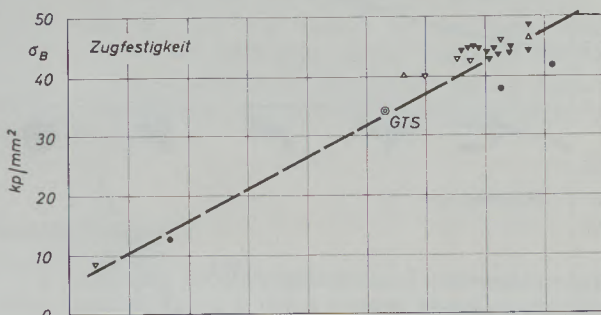


Abb. 5

Mechanische Eigenschaften und Kerbradiuszahl R

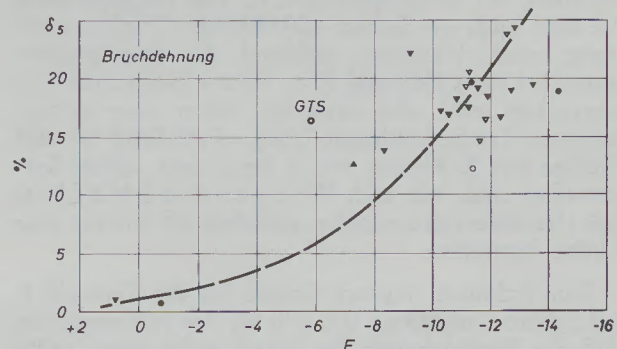
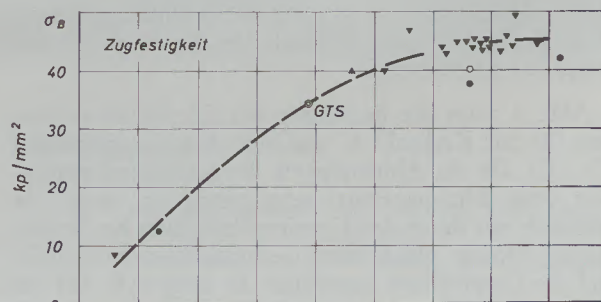


Abb. 6

Flächenzahl F (Parameter wie in Abb. 5)

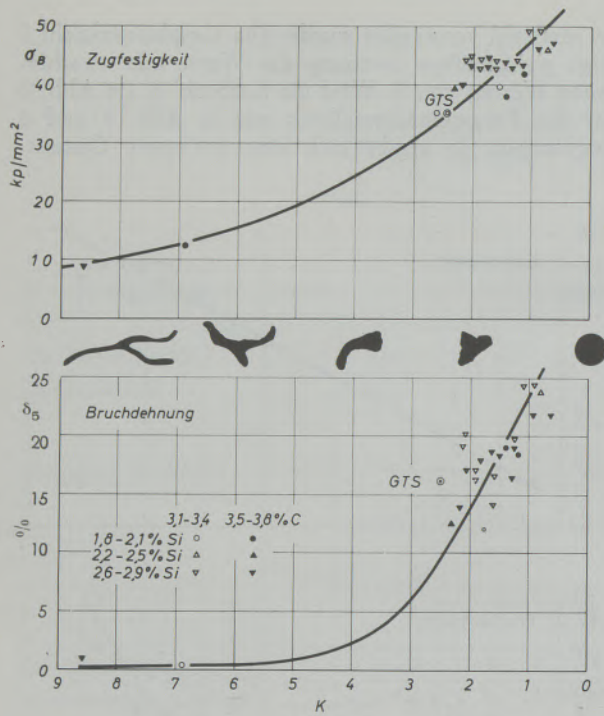


Abb. 7

Mechanische Eigenschaften und Kerbzahl K

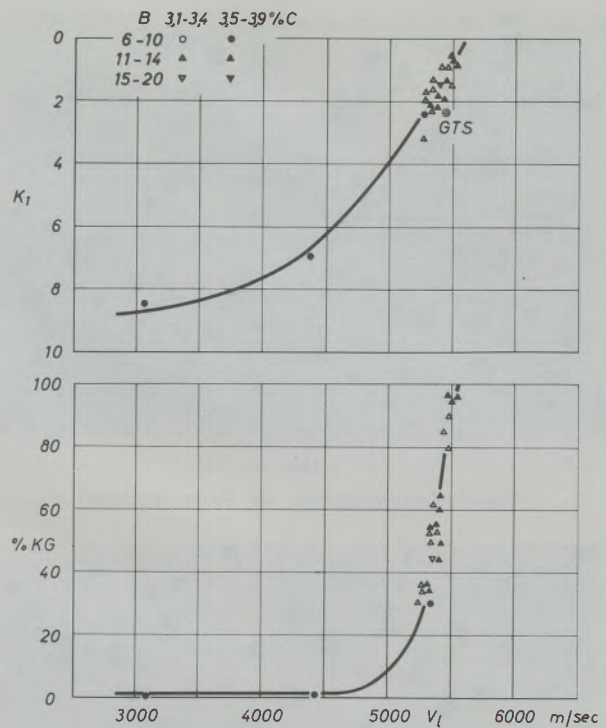


Abb. 8

Schallgeschwindigkeit (V_1) und Kerbzahl K bzw. Kugelgraphitanteil % KG.

streubreite als bei der Flächenzahl F, wobei die verschiedenen B-Werte bei beiden Diagrammen gleichmäßig verteilt sind; demnach wäre die Kerbzahl K die brauchbarste unter den drei hier untersuchten Graphitwirkzahlen; diese hat außerdem den Vorteil, sehr anschaulich zu sein, und sie ist überdies auch am einfachsten zu ermitteln, da sie unabhängig vom Vergrößerungsmaßstab ist. Es erscheint deshalb berechtigt, diese Kerbzahl K als Maßstab für die Wirkung des Graphites zu benutzen.

Abb. 8 zeigt die Beziehung der Schallgeschwindigkeit (V_1) zur Kerbzahl K und zum Kugelgraphitanteil (% KG). Da die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit vom Siliziumgehalt sehr gering ist, wird sie praktisch nur durch den Graphitgehalt (hier bei ferritisierten Proben gleich dem Gesamtkohlenstoffgehalt) und die Graphitform beeinflusst. Es zeigt sich, daß die Schätzung des Kugelgraphitanteiles schärfer ist als die Messung der Graphitkerbzahl K. Die Graphitzahl K ist aber auch im Gebiet schlechtester Graphitbildung noch brauchbar, während der Kugelgraphitanteil bei einer Kerbzahl $K = 3$ bis 4 bereits mit 0% angegeben wird, also etwa im Gebiet einer mittelmäßigen Temperkohleausbildung. Auffallend ist, daß Gefüge mit K-Werten von 3 bis 6 sehr schwer herzustellen sind, wie auch *Wiegand* und *Huff* (4) bei Gestaltfestigkeitszahlen zwischen $0,5$ bis $0,8$ eine Lücke feststellen.

Eine technisch tragbare Grenze für die Kerbzahl K bei Sphäro-Guß SG 42 läßt sich für den Fall ermitteln, daß die Bruchdehnung im Mittel nicht unter 18% sinken darf; diese Grenze liegt etwa bei $K = 1,6$, welcher Wert etwa $42 kp/mm^2$ Festigkeit bei $2,6\%$

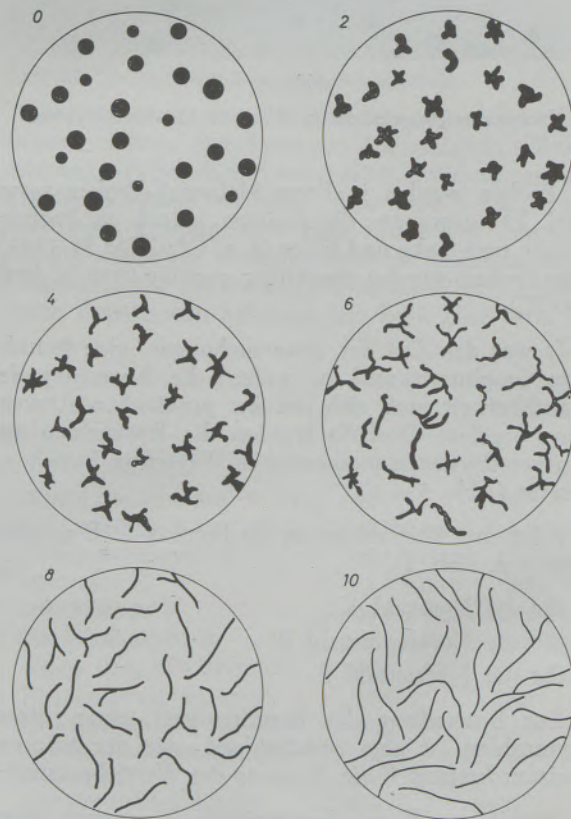


Abb. 9

Vorschlag einer Graphitrichtreihe mit gestufter Kerbzahl K

Silizium ergibt; diesem K-Wert entspricht andererseits eine Mindestschallgeschwindigkeit von 5350 m/sec (s. a. Abb. 3).

Als vorläufiger Abschluß dieser Untersuchung wurde eine Graphitrichtreihe (7) erstellt, die die Graphitform nach der Kerbzahl abstuft (Abb. 9). Als Zugeständnis an die Praxis ist die Graphitgröße (Flächenkreisdurchmesser B) etwa einer Gauß'schen Normalverteilung entsprechend gestuft worden, während die Kerbzahl für jedes Bildchen gleich groß sein soll.

Ich danke in diesem Zusammenhang der Leitung der Tiroler Röhren- und Metallwerke AG. für die Erlaubnis zur Veröffentlichung dieser Arbeit, weiters dem Institut für Metallkunde an der Mont. Hochschule in Leoben, an erster Stelle Herrn Prof. Dr. R. Mitsche sowie den Herren Dipl.-Ing. Dichtl und Walenta für die Herstellung der Röntgenmikroaufnahmen. Außerdem bin ich den Herren an der Rechenanlage der Universität Innsbruck, deren Vorstand Professor Dr. Cap, sowie Herrn Dr. Buchberger für die mustergültige Durchführung der statistischen Berechnungen zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

Es wurde versucht, analog zu den äußeren Gestaltfaktoren aus dem Schliffbild des Gußeisens eine Graphitwirkzahl zu ermitteln, die über die Eigenschaften des Werkstoffes Aussagen gestattet; dabei werden hier eine Kerbzahl K, eine Kerbradiuszahl R

und eine Graphitflächenzahl F untersucht. Die Kerbzahl K hat sich dabei als am brauchbarsten erwiesen. Eine Richtreihe mit Graphitformen, die nach der Kerbzahl K gestuft sind, wird vorgeschlagen.

Summary

There are ascertained two characteristic values of the graphite particle in cast iron, that give, as commonly used in the calculation of technical constructions a notch-factor-number. This number shows a satisfactory strong relation to the mechanical pro-

perties in the annealed state, so that it seems legitimate to propose a new standard characterising the configuration of the graphite particle in the micro-section.

Résumé

On a tenté d'établir sur des coupes polies de fonte, par analogie avec les facteurs de forme extérieure, un indice caractéristique de la forme du graphite, permettant d'obtenir des renseignements sur les propriétés mécaniques de la fonte. On a étudié dans ce

but l'indice d'entaille K, celui du rayon de l'entaille R et un indice de surface du graphite F. Il s'est avéré que l'indice d'entaille K était le plus significatif. On propose une suite des configurations de structure du graphite, échelonnées suivant l'indice d'entaille K.

Literaturverzeichnis

1. Piwowarsky, Gußeisen, Springer 1951.
2. Gießereikal. 1963, S. 128 (Graphitelektroden).
3. Geschätzt aus dem Verhalten der US-Schallgeschwindigkeit in Gußeisen.
4. Wiegand, H., und H. Huff, Gießerei, Techn.-Wiss. Beih. 18 (1966), H. 1, S. 31—46.
5. VDG-Merkblatt P 441.
6. Longitudinal, gemessen mit 3 MHz in Impulsoverfahren an Proben $25 \varnothing 1 = 100$ mm.
7. In Anlehnung an die Richtreihe des VDG-Merkblattes P 441.

