

Institut für Eisenmetalle
Bergakademie Freiberg/Sa.

Ungültig

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

B 92

METALLKUNDE

MARIANNE SCHMINDER

Untersuchungen angelassener Stähle



SCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE

1964

FFH
B 92c



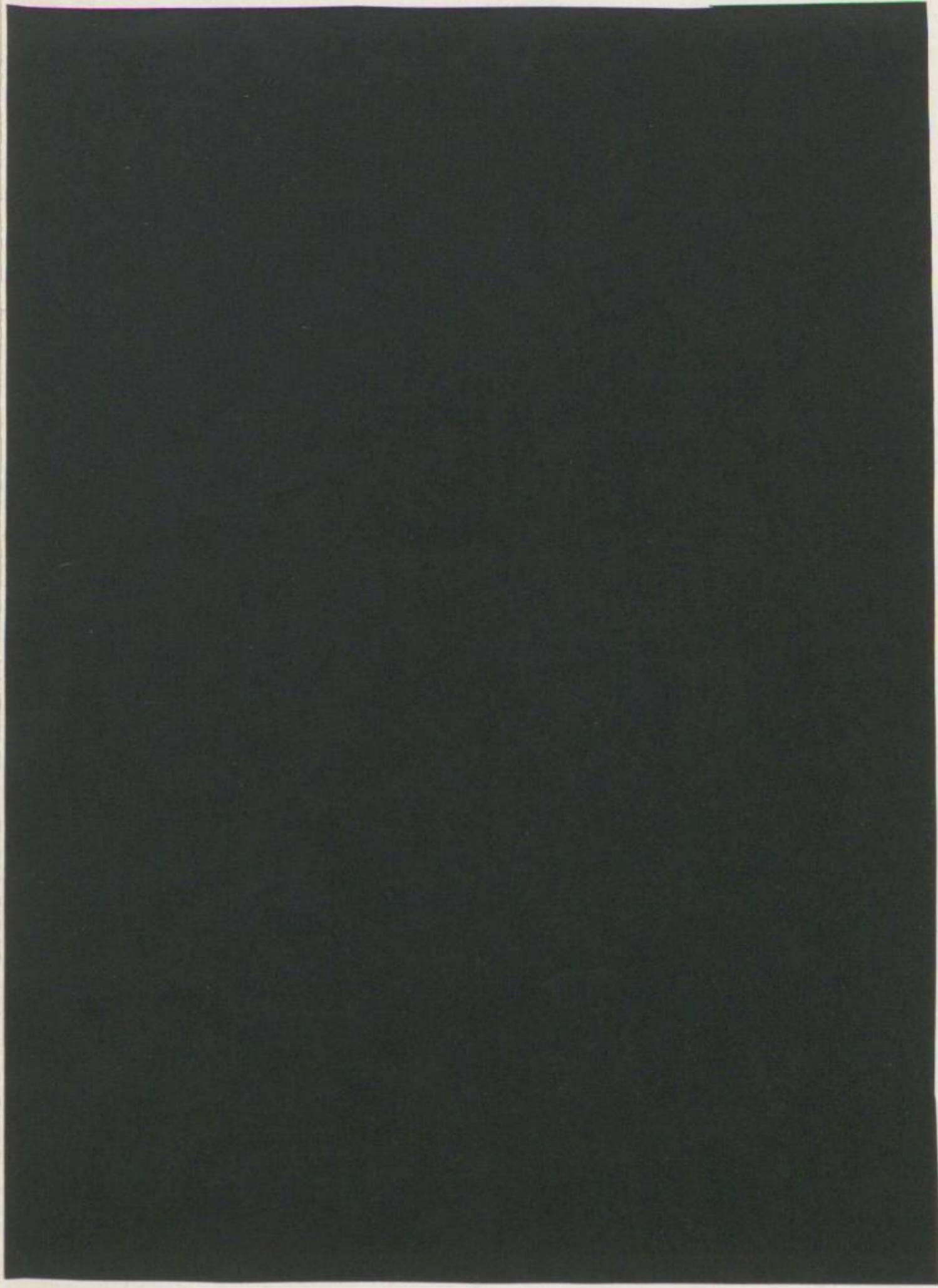
TU BERGAKADEMIE FREIBERG



XVI 1142 . B92C

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

B 92



FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Herausgegeben vom Rektor der Bergakademie Freiberg

B 92

METALLKUNDE

Untersuchungen angelassener Stähle

Von

MARIANNE SCHMINDER



VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie · Leipzig

Freib. Forsch.-H.

B 92

S. 1—69

61 Bilder

2 Tab.

Leipzig, Jan. 1964

INHALT

- I. Beitrag zur Weiterentwicklung der Verfahren zur quantitativen
Isolierung von Karbiden aus unlegierten Stählen 5
- II. Elektronenmikroskopische Untersuchungen angelassener Stähle
unter Verwendung eines neuen Verfahrens zur quantitativen
Isolierung von Karbiden 26



XVI 1142 C

B 92

„Freiberger Forschungshefte“. Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften. Herausgeber: Der Rektor der Bergakademie Freiberg, Prof. Dr.-Ing. habil. Joachim Wrana. — Verlag: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig W 31, Karl-Heine-Str. 27 (Fernruf 4441). Die Freiberger Forschungshefte erscheinen in zwangloser Folge in den Reihen A, B, C und D. Ausführliches Verzeichnis aller lieferbaren Hefte vom VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. — Vertrieb: In der Deutschen Demokratischen Republik durch den Buchhandel; in der Deutschen Bundesrepublik und Westberlin durch den Buchhandel (Auslieferung KUNST UND WISSEN, Erich Bieber, Stuttgart S, Wilhelmstraße 4–6); in Österreich durch den Globus-Buchvertrieb Wien I, Salzgras 16; im gesamten Ausland durch eine Importbuchhandlung, den Deutschen Buch-Export und -Import, GmbH., Leipzig C 1, Postschließfach 276, oder den Verlag. Gesamtherstellung: VEB Ratsdruckerei Freiberg III/11/4 — Lizenz-Nr. VLN 915/111/64. Printed in Germany. — Alle Rechte vorbehalten. — ES: 20 F 10.

UNTERSUCHUNGEN ANGELASSENER STÄHLE

I. Beitrag zur Weiterentwicklung der Verfahren zur quantitativen Isolierung von Karbiden aus unlegierten Stählen

Einleitung

Die Eigenschaften und damit die Güte und Verwendbarkeit der Stähle hängen nicht nur von der durch die übliche Stahlanalyse gegebenen Zusammensetzung, sondern in hohem Maße auch von den metallurgischen Verfahren ab, die bei ihrer Herstellung zur Anwendung gelangten. Die Konstitutionsforschung bedient sich daher heute der modernsten Methoden, insbesondere auf den Gebieten der mechanischen, metallographischen, thermischen und elektrisch-magnetischen Werkstoffprüfung einschließlich der Röntgen- und Ultraschalluntersuchungen, um nicht nur den Prozentgehalt und die Verteilung der jeweiligen Stoffe in den verschiedenen Phasen zu ermitteln, sondern darüber hinaus einen Einblick in Aufbau und Wachstumsformen der wichtigsten Bestandteile der Stähle zu erhalten. Mit Hilfe der genannten Prüfverfahren gelang es bisher jedoch nur unvollkommen, eine Aussage über Zusammensetzung, Größe und Verteilung der sehr verschiedenartigen Einschlüsse im Stahl zu machen, da es an einwandfreien Methoden zu ihrer Isolierung fehlt.

Es ist schon lange bekannt, daß Einschlüsse wie Oxyde, Nitride, Sulfide, Silikate, insbesondere aber Karbide, trotz ihres prozentual geringen Anteils an der Stahlzusammensetzung die Qualität der Werkstoffe erheblich beeinflussen und daher besondere Beachtung erfordern.

Das Bestreben der Metallkundler und Metallurgen war daher seit etwa 100 Jahren darauf gerichtet, geeignete chemische bzw. elektrochemische Prüfverfahren zu entwickeln, die den Ansprüchen der wissenschaftlichen Forschung, in gleichem Maße aber auch der betrieblichen Praxis genügen.

Die vorliegende Arbeit soll gleichfalls einen Beitrag zur Lösung dieses schwierigen Problems liefern.

Stand der Technik und Wissenschaft

Alle Verfahren zur Isolierung von Einschlüssen aus Stahl und anderen metallischen Werkstoffen beruhen im Prinzip auf der Herauslösung des Grundmetalls unter Verwendung von Reagenzien, die sich gegenüber den Rückständen weitgehend indifferent verhalten. Bei Betrachtung der Entwicklung der hierfür erforderlichen Apparaturen und Arbeitsmethoden zeichnen sich deutlich zwei Richtungen ab, von denen die eine auf rein chemischer, die andere auf elektrochemischer Grundlage aufgebaut ist.

Die unter dem Namen „Säureisolierung“ bekannten, rein chemischen Verfahren sind die geschichtlich ältesten. Sie unterscheiden sich lediglich in der Wahl der Säuren als Lösungsmittel, die benötigten Geräte spielen hierbei eine untergeordnete Rolle. Ihre Handhabung ist relativ einfach und erfordert keinerlei apparativen Aufwand. Zur Isolierung von Karbiden aus angelassenen Kohlenstoffstählen sind sie jedoch ungeeignet, da die verwendeten Säuren die feingliedrigen, oberflächenreichen und daher äußerst empfindlichen Eisen-Kohlenstoff-Verbindungen angreifen bzw. völlig auflösen. Einen gewissen Erfolg verspricht die Anwendung der erwähnten Methode nur dann, wenn die Karbide in globularer Form vorliegen, der betrachtete Stahl also vorher weichgeglüht wurde [1, 2, 3, 16, 20, 28, 34, 36, 41, 42, 45, 60, 62, 63, 67, 68, 70, 71, 90, 104, 113].

Auf der Grundlage einer Veröffentlichung von WEYL [107, 108] aus dem Jahre 1861 entwickelte sich die an zweiter Stelle genannte, heute jedoch für Karbiduntersuchungen ausschließlich eingesetzte „Elektrolytische Einschlußisolierung“.

Die Stahlproben werden anodisch gegen eine Edelmetall- oder Kohlelektrode geschaltet und bei Verwendung geeigneter Elektrolyten unter Stromzuführung gelöst. Die Karbide verbleiben zusammen mit Oxyden, Nitriden, Phosphaten, Silikaten, Sulfiden u. a. im Anodenschlamm oder an der Probe haftend zurück, können nach Beendigung der Elektrolyse von der Metalloberfläche „abgekratzt“ bzw. durch Filtrieren der Lösung gewonnen, gewaschen, getrocknet, vom Rückstand getrennt und identifiziert werden. Die Ausbeute läßt sich unter Berücksichtigung des Gewichtsverlustes der Probe ermitteln.

Wie aus der Literatur ersichtlich, gaben noch vorhandene Unzulänglichkeiten bezüglich Apparatur und Methode während der vergangenen 100 Jahre zu vielfältigen Umgestaltungen des Verfahrens Anlaß. Da an dieser Stelle nur eine kurze Charakterisierung der Weiterentwicklung der elektrolytischen Karbidisolierung als wichtiges metallkundliches Prüfverfahren gegeben werden kann, sei auf nachstehende Literatur verwiesen [4, 6, 7, 9, 12, 14, 15, 22, 23, 25, 31, 32, 33, 36, 43, 44, 45, 46, 66, 73, 75, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 91, 99, 101, 110].

Auf Grund der Erkenntnis, daß eine quantitative Isolierung von Eisenkarbiden weder auf chemischem noch auf elektrochemischem Wege möglich sein dürfte, solange die Einwirkung des Luftsauerstoffes auf den Rückstand — sei es direkt oder indirekt — nicht unterbunden wird, führten CAMPBELL und KENNEDY [14] den Isolierungsprozeß unter Schutzgas durch. Sie verhinderten somit eine Oxydation der im feuchten Zustand äußerst reaktionsfähigen Eisen-Kohlenstoff-Verbindungen, konnten jedoch Zersetzungerscheinungen während des Versuchsablaufes durch diese Maßnahme allein nicht umgehen, wie aus den Ergebnissen der Rückstandsanalysen klar zu ersehen ist. Es lag nahe, die Hauptursache für die genannten Störungen aus bereits erwähnten Gründen in der Verwendung saurer Elektrolyten zu suchen. Diese Überlegungen veranlaßten CAMPBELL [15], mit Eisensulfatlösungen vom pH-Wert 7 zu arbeiten.

Während der Einsatz eines neutralen Elektrolyten im Prinzip als unbedingt vorteilhaft aufgegriffen wurde, wiesen SCHENCK und STENKHOFF [82] jedoch darauf hin, daß man sich zu diesem Zweck keiner Eisensalze bedienen

sollte, da zunehmende Ferroionenkonzentration den Karbidzerfall begünstigt. Außerdem tritt unter den erwähnten Bedingungen bei Ansteigen des pH-Wertes infolge kathodischer Wasserstoffentwicklung ein Ausflocken von Eisenhydroxyd auf, ein Vorgang, der nicht nur den Versuchsablauf beeinträchtigt, sondern darüber hinaus durch Verunreinigung des Isolates eine beachtliche Fehlerquelle darstellt.

Der Vorschlag von HERTY, FITTERER und MARSCHALL [33], an Stelle wässriger Lösungen organische Reagenzien hoher Dielektrizitätskonstanten zu wählen, um die unliebsame Niederschlagsbildung zu umgehen, fand bisher in der Literatur wenig Zuspruch. Desgleichen ist eine Änderung des Verfahrens im Sinne einer Veröffentlichung von STYRI [96], die ein Arbeiten bei pH-3 vorsieht, um die Hydroxydbildung zu unterdrücken, aus bereits mehrfach diskutierten Gründen abzulehnen.

Eine erheblich größere Bedeutung kommt dagegen dem Hinweis von KIPPE und MEYER [43] zu, die Entstehung des Niederschlages durch Zusatz von Komplexbildnern zu vermeiden, wie an späterer Stelle noch näher erläutert werden soll. TAMMAN und EWIG [98] lenkten die Aufmerksamkeit der Analytiker auf den Einfluß des Anodenpotentials hinsichtlich einer etwaigen Karbidzersetzung während der Elektrolyse. Desgleichen wies MEYER [66] auf den Wert einer laufenden Kontrolle dieses wichtigen Faktors für das Erreichen reproduzierbarer Bedingungen hin. Das gilt sinngemäß auch für die an der Zelle liegende Spannung und die verwendete Stromdichte.

TREJE und BENEDICKS [101] entwickelten bei Beachtung der Zersetzungsspannung des Wassers bzw. der Abscheidungspotentiale von Sauer- und Wasserstoff eine Apparatur zur Isolierung von Einschlüssen im Stahl, die zwar ursprünglich lediglich für die Untersuchung von Oxyden, Silikaten und Sulfiden gedacht war, einige Jahre später jedoch KLINGER und KOCH als Grundlage für die bekannte Spezialanlage zur Karbidisolierung diente [45, 46, 47].

Da die letztgenannten Veröffentlichungen zu den wertvollsten Unterlagen für die vorliegende Arbeit gehören, soll auf ihren Inhalt näher eingegangen werden.

TREJI und BENEDICKS [101] trennten mittels Diaphragma den Anoden- vom Kathodenraum, verwendeten jedoch offene Zellen. Sie wählten als Anolyten eine Kaliumbromid-Natriumzitratlösung, der die Aufgabe zufiel, anodisch gebildete Eisenionen, entsprechend dem Vorschlag von KIPPE [43], komplex zu binden, um eine Ausflockung des Hydroxyds zu vermeiden. Als Katholyt wurde zunächst eine Kupferbromid-Lösung vorgesehen, damit bei etwaiger Diffusion des Anions durch das Diaphragma keine Verunreinigung des Anolyten mit „Fremdionen“ eintreten könne.

In der Annahme, daß Schwefelsäureionen weitgehend durch die halbdurchlässige Trennwand an der Diffusion gehindert werden, ersetzten die Verfasser dieses teure Reagenz durch das bedeutend billigere Kupfersulfat. Nach eingehender Überprüfung läßt sich jedoch ein der Versuchsdauer entsprechender merklicher Durchtritt des Kupfersulfats nachweisen. Außerdem sind auch bei

dieser Versuchsanordnung pH-Verschiebungen nicht auszuschalten, obgleich nach Angaben der Verfasser eine Gasentwicklung an den Elektroden nicht eintreten soll.

Trotz der ihm anhaftenden Mängel betrachteten KOCH und KLINGER das vorstehend skizzierte Verfahren als das seinerzeit beste, waren jedoch bestrebt, die noch bestehenden Unzulänglichkeiten zu beseitigen.

In Anbetracht der Oxydationswirkung des Luftsauerstoffs verwendeten sie eine geschlossene Apparatur und wählten Stickstoff als Schutzgas. Auf diese Weise verhinderten sie nicht nur einen Angriff auf das Isolat, sondern gleichzeitig die störende Bildung einer Oxydschicht auf der Stahlprobe an der Wasserlinie. Durch Verwendung eines „strömenden Anolyten“ umgingen sie das unerwünschte Ansteigen der Eisenionenkonzentration während des Versuches, das infolge Potentialerhöhung zur Abscheidung von Sauerstoff und damit direkt oder auch indirekt zur Zersetzung führt oder sich durch Ausflocken des Hydroxyds störend bemerkbar macht.

Die laufende Zuführung dosierter Mengen des frischen Reagenzes sowie das gleichzeitige Absaugen der eisenionenhaltigen und daher spezifisch schwereren, in Schlieren absinkenden Lösung garantiert eine weitgehende Stabilität des pH-Wertes. Durch Einbau eines Ultrafilters in den Auslauf werden evtl. von der Probe abgefallene Isolatanteile zurückgehalten. Anoden- und Kathodenraum sind, entsprechend den Angaben von TREJE und BENEDICKS, mittels Diaphragma – einer porösen, mit Agar-Agar durchtränkten Tonplatte – getrennt.

Die zu untersuchende stabförmige Probe hängt an einer stromzuführenden Achse, die durch ein Uhrwerk in Drehung versetzt wird, um ein hinreichend gleichmäßiges Ablösen des Werkstoffes zu gewährleisten. Eine Stickstoffzu- und -ableitung sorgt für eine konstante Schutzgasatmosphäre und ermöglicht außerdem das Abführen etwaiger flüchtiger Reaktionsprodukte.

Als Kathode dient ein Kupferdrahtnetz. Der Anolyt besteht aus einer Kaliumbromid und -jodid enthaltenden Natriumzitat-Lösung, der Katholyt aus einer zehnprozentigen Kupferbromid-Lösung. Mit Hilfe eines Pehavi-Meßgerätes und einer Kalomel-Elektrode läßt sich das Anodenpotential laufend überprüfen. Die Kontrolle des anodisch gelösten Probenmaterials erfolgt über einen Stiazähler.

Die Zelle arbeitet mit Spannungen von 10 bis 20 V je nach Widerstand des Diaphragmas und Stromstärken von 0,4 bis 1,5 A. Die Analysendauer beträgt 24 Stunden.

Um dieses Verfahren zur quantitativen Karbidisolierung einsetzen zu können, nahmen HOUDREMONT, KLINGER und BLASCHCZYK [36] einige Veränderungen vor, die in der Hauptsache der hohen Empfindlichkeit feuchter Eisen-Kohlenstoff-Verbindungen Rechnung trugen.

Unter Beibehaltung der prinzipiellen Anordnung der Apparatur entwickelten die Verfasser einen Spezial-Anodenaufsatz, der es gestattete, bereits unter Schutzgas isolierte Karbide ohne Luftzutritt, also ohne Öffnen des Gerätes, zu waschen und zu trocknen. Die Entfernung des noch an der Probe haftenden Karbidmantels konnte allerdings erst nach Entnahme der trockenen, auf Zimmertemperatur abgekühlten Anode erfolgen. Da das trockene Isolat in der Regel

nur unter Energieeinwirkung sauerstoffempfindlich ist, läßt es sich nunmehr ohne Zersetzungsgefahr wägen und analysieren.

Den Veröffentlichungen der Autoren zufolge ergaben die chemischen Analysen der isolierten Karbide prozentuale Kohlenstoffgehalte, die weit über diejenigen des Zementits lagen. Außerdem ließen sich bei Abtrennung der Rückstände von der Anode deutlich drei Schichten unterscheiden, die bezüglich Aufbau und Erscheinungsform merklich voneinander abwichen. Während die unmittelbar an der Probe haftende untere Schicht ein metallisches Aussehen zeigte und annähernd die Zusammensetzung des Zementits aufwies, lag der Kohlenstoffgehalt der Mittel- und Oberschichten erheblich höher. Diese Tatsache deckt sich mit der Beobachtung, daß die Rückstände in Richtung der Manteloberfläche eine zunehmend dunklere Färbung zeigen.

Bei Berücksichtigung vorstehend genannter Untersuchungsergebnisse liegt es nahe anzunehmen, daß die Ursache für die erwähnten Vorgänge in der Zersetzung ausgeschiedener Karbide zu suchen ist. KOCH [36] weist in diesem Zusammenhang auf die Entwicklung freien Halogens an der Anode hin, dessen Einwirkung auf die sehr instabilen Eisen-Kohlenstoff-Verbindungen als hinlänglich bekannt gilt.

Die Darlegungen dieses Abschnittes sollten den Beweis erbringen, daß die bisher bekannten Verfahren zur Karbidisolierung in der Vergangenheit bereits eine umfangreiche Vervollkommnung erfuhren, jedoch für quantitative Untersuchungen noch nicht ausreichen, so daß sich ihre Weiterentwicklung erforderlich macht. Sie kann jedoch nur auf der Basis elektrochemischer Methoden erfolgen, da die rein chemischen aus grundsätzlichen Erwägungen heraus als ungeeignet bezeichnet werden müssen.

Aufgabenstellung

Im Sinne der Weiterentwicklung des Verfahrens zur quantitativen Karbidisolierung von HOUDREMONT, KOCH, KLINGER und BLASCHCZYK [36, 45] macht es sich notwendig, einige Veränderungen hinsichtlich Apparatur und Methode vorzunehmen.

Es ist eine Probenform zu entwickeln, die ein gleichmäßiges Auflösen des Grundwerkstoffes über die gesamte in Betracht kommende Oberfläche des Prüfkörpers gestattet und gleichzeitig eine einwandfreie Ermittlung der jeweilig aufgewandten Stromdichte erlaubt.

Die Proben müssen leicht auswechselbar und die isolierten Karbide ohne erhebliche Schwierigkeiten und großen Aufwand abzutrennen sein.

Der zu verwendende Elektrolyt darf kein freies Halogen enthalten, soll eine hinreichend große Leitfähigkeit aufweisen und die während der Elektrolyse freiwerdenden Eisen-2-Ionen sofort und ohne jede Schlierenbildung komplex abbinden bei gleichzeitiger Verhinderung jeglicher unerwünschter Oxydationsprozesse.

Der pH-Wert der Lösung ist so einzustellen, daß ein Säureangriff auf die Karbide nicht zu befürchten, eine Ausflockung von Eisenhydroxyd jedoch gleichfalls zu vermeiden ist.

Die Auswahl des Schutzgases hat in erster Linie in der Weise zu erfolgen, daß ein Übergang der Eisen-2-Ionen in den dreiwertigen Zustand unterbunden wird und die auf der Oberfläche der Probe freigelegten Karbide keine Veränderungen erleiden. Es ist aber auch jegliche Möglichkeit einer Beeinflussung und Veränderung des Probenmaterials selbst als Folge der erzeugten Schutzgasatmosphäre so weitgehend wie möglich auszuschalten.

Die Apparatur ist hinsichtlich Form und Arbeitsweise einfach und übersichtlich zu gestalten, wobei unter Beachtung bereits erwähnter Forderungen zu prüfen ist, unter welchen Bedingungen auf den Einbau eines Diaphragmas verzichtet werden kann, da dieses zu erhöhten pH-Verschiebungen, aber auch zu einem erheblichen Ansteigen des inneren Widerstandes der Zelle Anlaß gibt.

Ferner muß eine Schaltanlage mit Wechselstromeingang entwickelt werden, die es gestattet, einen einwandfreien Gleichstrom an mehreren Ausgängen gleichzeitig zu entnehmen, um mindestens zwei Anlagen nebeneinander bedienen zu können.

Darüber hinaus ist die Schaltvorrichtung in der Form zu konstruieren, daß außerdem die Entnahme eines mäanderförmigen Wechselstromes verschiedener Frequenzen und Umpolverhältnisse möglich wird, um die Benutzung der Anlage nicht auf die Untersuchung unlegierter Stähle beschränken zu müssen.

Apparaturen und Methode sind auf Funktionsfähigkeit sowie auf ihre Verwendbarkeit zur quantitativen Isolierung von Karbiden aus unlegierten Stählen gründlich und kritisch zu überprüfen.

Durchführung der experimentellen Arbeit

Aufbau einer Anlage zur Isolierung von Karbiden aus unlegierten Stählen

Nach eingehendem Literaturstudium und zahlreichen Vorversuchen wurde auf der Grundlage der Veröffentlichungen von KLINGER und KOCH [45] eine Anlage entworfen und gebaut, die bei Betrachtung des Schaltbildes nur sehr unwesentlich, in bezug auf die Gestaltung der Analysenzelle, einschließlich Probenhalterung und -form, sowie hinsichtlich der Elektrolytzusammensetzung und der Wahl des Schutzgases jedoch erheblich von der Apparatur genannter Autoren abweicht.

Elektrolysenzelle

Zur Erprobung der in einschlägigen Veröffentlichungen beschriebenen Verfahren zur Isolierung von Karbiden aus unlegierten Stählen wurde als erstes von insgesamt vier Versuchsmustern eine Analysenzelle entworfen und von der Firma A. FLIEDNER, Ilmenau, gebaut, deren Form und Funktionsweise sich weitgehend an das von KLINGER und KOCH beschriebene Modell anlehnte.

Die Trennung des Anodenraums vom Kathodenraum erfolgte durch ein Diaphragma, welches aus einer zunächst mit Agar-Agar, später mit Kollodium „imprägnierten“ Glasfritte JG 5 bestand.

Im Vergleich zu der bisher üblichen stabförmigen Anode erwies sich eine auf Anregung von NESTLER [72] entsprechend dem Vorschlag von WITTMOSER und BOCKSHAMMER [111] gefertigte Probenscheibe als vorteilhafter, da diese nicht nur definierbare Verhältnisse bezüglich der jeweils zu verwendenden Stromdichte festzulegen erlaubt, sondern auch hinsichtlich der Gleichmäßigkeit der anodischen Ablösung des zu untersuchenden Werkstoffes erhebliche Vorteile bietet.

Die Stromzuführung erfolgte über eine permanentmagnetische Halterung (Bilder 10 und 11). Als Kathode diente eine Platinscheibe von 40 mm Durchmesser und 0,5 mm Dicke, die mit einem Draht gleichen Materials mittels Punktschweißung verbunden wurde. Die der Anode abgewandte Seite der Halterung erhielt eine etwa 3 mm starke Kunststoffbelegung, der neben einer gewissen Abschirmfunktion vor allem die Aufgabe zukommt, die Schweißstelle zu schützen.

Mit Hilfe geeigneter Durchführungen erfolgte die Zu- und Ableitung des Schutzgases bzw. des kathodisch entwickelten Wasserstoffs, der Zufluß des

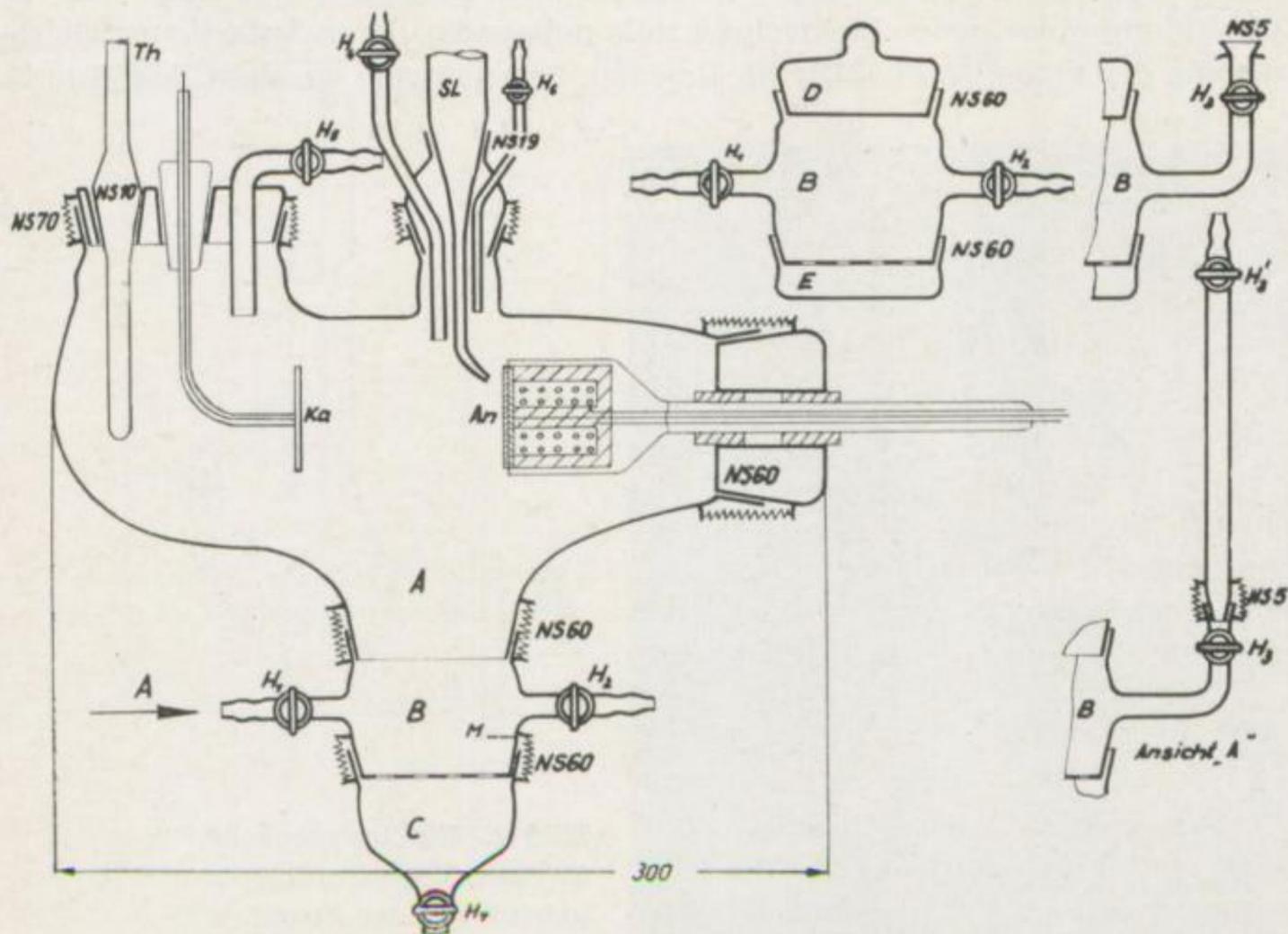


Bild 1. Skizze der Elektrolysenzelle, zweites Versuchsmuster

Th	Thermometer	C	Trichter	H ₄	Elektrolyt-Zuleitung
An	Anode	D	Deckel	H ₇	Elektrolyt-Ableitung
Ka	Kathode	E	Boden	H _{1,2}	Gas-Zuleitung
A	Elektrolysenzelle	SL	Stromschlüssel für Kalomel-Elektrode	H _{3,4}	Gas-Ableitung
B	Ansatzgefäß				

frischen Elektrolyten, der Einsatz des Thermometers sowie der Kalomel-Elektrode oder des zu letzterer gehörigen Stromschlüssels.

Über eine Glasfritte, die dazu vorgesehen war, evtl. von der Anode abgefallene Rückstände zu sammeln, bestand die Möglichkeit, unter Benutzung einer Wasserstrahlpumpe bei Öffnung des Ablaufhahnes eine dem Zulauf entsprechende Menge des verbrauchten Elektrolyten abzusaugen, um einen Anstieg der Ferroionenkonzentration im Anodenraum und damit verbunden eine Erhöhung des Anodenpotentials sowie eine Ausflockung von Eisenhydroxyd zu vermeiden.

Die Apparatur gestattete die Einstellung des für die jeweiligen Untersuchungen optimalen Kathodenabstandes und arbeitete zunächst unter Benutzung der von KLINGER und KOCH angegebenen Elektrolyten.

Wie noch näher erläutert werden soll, ergab sich die Notwendigkeit, die Zusammensetzung des Elektrolyten zu ändern. Infolge des Verzichts auf unterschiedliche Anolyten und Katholyten entfiel gleichzeitig die bisher erforderliche Trennung der Zelle durch ein Diaphragma.

Aus dem genannten Grunde, insbesondere aber infolge der Tatsache, daß bei dieser ersten Versuchsanordnung eine Probenentnahme bzw. eine Entfernung der Karbide von der Anode unter Schutzgas nicht möglich war, machte sich die Entwicklung einer neuen Elektrolysenzelle notwendig, deren Anfertigung gleichfalls von der Firma A. FLIEDNER, Ilmenau, übernommen wurde (Bilder 1 u. 2).

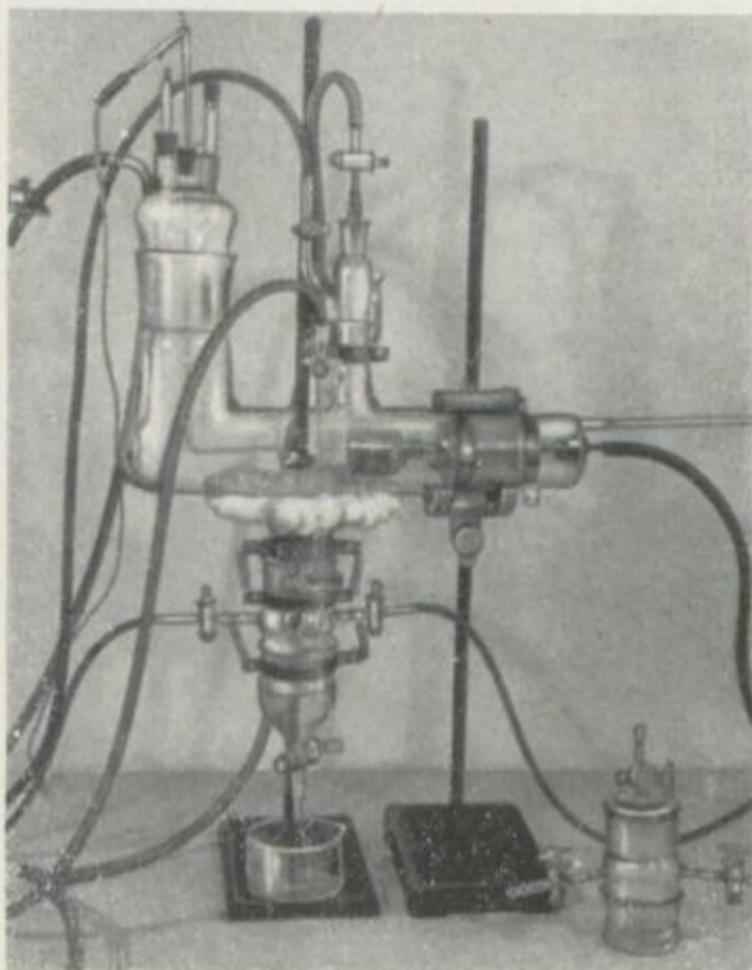


Bild 2. Elektrolysenzelle, zweites Versuchsmuster, gebaut von der Firma A. Fliedner, Ilmenau

Die Vorteile des zweiten Versuchsmusters gegenüber dem ersten lassen sich in fünf Punkten zusammenfassen:

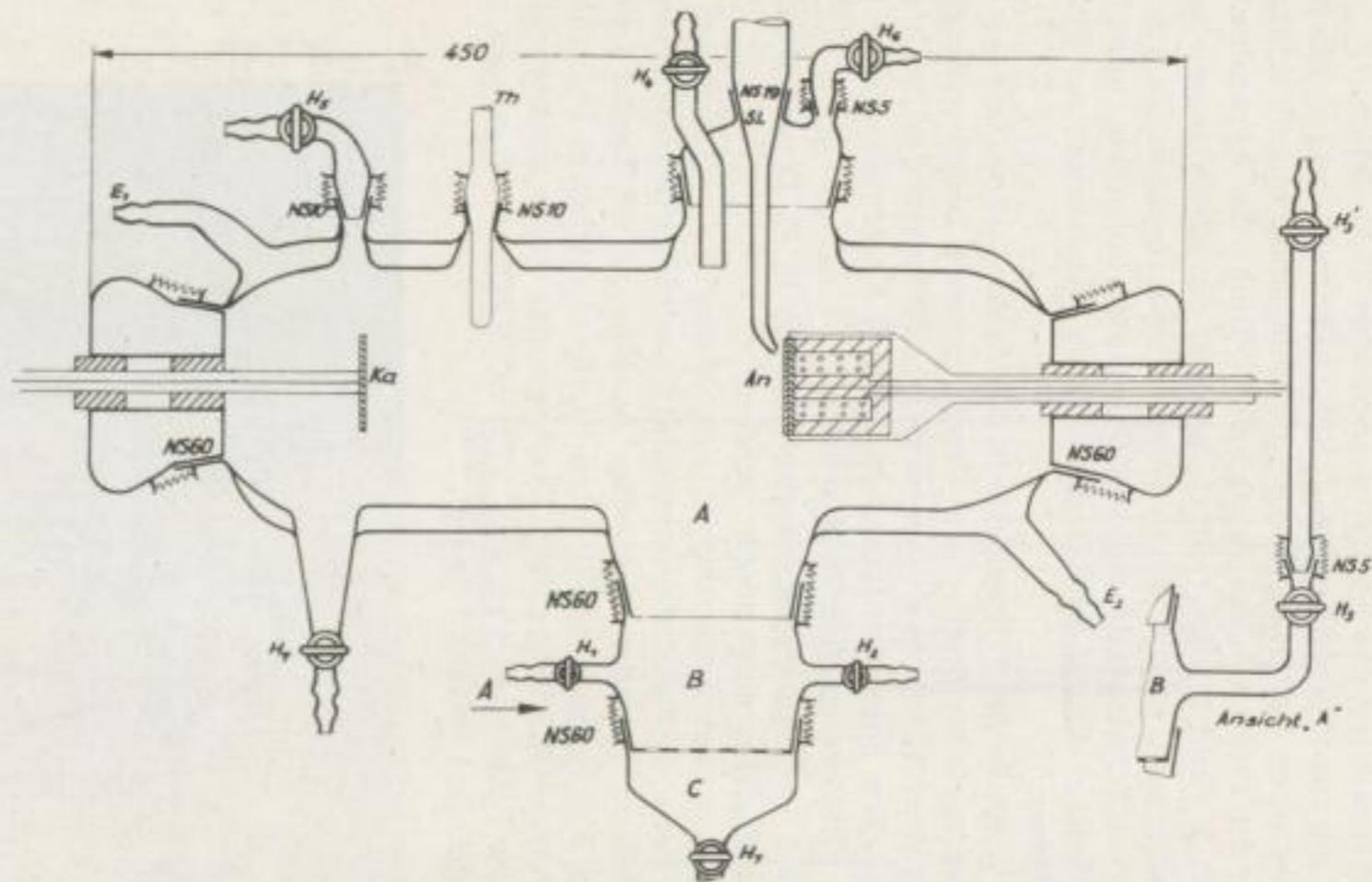


Bild 3. Skizze der Elektrolysenzelle, drittes Versuchsmuster

Th	Thermometer	B	Ansatzgefäß	H ₁	Elektrolyt-Zuleitung
A	Elektrolysenzelle	SL	Stromschlüssel für Kalomel-Elektrode	H ₂	Elektrolyt-Ableitung
An	Anode	E ₁	Kühlwasser-Ableitung	H _{3,4}	Gas-Ableitung
Ka	Kathode	E ₂	Kühlwasser-Zuleitung	H _{1,2}	Gas-Zuleitung
C	Trichter				

1. Der Verzicht auf eine Abtrennung des Anodenraumes durch ein Diaphragma bewirkt eine erhebliche Verminderung des inneren Widerstandes der Zelle.
2. Eine geeignet eingebaute Gaszuführung übernimmt die Funktion einer Rührvorrichtung und verhindert das Auftreten anodischer Polarisation.
3. Der Austausch der nach Vorschlag von NESTLER zunächst vorgesehenen permanentmagnetischen Halterung durch eine elektromagnetische ermöglicht eine Entfernung der Probe von der Anode ohne Öffnung der Apparatur.
4. Das Ansatzgefäß B (Bild 1), das nach Abschalten des Elektromagneten die Probenscheibe aufnimmt, erlaubt deren Waschen und Trocknen bei geschlossener Apparatur in Schutzgasatmosphäre und kann außerdem unter Verwendung des „Bodens“ E und des „Deckels“ D als „Exsiccator“ zur Probenaufbewahrung dienen.
5. Auf Grund des Wegfalls der Fritte oberhalb des Auslaufhahnes und der Ausstattung des Ansatzgefäßes B mit einem durchbrochenen Boden erübrigt sich die Verwendung einer Wasserstrahlpumpe zwecks Absaugen des „verbrauchten“ Elektrolyten. Die über den Hahn abtropfende Flüssigkeitsmenge kann einer laufenden pH-Messung zugeführt werden.

Auf Funktion und Verwendungszweck der Bauteile B, C, D und E soll im letzten Abschnitt noch näher eingegangen werden.

Das dritte Versuchsmuster unterscheidet sich, abgesehen von geringen Abweichungen in der Form, bezüglich Funktion und Einsatzfähigkeit nur unwesentlich von der vorstehend diskutierten zweiten Ausführung. Es besitzt lediglich eine doppelwandige Elektrolysenzelle (Bauteil A), die ein Arbeiten bei erhöhten Temperaturen bzw. unter Kühlung zuläßt. Die Apparatur wurde trotz erheblicher fertigungstechnischer Schwierigkeiten vom VEB SCHOTT und Genossen, Jena, in bester Qualität geliefert (Bilder 3 und 4).

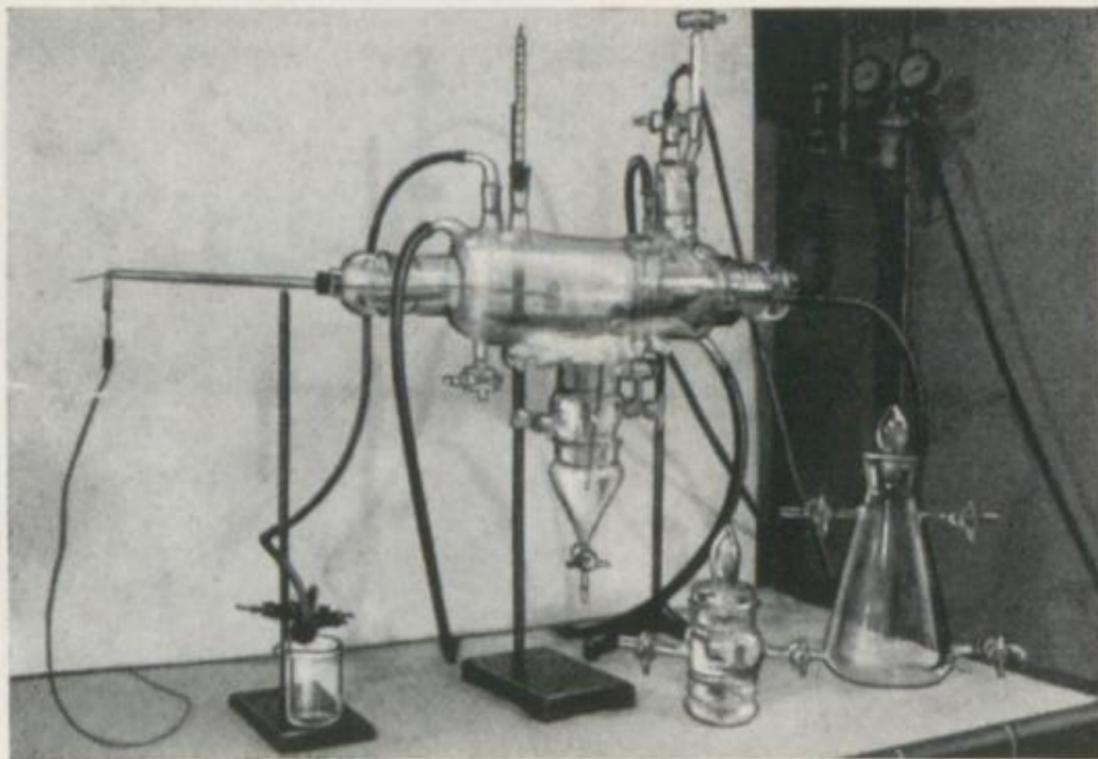


Bild 4. Elektrolysenzelle, drittes Versuchsmuster, gebaut vom VEB Schott und Genossen, Jena

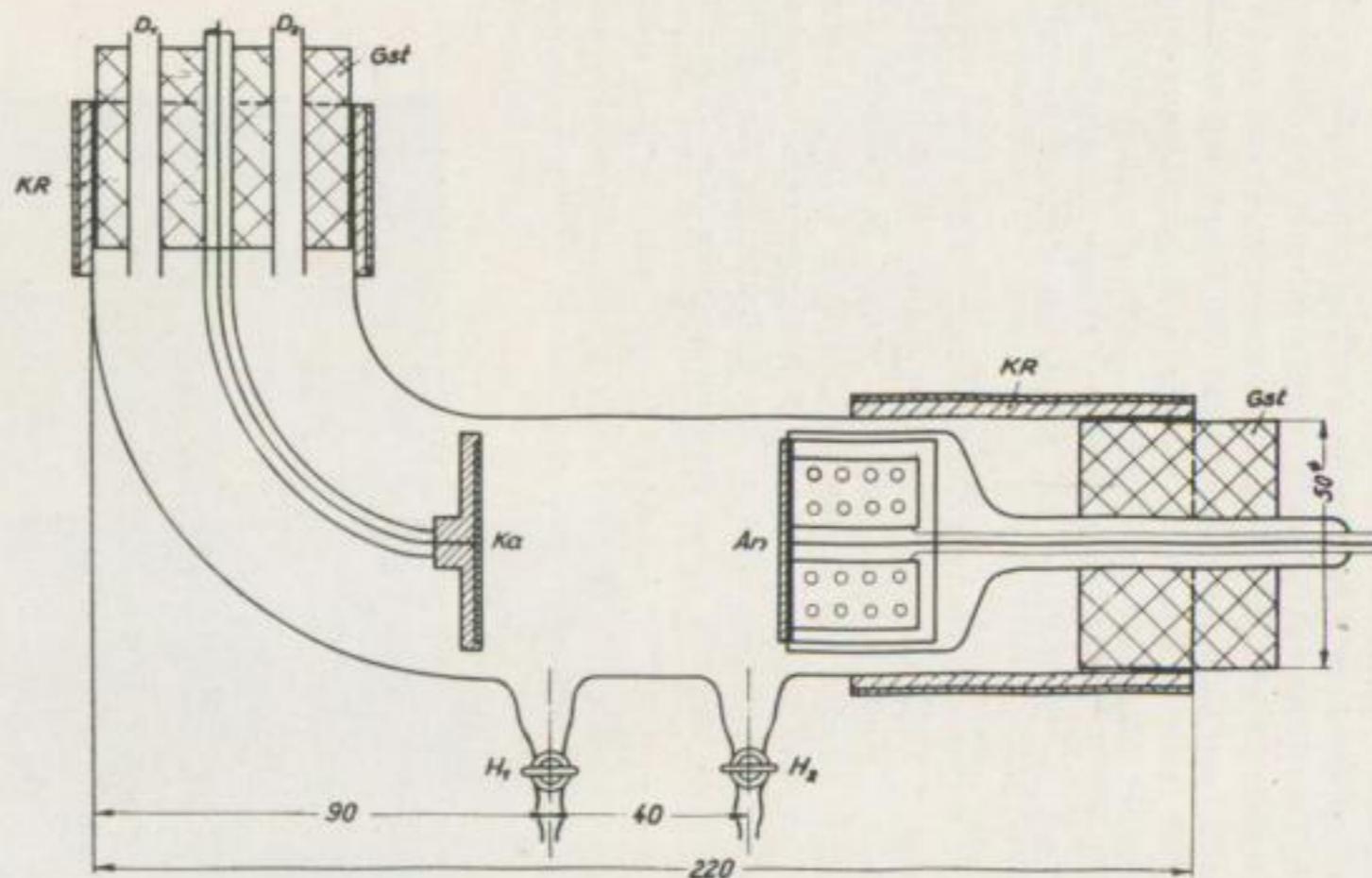


Bild 5. Skizze der Elektrolysenzelle, viertes Versuchsmuster

- | | | |
|-------------------|---|-------------------------------------|
| KR Kunststoffring | An Anode | bzw. Gas-Ableitung |
| Gst Gummistopfen | D _{1,2} Durchführung zwecks Elektrolyt-Zuleitung | H ₁ Elektrolyt-Ableitung |
| Ka Kathode | | H ₂ Gas-Zuleitung |

Das zweite und dritte Versuchsmuster hat sich, wie aus den Ausführungen in Teil II zu ersehen ist, für den gewünschten Verwendungszweck gut bewährt. Es lag also hinsichtlich der Brauchbarkeit der Apparaturen kein Grund vor, weitere Veränderungen an den Zellen vorzunehmen.

Das in der vorliegenden Arbeit mitgeteilte Verfahren zur Karbidisolierung soll jedoch auch in Betriebslaboratorien durchführbar und für Reihenuntersuchungen geeignet sein. Es galt daher die Forderung der Praxis zu erfüllen, neben den vorstehend beschriebenen Apparaturen zur Erprobung und Weiterentwicklung spezieller Isoliermethoden in wissenschaftlichen Laboratorien der Forschungs- und Hochschulinstitute ein Gerät zu bauen, das hinsichtlich Formgebung und Handhabung einfacher sowie leicht und billig zu beschaffen bzw. zu ergänzen ist, ohne daß die Genauigkeit der Ergebnisse dadurch beeinträchtigt wird.

Die Bilder 5 und 6 zeigen das vierte Versuchsmuster (technisches Gerät), das von Glasbläsermeister P. KRÜGER mit Genehmigung der Betriebsberufsschule des VEB Fahlberg-List, Magdeburg, angefertigt wurde. Es befindet sich seit Monaten in ständigem Einsatz und erfüllt die gestellten Anforderungen ohne Vorbehalt. Es ist in gleicher Weise wie die für Forschungszwecke vorgesehenen Apparaturen mit einer elektromagnetischen Anodenhaltung für scheibenförmige Proben ausgestattet und mit einer geeignet angebrachten Gaszuführung

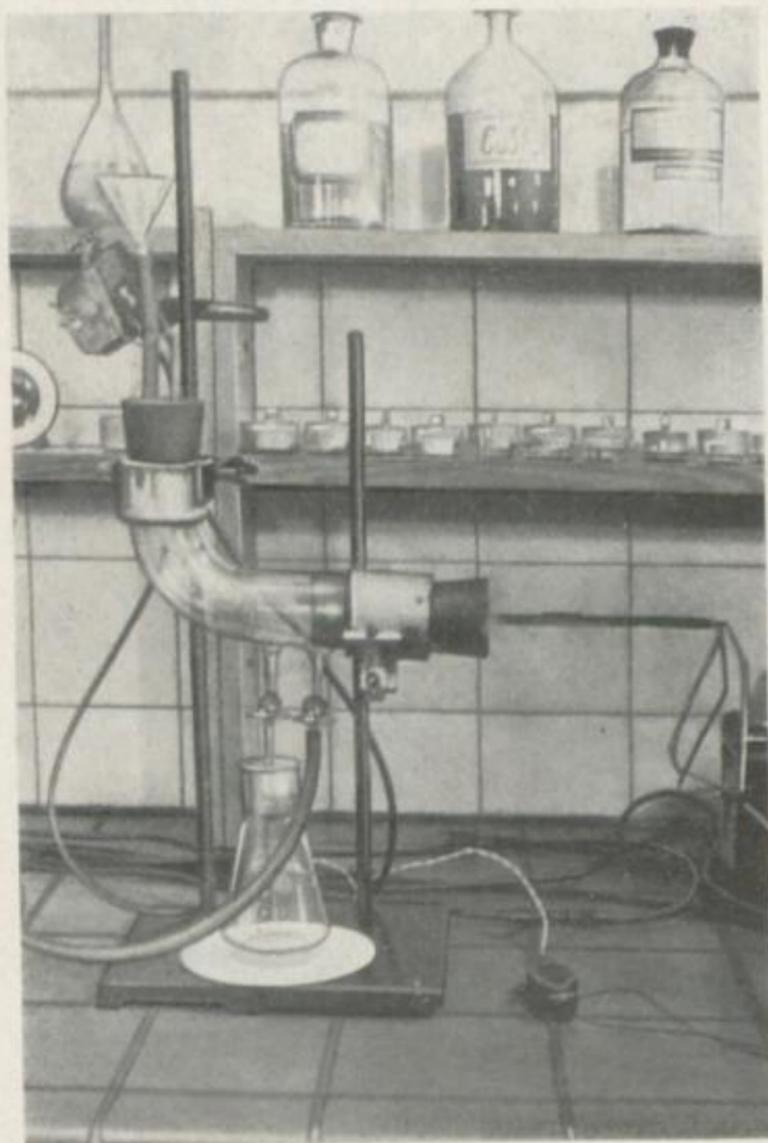


Bild. 6. Elektrolysenzelle,
viertes Versuchsmuster,
gebaut von Glasbläsermeister
P. Krüger, Magdeburg

versehen, die – wie bereits erwähnt – in der Lage ist, eine zusätzliche Rührvorrichtung zu ersetzen. Das Arbeiten unter Schutzgas bleibt ebenfalls gewährleistet, eine dosierte Zu- und Ableitung von frischem bzw. verbrauchtem Elektrolyten bereitet keine Schwierigkeiten. Die Proben können, an der Anode haftend, in Schutzgasatmosphäre gewaschen, falls gewünscht, getrocknet werden, ohne daß sie vorher mit Luftsauerstoff in Berührung kommen. Bewußt verzichtet wurde lediglich auf den Einbau von Potentialmeßvorrichtungen sowie auf eine doppelwandige Ausführung der Zelle.

Schalttruhe

Die auf Bild 7 dargestellte Schalttruhe wurde unter Mitarbeit der Arbeitsgruppe „Elektronik“ des Instituts für Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung der Technischen Hochschule Otto von Guericke, Magdeburg, vorprojektiert und von der Produktionsgenossenschaft des Handwerks „Radio und Fernsehen“, Karl-Marx-Stadt, konstruiert und gebaut.

Das Aggregat ist im Bereich von 0,5 bis 10 Hz stufenlos einstellbar, läßt für jede der angegebenen Frequenzen Umpolverhältnisse von 1 : 1 bis 1 : 10 zu und wird mit Wechselstrom von 220 V betrieben. Die Regelung basiert auf einer Multivibratorschaltung unter Verwendung von Thyratrons.

Das Gerät besitzt fünf voneinander unabhängige Ausgänge, die nicht nur die Entnahme von mäanderförmigem Wechselstrom verschiedener Charakteristik, sondern auch von Gleichstrom hinreichender Glättung ermöglichen.

Eine präzise Einstellung und ständige Kontrolle der an den verschiedenen Ausgängen liegenden Spannungen wird durch den Einbau geeigneter Meßinstrumente garantiert.

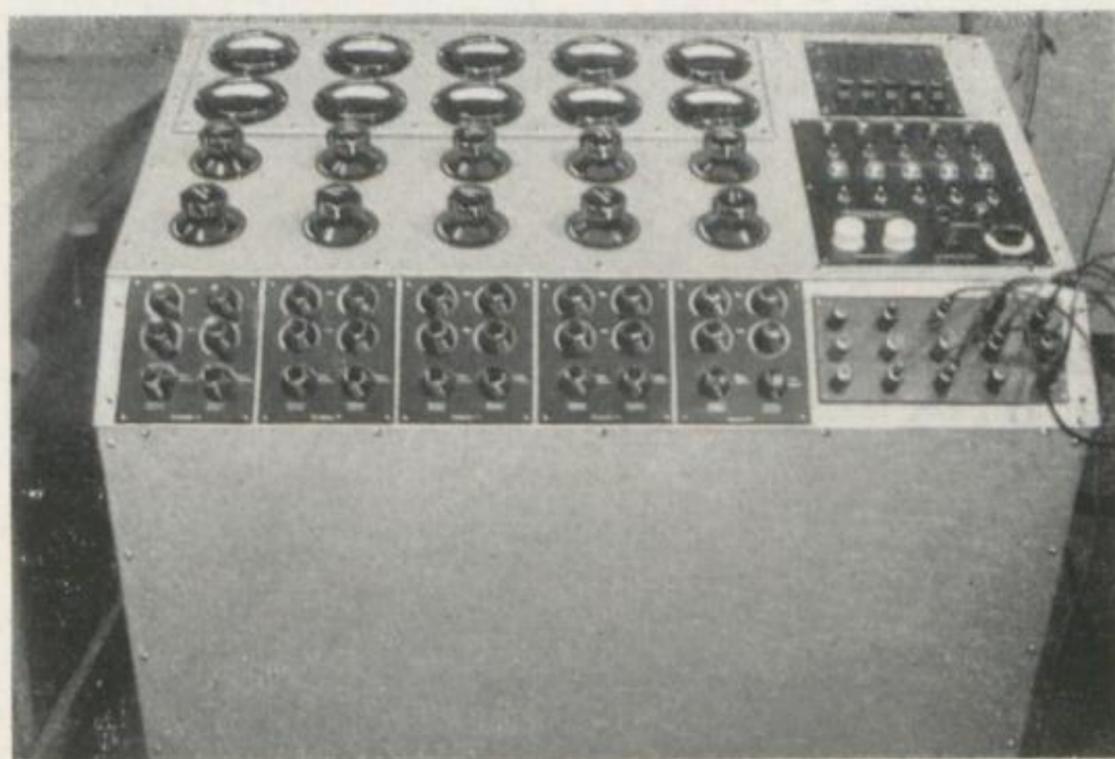


Bild 7. Schalttruhe,
gebaut von der P G H Radio und Fernsehen,
Karl-Marx-Stadt

Automatische Sicherungen und Glimmlampen dienen einer vereinfachten Funktionskontrolle und gewährleisten die erforderliche Betriebssicherheit der Anlage.

Hinsichtlich Schaltskizzen und Stückliste sei auf die Originalarbeit verwiesen [86].

Probenform und -halterung

Zur Durchführung der Untersuchungen dienten scheibenförmige Proben von 40 mm Durchmesser und 1,5 mm Dicke, die zwecks Vermeidung ungleichmäßiger Materialablösung infolge des Einflusses der Oberflächenrauigkeit auf das Anodenpotential und damit auf die Stromdichte [97] geschliffen und poliert zum Einsatz gelangten [13].

Ursprünglich war beabsichtigt, sowohl die gehärteten als auch die angelassenen Stahlproben unter Wasserkühlung zu schleifen. Diese Methode erwies sich jedoch als unzuverlässig, da sie Korrosion der an der Halterung anliegenden Seite des Prüfkörpers zur Folge hatte.

Trockenes Schleifen, insbesondere unter Benutzung einer rotierenden Scheibe, kann jedoch leicht zu erheblicher Erwärmung und damit zu strukturellen Veränderungen des zu untersuchenden Materials führen. Es war daher unerlässlich, die Proben während der Bearbeitung laufend zu kühlen.

Zu diesem Zweck wurde eine Halterung gebaut, die im wesentlichen aus einem Maniperm-Ringmagneten und einem doppelwandigen Zylinder besteht, der mit Trockeneis gefüllt wird (Bilder 8 und 9). Ein Kunststoff-Deckel verhindert zu schnelles Sublimieren des Kohlendioxidschnees.

Der Vorteil der magnetischen Halterung im Vergleich zu den bisher üblichen Methoden der Einbettung des Probenmaterials in Piacryl liegt einmal in einer erheblichen Zeitersparnis, zum anderen aber auch in der Tatsache, daß vorstehend beschriebenes Hilfsgerät eine zweiseitige Bearbeitung der Proben ermöglicht und eine Verunreinigung der Prüfkörper durch Kunststoff umgeht.

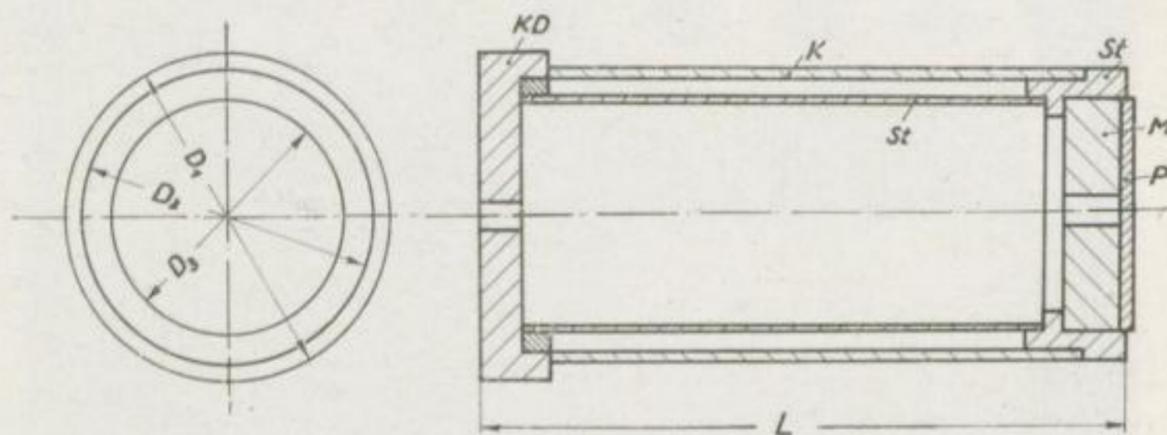


Bild 8. Skizze der magnetischen Halterung zum Schleifen und Polieren von Stahlproben

K	Kunststoff-Mantel	L	11,0 cm
KD	Kunststoff-Deckel	D ₁	5,6 cm
M	Maniperm-Ringmagnet	D ₂	5,0 cm
St	Stahlrohr	D ₃	4,0 cm
P	Probe		

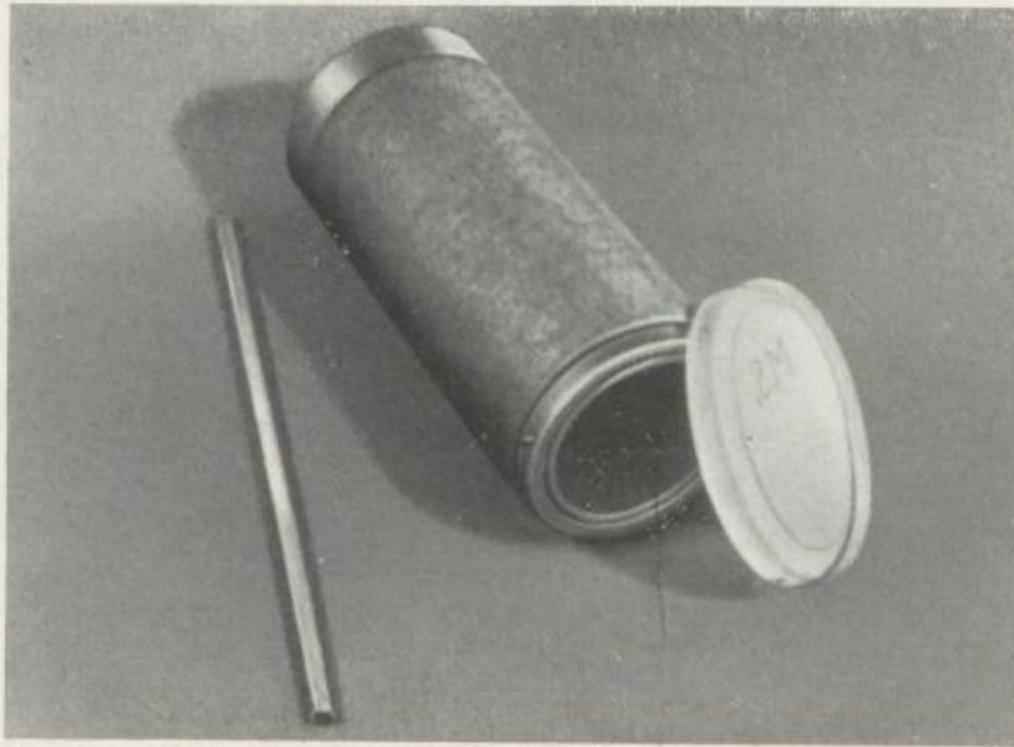


Bild 9. Magnetische Halterung zum Schleifen und Polieren von Stahlproben

Im Verlauf der Untersuchungen wurden insgesamt zwei hinsichtlich Aufbau und Funktionsweise unterschiedliche „Anodenhalterungen“ entwickelt.

Die erste Ausführung (Bilder 10 und 11) bestand aus einer Platinscheibe von 40 mm Durchmesser und 0,5 mm Dicke mit angeschweißtem Platindraht und einem Maniperm-Ringmagneten, der durch eine Kunststoff-Einbettung vor Zerstörung durch Korrosion geschützt wurde. Für diesen Zweck erwies sich Epoxyd-Gießharz, ein kalthärtender Duroplast, als besonders geeignet. Die Tatsache, daß bei Benutzung der beschriebenen Halterung eine Entfernung der Probe nur nach Öffnen der Zelle und Ablassen des Elektrolyten, also lediglich unter Luft-

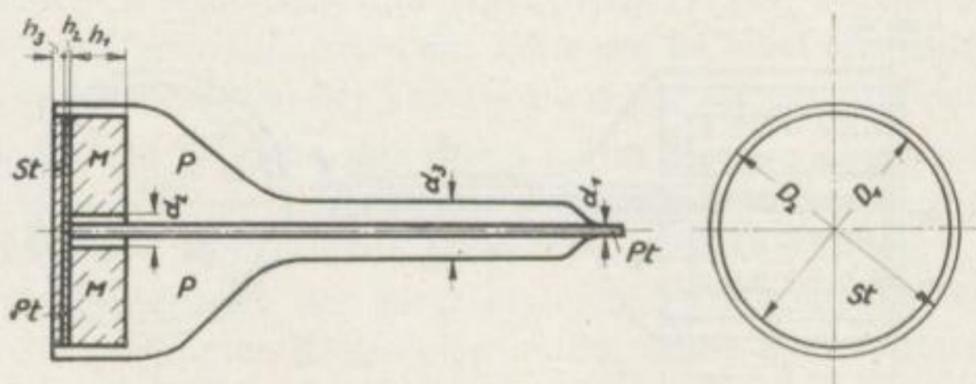


Bild 10. Skizze einer permanentmagnetischen Halterung für scheibenförmige Stahlproben

M	Maniperm-Ringmagnet	d_1	2,0 mm
P	Epoxydharz-Einbettung	d_2	6,2 mm
St	Stahlprobe	h_1	10,0 mm
Pt	Platin-Elektrode	h_2	0,5 mm
		h_3	1,5 mm
		D_1	40,0 mm
		D_2	44,0 mm

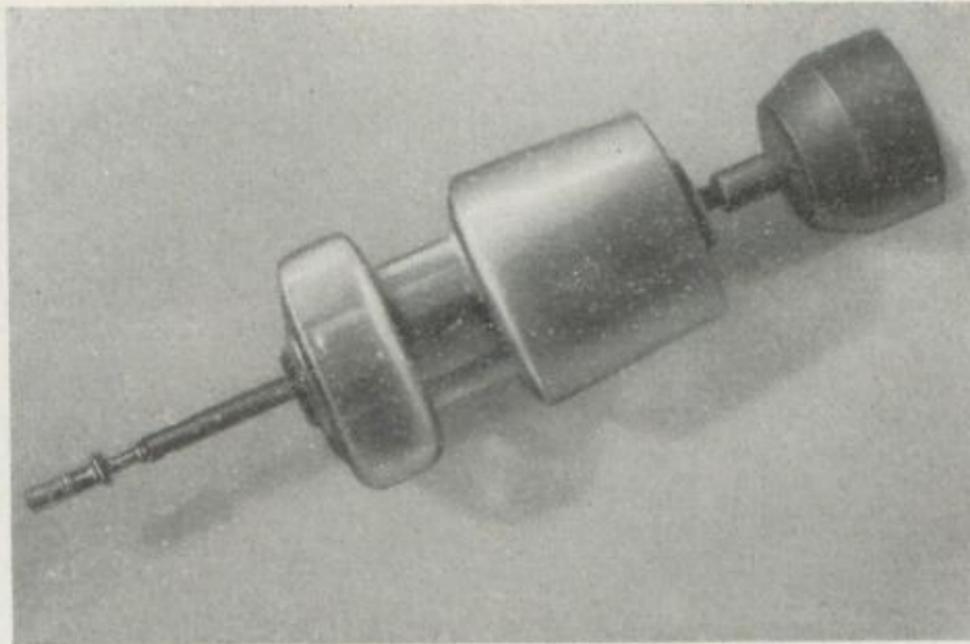


Bild 11. Permanentmagnetische Halterung für scheibenförmige Stahlproben

zutritt, erfolgen konnte, gab jedoch Veranlassung zu der Herstellung eines zweiten Versuchsmusters (Bilder 12 und 13).

Durch Austausch des Maniperm-Ringmagneten gegen einen Elektromagneten ließ sich die gewünschte Trennung der Probenscheibe von der Halterung bei Unterbrechung der Stromzuführung ohne Entfernung der Anode aus der Zelle, also unter Aufrechterhaltung der Schutzgasatmosphäre, leicht erreichen.

Der entscheidende Vorteil einer magnetischen Anodenhalterung gegenüber den bisher allgemein üblichen liegt in der Vermeidung einer Aufhängung der Prüfkörper, die beim Eintauchen in den Elektrolyten in der Regel zu störenden Nebenreaktionen Anlaß gibt bzw. bei „Teileintauchen“ das Auftreten undefinierbarer Verhältnisse an der Wasserlinie zur Folge hat [61, 78].

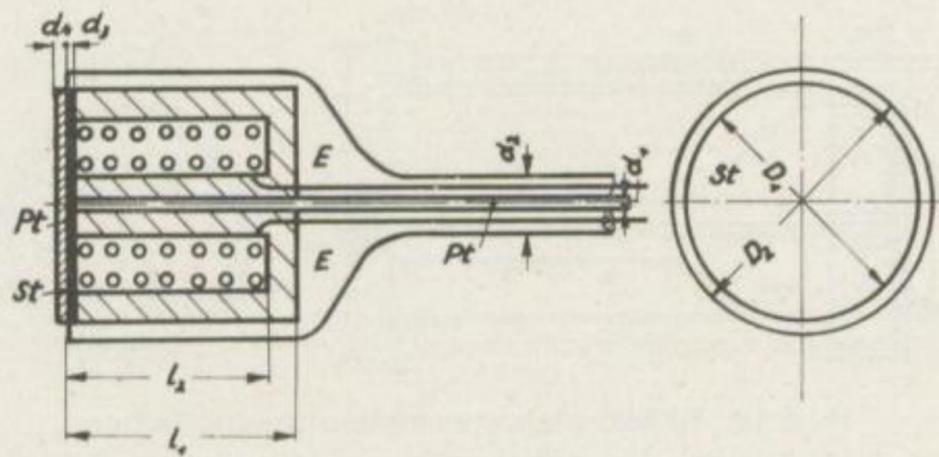


Bild 12. Skizze einer elektromagnetischen Halterung für scheibenförmige Proben

Pt	Platin-Elektrode	D_1	40,0 mm	d_3	0,5 mm
St	Stahlprobe	D_2	46,0 mm	d_4	3,0 mm
E	Epoxydharz- Einbettung	d_1	2,0 mm	l_1	40,0 mm
		d_2	10,0 mm	l_2	35,0 mm

Darüber hinaus ermöglicht eine magnetische Halterung einen schnellen und bequemen Probenwechsel. Sie ist in dieser Hinsicht zweifellos der von WITT-

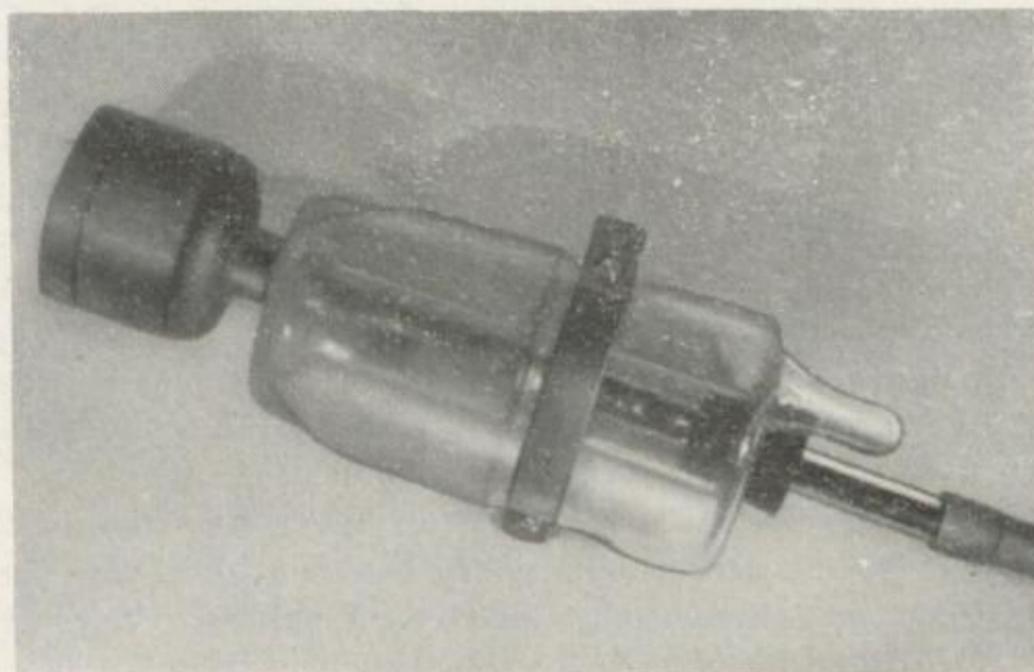


Bild 13. Elektromagnetische Halterung für scheibenförmige Stahlproben

MOSER und BOCKSHAMMER beschrieben Anordnung überlegen, die eine festhaftende Metallbelegung einer Probenoberfläche als leitende Schicht und einen porenfreien Kunststoff-Überzug zwecks Korrosionsschutz vorsieht. Außerdem erscheint das von den Autoren als Überzugsmetall vorgeschlagene Nickel als ungeeignet, da es während des Versuchsablaufes vom Elektrolyten angegriffen wird.

Zusammensetzung und Wirkungsweise des Elektrolyten

In Anlehnung an Veröffentlichungen von KLINGER und KOCH [45, 47] sowie von HOUDREMONT, KLINGER und BLASCHCZYK [36] wurden zunächst unter Einsatz des ersten Versuchsmusters der Zelle die im zweiten Abschnitt erwähnten Anolyten und Katholyten bei Verwendung von Argon als Schutzgas erprobt.

Im Hinblick auf die Tatsache, daß selbst kleine Mengen abgeschiedenen Broms oder Jods isolierte Karbide angreifen, sowie in dem Bestreben, die bereits nach kurzer Versuchsdauer auftretende störende „Schlierenbildung“ zu umgehen, machte sich eine Änderung der Elektrolytenzusammensetzung notwendig. Die Auswahl hierfür geeigneter Reagenzien mußte unter Beachtung nachstehender Forderungen bezüglich ihrer Eigenschaften erfolgen:

1. Gute Wasserlöslichkeit,
2. hinreichend hohe Leitfähigkeit,
3. komplexe Abbindung der anodisch ausgeschiedenen Ferroionen zwecks Vermeidung von Polarisationserscheinungen und Eisenhydroxydausflockung,
4. neutrale Reaktion der Lösung,
5. indifferentes Verhalten gegenüber dem Isolat.

Nach zahlreichen Vorversuchen mit komplexbildenden Reagenzien erwies sich das Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure, das insbesondere durch Veröffentlichungen von SCHWARZENBACH [92], PRIBIL und FLASCHKA [77] unter den Bezeichnungen „Komplexon III“ oder „Chelaton III“ in die analytische Chemie eingeführt wurde, als gut geeignet.

Das Natriumkomplexonat sowie das durch Umsetzung mit Ferroionen gebildete Natrium-Eisen-Komplexonat ist leicht wasserlöslich und seine Stabilität so groß, daß die Konzentration freier reaktionsfähiger Ferroionen nicht ausreicht, um letztere mit Hilfe der üblichen Reagenzien, wie z. B. Kaliumferri-cyanid, nachzuweisen. Desgleichen unterbleibt selbst bei Ansteigen des pH-Wertes der Lösung von 7 auf 12 oder 14 jegliche Eisenhydroxyausflockung, eine Beobachtung, die darauf hinweist, daß die erwähnte Eisenionenkonzentration des beladenen Elektrolyten sehr niedrig liegen muß.

Nach WENGLER und AUSEL [103] beruht die hohe Stabilität des Eisenkomplexonats auf dem innerkomplexen Aufbau des Moleküls, der „vollständigen Abschirmung des Zentralatoms“ durch die Liganden (Bilder 14 und 15).

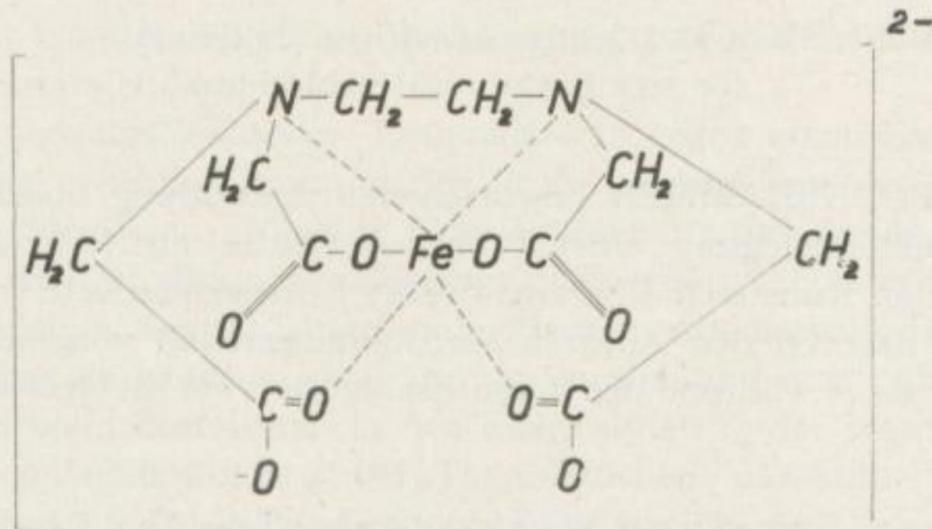


Bild 14. Eisenkomplexonat [73]

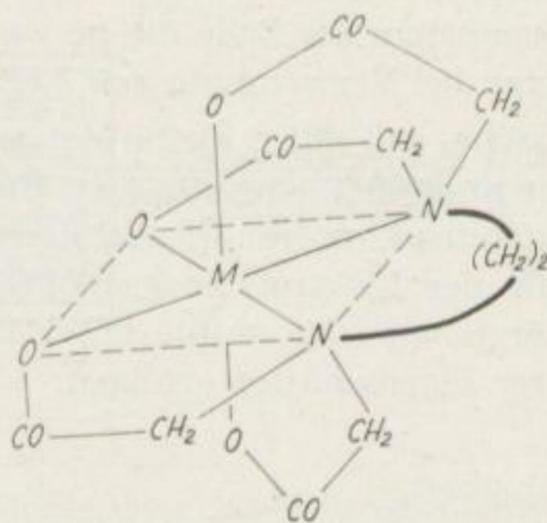


Bild 15. Eisenkomplexonat,
räumliche Darstellung [52]
M Eisenion

Infolge der hohen Reaktionsgeschwindigkeit des Komplexons läßt sich die Konzentration freier Eisenionen im Elektrolyten durch Einregeln der Durchlaufmenge auf einem annähernd konstanten Wert halten.

Auf Grund der Tatsache, daß nach Untersuchungen von SCHWARZENBACH und Mitarbeitern [92] ein Grammion Komplexon stets ein Grammion Eisen bindet, besteht die Möglichkeit, bei genauer Kenntnis der zur Elektrolyse verbrauchten Strom- und Flüssigkeitsmenge auf dem Weg über die Titration den Prozentsatz des anodisch gelösten Grundmetalls und damit die Ausbeute zu ermitteln.

Entsprechend der Aufgabenstellung wurde durch zahlreiche Versuchsreihen die Einwirkung von Komplexon-III-Lösung verschiedener Verdünnungsgrade auf isolierte Karbide studiert.

Chemische und elektronenmikroskopische Untersuchungen in dieser Weise behandelte Karbide führten zu der Feststellung, daß von seiten des Elektrolyten bei Verwendung von Argon als Schutzgas bei keiner der benutzten Lösungen unterschiedlicher Konzentration ein Angriff des Isolats zu befürchten ist.

Unter Berücksichtigung von Leitfähigkeitsmessungen ergab sich als günstigste Zusammensetzung des Elektrolyten eine Lösung von

20,000 g Natriumrhodanid und
9,310 g Komplexon pro Liter.

Die Abstimmung des Säuregrades auf pH 7 erfolgte mit Natronlauge.

Während die zunächst verwendete 0,025-m-Komplexon-III-Lösung eine spezifische Leitfähigkeit von $0,0031 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ aufwies, ergab sich für den Elektrolyten vorstehend genannter Zusammensetzung ein Wert von $0,0267 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Wie bereits mitgeteilt, sah das erste Versuchsmuster der Elektrolysenzelle zunächst eine Trennung des Anodenraumes vom Kathodenraum mittels Diaphragma vor. Eine mit Agar-Agar imprägnierte Tonplatte, wie sie von KLINGER und KOCH [45] als Trennwand empfohlen wurde, ist jedoch nicht in der Lage, eine Diffusion des Elektrolyten in den Anodenraum zu verhindern. Da diese Erscheinung sehr unliebsame Störeffekte bewirkte, wurden zunächst unter Beibehaltung der Kupferbromid-Lösung als Katholyten Versuchsreihen mit Glasfritten verschiedenster Ausführungen und Platten unterschiedlicher Zusammensetzung als Imprägniermittel durchgeführt. Die Ergebnisse bewiesen, daß ein Unterbinden der betrachteten Ionendiffusion mittels Diaphragma stets nur mit einem sehr hohen Zellenwiderstand erkaufte werden kann. Es bestand daher Veranlassung, auf eine Unterteilung der Zelle zu verzichten, auch unter der Voraussetzung, daß bei Verwendung der bisher als Anolyten eingesetzten Komplexon-Rhodanid-Lösung eine kathodische Wasserstoff-Entwicklung nicht zu umgehen ist. Infolge geeigneter Konstruktion der Zelle und ausreichender Zuführung von frischem bzw. Abfluß von verbrauchtem Elektrolyten ließ sich der pH-Wert der Lösung hinreichend konstant halten. Auf Grund der Ergebnisse bereits erwähnter Vorversuche würde jedoch auch eine erhebliche Steigerung der Alkalität des Elektrolyten keine Eisenhydroxyausflockung zur Folge haben. Trotzdem wurde eine laufende Kontrolle eventueller pH-Wert-

änderungen während der Versuchsdurchführung vorgenommen. Die Messungen erfolgten mit Hilfe einer Antimon- gegen eine Kalomel-Elektrode. Die ermittelten Schwankungen des pH-Wertes betragen weniger als eine halbe Einheit. Eine Beeinflussung des Probenmaterials durch kathodisch abgeschiedenen Wasserstoff ist gleichfalls nicht zu befürchten, da das entwickelte Gas mittels Argon-Strom abgeführt und dadurch unwirksam gemacht wird.

Inbetriebnahme und Funktion der Anlage

Bild 16 zeigt die gesamte Anlage zur elektrolytischen Isolierung von Karbiden. Ihre Arbeitsweise sowie der Verlauf der experimentellen Untersuchungen soll unter Benutzung des zweiten bzw. dritten sowie des vierten Versuchsmusters der Elektrolysenzelle in diesem Abschnitt kurz erläutert werden.

Nach Überprüfung aller Regel- und Meßgeräte, insbesondere aber der ordnungsgemäßen Funktion der Schalttruhe, erfolgt eine Eichung des pH-Meßplatzes unter Verwendung von Fixanal-Pufferlösungen oder selbst hergestellter Standardreagenzien [69] sowie eine sorgfältige Kontrolle aller Schliffverbindungen der Glasgeräte auf eventuellen Gas- oder Flüssigkeitsaustritt. Nach Einsetzen der Probe in die Apparatur wird mittels Argon die Luft aus der Zelle verdrängt und danach der Zulauf des Elektrolyten so eingeregelt, daß die Flüssigkeitsoberfläche mindestens einen Zentimeter über dem oberen Rand der Anode steht. Je nach Probenmaterial und Stromdichte ändert sich die Durchlaufmenge des Elektrolyten, die zur Vermeidung eines pH-Anstieges der Lösung bzw. einer anodischen Polarisation oder einer Eisenhydroxydausflockung erforderlich ist.

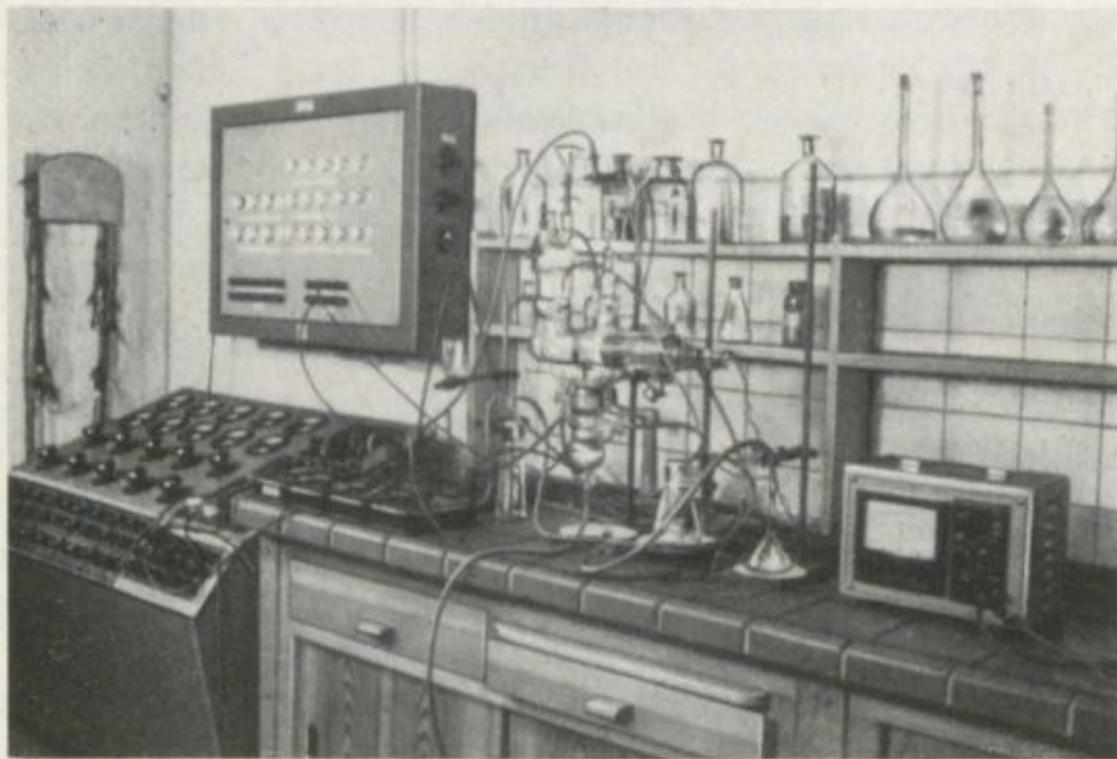


Bild 16. Apparatur zur Isolierung von Karbiden aus unlegierten Stählen

Von dem Zeitpunkt des Einschaltens des Elektrolysenstromes an erfolgt eine laufende Kontrolle der Spannung an der Zelle bzw. der Stromdichte, des Anodenpotentials sowie eventueller pH-Änderungen des Elektrolyten.

Bei Verwendung des zweiten bzw. dritten Versuchsmusters der Elektrolysenzelle wird nach Ablauf der Untersuchungszeit durch Ausschalten der elektromagnetischen Halterung die Stahlprobe von der Anode gelöst. Sie gleitet in das Ansatzgefäß B und bleibt auf dem durch Glaswatte geschützten, durchbrochenen Boden so lange liegen, bis der Elektrolyt unter Aufrechterhaltung der Schutzgasatmosphäre abgelassen worden ist. Die Formgebung des Bauteils B ermöglicht darüber hinaus das Waschen der Probe mit Aceton, gleichfalls ohne Luftzutritt, und gestattet ein Trocknen der Stahlscheibe im Argonstrom.

Aus Gründen der Verkürzung der Wartezeiten und einer besseren Ausnutzung der Apparatur kann das Ansatzgefäß B bei geschlossenen Hähnen etwa bis zur Marke M mit Aceton gefüllt, von der Zelle A getrennt und zunächst mit einem eingeschliffenen Deckel D versehen werden (vgl. Bild 1).

Nach Ablassen der Waschflüssigkeit erfolgt das Trocknen der Probe unter Schutzgas entweder bei Kombination der Bauteile B und C, oder das Gefäß wird mit einem „Boden“ E versehen, eine Möglichkeit, die bei längerer Aufbewahrung der Karbide vor ihrer Identifizierung zu empfehlen ist. Die zur Berechnung der Ausbeute benötigten Werte können mit Hilfe eines Stiazählers sowie durch Bestimmung der gelösten Grundmetallmenge aus der Gewichts Differenz der Stahlproben bei Berücksichtigung der Isolate oder auf dem Weg über eine Titration des „beladenen“ Elektrolyten ermittelt werden.

Bei Benutzung des Kleingerätes (Bilder 12 und 13) verbleibt die Probe nach Beendigung des Elektrolysenprozesses an der Anode. Der Elektrolyt wird ohne Luftzutritt abgelassen, die Probe in Schutzgasatmosphäre gewaschen und getrocknet, sofern dies im Hinblick auf die Rückstandsuntersuchung von Nutzen ist. Eine laufende Kontrolle der an der Zelle liegenden Spannungen bzw. Stromdichten sowie die ständige Überprüfung des Elektrolytdurchlaufes hinsichtlich unerwünschter pH-Wertverschiebungen erfolgt in gleicher Weise wie bei Verwendung der für Forschungszwecke gedachten Geräte. Zu verzichten ist — wie bereits erwähnt — lediglich auf die Messung des Anodenpotentials während der Versuchsdurchführung, die jedoch bei Reihenuntersuchungen von untergeordneter Bedeutung ist.

Die Weiterentwicklung der z. Z. im Einsatz befindlichen Verfahren zur quantitativen Isolierung von Karbiden wurde in der Hauptsache mit dem Ziel durchgeführt, Ausscheidungsvorgänge bei Stählen in Abhängigkeit von den Anlaßbedingungen zu studieren. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen soll in Teil II ausführlich berichtet werden.

II. Elektronenmikroskopische Untersuchungen angelassener Stähle unter Verwendung eines neuen Verfahrens zur quantitativen Isolierung von Karbiden

Einleitung

Während in Betriebslaboratorien für Gefügeuntersuchungen noch immer die klassischen Methoden der Metallographie herangezogen werden, d. h. die Überprüfung von Makro- und Mikroschliffen metallischer Werkstoffe unter Einsatz von Lichtmikroskopen erfolgt, bedient sich die Forschung heute in steigendem Maße der Elektronenmikroskope.

Die um zwei Zehnerpotenzen höhere Auflösung und die dadurch bedingte Steigerung der förderlichen Vergrößerung bis maximal 200 000 : 1, die mit diesen Geräten zu erreichen sind, gestatten ein tieferes Eindringen in die Geheimnisse der Struktur der betrachteten Materialien, als das mit den bisher üblichen Verfahren möglich war. Das gilt insbesondere für das Studium von Ausscheidungsvorgängen, da sich die Gesetzmäßigkeiten des Wachstums und der Verteilung der neuen Phasen um so sicherer erfassen lassen, je besser es gelingt, ihre Entwicklung von der Keimbildung an zu verfolgen.

Auf Grund vorstehend erläuteter Tatsachen kann deshalb die Untersuchung wärmebehandelter Stähle mit dem Ziel einer Ermittlung der Abhängigkeit der Karbidbildung von den jeweils gewählten Anlaßbedingungen nur bei Verwendung hochauflösender Elektronenmikroskope zu dem gewünschten Erfolg führen. Letzteres gilt jedoch mit der Einschränkung, daß auch die Präparationstechnik den speziellen Erfordernissen angepaßt sein muß.

Stand der Technik und Wissenschaft

Wie aus der einschlägigen Literatur ersichtlich, kann die Erforschung der Zusammenhänge zwischen den Anlaßbedingungen und den sich im Verlauf der Wärmebehandlung vollziehenden Ausscheidungsprozessen grundsätzlich auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen, von denen der eine auf den allgemein üblichen Methoden licht- und elektronenoptischer Schliffuntersuchungen beruht, während sich der andere der Einschlußisolierung als Zwischenstufe bedient.

Wie bereits einleitend erwähnt, muß die Lichtoptik für das Studium anlaßbedingter Karbidausscheidungen als überholt bezeichnet werden. Auf Grund zu geringen Auflösungsvermögens der Metallmikroskope von nur etwa $0,4 \mu$ gelingt es nicht, die außerordentlich feingliedrigen Teilchen der neuen Phase direkt sichtbar zu machen, eine Verfolgung der Strukturänderungen ist lediglich im Hinblick auf die unterschiedliche Anätzbarkeit der jeweiligen Anlaßgefüge mög-

lich. Das gilt besonders für Ausscheidungen innerhalb der „ersten“ und „zweiten Anlaßstufe“, eine Feststellung, die sich auch an Hand der eigenen experimentellen Ergebnisse einwandfrei nachweisen läßt.

Dagegen ist die Elektronenmikroskopie bei dem gegenwärtigen Stand der Präparationstechnik durchaus in der Lage, die Karbidbildung in Abhängigkeit von den gewählten Anlaßbedingungen zu verfolgen, speziell dann, wenn sie sich der „Kombinierten Relief-/Ausziehabdrücke“ bedient [88]. Einzelheiten dieses Verfahrens werden bei der Erläuterung der experimentellen Untersuchungen näher beschrieben. Die allgemeinen Grundlagen licht- und elektronenoptischer Prüfmethode seien als hinlänglich bekannt vorausgesetzt [55, 56, 57, 58, 59, 74, 79, 80, 88, 89, 94, 102].

Obgleich die elektronenmikroskopischen Gefügebildungen einen guten Einblick in Form und Verteilung der neuen Phase bieten, bereitet doch die Ermittlung der Teilchendimensionen einige Schwierigkeiten. Auch kann über die Zusammensetzung der Ausscheidungen nur dann eine Aussage gemacht werden, wenn es gelingt, die im Abdruck eingebetteten Partikel zu durchstrahlen, d. h. Beugungsdiagramme zu erhalten.

Die Untersuchung der chemisch oder elektrochemisch isolierten Karbide bietet die gewünschte Möglichkeit, sie setzt jedoch — wie in Teil I der vorliegenden Arbeit bereits ausführlich diskutiert — eine quantitative Abtrennung der betrachteten Phase vom Grundmetall voraus, wobei der Vermeidung von Zersetzungerscheinungen während des Versuchsablaufes besondere Bedeutung beizumessen ist. Anderenfalls können die Ergebnisse der Rückstandsanalysen mit erheblichen Fehlern behaftet sein und ein völlig falsches Bild von den Umwandlungsprozessen liefern.

Die zahlreichen Unzulänglichkeiten, die den bisher üblichen Verfahren zur Karbidisolierung bekanntlich noch anhaften, lassen sich auch als Erklärung für die Tatsache heranziehen, daß die Meinungen der Wissenschaftler über Aufbau und Zusammensetzung der Karbide in angelassenen unlegierten Stählen auch z. Z. noch weit auseinandergehen.

Das Auftreten von Kohlenwasserstoffen während des Lösungsprozesses, die Anreicherung an elementarem Kohlenstoff im Rückstand infolge teilweiser oder völliger Auflösung der äußerst empfindlichen Karbide, beispielsweise durch Reaktion des Isolates mit Luftsauerstoff oder anodisch abgeschiedenen Halogenen, die unzweckmäßige Nachbehandlung der noch feuchten und somit besonders anfälligen Rückstände mit sauer oder oxydierend wirkenden Waschflüssigkeiten usw. sind zweifellos die wichtigsten Ursachen für die sehr unterschiedlichen Angaben, die in der Literatur über die Ausscheidungsvorgänge während des Anlassens zu finden sind.

Neben dem Zementit, der erstmalig von ABEL [1, 2, 3] und MÜLLER [67, 68] als Fe_3C identifiziert wurde, wären die ϵ -Karbide Fe_2C bzw. $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$, die Subkarbide Fe_{20}C_9 oder auch das Fe_4C zu erwähnen, um nur einige der umstrittenen Verbindungen zu nennen [1, 2, 3, 17, 18, 19, 34, 35, 36, 37, 39, 40, 45, 67, 68, 76, 95 u. a.].

Mitteilungen über die Abhängigkeit der Dimensionen der während des Anlaßprozesses gebildeten Eisen-Kohlenstoff-Verbindungen von den gewählten Temperaturen und Haltezeiten sind dem Verfasser trotz umfangreichen Literaturstudiums bisher nicht bekannt.

Vorstehend gegebene Darlegungen beweisen, daß bezüglich der Ausscheidungsvorgänge während des Anlassens noch erhebliche Unklarheiten bestehen, deren Beseitigung weiterer umfangreicher experimenteller Untersuchungen bedarf.

Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Erforschung anlaßbedingter Gefügewandlungen in Kohlenstoff-Stählen liefern.

Zu diesem Zweck sind Proben eines untereutektoiden unlegierten Stahles zu härten und bei 100, 200, 300 und 400 °C je 10, 100, 300 und 500 Minuten anzulassen. Dabei ist eine vielseitige und genaue Kontrolle des Probenmaterials und der Vorbehandlungen vorzunehmen, um den Wert der erhaltenen Ergebnisse in keiner Weise zu beeinträchtigen.

Die zu untersuchenden Proben sind nicht nur im angelassenen, sondern auch im normalisierten und gehärteten — also im Ausgangszustand — gründlich zu überprüfen, um Fehler bezüglich Wärmebehandlung und Gefügeinhomogenitäten so weitgehend wie möglich auszuschalten. Danach sind die angelassenen Proben hinsichtlich Zusammensetzung, Verteilung und Wachstumsbedingungen der in Abhängigkeit von der jeweiligen Wärmebehandlung gebildeten Eisen-Kohlenstoff-Verbindungen zu untersuchen.

Mit dieser Zielsetzung ist das in Teil I der vorliegenden Arbeit beschriebene elektrolytische Verfahren zur Karbidisolierung anzuwenden und seine Einsatzfähigkeit kritisch zu überprüfen. Die erhaltenen Ergebnisse sind unter Berücksichtigung der Aussagen der Voruntersuchungen des Probenmaterials eingehend zu diskutieren.

Durchführung der experimentellen Arbeit

Untersuchung normalisierter, gehärteter und angelassener Proben des Stahles K 50 mittels mechanischer, elektromagnetischer, licht- und elektronenoptischer Prüfmethoden

Entsprechend der Aufgabenstellung wurde als Probenmaterial der unlegierte untereutektoide Stahl K 50 der Firma Zapp, Düsseldorf, gewählt, dessen Zusammensetzung Tabelle 1 zu entnehmen ist.

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung des Stahles K 50

Probe	% C	% S	% P	% Mn	% Si
K 50	0,37	0,042	0,035	0,51	0,253

Nach Fertigstellung der Proben von 40 mm Durchmesser und 1,8 mm Dicke sollte durch erneute Wärmebehandlung ein genau definierter Ausgangszustand schaffen und evtl. Strukturänderungen als Folge mechanischer Bearbeitung beseitigt werden.

Für diese, wie für alle nachfolgenden Wärmebehandlungen, wurde ein Elektrohröfen Typ R 0 9 mit Schaltschrank Typ 3 A des VEB Elektrokohle Lichtenberg ausgewählt und mit einer Argon-Schutzgasanlage versehen.

Eine speziell für diesen Zweck angefertigte Vorrichtung sicherte eine stets gleiche Lage aller Proben während des Glühprozesses und verbesserte somit die Reproduzierbarkeit der Versuchsdurchführung. Dem gleichen Ziel diente die Messung der jeweils erforderlichen Temperaturen am Probenort durch Einführung der Meßlötstelle eines geeichten Platin-Platin/Rhodium-Thermoelementes in die Hochtemperaturzone des Pyrolanrohres. Die Anzeige des im Ofen eingebauten Thermoelementes erwies sich als zu ungenau. Von ihrer Eichung mit Hilfe des erwähnten Thermoelementes wurde jedoch abgesehen und die jeweils in Ofenmitte herrschenden Temperaturen unter Verwendung einer Eichkurve am Millivoltmeter direkt abgelesen.

Die für den Ofen zulässigen Temperaturschwankungen betragen $\pm 10^\circ\text{C}$. Diese Tatsache ist bei der Beurteilung des experimentellen Fehlers bei sämtlichen im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Wärmebehandlungen zu berücksichtigen.

Die zu untersuchenden Proben wurden bei 870°C eingelegt, 20 Minuten unter Argon geglüht und – im Ofen verbleibend – in Schutzgasatmosphäre abgekühlt.

Eine Überprüfung der Probenqualität erfolgte mit Hilfe licht- und elektronenoptischer Aufnahmen, auf deren Wiedergabe aus technischen Gründen verzichtet werden muß. Die Aufnahmen zeigen eine hinreichend gleichmäßige Korngröße und ein dem Kohlenstoff-Gehalt des verwendeten Stahles entsprechendes Verhältnis von Ferrit zu Perlit.

Messungen mit Hilfe des Härteprüfers HP 250 des VEB Werkstoffprüfmaschinen Leipzig ergaben Werte von durchschnittlich HRC 18. Die Abweichungen befanden sich innerhalb der Fehlergrenze, die bei Härteprüfungen nach ROCKWELL mit ± 1 HRC angegeben wird.

Obgleich die Meßwerte nur wenig oberhalb der Anwendungsgrenze des genannten Verfahrens liegen, wurde doch auf den Einsatz einer anderen Art der Härteprüfung verzichtet. Für die Untersuchung gehärteter sowie auch bei niedrigen Temperaturen und während relativ kurzer Zeiten angelassener Stähle gilt die Härtebestimmung nach ROCKWELL als die geeignetste. Umrechnungen von Meßdaten verschiedener Prüfverfahren, wie sie im vorliegenden Falle zu Vergleichszwecken notwendig gewesen wären, sind meist mit beträchtlichen Fehlern behaftet und sollten daher vermieden werden.

Paralleluntersuchungen mit Hilfe des Magnatest Q der Firma Dr. F. FÖRSTER, Reutlingen, bestätigten vorstehend mitgeteilte Ergebnisse der mechanischen, licht- und elektronenoptischen Prüfungen. Die erhaltenen Kurven lagen inner-

halb eines Bandes von weniger als einem halben Skalenteil Breite. Ein Aus-sortieren von Proben machte sich an dieser Stelle daher noch nicht erforderlich.

Die Verwendung von Argon als Schutzgas hatte sich bewährt und wurde des-halb auch für die weiteren Untersuchungen beibehalten. Die normalisierten Proben zeigten weder Verzunderungs- noch Entkohlungserscheinungen.

Die normale Härtetemperatur für unlegierte Stähle mit 0,37 % Kohlenstoff liegt etwa zwischen 870 und 920 °C [89]. Im vorliegenden Falle wurde jedoch eine Härtetemperatur von 1150 °C gewählt, um nach Abschrecken der Proben in Wasser eine gröbere Martensitstruktur zu erhalten, welche die anschließend beabsichtigten Untersuchungen der Anlaßprozesse vereinfachen und die licht-bzw. elektronenmikroskopische Erfassung der Ausscheidungsvorgänge erleich-tern sollte. Dem gleichen Ziel diene die Festlegung der Haltezeit auf 30 Mi-nuten. Hierdurch sollte ferner eine möglichst vollständige Auflösung der Kar-bide und damit ein weitgehend homogenes Austenitgefüge erreicht werden [109].

Die Tatsache, daß der bei untereutektoiden unlegierten Stählen an sich sehr geringe Restaustenitgehalt durch die erwähnten Arbeitsbedingungen ansteigt, dürfte für die geplanten Untersuchungen ohne nennenswerten Einfluß sein.

Auf die Wiedergabe der lichtoptischen Aufnahmen des Härtegefüges sei an dieser Stelle gleichfalls verzichtet und aus der großen Zahl der elektronenmikro-skopischen Abbildungen aus bereits genannten Gründen nur eine als Beleg bei-gefügt.

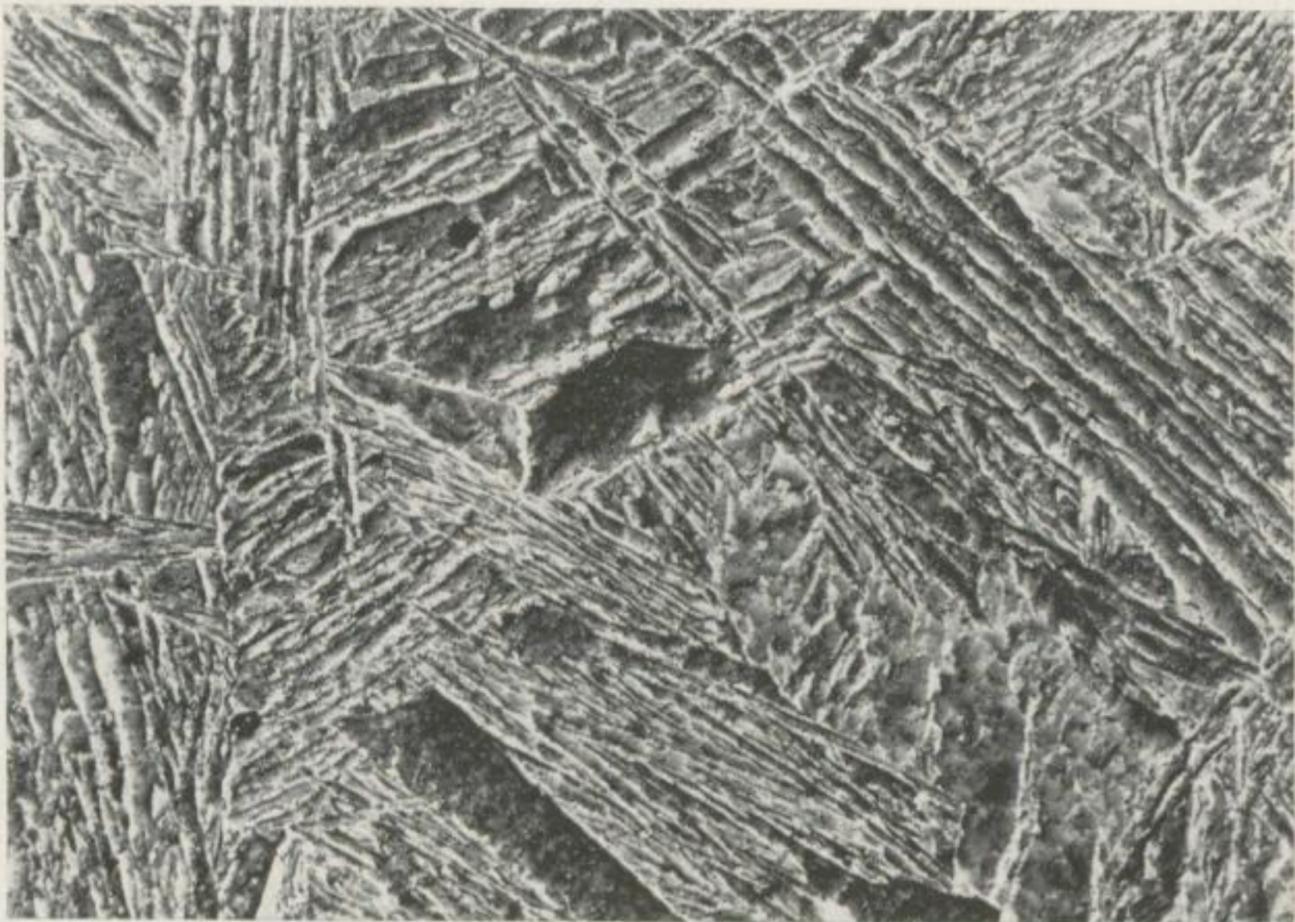


Bild 17. Gefüge einer gehärteten Probe des Stahles K 50
20 min, 870 °C/Ofen/30 min, 1150 °C/Wasser, 10 000 : 1

Die erwähnten Aufnahmen zeigen das erwartete grobe Martensitgefüge, das – nach den Neophotuntersuchungen zu urteilen – überwiegend aus „weißen“, nicht angeätzten Nadeln bzw. Blättchen bestand. Elektronenoptische Vergleichsaufnahmen (Bild 17) lassen jedoch feinste Ausscheidungen erkennen, die vermutlich von Anlaßvorgängen herrühren, die sich selbst bei sorgfältigster Beachtung der vorgeschriebenen Abschreckgeschwindigkeiten nicht völlig vermeiden ließen [38, 53, 94, 109]. Beobachtungen ähnlicher Art wurden bereits von TROTTER, McLEAN und CLEWS [102] sowie von SEMMLER-ALTER [94] veröffentlicht.

Eine nachträgliche „Wärmebehandlung“ der Proben während des Schleifens und Polierens erscheint bei Benutzung der bereits in Teil I der Arbeit beschriebenen Kühlhalterung weitgehend ausgeschlossen.

Durch senkrechtes Eintauchen und kräftiges Bewegen der Prüfkörper im Abschreckmittel (Wasser) wurde eine Dampfblasenbildung und damit verbundene Weichfleckigkeit verhindert. Licht- und elektronenoptische Überprüfungen der Probenoberflächen bestätigten diese Annahme.

Härteuntersuchungen ergaben einen mittleren Wert von 52 HRC mit Abweichungen von ± 2 HRC. Die Meßdaten liegen somit um etwa 5 HRC niedriger als diejenigen normal gehärteter Kohlenstoffstähle von 0,37 % C, doch ist diese Tatsache in diesem Zusammenhang ohne Bedeutung. Die Ursachen für die genannte Erscheinung sind in der bereits erwähnten „Überhitzung“ und „Überzeitung“ des Werkstoffs zu suchen [37].

An Hand der vorliegenden Schliffbilder sowie mit Hilfe des Magnatest Q wurden aus der zur Verfügung stehenden Serie 16 Proben für die weiteren experimentellen Untersuchungen ausgewählt (vgl. Tabelle 2).

Unmittelbar nach dem Härten und der Beendigung der geforderten Voruntersuchungen des Probenmaterials wurden die ausgewählten 16 Prüfkörper unter sorgfältiger Beachtung der festgelegten Temperaturen und Haltezeiten unter Schutzgas angelassen. Das Einbringen der Proben in den Ofen erfolgte bei eingestellter Solltemperatur. Die Anwärmzeiten der Stahlplättchen von etwa 1,6 mm Dicke liegen in der Größenordnung von Sekunden und können daher aus experimentellen Gründen bei der Festlegung der jeweiligen Behandlungsdauer nicht berücksichtigt werden. Das Abkühlen der Proben unter Argon im vorderen Teil des Pyrolanrohres erwies sich als besonders günstig.

Die entsprechend Tabelle 2 wärmebehandelten Proben wurden unter Benutzung der schon mehrfach erwähnten Kühlhalterung geschliffen und poliert, wobei eventuelles Auftreten einer schädlichen Erwärmung der bearbeiteten Materialoberflächen durch ständige Kontrollen zu unterbinden war [86].

Sowohl dreiprozentige alkoholische Salpetersäure als auch dreiprozentige alkoholische Salzsäure ließen sich als Ätzreagenz für lichtoptische Untersuchungen mit Hilfe des Auflicht-Metallmikroskopes „Neophot“ des VEB CARL ZEISS Jena mit gutem Erfolg verwenden. Die jeweils einander entsprechenden Aufnahmen weisen, abgesehen von einigen unbedeutenden ätzmittelbedingten Besonderheiten, keine wesentlichen Unterschiede auf. Deshalb kann auf Abbildungen salzsäurebehandelter Schliffe verzichtet werden.

Tabelle 2. Versuchsbedingungen für die Wärmebehandlung der Proben des Stahles K 50

Proben-Nr.	Versuchsreihe	Anlaßbedingungen	
		Temp. [°C]	Zeit [Min.]
26	1	100	10
31	1	100	100
29	1	100	300
36	1	100	500
50	2	200	10
41	2	200	100
32	2	200	300
38	2	200	500
22	3	300	10
48	3	300	100
39	3	300	300
27	3	300	500
30	4	400	10
37	4	400	100
19	4	400	300
21	4	400	500

Für die beabsichtigten elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden die Proben erneut poliert bzw. so lange ätzpoliert, bis bei einer Überprüfung unter Verwendung des Metallmikroskops „Epityp“ des VEB CARL ZEISS Jena bei einer gewählten Vergrößerung von 500 : 1 keine Schleif- oder Polierriefen mehr nachgewiesen werden konnten. Dabei war besonders zu beachten, daß ein „Herausreißen harter Phasen“, z. B. nichtkarbidischer Einschlüsse, während des Polierprozesses zur Bildung von Löchern oder Kratzen führt und deshalb unbedingt vermieden werden mußte.

Bei der Ätzung der Proben waren zwei Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Einerseits sollte die Struktur des angelassenen Stahls, andererseits Form und Verteilung der Karbide sichtbar werden. Die Festlegung der optimalen Ätztiefe erforderte daher zahlreiche Vorversuche. Als Reagenz diente dreiprozentige alkoholische Salpetersäure.

Zur Herstellung oberflächengetreuer Abdrücke, wie sie bei Benutzung des Durchstrahlungs-Elektronenmikroskops D 2 des VEB CARL ZEISS Jena erforderlich sind, bewährte sich eine Lösung von 0,5 % Mowital in Chloroform. Die Proben wurden mit der erwähnten Lösung übergossen, getrocknet und mit einer relativ starken Zaponlackschicht versehen, die es einige Stunden später gestattete, nach Einschneiden der Ränder die kombinierte Kunstharzbelegung von der Stahloberfläche abzuziehen. Nach Zerschneiden der somit erhaltenen Folien in Quadrate von etwa 3×3 mm und Ablösen der Zaponlackschicht mittels Amyl-

acetat wurden die Mowitalhäutchen auf Netzträger aufgebracht, durch Rotlichtbestrahlung stabilisiert und elektronenoptisch auf ihre Brauchbarkeit geprüft.

Die Herstellung von mindestens zehn Aufnahmen je Probe diente der Beweisführung, daß alle für die vorliegende Arbeit ausgewählten Bilder der durchschnittlichen Beschaffenheit der jeweiligen Probenoberflächen entsprechen.

Experimentelle Untersuchungen ergaben, daß eine Bedampfung der Präparate mit Schwermetallen oder Nichtmetalloxyden keineswegs immer mit einer Qualitätsverbesserung verbunden ist, sondern daß sie im Gegenteil zuweilen zu erheblichen Fehldeutungen Anlaß geben kann.

Bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen, insbesondere der Dicke der Mowital-Häutchen, erwies es sich auch im vorliegenden Falle als vorteilhafter, auf eine derartige Nachbehandlung der Präparate zu verzichten.

Die Abdrücke flachgeätzter Proben liefern die für Strukturbetrachtungen üblichen elektronenoptischen Abbildungen. Mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Tiefätzung gelang es darüber hinaus, die freigelegten bzw. nur noch lose haftenden Karbide in das Mowital-Häutchen einzubetten und beim Entfernen der verstärkten Kunstharzfolie mit abzuziehen. Der sogenannte „Kombinierte Relief-/Ausziehabdruck“ [88] erlaubt somit nicht nur einen Einblick in die zeit- und temperaturbedingten Änderungen des Martensitgefüges beim Anlassen, sondern gestattet gleichzeitig das Studium der Karbidausscheidungen unter vereinfachten Bedingungen (Bilder 18 bis 49).

Die im folgenden Abschnitt beschriebenen elektromagnetischen und mechanischen Untersuchungen dienten ebenfalls dem Ziel, das verwendete Probenmaterial zu überprüfen und Vergleichsunterlagen für die Beurteilung der erwähnten Ausscheidungsvorgänge zu schaffen.

Zwecks Durchführung der Magnafest-Prüfung wurden die angelassenen Proben mittels Chloroform und Amylacetat von noch anhaftenden Folienresten befreit, unter Verwendung von Schleifpapier der Körnung 700 geschliffen und sorgfältig mit einer Mikrometerschraube vermessen. Als Vorbedingung für einwandfreie Ergebnisse gilt die Übereinstimmung der Probenabmessungen auf Zehntel-, wenn möglich auf Hundertstelmillimeter genau. Belegungen der Probenoberflächen mit Fremd- oder aufgewachsenen Eigenschichten sind zu entfernen. Deshalb wurden die Prüfkörper vor dem Einsetzen in die Magnetspulen beiderseitig überpoliert [10].

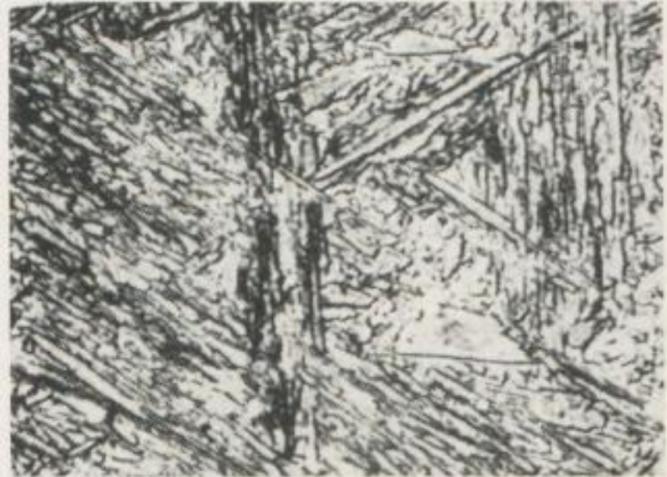
Der für die vorgesehenen Messungen eingesetzte Magnatest Q Typ 3.202 der Firma Dr. F. FÖRSTER, Reutlingen, arbeitet auf elektronischer Grundlage. Die Differenzspulenvergleichsanordnung bedient sich einer Prüf- und einer Vergleichsspule, die — entsprechend dem Aufbau eines Transformators — aus je einer Primär- und einer Sekundärspule bestehen. Die am Horizontalplattenpaar der Kathodenstahlröhre liegende, zeitproportional anwachsende Spannung erzeugt auf dem Bildschirm eine horizontale Leuchtlinie. Das Vertikalplattenpaar, das mit den gegeneinander geschalteten Spulen verbunden ist, bleibt nur in dem Falle spannungsfrei, wenn Proben gleichen Materials, einander entsprechender Abmessungen und Vorbehandlung in den Spulensatz eingeführt werden [30].

Prob.- Wärmebehandlg.

Nr. Temp.[°C] Zeit[Min.] Ätzmittel Bild Licht- u. elektronenoptische Aufnahmen

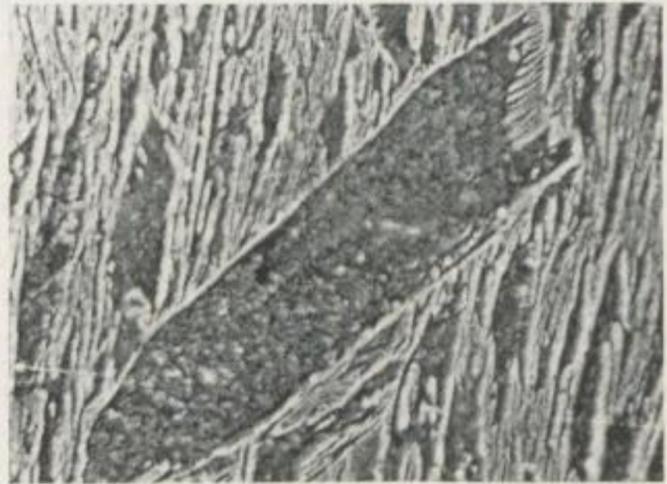
26 100 10 3 %
alkohol.
Salpeters.

500 : 1



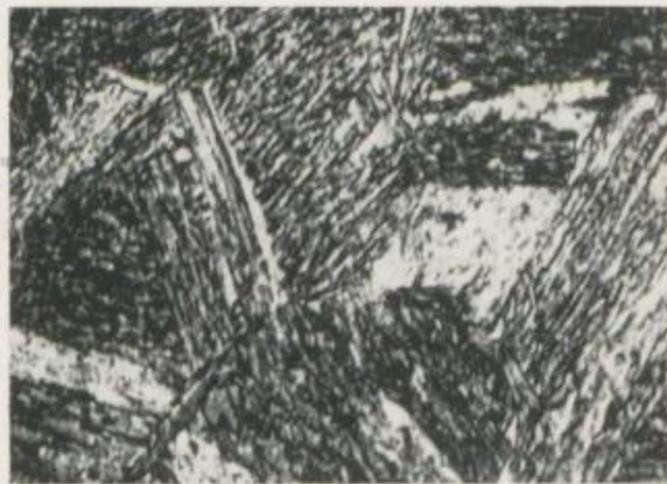
26 100 10 3 %
alkohol.
Salpeters.

3000 : 1



31 100 100 3 %
alkohol.
Salpeters.

500 : 1



31 100 100 3 %
alkohol.
Salpeters.

3000 : 1



Bilder 18 bis 21. Stahl K 50 bei verschiedenen Anlaßtemperaturen und Haltezeiten

Prob.- Wärmebehandlg.

Nr. Temp.[°C] Zeit[Min.] Ätzmittel Bild Licht- u. elektronenoptische Aufnahmen

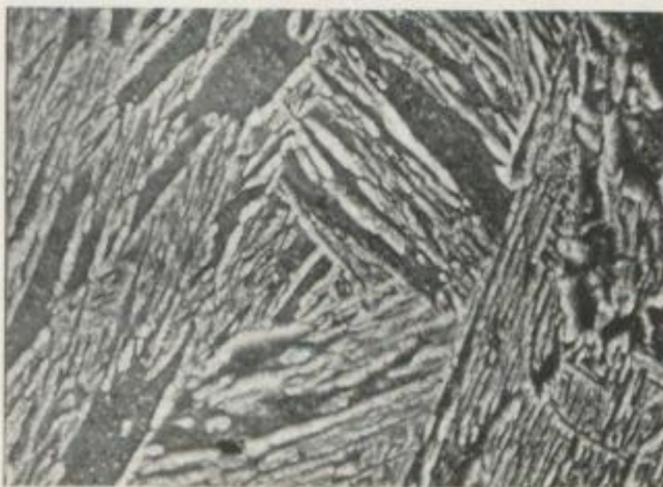
29 100 300 3 %
alkohol.
Salpeters.

500 : 1



29 100 300 3 %
alkohol.
Salpeters.

3000 : 1



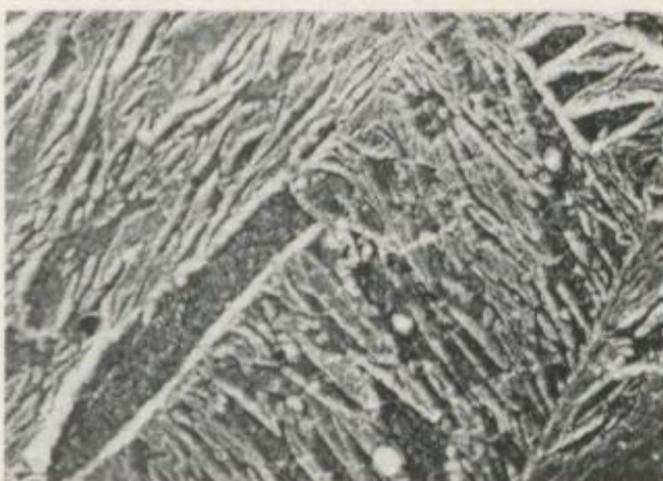
36 100 500 3 %
alkohol.
Salpeters.

500 : 1



36 100 500 3 %
alkohol.
Salpeters.

3000 : 1



Bilder 22 bis 25. Stahl K 50 bei verschiedenen Anlaßtemperaturen und Haltezeiten

Prob.- Wärmebehandlg.

Nr. Temp.[°C] Zeit[Min.] Ätzmittel Bild Licht- u. elektronenoptische Aufnahmen

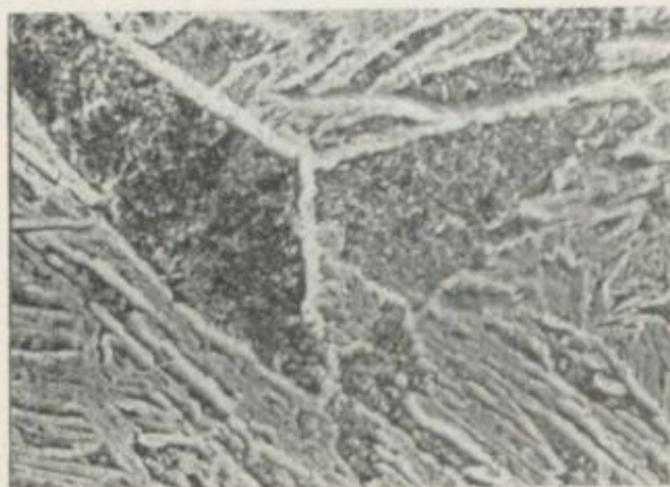
50 200 10 3 ‰
alkohol.
Salpeters. 26

500 : 1



50 200 10 3 ‰
alkohol.
Salpeters. 27

3000 : 1



41 200 100 3 ‰
alkohol.
Salpeters. 28

500 : 1



41 200 100 3 ‰
alkohol.
Salpeters. 29

3000 : 1



Bilder 26 bis 29. Stahl K 50 bei verschiedenen Anlaßtemperaturen und Haltezeiten

Prob.- Wärmebehandlg.

Nr. Temp.[°C] Zeit[Min.] Ätzmittel Bild Licht- u. elektronenoptische Aufnahmen

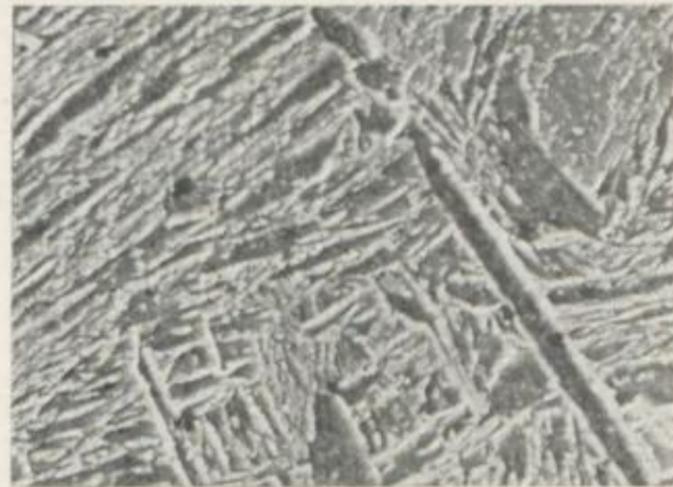
32 200 300 3 ‰
alkohol.
Salpeters.

500 : 1



32 200 300 3 ‰
alkohol.
Salpeters.

3000 : 1



38 200 500 3 ‰
alkohol.
Salpeters.

500 : 1



38 200 500 3 ‰
alkohol.
Salpeters.

3000 : 1



Bilder 30 bis 33. Stahl K 50 bei verschiedenen Anlaßtemperaturen und Haltezeiten

Prob.- Wärmebehandlg.

Nr. Temp.[°C] Zeit[Min.] Ätzmittel Bild Licht- u. elektronenoptische Aufnahmen

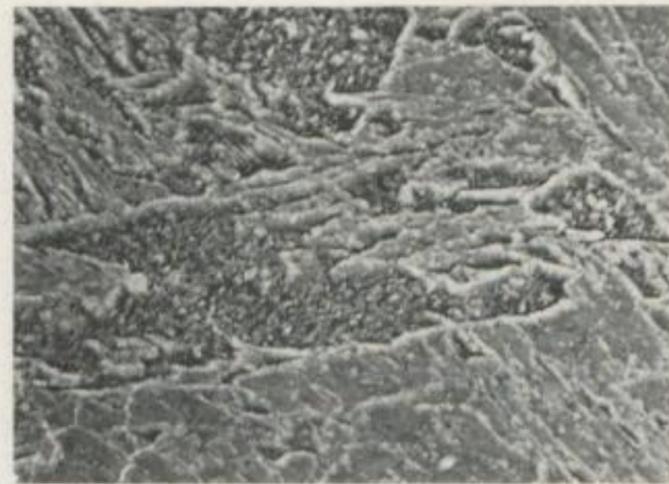
22 300 10 3 %
alkohol.
Salpeters.

500 : 1



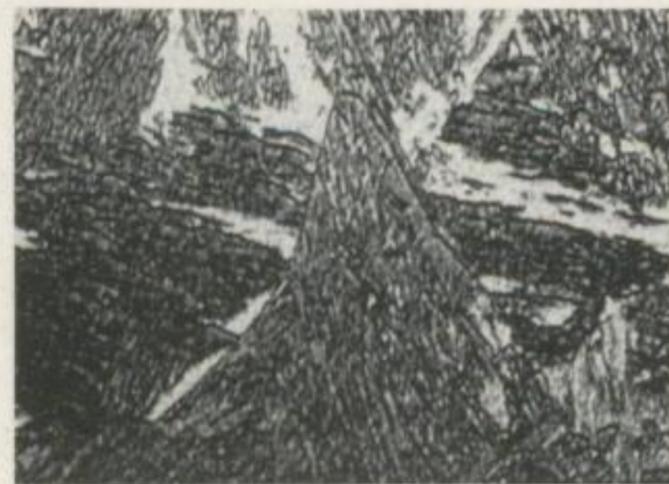
22 300 10 3 %
alkohol.
Salpeters.

3000 : 1



48 300 100 3 %
alkohol.
Salpeters.

500 : 1



48 300 100 3 %
alkohol.
Salpeters.

3000 : 1



Bilder 34 bis 37. Stahl K 50 bei verschiedenen Anlaßtemperaturen und Haltezeiten

Prob.- Wärmebehandlg.

Nr. Temp.[°C] Zeit[Min.] Ätzmittel Bild Licht- u. elektronenoptische Aufnahmen

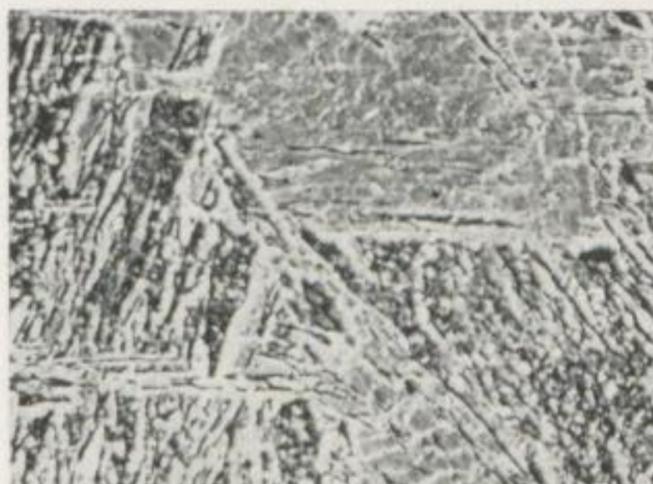
39 300 300 3 %
alkohol.
Salpeters.

500 : 1



39 300 300 3 %
alkohol.
Salpeters.

3000 : 1



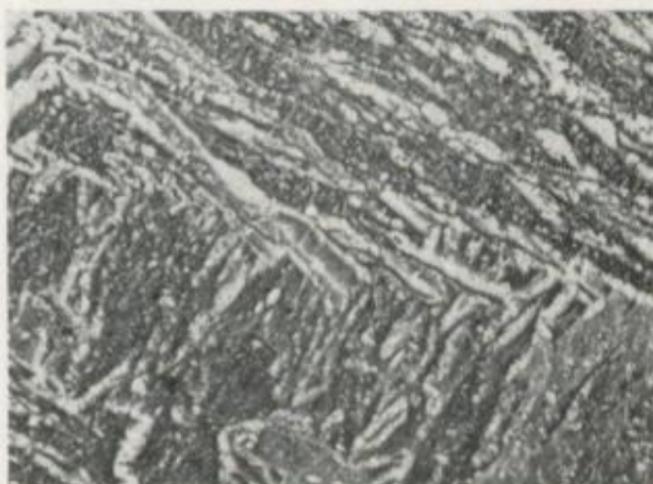
27 300 500 3 %
alkohol.
Salpeters.

500 : 1



27 300 500 3 %
alkohol.
Salpeters.

3000 : 1



Bilder 38 bis 41. Stahl K 50 bei verschiedenen Anlaßtemperaturen und Haltezeiten

Prob.- Wärmebehandlg.

Nr. Temp.[°C] Zeit[Min.] Ätzmittel Bild Licht- u. elektronenoptische Aufnahmen

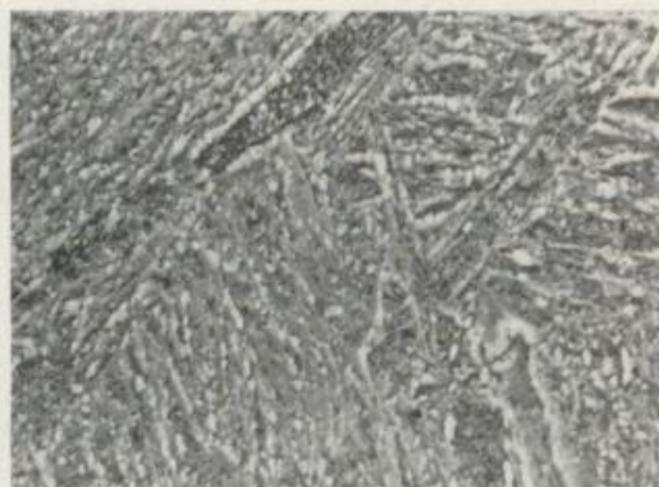
30 400 10 3 %
alkohol.
Salpeters.

500 : 1



30 400 10 3 %
alkohol.
Salpeters.

3000 : 1



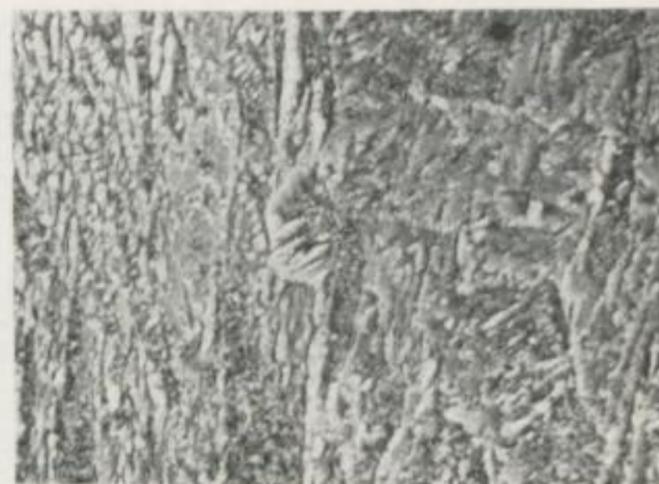
37 400 100 3 %
alkohol.
Salpeters.

500 : 1



37 400 100 3 %
alkohol.
Salpeters.

3000 : 1



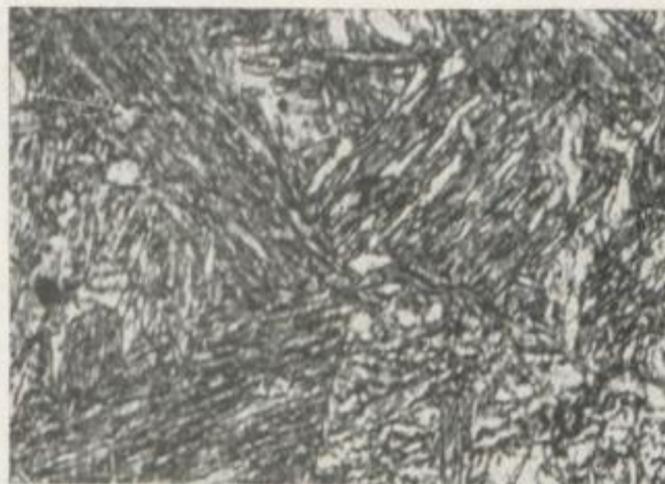
Bilder 42 bis 45, Stahl K 50 bei verschiedenen Anlaßtemperaturen und Haltezeiten

Prob.- Wärmebehandlg.

Nr. Temp.[°C] Zeit[Min.] Ätzmittel Bild Licht- u. elektronenoptische Aufnahmen

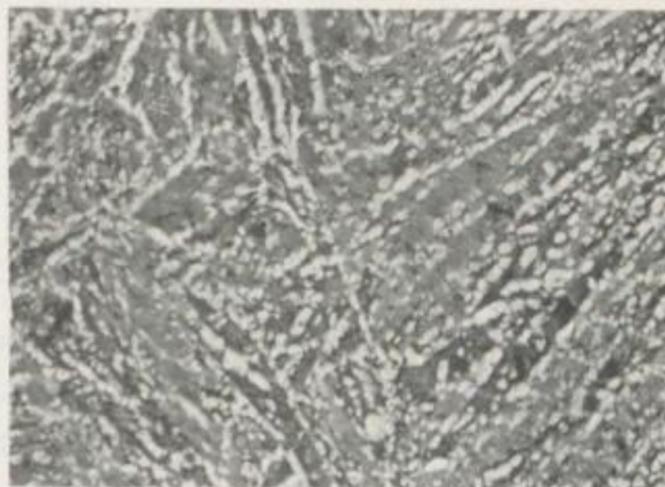
19 400 300 3 ‰
alkohol.
Salpeters.

500 : 1



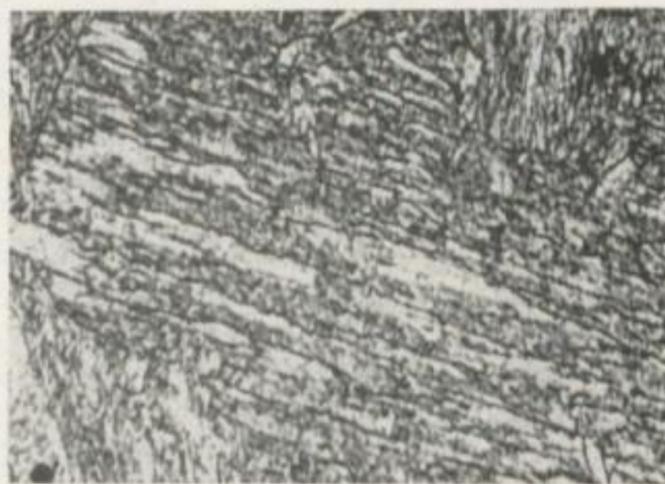
19 400 300 3 ‰
alkohol.
Salpeters.

3000 : 1



21 400 500 3 ‰
alkohol.
Salpeters.

500 : 1

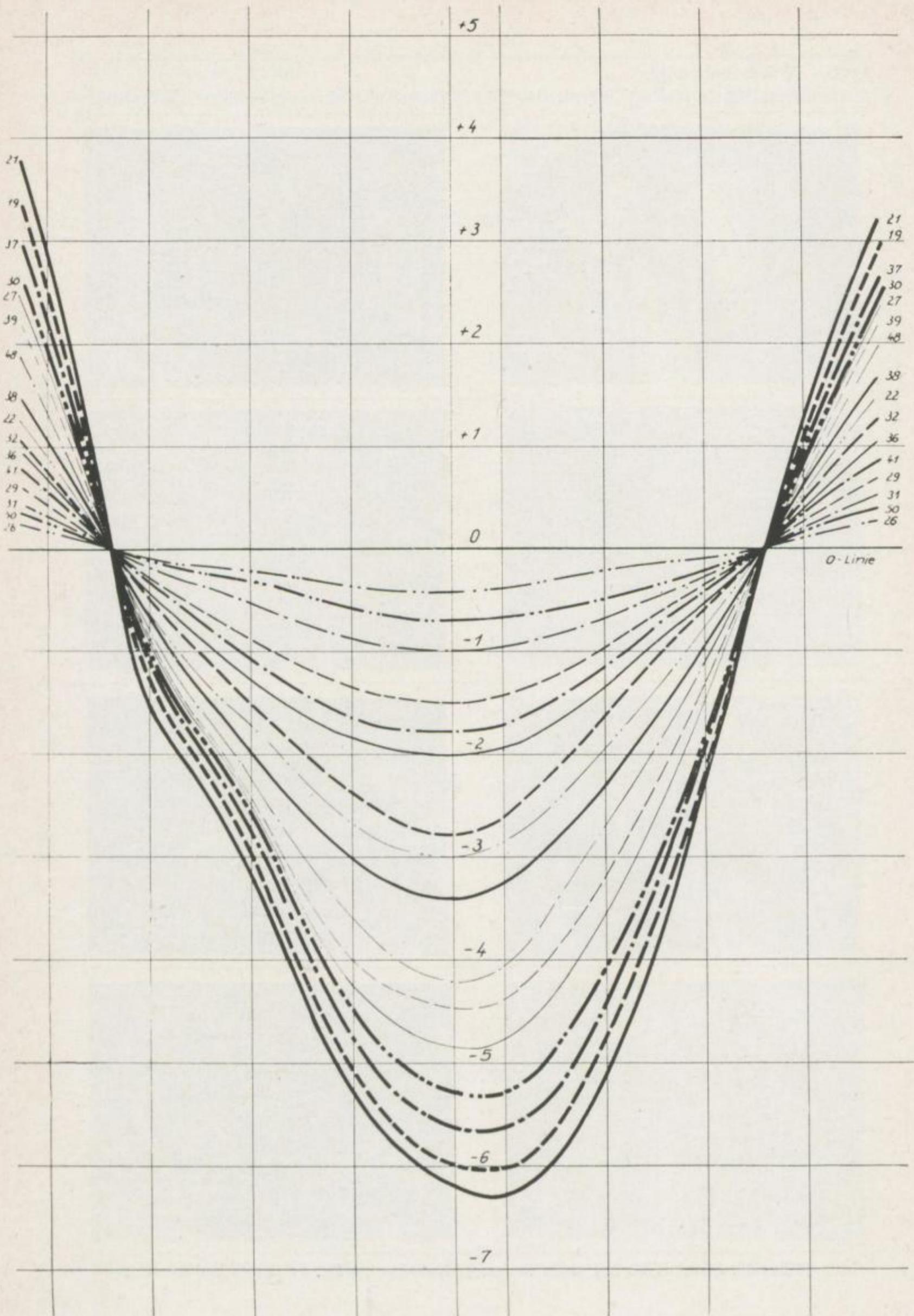


21 400 500 3 ‰
alkohol.
Salpeters.

3000 : 1



Bilder 46 bis 49. Stahl K 50 bei verschiedenen Anlaßtemperaturen und Haltezeiten



Die Abgleichung des Gerätes erfolgte daher mit Hilfe zweier gehärteter und sorgfältig in bezug auf die Formgebung der zu prüfenden Serie angepaßter Proben, von denen die in der Vergleichsspule befindliche für alle Versuchsreihen als Testkörper beibehalten wurde. Kleine Abweichungen der Leuchtlinie von der Horizontale lassen sich unter Benutzung der Variometer einregeln.

Bei Verwendung von Proben gleicher Dimensionen, aber unterschiedlicher Wärmebehandlung, weichen die den Sekundärspulen entnommenen Spannungen voneinander ab, da sich die Permeabilität als strukturabhängige Größe erweist. Am Vertikalplattenpaar liegt demnach die resultierende Differenzspannung, die entsprechend ihrer Größe eine Ablenkung des Leuchtpunktes und damit die Ausbildung eines Kurvenzuges bewirkt. Die zu verwendende Betriebsart sowie der erforderliche Verstärkungsgrad richten sich nach der Beschaffenheit der zu untersuchenden Prüfkörper.

Im vorliegenden Falle erschien es vorteilhaft, bei normaler Meßspannung E, einer Stromstärke von 0,6 A und einer Empfindlichkeitsstufe 9 zu arbeiten, da es unter diesen Bedingungen gelang, den Leuchtschirm voll auszunutzen.

Die Proben wurden in horizontaler Lage in die Spulen eingeführt. Die hierfür erforderliche Halterung bestand aus Kunststoff und garantierte durch ihre Formgebung eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Bild 50 zeigt die erhaltenen Kurvenzüge und läßt deutlich erkennen, daß bei Anwendung der beschriebenen elektromagnetischen Prüfmethode Gefügeänderungen infolge verschiedenartiger Wärmebehandlung eindeutig nachweisbar werden.

Die mechanischen Untersuchungen, die sich im Hinblick auf das zur Verfügung stehende Probenmaterial auf die Durchführung von Makrohärteprüfungen beschränken, ließen sich erst im Anschluß an die elektrolytische Isolierung der Karbide durchführen, da sie mit Oberflächenbeschädigungen der Prüfkörper verbunden sind. Die Proben wurden mit Schleifpapier 120 von den evtl. noch anhaftenden Isolierrückständen befreit und mit Hilfe des vorstehend erwähnten Härteprüfers HP 250 an jeweils fünf verschiedenen Stellen überprüft [86].

Die in den Bildern 51 und 52 graphisch dargestellten Ergebnisse stimmen mit den Angaben der Literatur weitgehend überein [37, 89] u. a.

Elektrolytische Isolierung von Karbiden bei Verwendung wärmebehandelter Proben des Stahles K 50

Die Anlage zur elektrolytischen Isolierung von Einschlüssen, insbesondere von Karbiden, wurde bereits in Teil I der vorliegenden Arbeit ausführlich beschrie-

Bild 50. Magnatest-Kurven, hergestellt unter Verwendung bei verschiedenen Temperaturen und Haltezeiten angelassener Proben des unlegierten untereutektoiden Stahles K 50

Bezugsprobe: Stahl K 50, gehärtet, 30 min, 1150 °C/Wasser

Feldstrom: 0,6 A — Betriebsart: E — Empfindlichkeitsstufe: 9

Die Wärmebehandlung der einzelnen Stähle ist Tabelle 2 zu entnehmen

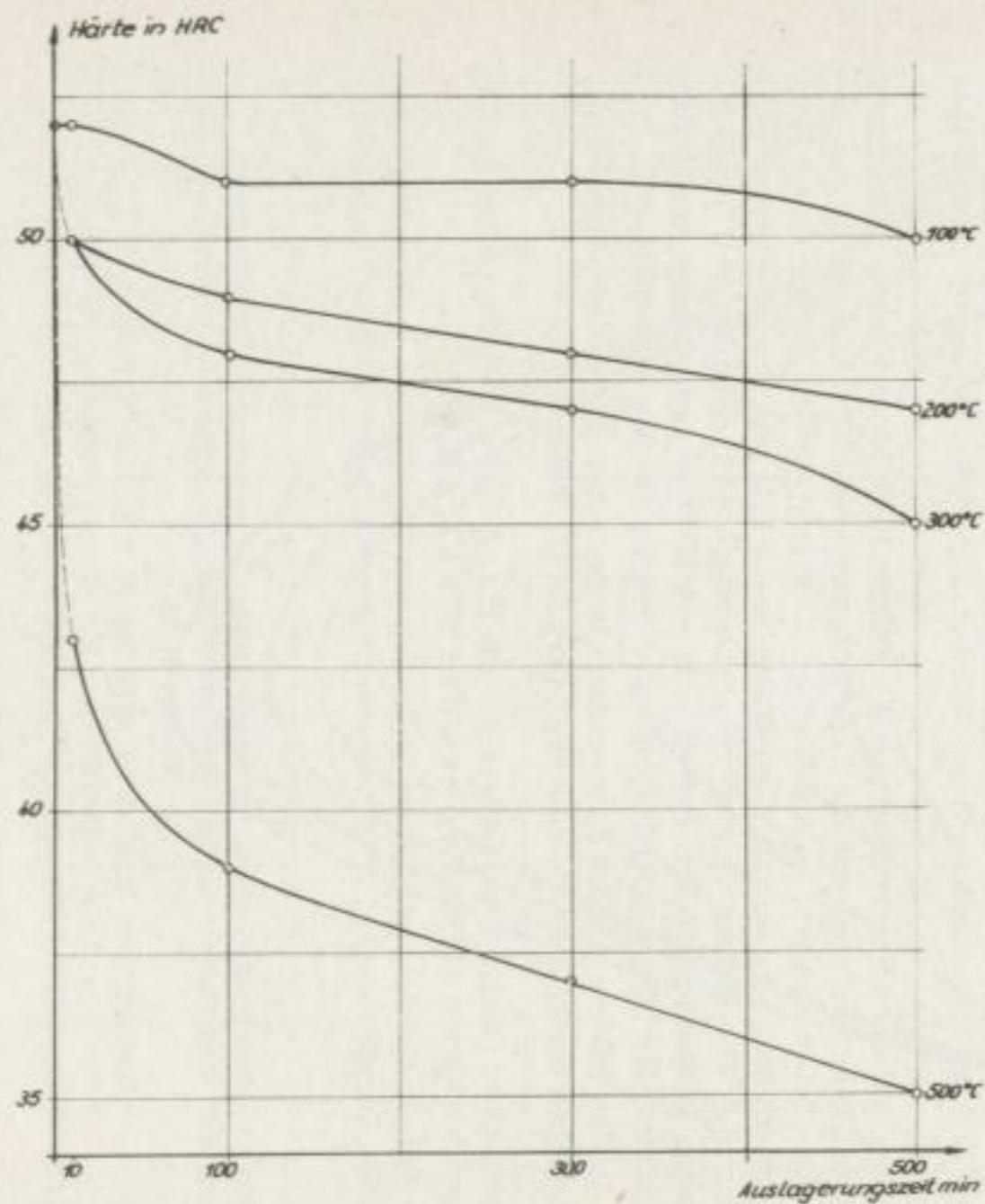


Bild 51. Abhängigkeit der Rockwellhärte HRC wärmebehandelter Proben des Stahles K 50 von den Haltezeiten bei konstanten Anlaßtemperaturen

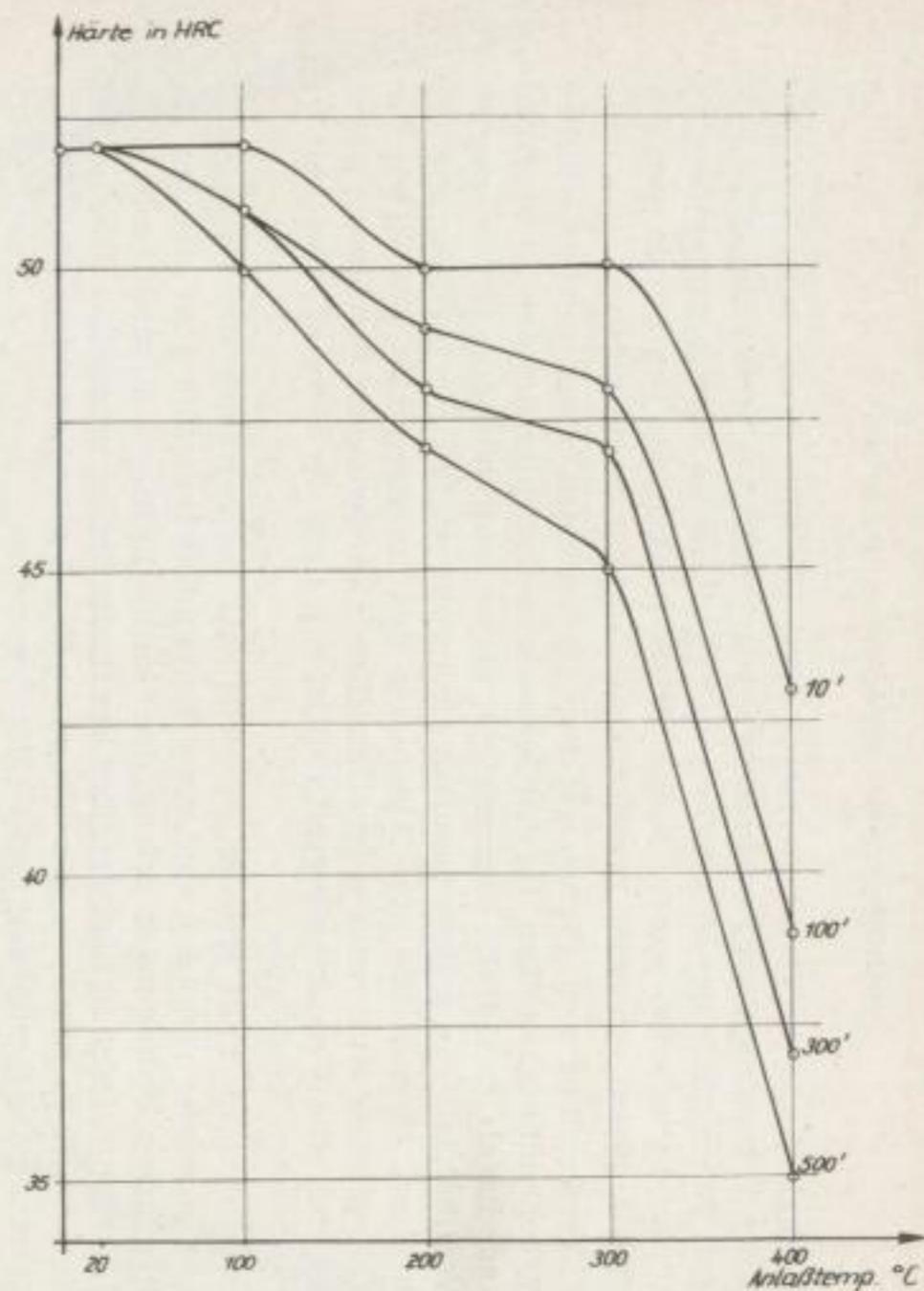


Bild 52. Abhängigkeit der Rockwellhärte HRC wärmebehandelter Proben des Stahles K 50 von den Anlaßtemperaturen bei konstanten Haltezeiten

ben. Für die beabsichtigten Untersuchungen bewährten sich von den entwickelten Elektrolysenzellen besonders das zweite und das vierte Versuchsmuster. Vorversuche zeigten, daß bei Verwendung unlegierter Stähle als Probenmaterial auf den Einsatz des doppelwandig ausgeführten Gerätes verzichtet werden konnte, da sich der Ablauf des Isolierungsprozesses unter den gewählten Arbeitsbedingungen auch bei Zimmertemperatur als störungsfrei erwies.

Die angelassenen Proben wurden unmittelbar vor dem Einsetzen in die Apparatur zwecks Gewährleistung einer gleichmäßigen Oberflächenabtragung nochmals sorgfältig überpoliert [13, 97]. Der entsprechend seinem Partialdruck im Elektrolyten gelöste Luftsauerstoff ließ sich durch längeres Durchleiten eines gereinigten Argonstromes bereits vor Versuchsbeginn weitgehend beseitigen.

Die experimentelle Durchführung der Karbidisolierung gliederte sich in zwei Arbeitsabschnitte, von denen der erste der Überprüfung der Versuchsbedingungen, der zweite der Herstellung einer für die vorgesehenen chemisch-analytischen sowie elektronenmikroskopischen Untersuchungen erforderlichen Karbidmenge gewidmet war.

Bei ständiger Kontrolle des Anodenpotentials, gemessen mit Hilfe eines Röhrenvoltmeters gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode, wurde die Stromdichte auf $0,01 \text{ A/cm}^2$ bei einer Spannung von $1,0 \pm 0,1 \text{ V}$ an der Zelle eingeregelt.

In regelmäßigen Abständen von je 10 Minuten während der gesamten Versuchsdauer vorgenommene pH-Messungen am Durchlauf des Elektrolyten ließen erkennen, daß die auftretenden Schwankungen weniger als eine halbe Einheit betragen und daher unberücksichtigt bleiben konnten.

Abweichungen der Raumtemperatur um etwa $\pm 1^\circ\text{C}$ sind gleichfalls auf die genannten Untersuchungen ohne Einfluß.

Geringe Unregelmäßigkeiten in der Argonzuführung erwiesen sich als belanglos. Die optimalen Bedingungen ergaben sich zu ein bis zwei Gasblasen pro Sekunde.

Nach Festlegung der Versuchsbedingungen wurden die geschliffenen und polierten Stahlproben der in Tabelle 2 zusammengestellten vier Serien in das „kleine Gerät“ eingesetzt und je nach Verwendung der isolierten Karbide 30 Minuten bzw. drei Stunden der Elektrolyse unterworfen. Die Art der Abtrennung der Karbide von der Metalloberfläche richtete sich nach dem zu ihrer Identifizierung gewählten Verfahren.

Zur Gewinnung des Isolates für chemisch-analytische Untersuchungen wurden die Proben der elektromagnetischen Halterung entnommen und sofort in eine mit Aceton gefüllte Kristallisierschale von 45 bis 50 mm Durchmesser gebracht. Mit Hilfe geeignet zurechtgeschnittener Gummiwischer oder eines Spatels, umwickelt mit abriebfester Gaze aus Plastfasermaterial, ließen sich die Rückstände leicht von der Oberfläche der Prüfkörper lösen und durch mehrfaches Dekantieren von eventuell noch anhaftender Elektrolytlösung befreien.

Die erhaltenen Aufschwemmungen der Isolate in Aceton wurden in Reagenzgläser umgefüllt, letztere mit einem Gummistopfen versehen, beschriftet und aufbewahrt. Nach 15 bis 30 Minuten, je nach Teilchendurchmesser, setzte sich der

gesamte Rückstand am Boden der Reagenzgläser ab, die darüberstehende Waschlösung zeigte keinerlei Trübung. Ein Zentrifugieren zwecks Entmischung der genannten Substanzen, entsprechend den Vorschlägen von WEVER und KOCH [106] sowie von NESTLER [72], erwies sich als nicht erforderlich.

Ursprünglich war beabsichtigt, die für die vorgesehenen elektronenmikroskopischen Untersuchungen benötigten Präparate durch „Auffischen“ der Isolate mittels Objektträger aus der vorhandenen Acetonaufschwemmung herzustellen. Zu diesem Zweck wurden Netzobjektträger mit einer strukturlosen Mowital-Folie versehen und letztere durch Rotlichtbestrahlung gehärtet. Da sich die Teilchen in dem verwendeten Reagenz durch Schütteln leicht aufwirbeln lassen und sich bereits nach relativ kurzer Zeit auf Grund ihres erheblich höheren spezifischen Gewichtes wieder absetzen, ergaben sich hinsichtlich des Aufbringens der Isolate auf die erwähnten Folien keine besonderen Schwierigkeiten. Elektronenoptische Untersuchungen zeigten jedoch, daß diese Art der Präparation nicht zu dem gewünschten Erfolg führte. Die sehr kleinen Kristallite ballten sich zusammen, so daß ihre Dimensionen nur grob abgeschätzt und über ihre Wachstumsformen keinerlei Aussagen gemacht werden konnten.

Die Proben wurden daher erneut geschliffen, poliert und – wie vorstehend beschrieben – 30 Minuten elektrolysiert.

Die Ermittlung der günstigsten Versuchsdauer erfolgte in Form von Zeitreihen unter Benutzung der Proben 26 (Wärmebehandlung: 100 °C, 10 Minuten) und 21 (Wärmebehandlung: 400 °C, 500 Minuten).

Die unter Schutzgas mit Aceton gewaschenen und getrockneten Proben wurden nunmehr kurzzeitig in Chloroform getaucht und – wie bereits beschrieben – mit einer Mowital-Zaponlack-Doppelbelegung versehen. Nach Abziehen der Folie von der Probenoberfläche, Zerschneiden der Häutchen in Quadrate und Ablösen der Verstärkungsschicht ließen sich die Präparate leicht mittels Objektträger aufnehmen.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen der somit erhaltenen Präparate, die den von KOCH, KRISCH, SCHRADER [50, 87, 88] GRASENICK [26] und anderen Autoren erwähnten „Karbidauszügen“ bzw. „Ausziehadrücken“ ähnelten, bewiesen, daß es auf diesem Wege gelang, die isolierten Rückstände in die Mowital-Folien einzubetten und hinsichtlich Form und Verteilung sichtbar zu machen, und zwar auch dann, wenn es sich um Ausscheidungen handelte, deren Abmessungen der Auflösungsgrenze des Elektronenmikroskopes schon sehr nahe kommen.

Versuche zur Identifizierung des Isolates

Für die chemischen Analysen standen, in luftdicht verschlossenen Reagenzgläsern aufbewahrt, die Isolate der zu untersuchenden wärmebehandelten Proben in Mengen von etwa 20 bis 50 mg zur Verfügung. Zur Ermittlung der Ausgangssubstanz wurden durch vorsichtiges Dekantieren ca. 75 % des Acetons entfernt und der am Boden der Gläser abgesetzte Rückstand mit dem Rest des genannten Reagenzes in geglähte und gewogene Porzellantiegel übergespült. Die

Trocknung der Isolate erfolgte in relativ kurzer Zeit in einem geeigneten Exsikator unter Verwendung von Argon als Schutzgas. Auf diese Weise ließ sich ein schnelles Abführen der während des Verdunstungsprozesses laufend gebildeten Acetondämpfe und damit eine erhebliche Einsparung an Arbeitszeit erreichen. Gleichzeitig bot die erwähnte Methode die Gewähr, die Karbide im unzersetzten Zustand zu erhalten, da bei richtiger Regelung des Argonstromes die vorhandene Schutzgasatmosphäre jeglichen Zutritt von Luftsauerstoff verhinderte. Den Angaben der Literatur sowie eigener Untersuchungen zufolge sind bei Zimmertemperatur trockene Karbide nicht mehr sauerstoffanfällig und können daher ohne Bedenken unter Benutzung der üblichen Analysenwaagen ausgewogen werden. Wiederholte Gewichtskontrollen im Abstand von zwei bis vier Stunden zeigten eine einwandfreie Übereinstimmung der jeweils erhaltenen Werte.

Die Proben wurden nunmehr in zwanzigprozentiger Salzsäure unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd gelöst und somit für die quantitative Analyse vorbereitet.

Voruntersuchungen hatten außer Eisen und Kohlenstoff nicht – wie ursprünglich erwartet – Mangan, sondern die Anwesenheit größerer Mengen Silizium neben Spuren von Phosphor und Schwefel nachgewiesen. Es machte sich daher erforderlich, die prozentuale Zusammensetzung des gesamten Rückstandes zu ermitteln.

Von einer Vortrennung der Bestandteile im Sinne der Darlegungen des Verfassers in seiner Dissertation [86] wurde in Anbetracht der geringen Anzahl der Komponenten abgesehen. Die Untersuchungen wurden nach den üblichen Methoden der quantitativen Analyse vorgenommen [8, 100].

Die Bestimmung des Eisens sowie des Siliziums erfolgte gravimetrisch als Oxyd, die Ermittlung des Kohlenstoffgehaltes in Form von Verbrennungsanalysen. Schwefel und Phosphor ließen sich quantitativ nicht erfassen.

Die Versuchsergebnisse weisen auf einen z. T. erheblichen, wenn auch unterschiedlichen Prozentsatz nichtkarbidischer Einschlüsse hin. Das ermittelte Verhältnis Eisen zu Kohlenstoff entspricht in Anbetracht der Fehlergrenzen, die insbesondere bei relativ kleinen Einwaagen ein bis fünf Prozent [49] betragen können, in guter Näherung der Zusammensetzung des Zementits.

Zur Erhöhung des Gewichtes mitgeteilter Resultate wurde nach Abschluß der Untersuchungen der Eisengehalt der Rückstände nochmals mittels komplexometrischer Titration überprüft und das bereits vorliegende Versuchsergebnis weitgehend bestätigt. (Die genauen Analysendaten sind der Originalarbeit zu entnehmen [86].)

Vor Beginn der elektronenmikroskopischen Untersuchungen der „Karbidauszüge“ machten sich einige Vorprüfungen erforderlich. Ein Teil der Präparate wurde durch Bestrahlung mit Rotlicht gehärtet, um die Widerstandsfähigkeit gegenüber Elektronenbeschuß zu erhöhen, und mit Hilfe des Elektronenmikroskops D 2 des VEE CARL ZEISS Jena mit unbehandelten „Karbidauszügen“ verglichen. Es ergaben sich hinsichtlich der Wachstumsformen der Isolate keinerlei Unterschiede, ein Beweis dafür, daß eine geringe Erwärmung der trockenen

Kristallite keine Zersetzungserscheinungen zur Folge hat. Es zeigte sich ferner, daß auch Präparate, die 15 Minuten und länger der Elektronenbestrahlung ausgesetzt worden waren, keine Veränderungen der Teilchen zu beobachten gestatteten. Es bestand somit keinerlei Gefahr, durch unterschiedliche Aufbewahrungs- oder Einstellzeiten die Aussagekraft der Abbildungen zu vermindern.

Da es durch die Herstellung „Kombinierter Relief-/Ausziehabdrücke“ gelang, einen Überblick hinsichtlich Lage und Verteilung der Karbide in den betrachteten Stahlproben zu erhalten, lag der Schwerpunkt dieser Untersuchungen in der Ermittlung der Wachstumsformen der Kristallite.

Es wurde daher versucht, nach Möglichkeit einzelne Teilchen oder kleinere Gruppen in das Blickfeld zu rücken, doch ergaben sich bei Präparaten von Proben, die bei niedrigen Temperaturen angelassen worden waren, in dieser Beziehung erhebliche Schwierigkeiten. Die Teilchen ließen sich zwar bei Vergrößerungen von 8000 : 1 bis 20 000 : 1 bei maximaler Ausleuchtung des Schirmes hinreichend gut beobachten, jedoch auf Grund ihrer geringen Abmessungen und teilweisen Überlagerung nur recht unzureichend im Bild wiedergeben (Bild 53).

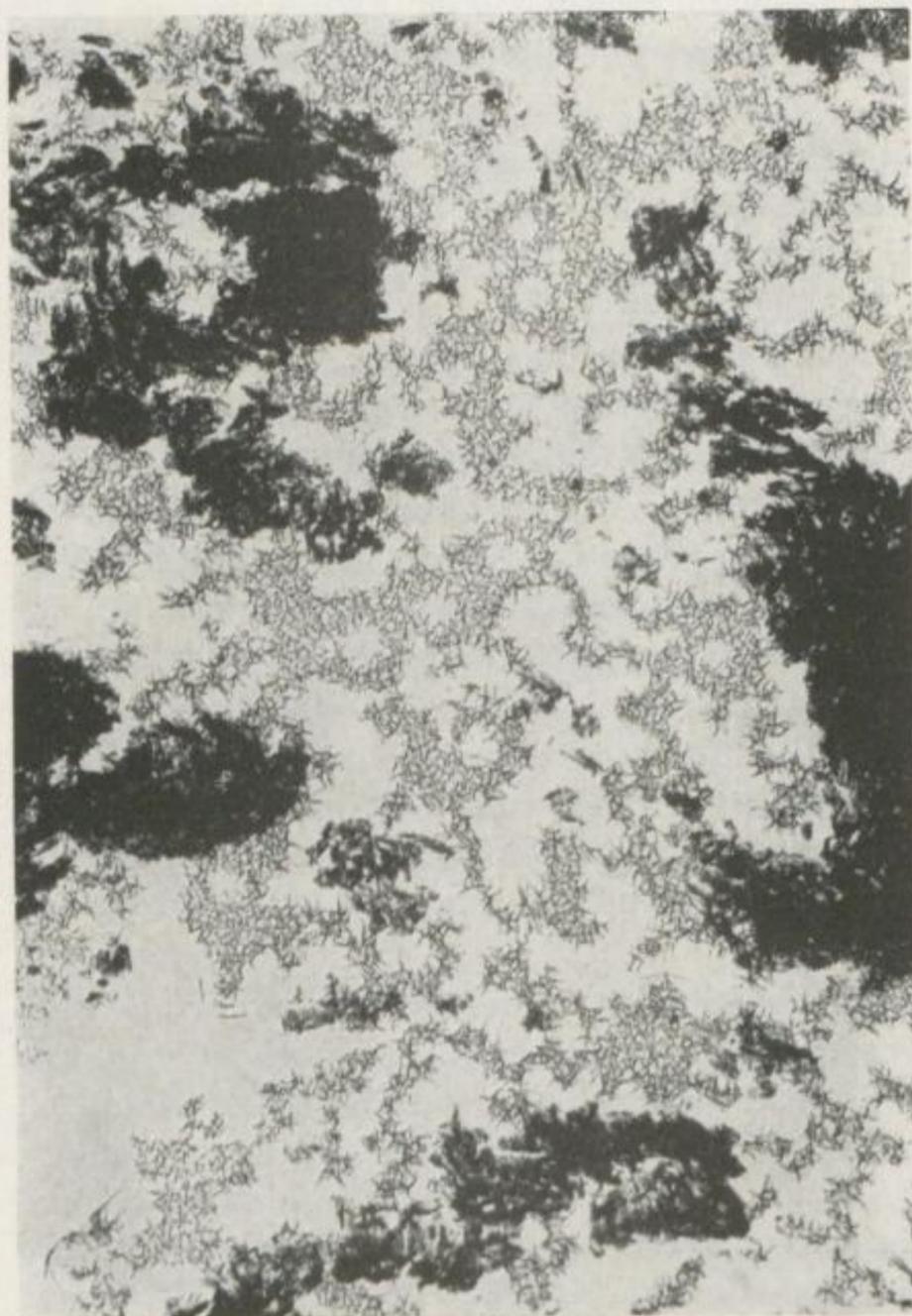


Bild 53. Elektronenmikroskopische Aufnahme elektrolytisch isolierter Karbide
30 min, 1150 °C/Wasser/
10 min, 300 °C/Luft,
5000 : 1

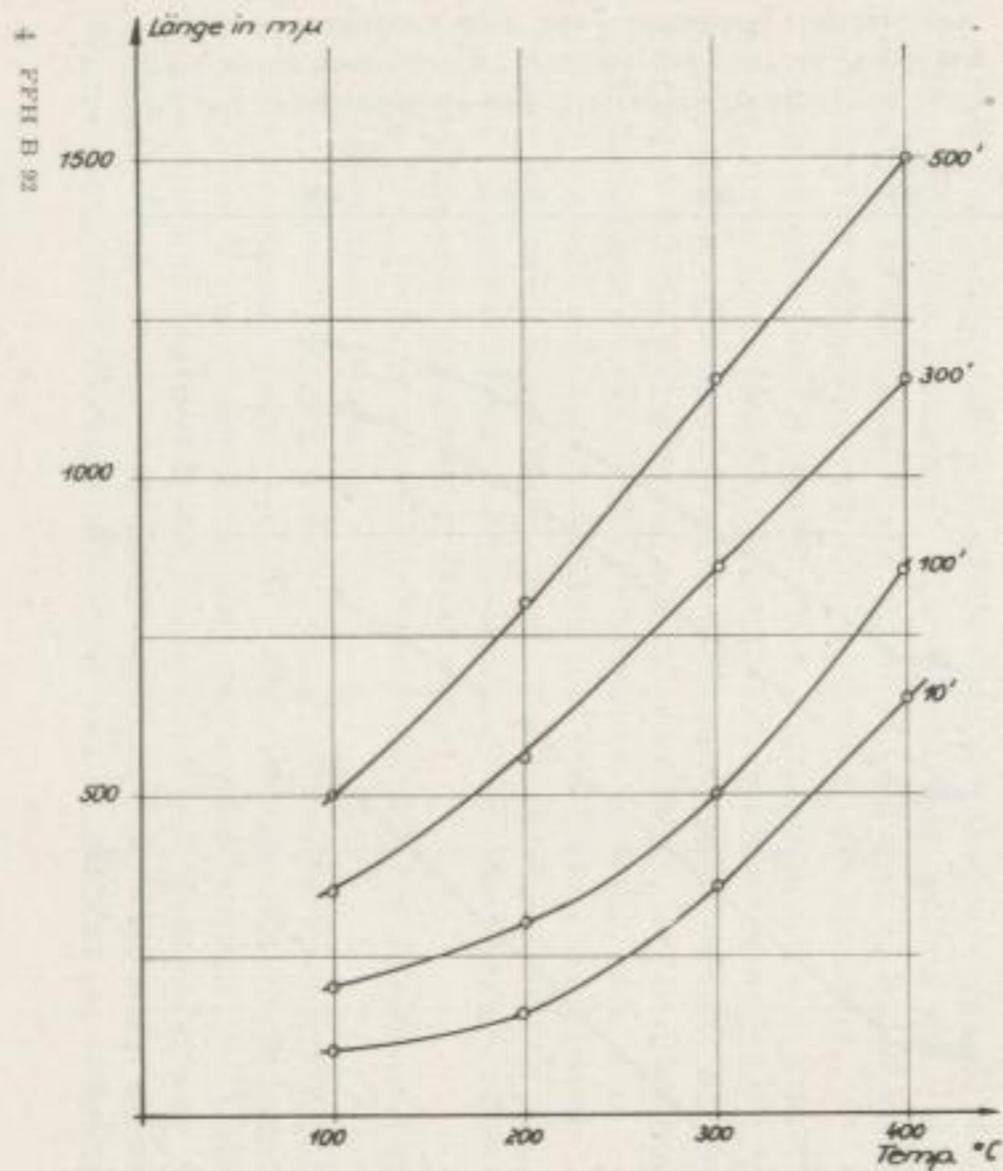


Bild 54. Abhängigkeit des Längenwachstums von Karbiden wärmebehandelter Proben des Stahles K 50 von den Anlaßtemperaturen bei konstanten Haltezeiten (Max.-Werte)

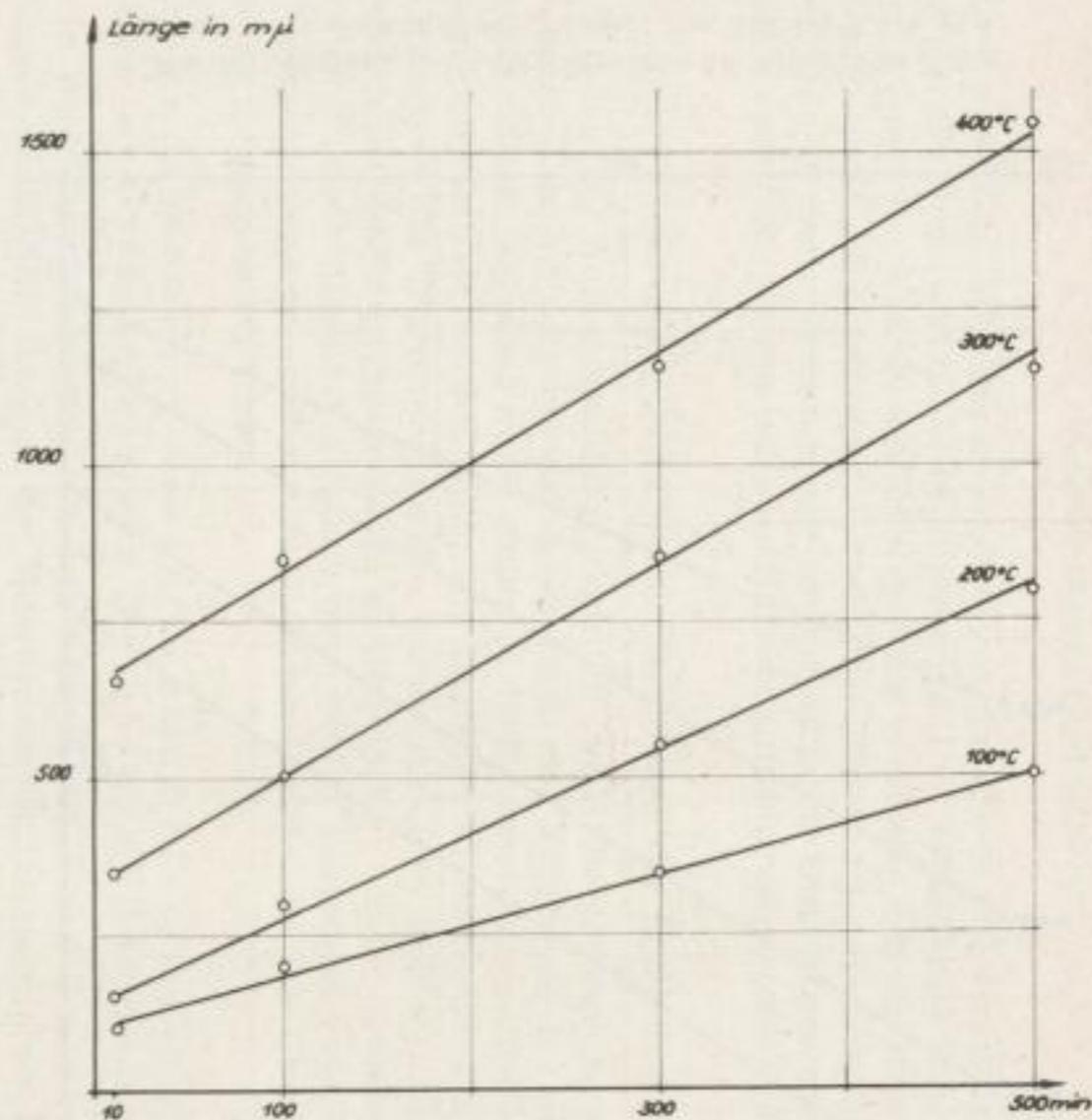


Bild 55. Abhängigkeit des Längenwachstums von Karbiden wärmebehandelter Proben des Stahles K 50 von den Haltezeiten bei konstanten Anlaßtemperaturen (Max.-Werte)

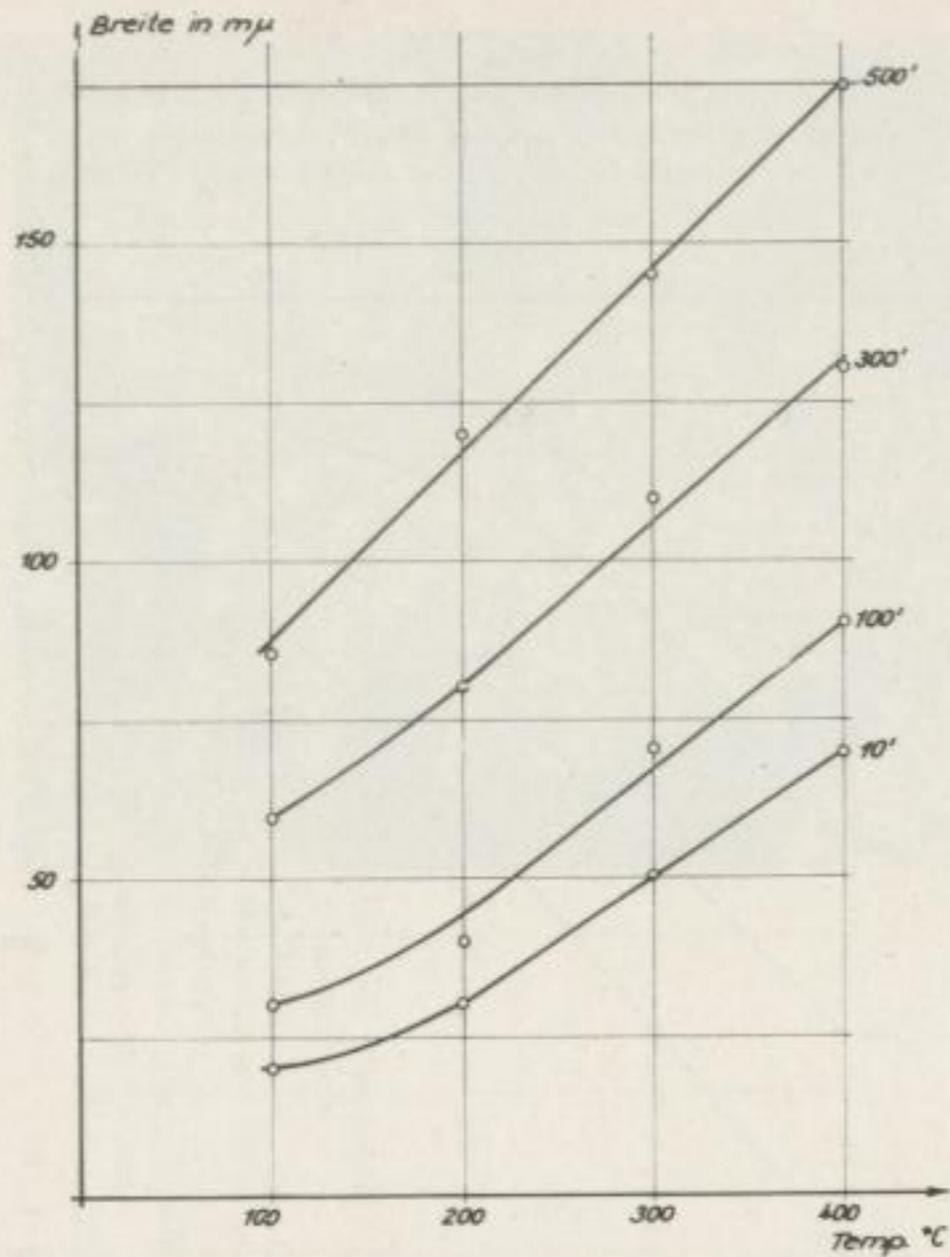


Bild 56. Abhängigkeit des Breitenwachstums von Karbiden wärmebehandelter Proben des Stahles K 50 von den Anlaßtemperaturen bei konstanten Haltezeiten (Max.-Werte)

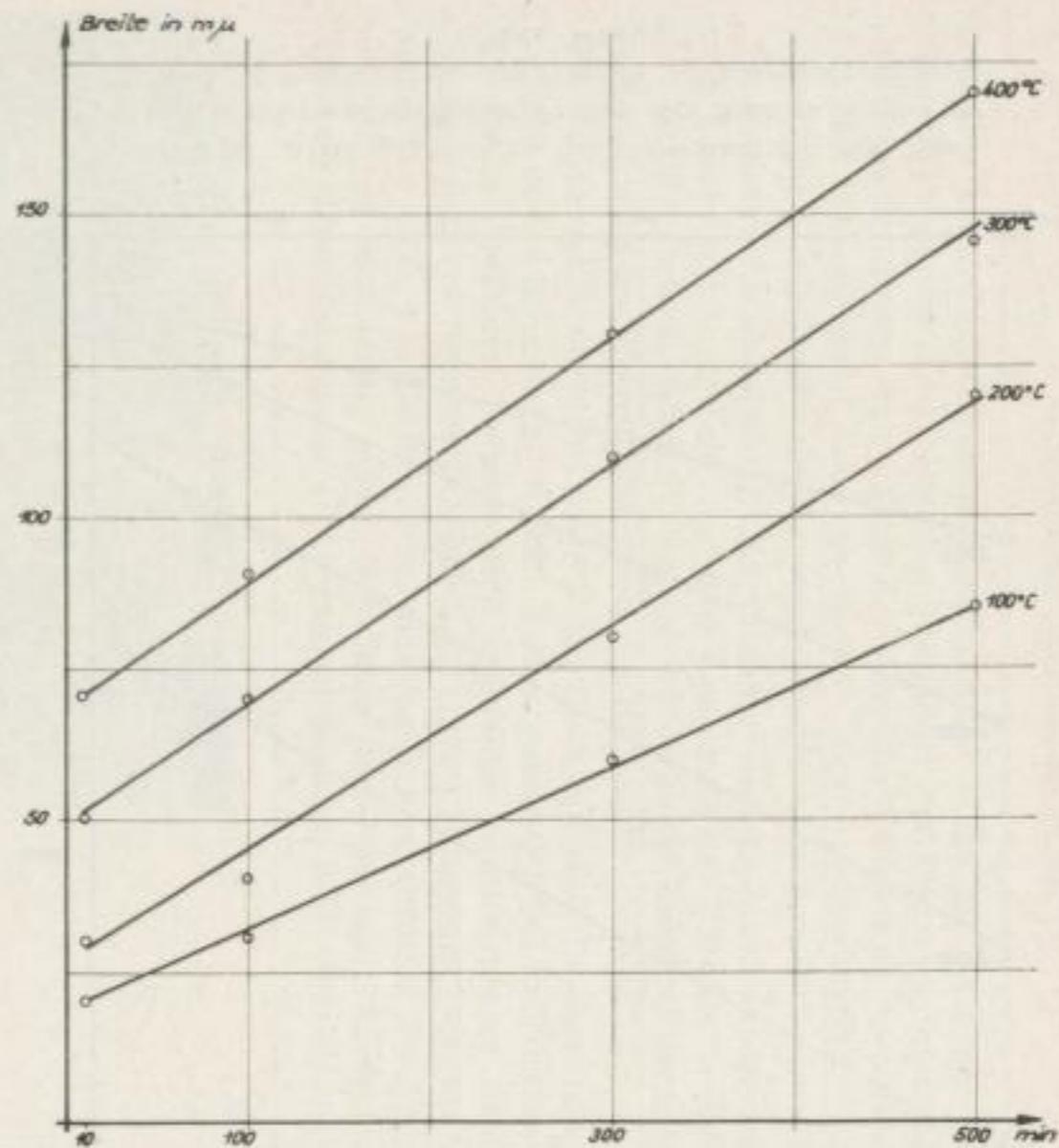


Bild 57. Abhängigkeit des Breitenwachstums von Karbiden wärmebehandelter Proben des Stahles K 50 von den Haltezeiten bei konstanten Anlaßtemperaturen (Max.-Werte)

Die Bestimmung ihrer Dimensionen deutet auf gewisse Gesetzmäßigkeiten hin, die aus den Bildern 54 bis 57 ersichtlich sind. Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurden von jeder Probe 100 Kristallite vermessen und die Mittelwerte der 10 größten für die graphischen Darstellungen verwendet. (Aus technischen Gründen kann an dieser Stelle nur eine von den 16 in der Dissertation des Verfassers enthaltenen Abbildungen isolierter Karbide aufgenommen werden [86].

Auswertung und kritische Betrachtung der Ergebnisse

Wie aus der Aufgabenstellung ersichtlich, weist die vorliegende Arbeit zwei Schwerpunkte auf, die bei der Auswertung der Ergebnisse Berücksichtigung finden müssen. Gefordert wurde einerseits die Erprobung der entwickelten Apparatur und Methode zur Isolierung von Karbiden aus unlegierten Stählen und andererseits die Untersuchung eines untereutektoiden Kohlenstoffstahles hinsichtlich der Ausscheidungsvorgänge in Abhängigkeit von der jeweils vorgenommenen Wärmebehandlung. Obgleich diese beiden Teilgebiete enge Verbindung miteinander besitzen, erscheint es doch zweckmäßig, sie der Übersichtlichkeit halber getrennt zu betrachten.

Stellungnahme zur Bewährung und Einsatzfähigkeit der entwickelten Anlage und Methode zur Karbidisolierung

In enger Zusammenarbeit mit dem VEB SCHOTT und Genossen, Jena, der Firma A. FLIEDNER, Ilmenau, den Mitarbeitern der Arbeitsgruppen „Elektronenmikroskopie“ und „Elektronik“ des Instituts für Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung der Technischen Hochschule Otto von Guericke, Magdeburg, sowie der PGH „Radio und Fernsehen“, Karl-Marx-Stadt, gelang es, eine Anlage zur elektrolytischen Karbidisolierung zu entwickeln und zu bauen, die sich bei der Durchführung der geforderten Untersuchungen gut bewährte.

Durch eingehendes Literaturstudium angeregt, ließen sich mit Hilfe zeitraubender Vorversuche eine Reihe von Unzulänglichkeiten beseitigen, die den verschiedenen, in zahlreichen Veröffentlichungen beschriebenen Apparaturen und Verfahren zur Karbidisolierung z. Z. noch anhaften, und darüber hinaus gewisse Vereinfachungen an den Geräten vornehmen. Genannt seien u. a.

- der Verzicht auf das Diaphragma und den Einbau von Fritten,
- der Austausch der zylinder- gegen plattenförmige Proben,
- die Verhinderung der „Schlierenbildung“ im Anodenraum durch Zusammenstellung eines geeigneteren Elektrolyten,
- die Ermöglichung schnellen Probenwechsels durch Einbau einer elektromagnetischen Halterung,
- die Auswahl von Argon als Schutzgas und seine Verwendung als „Rührer“,
- die Konstruktion eines vielseitig einsetzsfähigen Schaltaggregates.

Alle diese Vorteile hinsichtlich Apparatur und Methode, die bereits in Teil I beschrieben und begründet und daher in diesem Zusammenhang nicht erneut erläutert werden sollen, sind jedoch nur dann von Wert, wenn sie den Grad der Wahrscheinlichkeit, Karbide unzersetzt und quantitativ zu erfassen, nachweis-

lich erhöhen. Die weiteren Ausführungen seien deshalb zunächst einer Diskussion dieser wichtigen Frage gewidmet.

Visuelle Betrachtungen während des Elektrolysenablaufes ließen erkennen, daß die Ablösung der Grundsubstanz über die gesamte Probenoberfläche gleichmäßig erfolgte; pittingähnliche Aushöhlungen des Werkstoffes, Lochfraß und ähnliche Unregelmäßigkeiten entsprechend den Angaben von WITTMOSER und BOCKSHAMMER [111] traten nicht auf. Untersuchungen der Karbidbelegung der Proben, die nach dreistündiger Behandlung der Apparatur entnommen wurden, bestätigten diese Aussage.

Während des Isolierungsprozesses haften die Rückstände infolge des ferromagnetischen Charakters der Karbide sowie einer gewissen, elektronenoptisch beobachtbaren „Verfilzung“ der Teilchen fest an der Anode, obgleich sie durch geeignete Führung des Gasstromes ständig mit frischem Elektrolyten umspült bzw. „gewaschen“ wurden. Eine quantitative Gewinnung des Isolates ist daher auch ohne Verwendung eines die Anode umgebenden Kollodiumbeutels im Sinne der Angaben von FITTERER [22, 23, 25], dem Anbringen von Fritten oberhalb des Abflußhahnes [36] oder anderer Vorsichtsmaßnahmen möglich. Kontrollen in Form von Filtrationen bestätigten diese Angaben.

Die elektrolytisch isolierten Karbide ließen sich, wie bereits erwähnt, leicht von der Metalloberfläche abstreichen und mit Aceton durch mehrfaches Dekantieren vom anhaftenden Elektrolyten befreien. Nach kurzer Wartezeit setzte sich der gesamte Rückstand am Boden der verwendeten Reagenzgläser ab, die Waschflüssigkeit blieb wasserklar zurück. Die Isolate erweckten, schon mit bloßem Auge betrachtet, den Eindruck kristalliner Substanzen. Das Auftreten „schwammiger Ausscheidungen“, „kolloid disperser“ Anteile [106] oder „flockiger amorpher Massen“ [105], die selbst durch Zentrifugieren nicht zum Absetzen gezwungen werden können [72, 106], war nicht zu beobachten. Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Isolate (Bild 53) lieferten den eindeutigen Beweis für diese Feststellung. Sie zeigten gleichzeitig, daß es sich bei den isolierten Karbiden auch dann um Kristallite handelte, wenn Proben zum Einsatz gelangten, die bei niedrigen Temperaturen und geringen Haltezeiten angelassen worden waren.

Die während des Isolierungsprozesses in regelmäßigen Abständen vorgenommene Überprüfung der Abgase ließ weder auf die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen noch von freiem Cyan schließen. Das zur Steigerung der Leitfähigkeit der Komplexon-Lösung zugesetzte Natriumrhodanid erwies sich somit als hinreichend stabil und komplexbeständig. Das Fehlen von Kohlenwasserstoffen ist nur positiv zu werten.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Karbidbelegungen in Abhängigkeit von ihrer Entfernung von der Probenoberfläche, bei gleichzeitiger Berücksichtigung der unterschiedlichen Behandlungsdauer, lieferten keinerlei Andeutung eines evtl. Schichtenaufbaues des Rückstandes, entsprechend den Mitteilungen von HOUDREMONT, KLINGER und BLASCHCZIK [36]. Sie bekräftigen infolgedessen die Annahme, daß es mit Hilfe der beschriebenen Versuchsanordnung gelang, einen Angriff der Karbide während des Isolierungsprozesses mit Erfolg zu verhindern. Beim Vergleich der im Rahmen der vorliegen-

den Arbeit erhaltenen Ergebnisse mit denen vorstehend zitierter Veröffentlichungen läßt sich somit die Ansicht vertreten, daß jenes entwickelte und in Teil I ausführlich erläuterte Isolierungsverfahren hinsichtlich der Wahrscheinlichkeit, Karbide in reinem unzersetztem Zustand zu erhalten, einen Fortschritt gegenüber den bisher in der Literatur beschriebenen darstellt.

Abschätzung des Wertes der Versuchsergebnisse für die Erforschung von Anlaßvorgängen in unlegierten untereutektoiden Stählen

Wie vorstehend ausführlich erläutert, ist es durchaus berechtigt anzunehmen, daß die bei der Isolierung erhaltenen Karbide unverändert, also von Sekundärreaktionen unbeeinflusst, im Rückstand vorliegen. Unter dieser Voraussetzung erscheint es nunmehr gerechtfertigt, die Frage nach dem Wert der erhaltenen Ergebnisse chemischer und elektronenmikroskopischer Karbiduntersuchungen für die Erforschung des Verhaltens unlegierter untereutektoider Stähle während des Anlaßprozesses in den Mittelpunkt der weiteren Betrachtungen zu rücken. Dazu ist jedoch erforderlich, an Hand einschlägiger Literatur festzustellen, ob und in welchem Maße die analytisch ermittelte Zusammensetzung der Karbide sowie der elektronenmikroskopische Nachweis ihrer Wachstumsformen zu neuen Erkenntnissen führen und in welchem Umfange sich letztere mit den Ergebnissen anderer Prüfmethode in Übereinstimmung bringen lassen.

In zahlreichen Veröffentlichungen und Lehrbüchern auf dem Gebiet der Metallkunde war es bisher üblich, hinsichtlich der Anlaßtemperaturen eine Stufeneinteilung vorzunehmen und die Vorgänge im Werkstoff während des Wärmebehandlungsprozesses geeignet zuzuordnen [18, 37, 67, 109].

Beim Vergleich der Literaturangaben zeigen sich jedoch bezüglich der genannten Temperaturgrenzen Abweichungen bis zu 100 °C und mehr. Diese Tatsache ist nicht nur auf die Verwendung unterschiedlichen Probenmaterials zurückzuführen, sondern in der Hauptsache wohl darauf, daß die Haltezeiten vielfach unberücksichtigt blieben, obgleich sie für den Ablauf der Umwandlungsprozesse von erheblicher Bedeutung sind. Aus den erwähnten Gründen können daher die in der Literatur genannten Anlaßstufen lediglich zur Vororientierung, für die Auswertung experimentell ermittelter Ergebnisse jedoch nur bedingt herangezogen werden.

Über die Vorgänge, die sich bei der Wärmebehandlung von Stählen in Abhängigkeit von den Anlaßbedingungen abspielen, besteht bisher in der Literatur noch keine einheitliche Meinung.

Der durch Abschrecken von Härtetemperatur entstandene, an Kohlenstoff übersättigte Martensit hat das Bestreben, bei Erwärmung in einen thermodynamisch stabileren Zustand überzugehen. Die im tetragonalen Martensitgitter „eingefrorenen“ Kohlenstoffatome erhalten eine größere Beweglichkeit, die zur Bildung feinsten Ausscheidungen führt bei gleichzeitiger Lockerung der durch Einlagerung von Fremdatomen bedingten Gitterspannungen [37, 89]. Die Bildung von Eisen-Kohlenstoff-Verbindungen läuft somit parallel mit einer Verminderung des Achsenverhältnisses c/a bis zu einem temperaturbedingten Grenz-

wert [52, 65]. Dieser Vorgang läßt sich röntgenographisch oder an Hand von Dilatometerkurven verfolgen sowie metallographisch durch spezifische Anätzung der Martensitnadeln nachweisen.

Die Ursachen für die erhöhte Anätzbarkeit des Anlaßgefüges sind noch nicht eindeutig geklärt [109]. Im allgemeinen wird diese Erscheinung mit der Karbidbildung in Verbindung gebracht [37]. Zur Zeit liegen auch hinsichtlich des Beginns der Ausscheidungsprozesse und über ihren Verlauf (einschließlich Größe und Wachstumsformen der gebildeten Eisen-Kohlenstoff-Verbindungen), vor allem aber über deren chemischen und strukturellen Aufbau noch recht widerspruchsvolle Mitteilungen vor.

Die Umwandlung des Restaustenits sowie die Bedingungen für die Entstehung des Zementits sind ebenfalls noch Gegenstand reger Diskussionen.

Die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit berühren jedoch nur einen geringen Teil der genannten noch offenen Fragen. Es soll daher bei der Auswertung der Ergebnisse lediglich auf diese speziellen Probleme näher eingegangen werden.

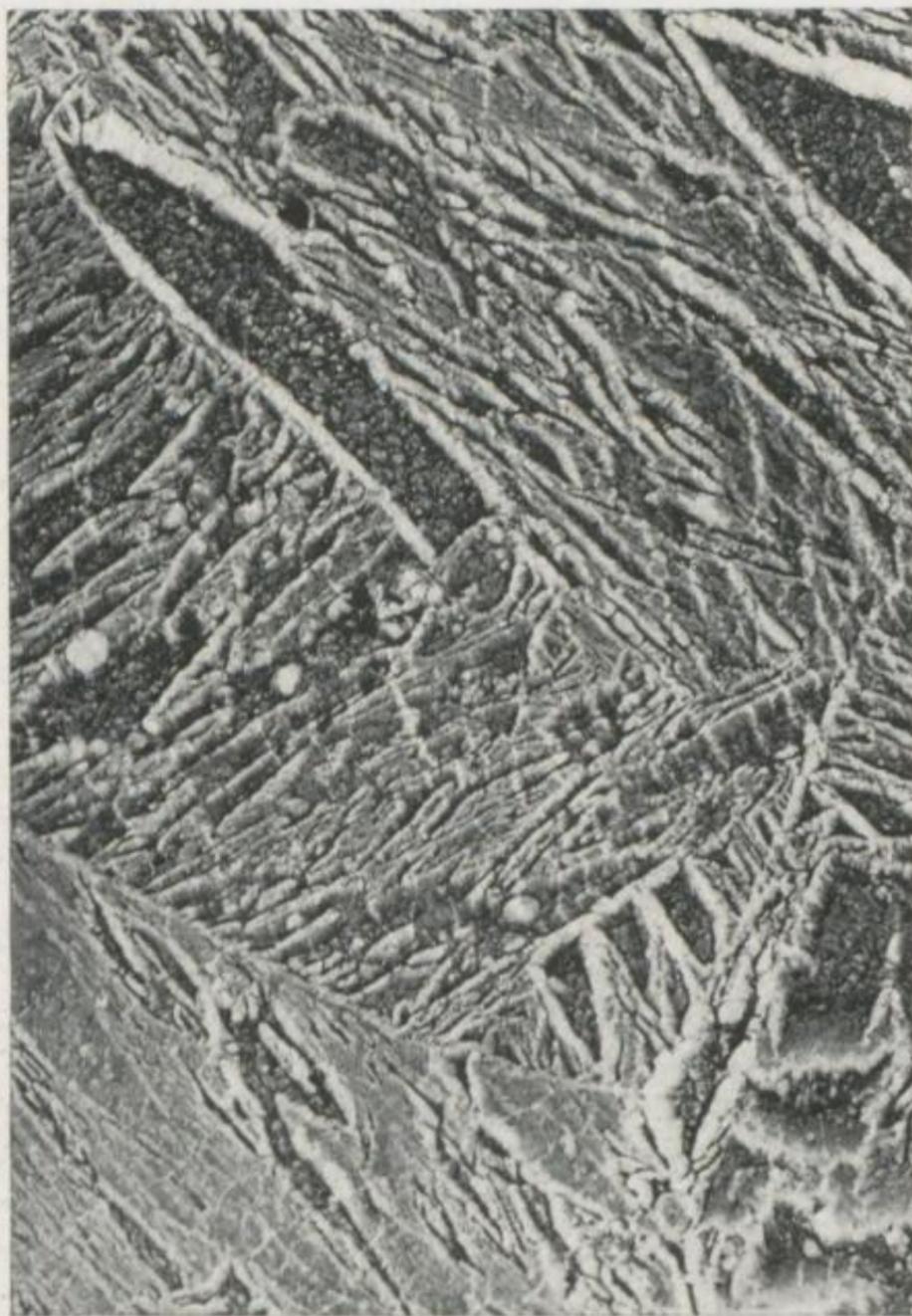


Bild 58. „Kombinierter Relief-/Ausziehdruck“, Stahl K 50, 30 min, 1150 °C/Wasser/ 500 min, 100 °C/Luft, 5000 : 1

Bei der Erläuterung der experimentellen Untersuchungen ist bereits darauf hingewiesen worden, daß bei Betrachtung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen des Härtegefüges Ausscheidungen zu beobachten sind, die sich trotz vorschriftsmäßiger Versuchsdurchführung während des Abschreckens bildeten und eine gewisse „Anlaßwirkung“ dieses Prozesses andeuten. Ihre Dimensionen liegen in der Regel unterhalb $50 \text{ m}\mu$. Obgleich die Teilchen mit steigenden Anlaßtemperaturen den Haltezeiten entsprechend relativ schnell anwachsen, erreichen sie doch bei 100°C und einer Versuchsdauer von 500 Minuten nur eine maximale Länge von etwa $500 \text{ m}\mu$ bei einem Durchmesser von ca. $70 \text{ m}\mu$. Sie sind deshalb mit Hilfe des Lichtmikroskops nicht zu erkennen, sondern nur auf dem Umweg über das Ätzbild nachweisbar [11]. Aus den genannten Gründen war es daher erst unter Einsatz des Elektronenmikroskops möglich, Bildung und Wachstum der Karbidausscheidungen zu beobachten und Gesetzmäßigkeiten zu erforschen. Allerdings setzten diese Arbeiten die Entwicklung einer speziellen Präparationstechnik zur Herstellung von „Relief-“, „Auszieh-“ oder „Kombinierten Relief-/Ausziehabdrücken“ bzw. einwandfreie Methoden zur Karbidisolie-

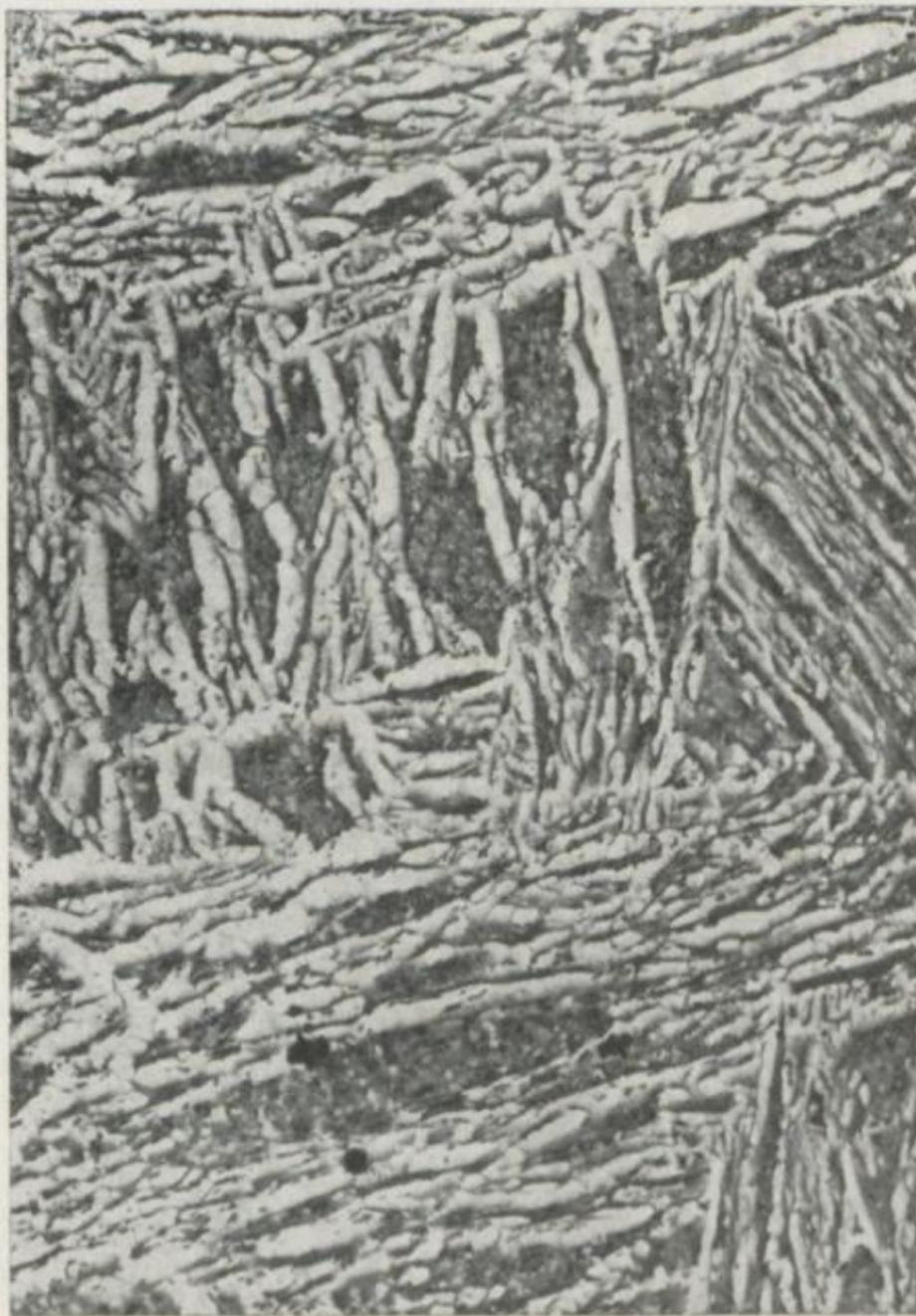


Bild 59. „Kombinierter Relief-/Ausziehabdruck“,
Stahl K 50,
30 min, 1150°C /Wasser/
500 min, 200°C /Luft,
5000 : 1

rung voraus. Es ist darum nicht verwunderlich, daß die Angaben insbesondere der älteren Literatur in bezug auf die zur Diskussion stehenden Fragen erheblich voneinander abweichen.

Während nach der Theorie von MAURER und den in seinen bekannten Veröffentlichungen mitgeteilten experimentellen Ergebnissen [64, 65] schon bei Anlaßtemperaturen von 100 °C mit einer Karbidausscheidung zu rechnen ist, SEEMANN und HINTZPETER [93] beobachtete „Aufrauhungen“ der Martensitnadeln nach zwanzigstündiger Wärmebehandlung unlegierter Stahlproben bei 75 °C als Folge von Ausscheidungsvorgängen deuteten, lehnten HANEMANN, HOFMANN und SCHRADER [29] diese Folgerungen als unzutreffend ab. Auf Grund vorliegender Versuchsergebnisse besteht jedoch in Übereinstimmung mit ILJINA, KRIZKAJA, KURDJUMOV, M. D. PERKAS, A. E. SCHAMOW, E. SEMMLER-ALTER, H.-J. WIESTER, L. BEZDEEK, D. RUŽICKA u. a. Wissenschaftlern [11, 38, 53, 94, 109] heute kein Zweifel mehr darüber, daß die ersten Ausscheidungsprozesse bereits während des Abschreckens von Härtetemperatur beginnen, wobei Anzahl und Größe der gebildeten Teilchen allerdings nicht nur



Bild 60. „Kombinierter Relief- Ausziehdruck“,
Stahl K 50,
30 m, 1150 °C Wasser/
500 min, 300 °C Luft,
5000 : 1

von den gewählten Versuchsbedingungen, sondern auch von der Art des Probenmaterials, insbesondere aber von seinem Kohlenstoffgehalt abhängen dürften.

Aus diesem Grunde sind auch die Mitteilungen von HEYN und BAUER [34] als überholt zu betrachten. Es liegt nahe anzunehmen, daß die Autoren lediglich deshalb in niedrig angelassenen Stählen keine Karbide nachweisen konnten, weil sie sehr wahrscheinlich die feingliederigen, äußerst empfindlichen Ausscheidungen während des Isolierungsverfahrens zerstörten.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der isolierten Karbide dienen beim Vergleich mit den zugehörigen „Relief-/Ausziehabdrücken“ dem Studium der Wachstumsvorgänge der Kristallite in Abhängigkeit von den Anlaßbedingungen. Die Abbildungen wurden daher lichtoptisch nachvergrößert, doch kann nur eine Auswahl wiedergegeben werden (Bilder 58 bis 61) [36].

Über das Längen- und Breitenwachstum der Karbidausscheidungen lassen sich unter Benutzung der Meßdaten (Bilder 54 bis 57) einige interessante Aussagen machen.

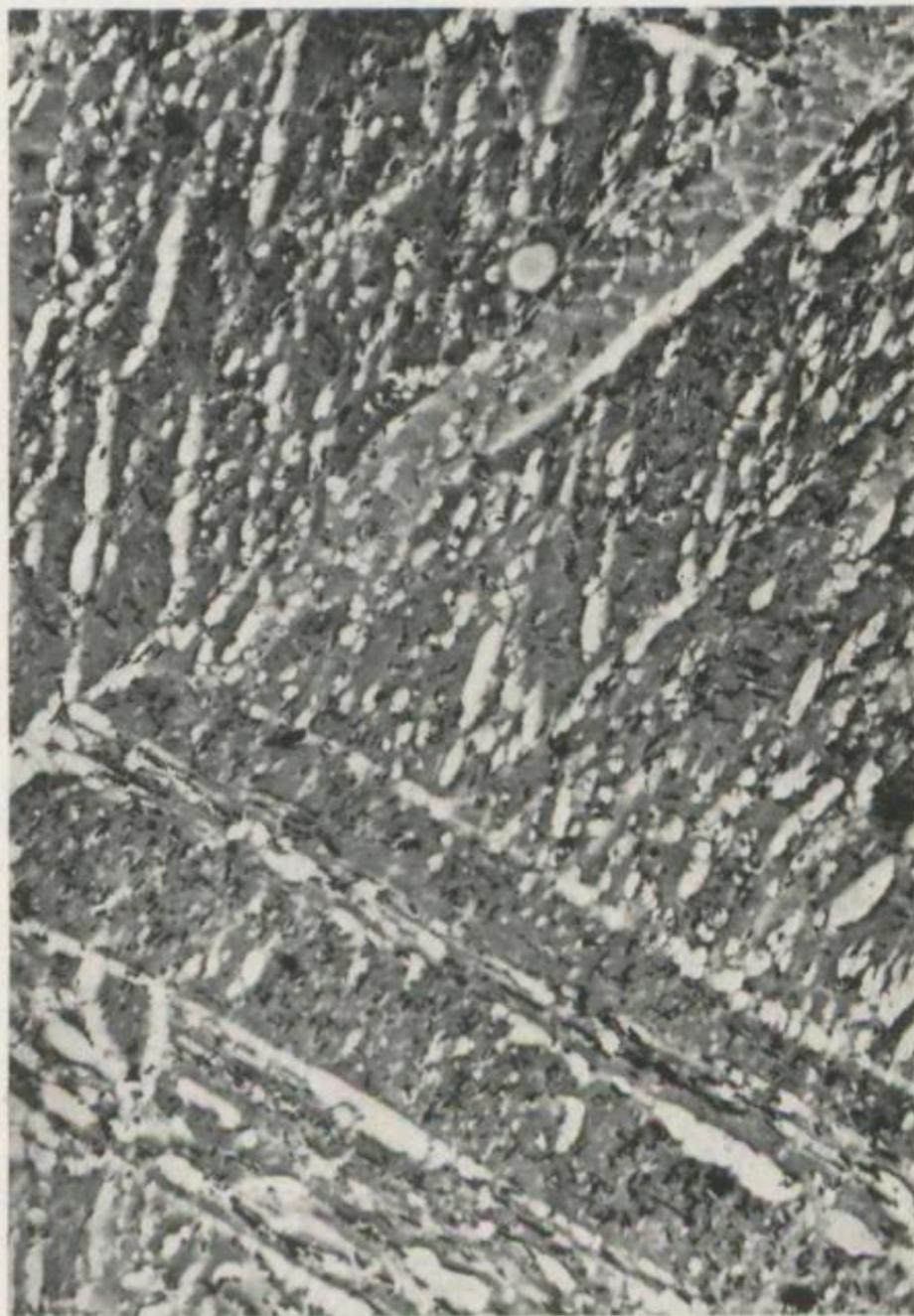


Bild 61. „Kombinierter Relief-/Ausziehabdruck“,
Stahl K 50,
30 min, 1150 °C/Wasser/
500 min, 400 °C/Luft,
5000 : 1

Die graphischen Darstellungen deuten auf eine kontinuierliche Vergrößerung der Teilchenabmessungen mit zunehmenden Haltezeiten bei konstanten Anlaßtemperaturen hin und weisen, abgesehen von gewissen Streuungen der Werte innerhalb der Fehlergrenzen, keine Anzeichen einer sprunghaften Entwicklung auf. Die Vergrößerung der Steigungswinkel der in den genannten Abbildungen dargestellten Kurven entspricht einer Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallite hinsichtlich ihrer Längen und Breiten mit zunehmenden Anlaßtemperaturen. Sie veranschaulichen das Wachstum der Karbide mit steigenden Anlaßtemperaturen und konstanten Haltezeiten und zeigen, daß sich die Volumenzunahme der Kristallite mit steigenden Anlaßtemperaturen vergrößert, wobei der Kurvenverlauf mit zunehmenden Haltezeiten zunächst immer weitgehend der Form einer Geraden anzunehmen scheint.

Beim Vergleich der Meßdaten für das Längen- und Breitenwachstum ergibt sich, daß sowohl bei steigenden Anlaßtemperaturen als auch bei Verlängerung der Haltezeiten ersteres gegenüber letzterem in den betrachteten Grenzen immer stärker überwiegt.

Die Angaben über die Größenordnung der Ausscheidungen befinden sich in hinreichender Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen von KRAINER [51], der auf dem Weg über Koerzitivkraft-Messungen für Anlaßtemperaturen von 300 und 400 °C Teilchengrößen von ca. 20 bis 50 m μ ermittelte.

Untersuchungen von ELLIS und IYERSON [21] sowie von WEVER und KOCH [106] führten gleichfalls zu ähnlichen Werten. Außerdem ist eine Überprüfung der Meßdaten auf Grund der Berechnungen von KOCHENDÖRFER röntgenographisch möglich, doch soll hierauf in diesem Zusammenhang nicht näher eingegangen werden [51].

Obgleich die Ausscheidungsvorgänge nur einen der für den Anlaßprozeß charakteristischen Faktoren darstellen, läßt sich, wenn auch mit einer gewissen Unsicherheit, an Hand der Bilder 54 bis 57 die seit langem bekannte Tatsache bestätigen, daß niedere Anlaßtemperaturen bei langen Haltezeiten und hohe Anlaßtemperaturen bei kurzen Haltezeiten ähnliche Gefügeänderungen bewirken. Aus den erwähnten Abbildungen, vor allem aber durch direkte elektronenmikroskopische Betrachtungen der Isolate, ergibt sich einwandfrei, unabhängig von der Art der verwendeten Wärmebehandlung, eine stäbchen- oder nadelartige Ausbildung der Kristallite, die – entsprechend den Angaben von GRAS und WITTMOSER [112] – ein „tannenbaumähnliches“ Aussehen zeigen. Das gilt besonders für Karbide, die aus Proben der Versuchsreihen 1 und 2 isoliert wurden (Tabelle 2).

Die chemische Zusammensetzung der Karbide aller Proben entspricht, unbeeinflusst von der Wahl der Anlaßbedingungen, im Rahmen der üblichen Fehlergrenzen derjenigen des Zementits. Der z. T. sehr hohe Prozentsatz an nichtkarbidischen Einschlüssen besteht im wesentlichen aus Silikaten, doch sei Vorhandensein und Bedeutung dieser Phasen hier nicht näher diskutiert. – Im Zusammenhang mit den erwähnten Ergebnissen der Karbidanalysen interessieren die Angaben von HOUDREMONT, KLINGER und BLASCHCZYK [36] über die

chemischen Untersuchungen von Eisen-Kohlenstoff-Verbindungen, die von den genannten Autoren nach dem in Teil I beschriebenen Verfahren aus unlegierten Stählen erhalten wurden. Die Untersuchungen zeigen ein deutliches Ansteigen des Kohlenstoff-Gehaltes der Rückstände mit abnehmenden Anlaßtemperaturen. Diese Erscheinung erweist sich als um so ausgeprägter, je höher der Gesamtkohlenstoff-Gehalt der verwendeten Proben liegt. Röntgenographische Untersuchungen der Isolate deuteten jedoch, ohne Rücksicht auf die chemische Zusammensetzung der Karbide, lediglich auf die Anwesenheit von Zementit hin.

Die genannten Autoren folgerten aus den angeführten Fakten sowie auf Grund weiterer experimenteller Arbeiten, daß es sich bei den isolierten Karbiden ausschließlich um Verbindungen der Zusammensetzung Fe_3C handele, und zwar auch dann, wenn auf chemisch-analytischem Wege Kohlenstoff-Gehalte bis 20 % nachgewiesen wurden.

In Übereinstimmung mit den zitierten Veröffentlichungen läßt sich aus den erwähnten Ergebnissen schließen, daß die Rückstände während der Elektrolyse einem um so wirksameren Angriff ausgesetzt waren, in je feinkörnigerer und oberflächenreicherer Form die Kristallite vorlagen. Diese Annahme beinhaltet jedoch gleichzeitig, daß das Verfahren von KLINGER und KOCH [45] bzw. von HOUDREMONT, KLINGER und BLASCHCZYK [36] lediglich in der Lage ist, Karbide aus solchen Stählen annähernd quantitativ zu isolieren, die bei relativ hohen Temperaturen bzw. unter Anwendung sehr langer Haltezeiten wärmebehandelt worden sind. Die Tatsache, daß die niedrigsten Anlaßtemperaturen der erwähnten Versuchsreihen 500 °C betragen, ist für die Beurteilung der Ergebnisse eigener Untersuchungen von besonderer Wichtigkeit. — Der Wert der eigenen Analysenergebnisse darf jedoch in bezug auf die Erforschung der formelmäßigen Zusammensetzung der während der „ersten Anlaßstufe“ ausgeschiedenen Karbide nicht zu hoch eingeschätzt werden.

Die vorliegende Arbeit kann zur Klärung dieses äußerst komplizierten Problems nur einen sehr bescheidenen Teil beitragen. Es besteht jedoch Veranlassung anzunehmen, daß sich die von WEVER und NAESER [105] aus ihren Untersuchungen gezogenen Folgerungen nicht bestätigen lassen. Das gilt insbesondere für die aus unlegierten bei 300 °C angelassene Stählen erhaltenen Eisen-Kohlenstoff-Verbindungen der Zusammensetzung FeC .

Die Verfasser führten die elektrochemische Isolierung der Karbide mittels neutraler Ferrochlorid-Lösung als Elektrolyten bei einer Stromdichte von 0,05 A/cm² in Schutzgasatmosphäre und bei Kühlung der Zelle durch. Mit steigenden Anlaßtemperaturen nahm der Kohlenstoff-Gehalt des Isolates zunächst relativ schnell, danach langsamer ab, bis er zwischen 600 und 700 °C den Wert des Zementits erreichte. An Hand graphischer Darstellungen wiesen die Verfasser nach, daß bei Verwendung durch Aufschlännen gereinigter Rückstände kein kontinuierlicher Abfall der Kohlenstoff-Gehalte zu verzeichnen war, sondern daß sie sich nunmehr „unverkennbar um die Zusammensetzung der Verbindungen FeC mit 17,7 und Fe_2C mit 9,6 % C ... häuften“ Die Übergänge erfolgten demnach sprunghaft, und zwar bei Temperaturen von etwa 300, 500 und 700 °C.

Die Ergebnisse der Untersuchungen ähnelten in gewisser Weise denen von HOUDREMONT, KLINGER und BLASCHCZYK [36]; auch in diesem Falle gelang es den Verfassern nicht, ihre Werte durch Röntgenuntersuchungen zu belegen.

Die Existenz der „Häufungspunkte“ erscheint in Anbetracht der erheblichen Streuung der Analysendaten als äußerst unsicher. Die Angaben der Autoren [105], daß sich die „Übergänge“ mit zunehmenden Haltezeiten zu tieferen Temperaturen hin verschieben, kann als Bestätigung der Auffassung herangezogen werden, daß die analytisch ermittelte Zusammensetzung der Karbide infolge Zersetzungsreaktionen während ihrer Isolierung nicht den wahren Verhältnissen entspricht. Der hohe Ferroionengehalt des Elektrolyten begünstigt den Karbidzerfall unter Bildung elementaren Kohlenstoffs [82] und täuscht somit das Vorhandensein der genannten Verbindungen vor. Der schädigende Einfluß anodisch abgeschiedener freier Halogene wurde bereits wiederholt herausgestellt.

Wie elektronenmikroskopisch nachgewiesen werden konnte, bewirkt eine Verlängerung der Haltezeiten eine Volumenzunahme der Kristallite und setzt damit gleichzeitig deren Chemikalienbeständigkeit herauf. Deshalb gelang es WEVER und NAESER [105] unter diesen Bedingungen, den Nachweis für das Vorhandensein von Zementit auch für Stähle zu erbringen, deren Anlaßtemperaturen etwa 100 °C unter dem genannten „Häufungspunkt“ lagen.

Eine Stellungnahme hinsichtlich der Bildungsmöglichkeiten und des Vorhandenseins sogenannter ϵ -Karbide der Zusammensetzung Fe_2C bzw. $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$ sowie der Subkarbide Fe_{20}C_9 , die von JACK [39, 40], HÄGG [27], HOFER, COHN und PEEBLES [35], LEMENT, AVERSBACH und COHEN [19], CRANGLE und SUCKSMITH [17, 18] u. a. Wissenschaftlern nachgewiesen wurden, kann auf der Grundlage der durchgeführten experimentellen Untersuchungen allein nicht gegeben werden. Dasselbe gilt auch bezüglich des Karbides der Formel Fe_4C , das durch Veröffentlichungen von PINSKER und KAWIRIN [76], SKARKOW, TSCHERNIKOWA und SCHARSCHATKIN [95] bekannt wurde.

Auch erscheint es nicht gerechtfertigt, aus den erhaltenen Analysendaten auf die sofortige Abbindung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs in Form von Zementit zu schließen. Voraussetzung für die Erforschung dieser komplizierten Zusammenhänge ist die Bereitstellung einwandfrei isolierter Karbide aus „chemisch reinen“ Kohlenstoffstählen und ihre analytische Identifizierung bei gleichzeitiger Anwendung von Röntgen- und Elektronenbeugungsverfahren. Dabei ist nachzuweisen, daß die betrachteten, „synthetisch“ hergestellten Karbide in diesem Zustand auch im Stahl vorliegen und daß die von zahlreichen Forschern in den jeweiligen Debye-Scherrer-Aufnahmen nachgewiesenen, dem Zementit nicht zugehörigen Linien von den „neuen“ Eisen-Kohlenstoff-Verbindungen, nicht aber von den im Isolat verbliebenen karbidfremden Phasen herrühren.

Nachstehend soll versucht werden, die entwickelten und vorstehend diskutierten Gesetzmäßigkeiten anlaßbedingter Karbidausscheidungen mit den Ergebnissen anderer Prüfmethode zu vergleichen, um die Beurteilung ihres Wertes unter Berücksichtigung möglichst vieler Gesichtspunkte vorzunehmen.

Die Voruntersuchung des Probenmaterials erfolgte auf mechanischem, elektromagnetischem, licht- und elektronenoptischem Wege. Es liegt daher nahe, die Resultate dieser Überprüfung für den genannten Zweck heranzuziehen. Ziel nachstehender Betrachtungen ist eine sichere Fundamentierung der Folgerungen, die an Hand vorliegenden Versuchsmaterials gezogen und bereits im vorhergehenden Abschnitt erläutert wurden.

Es handelt sich dabei um folgende Behauptungen:

1. Der Beginn der Ausscheidungsvorgänge setzt bereits während des Härteprozesses, d. h. beim Abschrecken der Proben von Härte- auf Zimmertemperatur, in verstärktem Maße jedoch im Verlauf der Anlaßbehandlung ein, und zwar schon im Temperaturbereich der „ersten Anlaßstufe“.
2. Die Ausscheidungen bestehen aus stäbchen- oder nadelförmigen Kristalliten, die sich als Eisen-Kohlenstoff-Verbindungen identifizieren lassen.
3. Das Wachstum der Karbide erfolgt kontinuierlich ohne Anzeichen einer sprunghaften Entwicklung.
4. Die Dimensionen der Ausscheidungen nehmen bei konstanten Anlaßtemperaturen bei verlängerten Haltezeiten und bei konstanten Haltezeiten mit steigenden Anlaßtemperaturen zu.
5. Das Verhältnis Längen- zu Breitenwachstum der Teilchen vergrößert sich in den betrachteten sowohl mit steigenden Anlaßtemperaturen als auch mit zunehmenden Haltezeiten.
6. Eine Erhöhung der Anlaßtemperaturen hat ein Ansteigen der Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallite zur Folge.
7. Niedere Anlaßtemperaturen und lange Haltezeiten haben auf die Ausbildung der Karbide und ihre Wachstumsformen innerhalb der betrachteten Versuchsbedingungen einen ähnlichen Einfluß wie erhöhte Anlaßtemperaturen bei kürzerer Versuchsdauer.
8. Die Karbidausscheidungen erfolgen nicht nur an der Oberfläche der Martensitnadeln bzw. -platten, sondern auch in deren Inneren.

Am augenscheinlichsten und eindeutigsten sind diese Folgerungen bei Betrachtung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen des Härte- und Anlaßgefüges zu beweisen, wobei die jeweils zugehörigen lichtoptischen Abbildungen gleichfalls Berücksichtigung finden bzw. zum Vergleich der Aussagefähigkeit beider Untersuchungsmethoden herangezogen werden sollen.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen des Härtegefüges zeigen – wie bereits erwähnt – in Übereinstimmung mit Angaben von BEZDEK und RUŽIČKA [11], ARCHAROW [5], LJUBOW und ROITBURD [54] nadel- bzw. blättchenförmigen Martensit mit submikroskopisch feinen Ausscheidungen, die mit Hilfe des Elektronenmikroskopes zwar nachweisbar, aber bezüglich ihrer Wachstumsformen noch nicht zu identifizieren sind. Zugehörige lichtoptische Aufnahmen vermitteln dagegen den Eindruck des Vorliegens von „weißem“ unangeätztem Martensit. Sie erweisen sich daher aus schon mehrfach genannten Gründen zur Ermittlung der Feinstruktur des Gefüges als ungeeignet.

Die bei 100 °C angelassenen Proben der Versuchsserie 1 (Tabelle 2) zeigen im elektronenmikroskopischen Bild von etwa 100 Minuten Haltezeit ab einwand-

frei das Auftreten stäbchen- bzw. nadelförmiger Ausscheidungen, die entsprechend der gewählten Präparationstechnik entweder als helle „Schuppen“ [74] oder, im Mowital-Häutchen eingebettet, als schwarze undurchstrahlbare Teilchen sichtbar sind.

Lichtmikroskopisch läßt sich der Verlauf der Ausscheidungsvorgänge in üblicher Weise infolge der verstärkten Ätzbarkeit des sich entspannenden Gefüges sowie durch erste Andeutungen einer „Aufrauhung“ der Martensitnadeln verfolgen, allerdings ohne die Ursache dieser Vorgänge, die Bildung der Kristallite selbst, beobachten zu können (Bilder 18 bis 25 und 58).

Bei Versuchsreihe 2 (Anlaßtemperaturen von 200 °C) sind elektronenmikroskopisch bereits bei Haltezeiten von 10 Minuten ab die Wachstumsformen der Kristallite sowie die Zunahme ihrer Dimensionen mit der Versuchsdauer deutlich zu erkennen. Der Martensit verliert allmählich sein nadelförmiges Aussehen, der Restaustenit beginnt sich umzuwandeln. Diese Beobachtungen sind auch an Hand der lichtoptischen Abbildungen zu bestätigen, doch kann ein direkter Nachweis der Ausscheidungen auch unter diesen Bedingungen nicht erbracht werden (Bilder 26 bis 33 und 59).

Die Versuchsreihe 3 (Anlaßtemperaturen von 300 °C) ist sowohl elektronen- als auch lichtoptisch durch beträchtliche Auflösung des Martensitgefüges und weitgehende Umwandlung des Restaustenits gekennzeichnet. Lichtmikroskopisch werden die ersten Kristallite sichtbar, doch ist eine Aussage über ihre Wachstumsformen selbst bei optimalen Vergrößerungen nicht möglich. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen vermitteln dagegen einen klaren Einblick hinsichtlich Verteilung und Entwicklung der Kristallite; das Anwachsen der Teilchen mit zunehmenden Haltezeiten wird deutlich sichtbar (Bilder 33 bis 41 und 60).

Bei Versuchsreihe 4 (Anlaßtemperaturen von 400 °C) ist insbesondere bei den elektronenmikroskopischen Aufnahmen das Nadelgefüge des Martensits nur noch angedeutet. Die Restaustenitumwandlung scheint weitgehend abgeschlossen zu sein, die ehemaligen Austenitkorngrenzen treten nur noch schwach hervor. Wachstum und Form der Karbide sind in diesem Stadium auf elektronenoptischen Aufnahmen deutlich zu beobachten, während das Vorhandensein der Teilchen lichtoptisch lediglich durch dunkle Punkte erkennbar wird (Bilder 42 bis 49 und 61).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß es mit Hilfe des Lichtmikroskops zwar möglich ist, Gefügeänderungen als Folge der jeweiligen Wärmebehandlung auf dem Weg über das Ätzbild zu verfolgen, daß dieses Prüfverfahren jedoch für eine kritische Stellungnahme zu den erarbeiteten Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Karbidausscheidung nicht herangezogen werden kann. Im Gegensatz dazu liefern die elektronenmikroskopischen Aufnahmen ein klares Bild über Beginn und Wachstum der Ausscheidungen. Ihre Aussagen decken sich hinreichend mit den Ergebnissen der Untersuchungen isolierter Karbide. Sie beweisen darüber hinaus, daß sich die Kristallite nicht nur an den „Rändern“, sondern auch im Inneren der Martensitnadeln bzw. -platten abscheiden und eine relativ gleichmäßige Verteilung über die jeweils betrachtete Nadel oder Platte aufweisen.

Die elektronenmikroskopische Gefügeuntersuchung gehört somit, unterstützt durch die Verfahren der Isolierung und Identifizierung von Einschlüssen, zu den aussagefähigsten und erfolgversprechendsten Hilfsmitteln der modernen Metallkunde.

Auf eine weitere Auswertung der Gefügaufnahmen, beispielsweise hinsichtlich der Wachstumsbedingungen des „Primär-“ oder des „Sekundärmartensits“, seiner Orientierung usw. muß im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden.

Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Abhängigkeit der Keimzahl von den gewählten Anlaßbedingungen lassen sich auf Grund der beigefügten Abbildungen nicht ermitteln.

Die mechanischen und elektromagnetischen Prüfverfahren können zwar über die Wachstumsformen der Karbidkristallite keinerlei Aussagen machen, doch besteht die Möglichkeit, aus ihren Ergebnissen auf den Verlauf der Ausscheidungsvorgänge zu schließen.

Wie aus der Literatur ersichtlich [37], bewirkt der Abbau der tetragonalen Verzerrungen des Martensitgitters sowie die Abnahme des Kohlenstoff-Gehaltes der Grundsubstanz einen Härteabfall, während Karbidausscheidungen zur Härtesteigerung Anlaß geben können. Aus der Überlagerung beider Vorgänge erklären sich die bis zu Anlaßtemperaturen von etwa 100 °C und Haltezeiten bis 300 Minuten beobachtbaren merklichen Verzögerungen des Härteabfalls (Bilder 35 und 36). Die Umwandlung des Restaustenits in „Sekundärmartensit“, die gleichfalls mit einer Härtezunahme verbunden ist, bewirkt sehr wahrscheinlich die zweite, zwischen 200 und 300 °C auftretende Erscheinung dieser Art.

Die in Abhängigkeit von Anlaßtemperatur und Haltezeit verschiedenartige Änderung der Rockwell-Härte könnte auf die unterschiedliche Teilchengröße sowie auf die beobachteten Geschwindigkeitsunterschiede der Ausscheidungsvorgänge zurückzuführen sein. Während die Karbidbildung bei niederen Anlaßtemperaturen langsam verläuft, nimmt sie oberhalb 300 °C schnell zu und bewirkt danach eine, mit steigenden Anlaßtemperaturen bzw. zunehmenden Haltezeiten annähernd lineare Verminderung der Härtewerte. In diesem Zusammenhang erscheint noch die Beobachtung von Wichtigkeit, daß offenbar der Einfluß der „Ausscheidungshärte“ mit zunehmender Größe und Eiformung der Kristallite gegenüber dem anderer Faktoren zurücktritt. Die Ausbildung der Magnatest-Kurven befindet sich gleichfalls in guter Übereinstimmung mit den zu Beginn dieses Abschnittes formulierten Gesetzmäßigkeiten (Bild 50).

Zusammenfassend wäre festzustellen, daß die Ergebnisse der Untersuchungen elektrolytisch isolierter Karbide aus den verwendeten angelassenen untereutektoiden unlegierten Stählen durch die Aussagen der mechanischen, elektromagnetischen, licht- und elektronenoptischen Überprüfung des Probenmaterials hinreichend gut bestätigt werden.

Abschließend erlaube ich mir, dem Direktor des Instituts für Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung der Technischen Hochschule Otto von Guericke, Magdeburg, Herrn Professor Dr. E. SCHIEBOLD, für die Anregung zu dieser Arbeit, insbesondere aber für sein Interesse am Verlauf und den Ergebnissen der Unter-

suchungen und für seine Bereitschaft zur Diskussion über sich ergebende Probleme meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Danken möchte ich ferner den Mitarbeitern der Arbeitsgruppen „Elektronenmikroskopie“, „Elektronik“ und „Dokumentation“ der genannten Hochschule, die mich bei der Anfertigung der Proben, dem Bau der Geräte und der Herstellung technischer Aufnahmen und Kopien vorbildlich unterstützten.

Darüber hinaus möchte ich das liebenswürdige Entgegenkommen dankbar erwähnen, das mir jederzeit von seiten der PGH „Radio und Fernsehen“, Karl-Marx-Stadt, der Firma A. FLIEDNER, Ilmenau, und nicht zuletzt durch den VEB Schott und Genossen, Jena, hinsichtlich der Anfertigung meiner Apparatur erwiesen wurde.

L I T E R A T U R

- [1] ABEL, F., DEERING, H.: Proc. Inst. Mech. Engn. (1885) S. 30.
- [2] ABEL, F., DEERING, H., LEDEBUR, A.: Stahl und Eisen I (1886) S. 373.
- [3] ABEL, F., DEERING, H.: Notes on the Condition in which Carbon exists in Steel. J. chem. Soc. **43** (1883) S. 303/16.
- [4] AMMANN, O.: Stahl und Eisen **46** (1926) S. 1048.
- [5] ARCHAROW, W. J.: Über den Zusammenhang zwischen dem Kristallgitterparameter des Austenits und dem Beginn der Martensitumwandlung in Eisen-Kohlenstoff-Legierungen. Ber. d. Akad. d. Wiss. d. UdSSR **70** (1951) Nr. 5 S. 833/6.
- [6] ARNOLD, O., READ, A. A.: The Chemical Relations of Carbon and Iron. J. chem. Soc. **65** (1894) S. 788/801.
- [7] ARNOLD, O., READ, A. A.: The Chemical and Mechanical Relations of Iron, Chromium and Carbon. J. of Iron Steel Inst. **83** (1911) S. 249/68 und Stahl und Eisen **31** (1911) S. 902/3.
- [8] AUTENRIETH, W., KELLER, O.: Quantitative chemische Analyse. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1954.
- [9] BENEDICKS, C.: Dissertation, Uppsala 1904.
- [10] BEUSE, H., KOELZER, H.: Industrielle Erfahrungen mit dem Magnetest-Q-Gerät. Z. Metallkunde **45** (1954) S. 677/86.
- [11] BEZDEK, L., RUSICKA, D.: Metallographische Untersuchungen der Strukturumwandlungen beim Anlassen von Stahl mit hohem Kohlenstoffgehalt, Probleme und Ausblicke unseres Hütten- und Gießereiwesens. Samml. v. Arbeiten z. 70. Geburtstag d. Akad.-Mitgl. Prof. Dr. F. Pisek, Prag, Staatl. Verlagsw. f. techn. Lit. 1956.
- [12] BIHET, O. L., WILLENS, F.: Die Anwendung der Elektrolyse zur Bestimmung nichtmetallischer Einschlüsse im Stahl. Arch. f. Eisenh. **11** (1937) S. 125/30.
- [13] BRODIE, G. H., JENNINGS, W. H., HAYES, A.: Heat of Formation of Cementite as electrolyzed from a pure Iron Carbon Alloy of eutectoid Structure and Composition. Trans. Amer. Soc. Steel Treat **10** (1926) S. 615/29.
- [14] CAMPBELL, E. D., KENNEDY, M. B.: Probable Existence of a new Carbide of Iron, Fe₃C. J. of Iron Steel Inst. **62** (1902) S. 288/301.
- [15] CAMPBELL, E. D.: The Constitution of Carbon Steels. J. of Iron Steel Inst. **78** (1908).
- [16] CRAMER, H.: Beiträge zur gewichtsanalytischen und kalorimetrischen Karbid- und Härtungskohlebestimmung. Ber. d. FA. d. Vereins dt. Eisenh. (1922) Nr. 38, S. 1/6.
- [17] CRANGLE, J., SUCKSMITH, B. S., SUCKSMITH, W.: Magnetic Analysis of Iron-Carbon-Alloys. The Tempering of Martensite and Retained Austenite. Brit. Iron and Steel Research Ass. **168** (1951) S. 141/51.
- [18] CRANGLE, J., SUCKSMITH, W.: Magnetic Analysis of Iron-Carbon-Alloys. J. of Iron Steel Inst. (1952) S. 248.
- [19] COHEN, M., LEMENT, B. S., AVERSBACH, B. L.: Feingefügeänderungen beim Anlassen von Eisen-Kohlenstoff-Legierungen. Trans. Amer. Soc. Metals **46** (1954) S. 851/81.
- [20] DONATH: Z. f. Berg- und Hüttenw. (1895) S. 149.

- [21] ELLIS, A. L., IYERSON, F. K.: Quantitative Metallography with the Electron Microscope. *J. Appl. Phys.* **21** (1950) S. 69.
- [22] FITTERER, G. R.: *Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Engrs. Iron Steel Div.* **95** (1931) S. 196.
- [23] FITTERER, G. R.: *Stahl und Eisen* **51** (1931) S. 1573/9.
- [24] siehe [23].
- [25] FITTERER, G. R., SAKMANN, B. E., KROCKENBERGER, E. A., MENCILLY, R. B., MARSCHALL, E. W., ECKEL, J. P.: *Rep. Invest. Bur. Mines. Nr. 3205* (1933).
- [26] GRASENICK, F.: Hochauflösende Abdruck- und Umhüllungsverfahren in der Übermikroskopie. *Radex Rundschau* (1956) S. 220/40.
- [27] HÄGG, G.: *Z. f. Kristall.* **92** (1934).
- [28] HAHN: *Ann. d. Chem. u. Pharm.* **79** (1864) S. 57.
- [29] HAHNEMANN, H., HOFMANN, U., SCHRADER, A.: Über die Vorgänge bei der Ausbildung des Martensitgefüges. *Arch. f. Eisenh.* **4** (1931) S. 479/84.
- [30] HANKE, E.: Prüfung metallischer Werkstoffe, Bd. II. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1960.
- [31] HARRE, W. A., SOLER, G.: An improved Method of Studing Inclusions in Alloy Steels. *Metals and Alloys* **8** (1937) S. 169/72.
- [32] HERTY, C. H., FITTERER, G. R., ECKEL, J. F.: *Min. Metallurg. Invest. Bull. Nr. 37* (1928) und *Stahl und Eisen* **49** (1929) S. 737/8.
- [33] HERTY, C. H., FITTERER, G. R., MARSCHALL, E. W.: *Min. Metallurg. Invest. Bull. Nr. 44* (1929) und *Stahl und Eisen* **50** (1930) S. 601/2.
- [34] HEYN, E., BAUER, O.: *Mitt. d. dt. Mat.-Prüf.-Anst.* **24** (1906) S. 29/59.
- [35] HOFER, L. I. E., COHN, E. M., PEEBLES, W. C.: *J. Amer. Chem. Soc.* **71** (1949) S. 189/95.
- [36] HOUDREMONT, E., KLINGER, P., BLASCHCZYK, G.: Ein neues elektrolytisches Isolierungsverfahren zur Bestimmung des Eisenkarbids. *Arch. f. Eisenh.* **15** (1941) S. 257/70 und *Techn. Mitt. Krupp A, Forsch.-Ber.* **4** (1941) S. 311/28 und *Stahl und Eisen* **61** (1941) S. 1153.
- [37] HOUDREMONT, E.: *Handbuch der Sonderstahlkunde. Bd. I u. II.* Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelb. Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1956.
- [38] ILJINA, W. A., KRIZKAJA, W. K., KURDJUMOW, G. W.: Untersuchungen der Größe und des Charakters der Verzerrungen im Kristallgitter von Martensit. *Probl. d. Metallk. u. Metallphys.* (1952) Nr. 3, S. 95/9.
- [39] JACK, K. H.: Structural Transformations in the Tempering of High Carbon Martensitic Steels. *J. of Iron Steel Inst.* **169** (1951) S. 26.
- [40] JACK, K. H.: *Metal Progress* **59** (1951) S. 878/80.
- [41] KARSTEN: *Arch. f. Bergbau u. Hüttenw.* (1824).
- [42] KEUNE, O.: Karbidkohle und Härtungskohle in technischen Eisensorten unter besonderer Berücksichtigung ihrer analytischen Bestimmung. *Ber. d. FA. d. Vereins dt. Eisenhl.* (1922) Nr. 37, S. 1/7.
- [43] KIPPE, K.-H., MEYER, O.: Die elektrolytische Bestimmung von nichtmetallischen Einschlüssen in Stahl und Eisen. *Arch. f. Eisenh.* **10** (1936/7) S. 93/100.
- [44] KLINGER, P., FUCKE, H.: *Arch. f. Eisenh.* **7** (1933/4) S. 615/25 und *Techn. Mitt. Krupp* **3** (1935) S. 4/14.
- [45] KLINGER, P., KOCH, W.: Beitrag zur elektrolytischen Bestimmung von nichtmetallischen Einschlüssen im Stahl. *Arch. f. Eisenh.* **11** (1933) S. 569/32 und *Techn. Mitt. Krupp* **3** (1938) S. 49/65 und *Stahl und Eisen* (1938) S. 577.

- [46] KLINGER, P., KOCH, W.: Fortschritte der Isolierung von Einschlüssen und Gefügebestandteilen aus legierten und unlegierten Stählen. *Stahl und Eisen* **68** (1948) S. 321/33.
- [47] KLINGER, P., KOCH, W.: Beiträge zur metallkundlichen Analyse. Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1949.
- [48] KOCH, W.: Die Anwendung der Elektronenmikroskopie zum Studium metallkundlicher Probleme. *Siemens Entwicklungsberichte* **14** 1951 S. 366/77.
- [49] KOCH, W., BRUCH, J.: Beiträge zur Analyse der Gefügebestandteile in Roh- und Gußeisen. *Arch. f. Eisenh.* **24** (1953) S. 457/63.
- [50] KOCH, W., KRISCH, A., SCHRADER, A.: Die Karbide und das Zeitstandverhalten von Chrom-Molybdän-Vanadin-Stählen. *Arch. f. Eisenh.* **28** (1957) S. 445/59.
- [51] KRAINER, H.: Untersuchungen über angelassenen Martensit. *Arch. f. Eisenh.* **22** (1951) S. 52/62.
- [52] KURDJUMOW, G. W., LYSAK, L.: The Application of Single Crystals to the Study of Tempered Martensite. *J. of Iron Steel Inst.* (1947) S. 29/36.
- [53] KURDJUMOW, G. W., PERKAS, M. D., SCHAMOW, A. E.: Über den Zustand der Martensitkristalle von gehärteten, niedriggekohlten Stählen. *Ber. d. Akad. d. Wiss. d. UdSSR* **92** (1953) Nr. 5, S. 955/7.
- [54] LJUBOW, B. J.: Kinetik der isothermen Martensitumwandlung. *Probl. d. Metallkde. u. Metallphys.* **3** (1952) S. 83/94.
- [55] MAHL, H.: Metallkundliche Untersuchungen mit dem elektrostatischen Übermikroskop. *Z. Techn. Physik* **21** (1940) S. 17/8.
- [56] MAHL, H.: Das Elektronenmikroskop in der Metallkunde. *Metallw. u. Technik* **6** (1952) S. 69/73.
- [57] MAHL, H.: Übermikroskopischer Nachweis von metallischen Ausscheidungen mit dem Abdruckverfahren. *Metallw.* **20** (1941) S. 983/6.
- [58] MAHL, H., GOETZ, E.: Elektronenmikroskopie. Leipzig 1951.
- [59] MAHL, H., PAWLEK, F.: Übermikroskopische Gefügeuntersuchungen an unlegierten Stählen. *Arch. f. Eisenh.* **16** (1942) S. 219/22.
- [60] MARS, G.: Ein Karbidbestimmungsapparat für Stahl und Eisen. *Mitt. d. dt. Mat.-Prüf.-Anst.* **25** (1907) S. 113/5.
- [61] MASING, G.: Der Angriff des Eisens in Elektrolyten im Modellversuch. *Arch. f. Eisenh.* **17** (1943) S. 141/5.
- [62] MAURER, E., STÄBLEIN, F.: *Phys. Z.* **20** (1923) S. 209/28.
- [63] MAURER, E., HARTMANN, F.: Über die quantitative Bestimmung des Eisenkarbids im gewöhnlichen Kohlenstoffstahl. *Z. anorg. Chem.* **136** (1924) S. 75/89.
- [64] MAURER, E., RIEDRICH: *Arch. f. Eisenh.* **4** (1930/1) S. 95/8.
- [65] MAURER, E.: 50 Jahre wissenschaftliche Stahlhärtung. *Abh. d. dt. Akad. d. Wiss. zu Berlin, Klasse f. techn. Wiss. Nr. 1* (1952), Akad.-Verlag Berlin 1954.
- [66] MEYER, O.: Elektrolytisches Verfahren zur Bestimmung von Einschlüssen im Stahl. *Stahl und Eisen* **53** (1933) S. 1220/1.
- [67] MÜLLER, C. G.: Untersuchungen über den deutschen Bessemer-Prozeß. *Z. d. Vereins Deutscher Ing.* (1878) S. 454/70.
- [68] MÜLLER, C. G.: Grundzüge einer Theorie des Stahles. *Stahl und Eisen* **8** (1888) S. 291/7.
- [69] MÜLLER, E., REUTHER, H.: *Elektrochemisches Praktikum*. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1953.
- [70] MYLIUS, F., FOERSTER, F.: *Z. anorg. allg. Chem.* **13** (1897).

- [71] MYLIUS, F., FOERSTER, F., SCHOENE, G.: Über das Karbid des geglühten Stahles. Ber. d. dt. chem. Ges. **29** (1896) S. 2991/6 und Z. anorg. Chem. **13** (1897) S. 38/58.
- [72] NESTLER, C. G.: Grundlagen der Isolation nichtmetallischer Einschlüsse aus Stahl und Eisen. Forsch.-Ber. d. Fachsch. f. Werkstofftechnik und Materialprüfung, Karl-Marx-Stadt 1955 (unveröff.).
- [73] OBERHOFFER, P.: Stahl und Eisen **46** (1926) S. 1047.
- [74] OLEWICZ, E., RUDY, E.: Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Gefügeänderungen beim Anlassen eines eutektoiden Stahles. Zeszyty Naukowe Politechniki. Slaskiej Mechanika Nr. 7, Gliwice 1960.
- [75] OSMOND, F., WERTH: Ann. d. Mines **8** (1885) S. 7.
- [76] PINSKER, S. G., KAWERIN, S. W.: Elektronographische Bestimmung der Struktur des Eisenkarbids Fe_3C . Veröff. d. Akad. d. Wiss. d. UdSSR, Kristallografija **1** (1956) S. 1.
- [77] PRIBIL, R.: Komplexometrie, Prag 1954.
- [78] RABALD, E.: Werkstoffe und Korrosion. Verlag Otto Spanner, Leipzig 1931.
- [79] REIMER, L.: Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959.
- [80] RÜDISÜLF: Untersuchungsmethoden des Eisens und Stahls. Bern 1910.
- [81] SCHENK, R., GIESEN, J., WALTER, F.: Z. anorg. allg. Chem. **127** (1923) S. 101.
- [82] SCHENK, R., STENKHOFF, R.: Über die Säurezerlegung des Eisenkarbids. Z. anorg. allg. Chemie **161** (1927) S. 287/303.
- [83] SCHERER, R.: Dissertation, Aachen 1924.
- [84] SCHERER, R.: Stahl und Eisen **45** (1925) S. 1555.
- [85] SCHIEBOLD, E., SCHMINDER, M.: Metallkundliche Forschungsarbeiten mit Hilfe des Elektronenmikroskops des VEB Carl Zeiss Jena sowie des Feldelektronenmikroskops nach Müller. Forsch.-Ber. d. Hochsch. f. Schwerm. Magdeburg, Inst. f. Werkstoffkunde u. Werkstoffprüfung (unveröff.).
- [86] SCHMINDER, M.: Beitrag zur Entwicklung einer Apparatur zur elektrolytischen Isolierung von Karbiden aus unlegierten untereutektoiden Stählen und ihre Erprobung bei Vergleich der Ergebnisse mit denen anderer bekannter Prüfverfahren: Dissertation, Technische Hochschule Otto von Guericke, Magdeburg 1961.
- [87] SCHRADER, A., ROSE, A., RADEMACHER, L., PITSCH, W.: Gefügeuntersuchungen zur Aufklärung der Konstitution von Stählen mit höheren Gehalten an Sonderkarbid bildenden Legierungstoffen. Arch. f. Eisenh. **28** (1957) S. 461/8.
- [88] SCHRADER, A.: Der Einfluß des Ätzworganges auf die Gefügewiedergabe im elektronenmikroskopischen Bild. Arch. f. Eisenh. **29** (1958) S. 793/7.
- [89] SCHUMANN, H.: Metallographie. Fachbuchverlag, Leipzig 1955.
- [90] SCHÜTZENBERGER, BOURGEOIS: Ber. d. chem. Ges. **8** (1875).
- [91] SCHWARTZ, H. A., JOHNSON, H. H., JUNGE, C. H.: Graphitization of Prequenched White Cast Iron. Trans. Amer. Soc. Steel Treat. **10** (1930) S. 383/409.
- [92] SCHWARZENBACH, G.: Die komplexometrische Titration. Stuttgart 1955.
- [93] SEEMANN, H. J., HINTZPETER, U.: Mikroskopischer Nachweis von Karbidausscheidungen aus übersättigtem α -Eisen. Arch. f. Eisenh. **26** (1955) S. 287/9.

- [94] SEMMLER-ALTER, E.: Übermikroskopische Untersuchungen an Martensit in verschiedenen Anlaßstufen bei Stahl mit 0,24 % C. Arch. f. Eisenh. **16** (1942) S. 223/5.
- [95] SKARKOW, J. A., TSCHERNIKOWA, J. N., SCHARSCHATKIN, A. W.: Über die Struktur und Zusammensetzung des Karbids niedrig angelassener Stähle. Veröff. d. Akad. d. Wiss. d. UdSSR **118** (1958) Nr. 2.
- [96] STYRI, H.: Analyse der Einschlüsse in hochgeköhlten Werkzeugstählen. Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Engn. Iron Steel Div. **105** (1933) S. 185/97 und Stahl und Eisen **54** (1934) S. 374.
- [97] SUNDERMANN, H.: Über den Einfluß der Oberflächenstruktur auf Stromdichte und Potential an Elektroden. Arch. f. Eisenh. **30** (1959) S. 371/80.
- [98] TAMMANN, G., EWIG, K.: Zur Kenntnis des Eisenkarbids Fe_3C . Z. anorg. allg. Chem. **167** (1927) S. 385/400 und Stahl und Eisen **42** (1922) S. 772.
- [99] THANHEISER, G.: Stahl und Eisen **51** (1931) S. 1578/9.
- [100] TREADWELL, F. P.: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie Bd. I und II. Verlag Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1937.
- [101] TREJE, R., BENEDICKS, C.: Verfahren zur elektrolytischen Schlackenbestimmung. Stahl und Eisen **52** (1932) S. 1249 und Jern Kont. Ann. (1932) S. 165/96 und J. of Iron Steel Inst. **128** (1933) S. 205/6.
- [102] TROTTER, M., McLean, D.: Elektronenmikroskopische Untersuchungen an gehärteten und angelassenen Stählen. J. of Iron Steel Inst. **163** (1949) S. 1167.
- [103] WENGLER, H. L., AUSEL, W.: Ein Beitrag zur Anwendung komplexometrischer Analysenverfahren im Eisenhüttenlaboratorium. Arch. f. Eisenh. **28** (1957) S. 7/12.
- [104] WERKMEISTER, O.: Über Bildung und Zerfall von Eisenkarbid und die gasförmigen Produkte der Einwirkung von Mineralsäuren. Dissertation, Techn. Hochschule Karlsruhe 1910.
- [105] WEVER, F., NAFŠER, G.: Über die Bindungsform des Kohlenstoffs in gehärteten und angelassenen Stählen. Mitt. d. K.-Wilh.-Inst. f. Eisenf. **16** (1934) S. 201/6 und Stahl und Eisen **55** (1935) S. 283.
- [106] WEVER, F., KOCH, W.: Zur Umwandlungskinetik der Stähle. Arch. f. Eisenh. **21** (1950) S. 143.
- [107] WEYL: Pogg. Ann. (1861) S. 114/5.
- [108] WEYL: Pogg. Ann. (1865) S. 126.
- [109] WIESTER, H.-J.: Das Zwischenstufengefüge im Stahl und seine Entstehung. Arch. f. Eisenh. **18** (1944/5) S. 97/112.
- [110] WILLEMS, F.: Beitrag zur Bestimmung von Oxyden im Stahl. Arch. f. Eisenh. **1** (1927) S. 655/8.
- [111] WITTMOSER, A., BOCKSHAMMER, H.: Zur Rückstandsanalyse von Roheisen und Gußeisen. Arch. f. Eisenh. **26** (1955) S. 319/28 und **26** (1955) S. 379/88.
- [112] WITTMOSER, A., GRAS, W. D.: Zur Rückstandsanalyse von Roheisen und Gußeisen. Arch. f. Eisenh. **26** (1955).
- [113] ZABUDSKY: Chem. Ber. **15** (1882) S. 946.

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

B 76 Metallkunde

Vorträge des XIII. Berg- und Hüttenmännischen Tages
vom 24. bis 27. Mai 1961 in Freiberg

Format 16,7 × 24 cm — etwa 192 Seiten
Kartonierte etwa 37,50 DM

GILLEMOT. Die Beurteilung der Werkstoffe auf Grund der Brucharbeit — TRUSZKOWSKI: Beziehung zwischen Spannung und Verformung im Zugversuch bei heterogenen Metallen — SCHUMANN: Wärmebehandlung und Kaltzähigkeit martensitischer Nickelstähle — WELFLE/KREYSING/KRONMARCK: Ergebnisse von Temperaturmessungen bei der Wärmebehandlung großer Schmiedestücke — DRAPAL/JENICEK/MAHMOUD: Der Restaustenit in wärmebehandelten Stählen — FUCHS: Bestimmung des Restaustenitgehaltes gehärteter Stähle mittels Röntgenfeinstrukturanalyse — WEGERDT: Beiträge zur Diffusion von Kohlenstoff in Eisen im Bereich der Curie-Temperatur (768 °C) — RUSSEV: Beitrag zur Bildung von Kugelgraphit bei großen Gußstücken aus Gußeisen — Theoretische Betrachtungen und Berechnungen zur Deutung der Gefügebereiche im Gußeisendiagramm nach Ed. Maurer — HOFMANN/RAULS: Neue Betrachtungen über die Wirkung von Wasserstoff bei der Verarbeitung von Stahl — NIEZGODZINSKI: Mikromechanische Zugfestigkeitsuntersuchungen der weichen Stähle — NIEZGODZINSKI: Statistische Theorie des zähen Bruches — BECKERT/STEIN: Experimentelle Untersuchungen zur Anwendbarkeit von ZTU-Schaubildern bei Stahlschweißungen — ZEDLER/KRAUT/SCHLAUBITZ: Über die Eigenschaften elektronenstrahlgeschmolzener Metalle — LANGE: Einige Bemerkungen zum Stand und zur Bedeutung der Selbstdiffusionsmessung.

Bitte richten Sie Ihre Bestellung an Ihre Buchhandlung.
Auch der Verlag nimmt Ihre Bestellung gern entgegen.

VEB DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE · LEIPZIG

Im gleichen Verlag erschienen:

Werkstoffprüfung von Metallen

von einem Autorenkollektiv, Federführung Dr. Karl Nitzsche

Band I: Mechanische Prüfverfahren

448 Seiten mit 454 Bildern — Format 16,5 × 23 cm

Leinen 45,— DM

Band II: Metallographische Prüfverfahren, Chemische Prüfverfahren -- Physikalische Prüfverfahren; Statistische Auswertungen und Prüfungen

620 Seiten mit 401 Bildern — Format 16,5 × 23 cm

Leinen 56,— DM

Mit diesem zweibändigen Werk stellen wir der Fachwelt ein nach modernsten Erfahrungen entwickeltes Handbuch und Nachschlagwerk zur Verfügung, das von Spezialisten auf dem Gebiet der Werkstoffprüfung entwickelt wurde. Band I behandelt die mechanischen Prüfverfahren und bringt sowohl altbewährte als auch die neuesten mit Erfolg in der Praxis angewandten Prüfmethoden. Band II schildert die übrigen Prüfverfahren. Alle Verfahren werden ausführlich erläutert. Abbildungen der Versuchsaapparaturen sowie Analysen und Diagramme zu den beschriebenen Untersuchungsverfahren ergänzen die textlichen Ausführungen. Ein umfangreiches Literaturverzeichnis gibt Gelegenheit, tiefer in die einzelnen Spezialgebiete einzudringen. Methodisch ist das Buch so aufgebaut, daß es als Hochschul- und als Fachschullehrbuch verwendet werden kann. Es ist im Hinblick auf die exakte Beschreibung der Prüfverfahren und auf die Auswertung der Prüfergebnisse für die Betriebspraxis von größtem Wert.

Bitte richten Sie Ihre Bestellung an Ihre Buchhandlung.

Auch der Verlag nimmt Ihre Bestellung gern entgegen.

VEB DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE · LEIPZIG

Im gleichen Verlag erschienen:

Handbuch der metallographischen Ätzverfahren

Von Prof. Dr. rer. nat. M. BECKERT und H. KLEMM

379 Seiten mit 88 Tabellen und 106 Bildern – Format 16,7×24 cm
Leinen 36,— DM

Das Werk ist in zwei Hauptabschnitte eingeteilt. Im ersten Teil wird ein zusammenfassender Überblick über die allgemeinen und speziellen Grundlagen des Ätzens von Metallen und ihren Legierungen gegeben. Im zweiten Teil folgt, nach Metallen geordnet, eine Beschreibung der Verfahren, die anzuwenden sind, um Gefüge zu entwickeln und zu bestimmen. Die in 88 Tabellen zusammengefaßten Ätzmittel und Ätzvorschriften geben die Möglichkeit, für jedes Metall und für jede Legierung die jeweils beste Untersuchungsmethode auszuwählen. Die zahlreichen Schlifffbilder tragen zum besseren Verständnis des Textes bei.

Metallographie

Von Prof. Dr. rer. nat. et-Ing. habil. H. SCHUMANN

4., verbesserte Auflage – 611 Seiten mit 1012 Bildern und 4 Farbtafeln – Format 16,5 × 23 cm – Kunstleder 38,— DM

Die Metallographie von Schumann ist als umfassendes Querschnittswerk auf diesem Spezialgebiet in der Fachwelt bereits gut bekannt. Den Anforderungen der Praxis entsprechend wird der Gefügebau der technischen Metalle beschrieben und an praktischen Beispielen gezeigt, wie die zahlreichen metallographischen Untersuchungsmethoden durchzuführen sind.

Aus dem Inhalt:

Metallographische Arbeitsverfahren / Die Zustandsdiagramme der Metalle und der Legierungen / Der Einfluß der Verarbeitungsverfahren auf die Gefügebildung der Metalle und Legierungen / Die Gefüge der technischen Eisenlegierungen / Die Gefüge der technischen Nichteisenmetalllegierungen.

Bitte richten Sie Ihre Bestellung an Ihre Buchhandlung.

Auch der Verlag nimmt Ihre Bestellung gern entgegen.

VEB DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE · LEIPZIG

Im gleichen Verlag erschienen:

Qualitäts- und Edeltähle aus den metallurgischen Betrieben der Deutschen Demokratischen Republik

Herausgegeben von der Stahlberatungsstelle
im Eisen-Forschungsinstitut Freiberg (Sachsen)

Teil II/1: Stahlgruppen 1... 17

(Eigenschaften, Behandlung, Verwendung)

499 Seiten mit 86 Bildern — 14,7 × 21,5 cm
Mappe mit Ringmechanik 37,— DM

Teil II/2: Stahlgruppen 18... 30

(Eigenschaften, Behandlung, Verwendung)

427 Seiten mit 72 Bildern — 14,7 × 21,5 cm
Mappe mit Ringmechanik 32,— DM

Der Teil I des im Frühjahr 1960 erschienenen Lieferkataloges „Qualitäts- und Edeltähle“ brachte einen Überblick über die Herstellungsformen und die Liefermöglichkeiten der in der DDR erzeugten Qualitätsstähle, unterteilt nach Stahlgruppen und Herstellerwerken. (Der Teil I des Kataloges „Qualitäts- und Edeltähle“ wurde ergänzt durch einen Nachtrag, der Analysen der allgemeinen Baustähle enthält. 9 lose Blätter, gelocht — 14,7 × 21,5 cm — 0,80 DM).

Der nunmehr vorliegende Teil II vermittelt der stahlverarbeitenden Industrie ausführliche technische Unterlagen über die in den metallurgischen Betrieben der DDR erzeugten Stähle. Im einzelnen werden folgende Stahlgruppen, unterteilt nach Stahlmarken, behandelt:

Weicheisen / Kaltstauchstähle / Einsatzstähle / Vergütungsstähle / Stähle für Flammen- und Induktionshärtung / Nitrierstähle / Inkromierstähle / Federstähle / Stähle für die Drahtindustrie / Stahldraht für Förderseile / Stähle für Federstahldrähte / Stähle für Nadelspezialdraht / Spannstaht und Stähle für hartgezogenen Spannbetonstaht und ölschlußvergüteten Profildraht / Stähle für Schweißdraht / Rost- und säurebeständige Stähle / Hitze- und zunderbeständige Stähle / Druckwasserstoffbeständige Stähle / warmfeste Stähle für allgemeine Verwendung sowie für Schrauben und Muttern / Ventilstähle / Turbinenschaufelstähle / Sonderstähle für den Kraftwerksbau / Stähle für Dynamo- und Transformatorenbleche / Verschleißfeste Stähle / Wälzlagerstähle / Unlegierte Werkzeugstähle / Legierte Kaltarbeitsstähle / Legierte Warmarbeitsstähle / Schnellarbeitsstähle / Automatenstähle / Stähle für größere Schmiedestücke.

Bitte richten Sie Ihre Bestellung an Ihre Buchhandlung.
Auch der Verlag nimmt Ihre Bestellung gern entgegen.

VEB DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE · LEIPZIG

Im gleichen Verlag erschienen:

Ing. ERICH BENSER:

Kleine Werkstoffkunde, Stahl- und Eisenlegierungen

Band I: Werkstoffaufbau, Stahl-Standardisierung, Wärmebehandlung, Kaltverformung und Rekristallisation

10., verbesserte Auflage — 104 Seiten mit 73 Bildern und 1 Diagrammtafel — 16,5 × 23 cm — Kartoniert 4,35 DM

Aus dem Inhalt:

Eisenmetalle / Werkstoffaufbau / Zustandsschaubilder / Eisen-Kohlenstoff-Diagramm / Eisenbegleiter und Legierungsbestandteile / Einteilung der Stähle / Standardisierung der Stähle / Veränderung des Gefüges und der Eigenschaften von Stahl durch Wärmebehandlung / Härten / Anlassen / Vergüten / Oberflächenhärtung / Glühen / Ausscheidungshärtung / Kalt-härtung und Rekristallisation.

Band II: Stahlgruppen, Stahlverarbeitung, Oberflächenschutz, Fehler im Stahl und Werkstoffprüfung

7., erweiterte und verbesserte Auflage - 155 Seiten mit 77 Bildern
16,5 × 23 cm — Kartoniert 5,60 DM

Aus dem Inhalt:

Stahlgruppen und Stähle: Unlegierte Stähle / Legierte Stähle / Hochlegierte Sonderstähle / Korrosionsfeste Stähle / Zunder- und hitzebeständige Stähle / Schnellarbeitsstähle / Karbidlegierungen / Einflüsse der Werkstoffverarbeitung auf den Stahl und seine Eigenschaften: Formgebung / Warmverformung / Kaltverformung / Zusammenfügungsarbeiten / Oberflächenschutz / Fehler im Stahl / Werkstoffprüfung.

Bitte richten Sie Ihre Bestellung an Ihre Buchhandlung.
Auch der Verlag nimmt Ihre Bestellung gern entgegen.

VEB DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE · LEIPZIG