

## Werk

**Label:** Chapter

**Jahr:** 1932

**PURL:** [https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?251726223\\_1932\\_0006|log7](https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?251726223_1932_0006|log7)

## Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)  
SUB Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen

✉ [info@digizeitschriften.de](mailto:info@digizeitschriften.de)

Außer den beschriebenen beiden Flächen, welche wir im folgenden kurz  $\gamma$ -Fläche und  $\alpha$ -Fläche nennen wollen, sind noch zwei andere im Modell Fig. 3 sichtbare Flächen wichtig, nämlich  $IM\mu\lambda$  und  $N\nu B_1 d$ . Dieselben geben die Abscheidungsbedingungen von Phosphid im festen Zustande (Rhabdit) an und zwar die erstere aus ternären  $\alpha$ -, die zweite aus ternären  $\gamma$ -Mischkristallen. Beide sind verbunden durch eine dritte Fläche  $MN\mu\nu$ , welche im Modell nicht sichtbar ist, deren Lage und Zusammensetzung mit den beiden letztgenannten Flächen aber aus Fig. 2 zu ersehen ist. Diese dritte Fläche gibt die Bedingungen der gleichzeitigen Abscheidung von Phosphid aus ternären, miteinander im Gleichgewicht befindlichen  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Mischkristallen. Es handelt sich hier um die Grenzfläche, welche den im Modell nach vorn vorspringenden Zustandsraum der  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung nach hinten, d. h. nach höheren Phosphorgehalten, abgrenzt gegen einen weiteren Umwandlungsraum mit drei Kristallarten, nämlich  $\alpha$ -Mischkristallen der Reihe  $M\mu$ ,  $\gamma$ -Mischkristallen der Reihe  $N\nu$  und einem Mischkristall R der Reihe  $Fe_3P-Ni_3P$ . Die Gestalt dieses Dreikristallraumes (mit einer als vertikal angenommenen Kante R), welchen man sich nach Fig. 2 leicht vorstellen kann, besagt, daß die Mischungslücke der  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung sich nach tieferen Temperaturen zu verengt, aber nicht schließt, und bei  $400^\circ$  sich noch über den Bereich  $R\mu\nu R$  erstreckt, während sich der Dreikristallraum hinsichtlich der Phosphidlöslichkeit nach tieferen Temperaturen, entsprechend einer Ausscheidung von Phosphid, erweitert.

## II. Teil.

### Das Gefüge des phosphorhaltigen Meteoreisens im Lichte des ternären Zustandsdiagrammes.

#### 1. Die Stabilisierung der WIDMANNSTÄTTENSchen Struktur.

FRÄNKEL und TAMMANN<sup>10)</sup> haben in ihrer klassischen Untersuchung über die Umwandlung der WIDMANNSTÄTTENSchen Struktur gezeigt, daß die W-Figuren des Damara-Eisens bei 15 stündigem Erhitzen auf  $1000^\circ$  verschwinden und haben daraus auf die Instabilität dieses Gefüges geschlossen. Andererseits fanden BOEKE

10) Über meteorisches Eisen, Z. anorg. Chem. 60, 1908, 416.

und RINNE<sup>11)</sup> bei 14stündigem Erhitzen einer Probe des phosphorreichereren El-Inka-Eisens auf 1300°, daß das Balkengefüge unverändert geblieben, nur der Plessit homogen geworden und der Taenit verbreitert war, woraus R. BOEKE folgerte, daß das Balkengefüge, welches die W-Figuren bedingt, einen stabilen Gefügezustand darstelle.

Es stellt sich jetzt heraus, daß beide Schlüsse bedingt richtig sind. Ein Schnitt durch das Raumdiagramm des Systems Fe-Ni-P (Fig. 4), der den Einfluß des Phosphorgehaltes auf die Stabilität der W-Struktur für ein oktaedrisches Eisen mit 13% Nickel

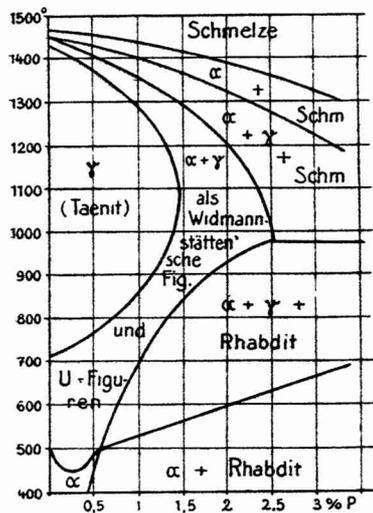


Fig. 4. Schnitt bei 13% Ni durch das ternäre System. Bildungs- u. Umwandlungsbedingungen der Oktaedrite und der Ni-reichen Ataxite.

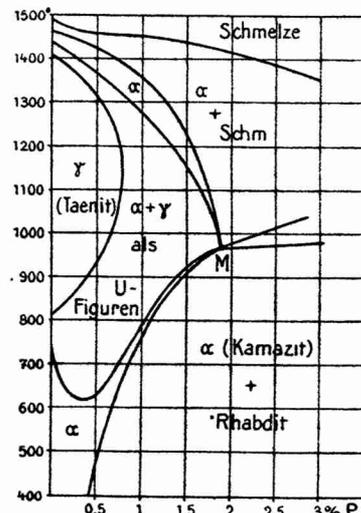


Fig. 5. Schnitt bei 5% Ni durch das ternäre System. Bildungs- u. Umwandlungsbedingungen der Hexaedrite und der Ni-armen Ataxite.

wiedergibt, läßt nämlich erkennen, daß die W-Struktur in gewissen Temperaturkonzentrationsbereichen instabil, in anderen stabil ist. Dieser Schnitt beschreibt zugleich die Umwandlung der W-Struktur beim Erhitzen, sowie ihre Entstehung beim Abkühlen des Eisens aus dem Schmelzfluß.

Wie sich bei den betreffenden Zustandsänderungen das Mengenverhältnis und die Zusammensetzung der im Gleichgewicht befind-

11) El Inca, ein neues Meteoreisen, Neues Jahrbuch f. Mineralogie, Festband 1907, 227.

lichen  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Mischkristalle (Kamazit und Taenit) in Abhängigkeit von der Temperatur ändern müssen, geht aus den Figuren 4 und 5 nicht hervor, weil die Konoden nicht in der Bildebene liegen. Diese Verhältnisse lassen sich aber an den Isothermen übersehen. In Fig. 2, 6, 7 und 8 sind dieselben für 400, 700, 1100 und 1410° angegeben. Die Isothermen zeigen auch, wie sich die  $\alpha$ - $\gamma$ - (resp.  $\delta$ - $\gamma$ )-Mischungslücke, welche das Kamazit-Taenitgefüge

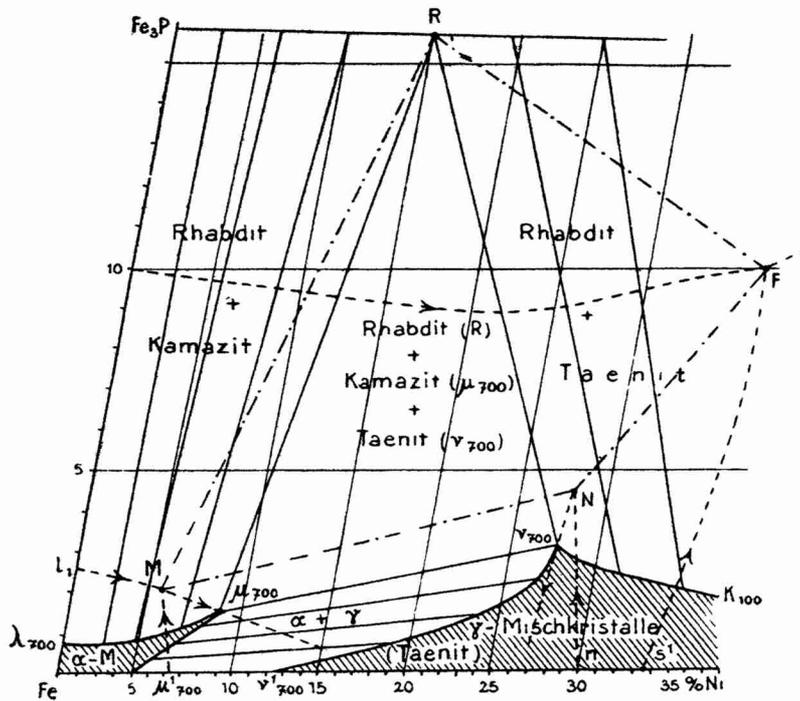


Fig. 6. Isothermen des ternären Systems Fe-Ni-P in der Eisen-Ecke bei 700°.

bedingt, mit steigender Temperatur über verschiedene Konzentrationsbereiche verschiebt: Die Mischungslücke wandert vom System Fe-Ni über die Eisenecke (bei 900°) nach dem System Fe-P und von diesem dann wieder zurück (bei 1400°) ins System Fe-Ni. Der Gefügestand, ob heterogen oder homogen, sowie die Zusammensetzung und das Mengenverhältnis der Gefügebestandteile, ist also, im Fall sich das Gleichgewicht eingestellt hat, für jede Temperatur und gegebene Zusammensetzung einer Legierung aus den Isothermen des Systems leicht abzulesen.

Wie aus Fig. 4 im Zusammenhang mit den Isothermen ersicht-

lich, muß sich in Meteoreisen, die mit ihren Nickel- und Phosphorgehalten auf diesem oder einem benachbarten Schnitt liegen, das heterogene Kamazit-Taenitgefüge bei der Kristallisation der Schmelze bilden, und die Bedingungen seiner Stabilität sind für ein Meteoreisen von gegebenem Phosphorgehalt bestimmt durch die Schnittkurven der Flächen, welche den Zustandsraum umgrenzen, in dem ternäre  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Mischkristalle, d. h. Kamazit und Taenit, miteinander im Gleichgewicht sind. Die W-Struktur muß sich also als stabil erweisen, wenn man das Eisen auf irgendeine Temperatur des  $\alpha$ - +  $\gamma$ -Raumes erhitzt, dagegen verschwinden bei den höheren Temperaturen des  $\gamma$ -Raumes und bei den tieferen des  $\alpha$ -Raumes.

Für phosphorärmere Eisen gibt es also zwei getrennte Temperaturbereiche, in denen die W-Struktur stabil und zwei, in denen sie instabil ist. Demgemäß wird beim Abkühlen oder Erhitzen die W-Struktur abwechselnd instabil und stabil. Praktisch kommen für die Auflösung der W-Struktur durch Wiedererhitzung nur die Temperaturen des  $\gamma$ -Raumes in Frage, da bei den tieferen Temperaturen des  $\alpha$ -Raumes der instabile Gefügestand sehr haltbar ist. Das Temperaturintervall des  $\gamma$ -Raumes, in welchem die W-Struktur verschwinden kann, wird nun, wie aus Fig. 4 ersichtlich, bei gegebenem Ni-Gehalt des Eisens mit steigendem Phosphorgehalt immer kleiner und bei einem gewissen Phosphorgehalt der Legierung, welche sich mit ihrem Nickelgehalt ändert, verschwindet es. Diese Grenze ist in Fig. 2 die gestrichelte Kurve  $\gamma_m N$ . Dieselbe verbindet die maximalen Phosphorgehalte der  $\gamma$ -Mischkristalle, also die Konzentrationsmaxima des  $\gamma$ -Raumes, welche in Schnitten wie Fig. 4 auftreten. In Meteoreisen, deren Phosphorgehalt diese nie erreichte Grenze übersteigen würde, müßte die W-Struktur innerhalb eines zusammenhängenden Temperaturgebietes, das sich mit steigenden Nickelgehalten nach tieferen Temperaturen erweitert, beständig sein.

Ist in einem phosphorarmen Eisen, das aus der Schmelze stammende Kamazit-Taenit-Gefüge durch Erhitzen im  $\gamma$ -Gebiet einmal verschwunden, so kehrt es bei tieferen Temperaturen in dieser Form nicht wieder, sondern es entsteht bei den Temperaturen des  $\alpha$ - $\gamma$ -Raumes ein feines Entmischungsgefüge (die Umwandlungsfiguren). Aber auch durch Umschmelzen wird die W-Struktur unter den Bedingungen des Laboratoriums nicht wieder erhalten, es bildet sich zwar Kamazit, umhüllt von Taenit, aber in der Form der an den technischen Legierungen bekannten Dendrite, deren parallel geordnete Äste nicht wie beim Kamazit zu Lamellen

verwachsen sind. Das Verschwinden der W-Struktur beim Erhitzen täuscht so einen thermodynamisch absolut instabilen Zustand vor.

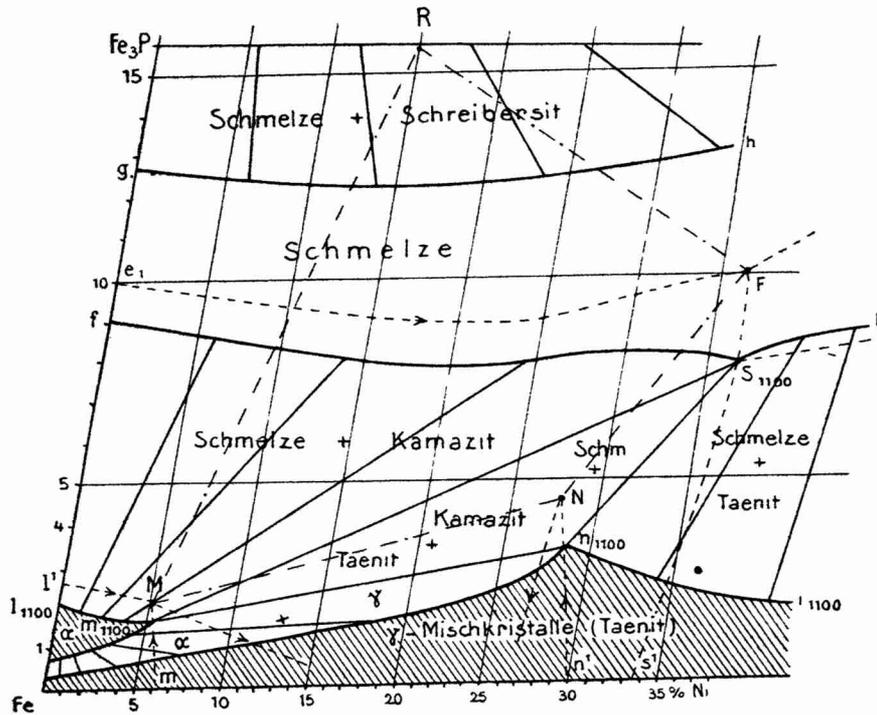


Fig. 7. Isothermen des ternären Systems Fe-Ni-P in der Eisen-Ecke bei 1100°.

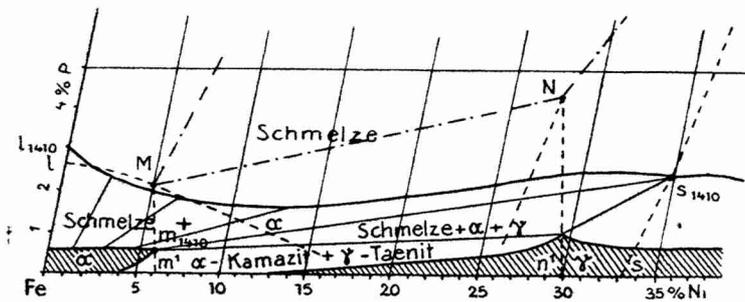


Fig. 8. Isothermen des ternären Systems Fe-Ni-P in der Eisen-Ecke bei 1410°.

Das Verhalten der W-Struktur beim Erhitzen ist aber nicht allein abhängig von den herrschenden Bedingungen des Gleich-

gewichtetes, sondern auch von der Zeitdauer, welche die Einstellung des Gleichgewichtes erfordert. Diese ist bei dem groben Balkengefüge viel größer als bei dem feinen Plessitgefüge, daher letzteres sehr viel schneller verschwindet als ersteres. Weiter nimmt die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung mit sinkender Temperatur und steigendem Phosphor- und Nickelgehalt der Legierungen schnell ab, und von 500° abwärts lassen sich Zustandsänderungen bei Erhitzungszeiten von 50—100 Stunden im allgemeinen nicht mehr feststellen.

Hinsichtlich der Versuche von FRÄNKEL und TAMMANN, sowie von RINNE und BOEKE ergibt sich folgendes: Im ersten Fall befand sich das Damara-Eisen mit 0,03 % Phosphor bei 1000° der Theorie entsprechend im  $\gamma$ -Bereich, ebenso auch im zweiten Fall das El-Inka-Eisen mit 0,23 % Phosphor bei 1300°, was auch durch die Homogenisierung des Plessits bestätigt wird. Die völlige Homogenisierung des Gefüges ist hier nur durch den höheren P-Gehalt und den stärker entwickelten Taenit verhindert worden.

In Fig. 2—4 Tafel 1 sind einige typische Gefügezustände, welche bei der Erhitzung von Eisen mit W-Struktur als Folge des veränderten Gleichgewichtszustandes zwischen Kamazit und Taenit gewöhnlich entstehen, wiedergegeben. Fig. 1 zeigt an einer Probe des Mukerop-Eisens mit 8,19 % Nickel und 0,18 % Phosphor die W-Struktur im Originalzustande. In Fig. 2 befindet sich die W-Struktur im Zustande weit fortgeschrittener Auflösung. Die Probe befand sich  $\frac{1}{4}$  Stunde bei 1350°, also im  $\gamma$ -Raum. Dem entspricht die Vermehrung des Taenits auf Kosten des Kamazits, Homogenisierung des Plessits und das Fehlen von U-Figuren, die Veränderung erfolgte im Sinne einer Homogenisierung. Die umgekehrte Wirkung hat eine Erhitzung auf 750° innerhalb des  $\alpha$ - $\gamma$ -Raumes, wie Fig. 3 zeigt. Bei dieser Temperatur ist die Mischungslücke nach kleineren Nickelgehalten verschoben (vergl. die Isothermen Fig. 2 und 6). Demgemäß ist der Kamazit heterogen geworden und es haben sich in ihm nickelreichere  $\gamma$ -Nadeln abgeschieden, welche die U-Figuren bilden, während der Taenit sich entsprechend einer Zunahme seiner Menge etwas verbreitert hat. In Fig. 4 sieht man ein weiteres Umwandlungsgefüge, welches am Butler-Eisen erhalten wurde. Nach einer ersten Erhitzung auf 1300° in den  $\gamma$ -Raum befand sich das grobe Balkengefüge im Zustande der Auflösung und im Plessit war das heterogene Gefüge bereits vollständig verschwunden, nach einer zweiten Erhitzung auf 700° in den  $\alpha + \gamma$ -Raum hatte sich aber das heterogene Gefüge in den

Feldern des ehemaligen Plessits von neuem gebildet und zwar, wie Fig. 4 zeigt, in Form von U-Figuren.

Nach dem ternären Zustandsdiagramm Fig. 2 und dem Schnitt Fig. 4 entspricht die W-Struktur nicht dem Gefügegenleichgewicht für die Temperatur unserer Umgebung und noch weniger der Weltraumtemperatur, vielmehr sollten die Eisen mit den Nickelgehalten der Oktaedrite von etwa  $500^{\circ}$  abwärts aus homogenen  $\alpha$ -Mischkristallen, also ganz aus nickelreicherem Kamazit, bestehen. Stattdessen hat sich in der W-Struktur ein Gefügegenzustand erhalten, welcher dem Gleichgewicht bei  $600$ – $700^{\circ}$  entspricht. Aus den Isothermen für  $1410^{\circ}$  ersieht man, daß im phosphorfreen Eisen gleich nach der Kristallisation ein Kamazit mit 4% Nickel und ein Taenit mit 13% Nickel im Gleichgewicht sind und daß für den durchschnittlichen Phosphorgehalt des Meteoreisens von 0,25% der Kamazit etwa 5, der Taenit 15–20% Nickel enthalten muß. Fast die gleichen Werte ergeben sich wieder bei  $700^{\circ}$ , wie die Isothermen Fig. 6 zeigen. Diese aus dem Zustandsdiagramm folgenden Werte entsprechen den bekannten Ni-Gehalten des Kamazit mit 4,85–7,16% und des Taenit mit 13,02–35,5%.

Die genauere Kenntnis dieser Verhältnisse, wonach es zwei Temperaturbereiche gibt, in denen die W-Struktur instabil wird, während sie tatsächlich erhalten geblieben ist, bestätigt unsere Vorstellung, daß die Abkühlung des meteorischen Eisens verhältnismäßig schnell erfolgt sein muß.

## 2. Die Umwandlungsformen des $\alpha$ - $\gamma$ -Gefüges und ihre Bildungsbedingungen.

### a) Die U-Figuren.

Nach dem ternären Zustandsdiagramm sind die schon erwähnten U-Figuren ein Entmischungsgefüge des Kamazits, bestehend aus ternären  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Mischkristallen, und die Stabilitätsbedingungen dieses Gefügegenzustandes entsprechen denen der W-Struktur. Im Gegensatz zu der W-Struktur entstehen aber die U-Figuren ausschließlich im festen Zustand.

Die Bildungsbedingungen der U-Figuren im Kamazit übersieht man an einem Schnitt, der bei 5% Nickel, der ungefähren Zusammensetzung des Kamazits, durch die Phosphorecke des Dreistoffsystems gelegt wird (Fig. 5), zugleich gibt dieser Schnitt auch die Entstehungsbedingungen des Gefüges der Hexaedrite. Man erkennt, daß die auf ihm liegenden geschmolzenen Mischungen vollständig kristallisieren unter Bildung von  $\alpha$ -Mischkristallen, d. h. Kamazit, aus welchem die Hexaedrite bestehen. Die Kri-

stallisation führt also hier zu einem homogenen Gefüge, welches erst bei weiterer Abkühlung beim Passieren des  $\alpha$ - $\gamma$ -Raumes vorübergehend heterogen werden kann. Liegt der Phosphorgehalt des Eisens im Bereich des  $\gamma$ -Raumes, so bilden sich in der Grundmasse des primär entstandenen  $\alpha$ -Mischkristalls, dem Kamazit, beim Eintritt in den  $\alpha$ - $\gamma$ -Raum erst orientierte Nadelchen eines  $\gamma$ -Mischkristalles, deren Menge auf Kosten des  $\alpha$ -Mischkristalles sich vergrößert (U-Figuren I. Art). Beim Eintritt in den  $\gamma$ -Raum sind die ursprünglichen  $\alpha$ -Mischkristalle ganz in  $\gamma$ -Mischkristalle umgewandelt, die U-Figuren sind verschwunden, und das Gefüge ist wieder homogen geworden, wird aber zum zweiten Male heterogen beim Wiedereintritt der Legierungen in den  $\alpha$ - $\gamma$ -Raum unter erneuter Bildung von U-Figuren. Es werden jetzt Nadelchen von  $\alpha$ -Mischkristallen in der Grundmasse eines  $\gamma$ -Mischkristalles ausgeschieden (U-Figuren II. Art). Bei noch weiterer Abkühlung müssen auch die U-Figuren II. Art wieder verschwinden, und schließlich muß die Legierung wie zu Anfang aus homogenem Kamazit bestehen. Beim Erhitzen der Legierungen können sich natürlich umgekehrt wie beim Abkühlen U-Figuren I. Art im unteren, U-Figuren II. Art im oberen Umwandlungsintervall bilden.

Fig. 5 und 6 Tafel II zeigen U-Figuren beider Art an künstlichen Fe-Ni-P-Legierungen. In beiden Fällen wurden die U-Figuren erhalten bei Temperaturen des  $\alpha$ - $\gamma$ -Raumes, nachdem die Probe Fig. 5 im  $\alpha$ -Raum, Probe Fig. 6 im  $\gamma$ -Raum zuvor homogenisiert worden war. Hiernach hat man in Probe 5  $\gamma$ -Nadeln in  $\alpha$ -Grundmasse (U-Figuren I. Art) und in Probe 6  $\alpha$ -Nadeln in  $\gamma$ -Grundmasse (U-Figuren II. Art). Diese Unterschiede sind jedoch im allgemeinen, wie auch die angeführten Beispiele zeigen, wenig deutlich ausgeprägt, denn die Ausbildung des Gefüges wird noch durch den Ni- und P-Gehalt der Mischkristalle, durch die Temperatur und die Erhitzungsdauer, sowie durch den Wechsel von Auflösungs- und Abscheidungsvorgängen mitbestimmt.

Bringt man eine Legierung innerhalb des  $\alpha$ - $\gamma$ -Raumes von einer Temperatur auf eine andere, so muß sich das Mengenverhältnis der Gefügebestandteile und ihre Zusammensetzung ändern. Die damit verbundenen Auflösungs- bzw. Abscheidungsvorgänge machen sich bemerkbar durch ein verwaschenes oder zerklüftetes Aussehen der Nadeln (vgl. Abhandl. 1927, Fig. 23, Taf. IV), und zugleich nimmt das Nadelgefüge der U-Figuren, besonders wenn auch noch die Nadeln senkrecht zur Schnittebene gerichtet sind, den Charakter eines Eutektoids an. Die Eutektoidform des  $\alpha$ - $\gamma$ -Entmischungs-

gefüges findet man vielfach im dunklen Plessit, in den Kamazitflecken und in den dichten Ataxiten (vergl. Seneca-River Fig. 15, Taf. VI, und Capland Fig. 43, Taf. VIII, Abhandl. 1927). Außerdem finden sich Übergänge von den U-Figuren zur Eutektoidform (Abhandl. 1927, Fig. 22, Taf. IV). Es handelt sich hier also nur um verschiedene Ausbildungsformen ein und desselben Gefüges.

b) Dunkler bzw. fleckiger Kamazit und Taenit.

Bei dem üblichen Ätzverfahren von Meteoreisenschliffen mit verdünnter Salpetersäure entstehen in manchen Kamaziten schnell dunkle verwaschene Flecke, und feinere Kamazitausscheidungen im Plessit färben sich öfters als Ganzes dunkel. Fig. 9 Taf. III zeigt fleckigen Kamazit im Eisen von Bridgewater bei schwächerer, Fig. 10 im Glorietta-Eisen bei stärkerer Vergrößerung (vergl. auch Fig. 13 Taf. IV). Meist noch tiefere Schwärzungen, welche sehr auffallend sind und vielen Oktaedriten-Gefügen ihr eigentümliches Gepräge geben, zeigen sich auch im Taenit (vgl. Fig. 10, 11, Taf. III).

Die Kamazitflecken sind nickelreichere, nicht phosphorreichere Stellen, an denen eine Ausscheidung von  $\gamma$ -Partikeln eingetreten ist, die entweder submikroskopisch fein geblieben ist oder sich in Form feiner U-Figuren I. Art oder des Eutektoides ausgebildet hat. Daß auch die Schwärzung des Taenits nichts anderes ist als eine submikroskopisch feine  $\alpha$ -Entmischung, nämlich eine Abscheidung von  $\alpha$ -Partikeln, konnte durch Erhitzungsversuche an Carlton- und Glorietta-Eisen gezeigt werden, indem hierbei die Entmischung gröber wurde und an Stelle der Schwärzung das heterogene  $\alpha$ - $\gamma$ -Gefüge (U-Figuren II. Art) trat. Die Entstehung einer  $\gamma$ -Wolke im Kamazit wurde nach achtstündiger Erhitzung auf 700° des Mukerop-Eisens beobachtet. Übrigens ergaben Erhitzungsversuche an Eisen mit dunklen Plessit- und Kamazitflecken diejenigen Gefügeänderungen (fortschreitende Mischung oder Entmischung), welche das Zustandsdiagramm erwarten ließ.

Die Bildungsbedingungen der Kamazit- und Taenitflecke sind also dieselben wie für die übrigen Formen der  $\alpha$ - $\gamma$ -Entmischung. Aus den Schnitten Fig. 4 und 5 sowie aus den Isothermen (Fig. 2, 6, 7 und 8) ist zu ersehen, wie die Flecke als vorübergehende oder als bleibende Gefügeerscheinung im Kamazit durch lokale Erhöhung des Nickel- und Erniedrigung des Phosphorgehaltes, im Taenit umgekehrt durch Erniedrigung des Nickel- und Erhöhung des Phosphorgehaltes bedingt sind. Versuche an künstlichen Legierungen ergaben, daß die  $\alpha$ - $\gamma$ -Entmischung in der feinen Form einer Schwärzung besonders in nickelreicheren Legierungen und

in nickelärmeren nur nach schnellerer Abkühlung erhalten wird, was für die Frage nach den Umständen bei der Bildung der meteorischen Struktur von Bedeutung ist.

### c) Die dichten Ataxite.

Für die Ataxite ergibt sich aus dem Schnitt Fig. 5, daß das Eutektoid in den nickelarmen Gliedern dieser Klasse unter  $600^{\circ}$  instabil wird, aus Fig. 4, daß sich sein Stabilitätsbereich in den nickelreicheren Gliedern nach tieferen Temperaturen unter  $500^{\circ}$  erweitert. In beiden Fällen sollte bei der Abkühlung unter diese Temperaturen das heterogene Gefüge verschwunden und ein homogener Kamazit entstanden sein. Dies ist bei den Hexaedriten, welche ganz aus homogenem Kamazit bestehen, der Fall. Wo sich aber der heterogene Zustand erhalten hat, kann dies durch schnellere Abkühlung oder durch Wiedererhitzung eines ursprünglich homogenen Eisens mit entsprechend schneller Abkühlung oder bei gleichen Abkühlungsbedingungen durch höheren Nickelgehalt, der die Gefügewandlung hemmt, verursacht sein.

Nach Fig. 4 müßten die nickelreicheren Ataxite ursprünglich die W-Struktur gehabt haben, die aber durch sehr langsame Abkühlung oder Wiedererhitzung des Eisens wieder verschwunden sein kann. Ein Beispiel für einen Ataxiten, in welchem die W-Struktur noch erkennbar ist, bildet das N'Goureyrna-Eisen (Abhandl. Fig. 39, Taf. VII). Weiter ergibt Fig. 4, daß das Eutektoid in den nickelreicheren Ataxiten auch noch Rhabdit enthalten kann, was für das Kap-Eisen mit 14,32 % Nickel nachgewiesen werden konnte.

### 3. Der Rhabdit.

#### a) Die Vorgänge bei der Auflösung des Rhabdits im Kamazit und die Bildungsbedingungen des Rhabdits.

Nach früheren Versuchen des Verfassers lösen sich Kristalle des Eisennickelphosphides im Kamazit beim Umschmelzen desselben oder in der Nähe seiner Schmelztemperatur auf unter Bildung eines phosphorreichereren Mischkristalles. Zwischen  $700$  und  $800^{\circ}$  wandelt sich dieser in das Eutektoid um, aus welchem durch Erhitzen auf höhere Temperatur wiederum ein homogener Mischkristall erhalten werden kann, während Rhabdit bei tieferen Temperaturen nicht wieder erhalten wurde. Durch entsprechende Umwandlungsversuche an dichten Ataxiten war das Umwandlungseutektoid als identisch mit dem Gefüge der dichten Ataxite erkannt worden.

Diese Verhältnisse finden nun ihre Erklärung. Aus Fig. 5

sind die Zustandsänderungen zu ersehen, welche ein Rhabdit- bzw. Schreibersit-haltiger Hexaedrit mit beispielsweise 5 % Nickel und 0,5 % Phosphor beim Erhitzen und Wiederabkühlen erleiden muß. Tritt die Probe beim Erhitzen in den  $\alpha$ -Raum, so müssen zunächst die Phosphidkristalle sich auflösen, im  $\alpha$ - $\gamma$ -Raum muß ein heterogenes Gefüge auftreten und wieder verschwinden bei den Temperaturen des  $\gamma$ -Raumes. Beim Wiedereintritt in den  $\alpha$ - $\gamma$ -Raum kann das Gefüge zum zweiten Male heterogen und kurz vor dem Schmelzen zum dritten Male homogen werden.

Nun wird verständlich, warum Phosphidkristalle im Kamazit beim Erhitzen sowohl auf Temperaturen über 900° als auch auf Temperaturen zwischen 700 und 800° sich auflösen, und daß sich im ersten Fall ein homogenes, im zweiten ein heterogenes Gefüge, das Eutektoid, bildet (vgl. Abhandl. 1927, Fig. 3, Taf. I, Fig. 22, 23, 24, Taf. IV).

Das Eutektoid, welches zwischen ungefähr 600 und 900° stabil ist, erhält sich im allgemeinen auch bei weiterer Abkühlung bis auf Zimmertemperatur wegen der Trägheit der Gefügeänderung. Aus diesem Grunde erfordert auch die Wiederausscheidung des Rhabdits bei tieferen Temperaturen sehr viel Zeit, und es wurde die Rhabditlöslichkeit bei der Ausarbeitung des Zustandsdiagrammes bei Erhitzungszeiten von 12—15 Stunden anfänglich zu groß gefunden. Erst nach Erhöhung der Erhitzungsdauer auf fünf Tage gelang es, bei 400° auch noch in einer Legierung mit 5 % Nickel und 0,5 % Phosphor die Ausscheidung sehr feiner Rhabditnadelchen festzustellen. Die Löslichkeitsfläche des Rhabdits erstreckt sich also bis in den Bereich der meteorischen Phosphorgehalte. Damit ist die Frage nach den Bildungsbedingungen des Rhabdits aufgeklärt und die früher vom Verfasser herangezogene Hypothese einer abnormen Phosphoranreicherung, welche die Ausscheidung des Rhabdits ermöglichen sollte, hinfällig geworden.

Das Zustandsdiagramm zeigt, daß Glieder der Phosphidmischkristallreihe  $\text{Fe}_3\text{P-Ni}_3\text{P}$  sich als Rhabdit, d. h. in festem Zustand, abscheiden können aus:

1. ternären  $\alpha$ -Mischkristallen (Kamazit),
2. ternären  $\gamma$ -Mischkristallen (Taenit),
3. heterogenen Gemengen von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Mischkristallen, also im Hexaedriten, Oktaedriten und Ataxiten der verschiedenen Nickelgehalte, was der Erfahrung entspricht.

b) Die Unterscheidung der Rhabditentmischung  
von der  $\alpha$ - $\gamma$ -Entmischung.

Der Rhabdit tritt in dem durch das übliche Ätzverfahren mit verdünnten Säuren hervorgerufenen Gefügebild auf ganz analoge Weise in Erscheinung, wie die  $\alpha$ - $\gamma$ -Entmischung, nämlich in Form von Nadelchen und, wie sich später herausstellte, ebenfalls in Form von Säumen, von Flecken und als Eutektoid. Da überdies die  $\alpha$ - $\gamma$ - und Rhabditentmischung zugleich an denselben Stellen auftreten können, so brauchte man ein Mittel, um diese beiden Entmischungsgefüge voneinander zu unterscheiden. Insbesondere war dies für Taenit und Phosphid erwünscht, da deren große Ähnlichkeit auf Säure-geätzten Schlißflächen zu häufigen Verwechslungen bzw. Unsicherheiten bei der Beschreibung meteorischen Gefüges Anlaß gegeben hat.

Das Ätzmittel, welches den gedachten Zweck in ausgezeichneter Weise erfüllt, ist Natriumpikrat. Legt man die Schlißprobe etwa eine halbe Stunde in eine gesättigte kochende Natriumpikratlösung, so findet man nach dieser Behandlung das ausgeschiedene Phosphid tiefschwarz gefärbt, dagegen sind die phosphorhaltigen ternären  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Mischkristalle in allen ihren Gefügeformen: als Kamazit, Taenit, als U-Figuren, als Eutektoid und als submikroskopische Entmischung (Flecke bei Säureätzung) vollkommen hell geblieben. Während also  $\text{HNO}_3$  beide Entmischungen sichtbar macht, spricht Natriumpikrat nur auf freies Phosphid an. Die Fig. 7 und 8, Taf. II sowie 11—14, Taf. III und IV zeigen die instruktiven Unterschiede zwischen Salpetersäure- und Natriumpikratätzung. Die Verwendbarkeit von Natriumpikrat zur Unterscheidung von Schreibersit und Cohenit wird schon einmal von MOISSAN und OSMOND<sup>12)</sup> gelegentlich ihrer Untersuchungen des Eisens von Cañon Diablo kurz erwähnt, über die vorzügliche Eignung dieses Ätzmittels für die feinere Analyse der meteorischen Struktur sagen die Verfasser jedoch nichts.

c) Das Eisen-Nickelphosphid als Taenitbildner.

Die durch Natriumpikratätzung getrennt von der  $\alpha$ - $\gamma$ -Entmischung sichtbar gemachte Phosphidentmischung zeigt, daß das Phosphid ähnlich wie der Taenit Säume und Bänder bilden und auch in Eutektoidform auftreten kann. Beispiele hierfür sind Fig. 7, 8, Taf. II und 11—14, Taf. III, IV. In Fig. 7 zeigen die

12) Étude micrographique de la météorite de Cañon Diablo, Compt. Rend. Bd. 140, 1905, S. 71.

Mischkristalle einer künstlichen Legierung mit 5 % Nickel und 5 % Phosphor nach Ätzung des Schliffes mit  $\text{HNO}_3$  einen verwickelten Zerfall, in welchem besonders die Taenit-ähnliche Band- bzw. Hüllenform eines Gefügebestandteiles auffällt. Die Umgebung der Mischkristalle ist als Phosphideutektikum erkennbar, welches nach dem Zustandsdiagramm Fig. 2 hier auftreten muß, und dessen heller Bestandteil aus einem Phosphidmischkristall der Reihe  $\text{Fe}_3\text{PR}$ , also aus Schreibersit, besteht. Der Kristallisationsverlauf der Legierung läßt sowohl  $\alpha$ - $\gamma$ - als auch Rhabditentmischung erwarten. Was tatsächlich vorliegt, läßt sich aber nicht unterscheiden. Dies gelingt jedoch mit Hilfe der Natriumpikratätzung (Fig. 8, Taf. II). Das freie Phosphid ist jetzt dunkel geätzt, alles Übrige hell geblieben, und man erkennt, daß das Phosphid in einer mittleren Zone der Mischkristalle ausgeschieden ist, teils in Form eines zusammenhängenden Saumes, teils in Form eines Eutektoides. Weiter zeigt sich, daß das Zerfallsgefüge, welches in Fig. 7 an den Rändern und in den Mitten der Mischkristalle sichtbar ist, durch die  $\alpha$ - $\gamma$ -Entmischung hervorgerufen ist.

In Fig. 7 und 8 fällt auf, daß die Phosphidausscheidungen auf eine mittlere Zone der Mischkristalle beschränkt sind. Dies wird bei Schichtkristallbildung verständlich durch die Gestalt der Kristallisationsbahn der Schmelze, welche im vorliegenden Fall derart gekrümmt sein muß, daß zu Beginn der Kristallisation der Phosphor, später aber das Nickel sich stark anreichert. Letzteres bewirkt, daß in der Randzone die Phosphidabscheidung stark verlangsamt und daher zunächst nur in einer mittleren Zone bemerkbar wird. Im Falle der  $\alpha$ -Mischkristall von einem  $\gamma$ -Mischkristall umhüllt ist, würde die Phosphidausscheidung an der Berührungsgrenze jener beiden Kristallarten der Erfahrung entsprechen, daß eine neue Phase sich mit Vorliebe an der Grenze zweier anderer Phasen bildet.

In der Tat findet sich im meteorischen Eisen das Phosphid in Form von Rhabdit oder von Säumen vor allem an der Kamazit-Taenitgrenze. Fig. 12—14 (Taf. III und IV) sind Beispiele hierfür. Durch  $\text{HNO}_3$ - und Na-Pikratätzung wird in Fig. 11 und 12 für das Carlton-Eisen und in Fig. 13 und 14 für das Glorietta-Eisen gezeigt, daß ein schmaler, an den Kamazit grenzender Saum des Taenit aus Phosphid besteht. Es ergibt sich also die Anordnungsfolge Kamazit-Phosphid-Taenit.

Aus Fig. 11 und 12 ist auch ersichtlich, daß der Taenit ganz aus Phosphid bestehen kann. Bezüglich der Bildungsart der Phosphidsäume lehrt das Zustandsdiagramm (Fig. 2), daß sie bei den

geringen Phosphorgehalten des Meteoreisens von 0,2 bis 0,5 %, falls während der Kristallisation Gleichgewicht herrscht, aus dem flüssigen Zustande nicht entstanden sein können. Wohl aber wäre dies möglich, wenn bei schneller Abscheidung des Kamazits der Phosphorgehalt der Schmelze über der Kristallisationsgrenze sich so anreicherte, daß die Grenze I'MN überschritten wurde. Es würde dann auch die Ausbildung von eutektischem Taenit möglich. Hierzu sind, wie in Fig. 2 ersichtlich, lokale Phosphoranreicherungen in der Schmelze von mehr als 1,5 % Phosphor nötig.

In der Tat ließ sich an künstlichen Legierungen mit 0,3 % Phosphor durch Natriumpikratätzung erkennen, daß die sekundär ausgeschiedenen Bänder, deren Bildung aus dem flüssigen Zustande hier feststeht, zum Teil aus Phosphid bestanden, und daß bei 0,5 % Phosphor bereits eutektisches Gefüge ausgebildet war.

Daß andererseits Phosphidbänder auch im festen Zustande sich ausbilden können, beweist Fig. 8. Beide Bildungsarten kommen für das meteorische Eisen in Betracht, werden sich aber kaum unterscheiden lassen.

Wo „eutektischer Taenit“ in einem Meteoreisen vorkommt, welches die Kennzeichen der Wiedererhitzung (Körnung und Zwillingsgefüge im Kamazit) zeigt, könnte auch an eine Aufschmelzung des Phosphides, welche nach Fig. 4 in Berührung mit gesättigtem Kamazit und Taenit schon bei 970° beginnen und zum vorübergehenden Auftreten des Eutektikums führen kann, gedacht werden (vergl. Fig. 33, Taf. VI, Abhandl. 1927). In Meteoreisen, welche die Zeichen der Wiedererhitzung nicht aufweisen, z. B. in dem Eisen von Toluca (vgl. Abhandl. 1927, Fig. 31, Taf. VI), darf der eutektische Taenit als eine ursprüngliche Gefügeerscheinung angesprochen werden.

Die Rhabditentmischung macht sich im Taenit ähnlich wie die  $\alpha$ - $\gamma$ -Entmischung, wenn sie in sehr feiner Form stattfindet, bei Ätzung des Schliffes mit HNO<sub>3</sub> auch durch dunkle diffuse Flecke bemerkbar. Beim Tempern der Probe lösen sich die Flecke in gröbere Teilchen auf. Die Erscheinung läßt sich auch an künstlichen Legierungen beobachten und wurde an einer Legierung mit 36 % Nickel und 10 % Phosphor studiert. Die Identifizierung als Phosphidausscheidung erfolgt mit Natriumpikratätzung.

#### 4. *Der Plessit.*

Der Plessit, welcher die Räume zwischen dem groben kamazitischen Lamellengefüge ausfüllt, ist die komplizierteste und mannigfaltigste Erscheinung des meteorischen Gefüges, denn es

kommen in ihm alle vorstehend beschriebenen Gefügestufen entweder einzeln oder kombiniert vor, nämlich im normalen Plessit das Balkengefüge mit Taenit in feinerer Form und im dunklen Plessit die U-Figuren, das  $\alpha$ - $\gamma$ -Eutektoid, Kamazit und Taenit mit diffuser Schwärzung (Flecke) und die verschiedenen Formen der Phosphidausscheidung. Die Ursache dieser Mannigfaltigkeit ist offenbar, daß in den Bezirken des Plessits die letzten abnorm zusammengesetzten Reste der meteorischen Schmelze kristallisiert sind.

Eine einfachere Form von „dunklem“ Plessit zeigt das Carlton-Eisen (Fig. 11, Taf. III). Über den Aufbau dieses Plessits belehrt uns der Vergleich der Salpetersäureätzung (Fig. 11) mit der Natriumpikratätzung (Fig. 12). Es ergibt sich, daß die in Fig. 11 hellen Ränder der Plessitfelder nicht einheitlich sind, sondern daß auf den sie umgebenden Kamazit zunächst ein Phosphidsaum folgt und erst darauf der eigentliche Taenit, d. h. ein nickelreicherer  $\gamma$ -Mischkristall. Die Schwärzung, welche nur bei Ätzungen mit Salpetersäure, nicht aber mit Natriumpikrat auftritt, ist dadurch als  $\alpha$ - $\gamma$ -Entmischung gekennzeichnet. Die Felder dieses dunklen Plessits bestehen also aus einem  $\gamma$ -Mischkristall, der bis auf eine schmale Randzone sich unter Ausscheidung sehr feiner  $\alpha$ -Partikel entmischt hat. Das Ausbleiben der Entmischung in der Randzone beruht nach Fig. 2—7 auf höherem Nickel- und niedrigerem Phosphorgehalt.

Eine kompliziertere Form des dunklen Plessits findet man im Glorietta-Eisen. Fig. 13, Taf. IV zeigt die Ecke eines Plessitfeldes nach Ätzung mit Salpetersäure, Fig. 14 eine Ecke desselben Feldes mit Natriumpikrat geätzt. Dieser Plessit unterscheidet sich von dem des Carlton-Eisens dadurch, daß in dem mittleren Teil der Felder noch eine weitere Zone vorkommt mit einem etwas gröberen Entmischungsgefüge. Der Vergleich der beiden Ätzungen zeigt, daß hier die  $\alpha$ - $\gamma$ -Entmischung als U-Figuren und die Phosphidentmischung sich überlagern. In der Mitte des Feldes sind beide Entmischungen am größten, nach dem Rande zu werden beide feiner, aber die Schwärzung der  $\alpha$ - $\gamma$ -Entmischung (Fig. 13) erstreckt sich weiter zum Rande als die Phosphidentmischung (Fig. 14). Der Glorietta-Plessit unterscheidet sich also vom Carlton-Plessit durch seinen größeren Phosphorgehalt.

Der normale Plessit muß sich offenbar auf die gleiche Art gebildet haben wie das grobe Balkengefüge, nämlich aus der Schmelze, der dunkle Plessit hingegen stellt sich als das Ergebnis von Umwandlungen in festem Zustande dar, nämlich als die Masse

eines sekundär aus der Schmelze gebildeten  $\gamma$ -Mischkristalls, in der die  $\alpha$ - bzw. die Rhabditentmischung eingetreten ist.

Diese Entmischung zeigt nach Fig. 4 (vergl. auch die Isothermen z. B. Fig. 6) einen erhöhten P-Gehalt in den mittleren Partien des Plessit an. Derartige regelmäßig lokalisierte Anreicherungen eines Legierungsbestandteiles bilden sich aber nach unseren Erfahrungen gewöhnlich bei der Kristallisation der Schmelze, nicht aber bei Umwandlungen im festen Zustande aus, und wo sie sich im ersteren Falle gebildet haben, verschwinden sie bei längerem Verweilen der Legierung auf höherer Temperatur. Ihr Vorhandensein in der W-Struktur spricht also im Sinne unserer Vorstellung für die Bildung der W-Struktur aus dem flüssigen Zustande und für eine verhältnismäßig schnelle Abkühlung des meteorischen Eisens.

Daß die Abkühlung des meteorischen Eisens keine extrem langsame gewesen sein kann, darauf deutet auch die schnelle Vergrößerung des Entmischungsgefüges der Kamazit- und Taenitflecke nach wenige Stunden langem Erhitzen.

Wie die Kristallisation der Schmelze nach Ausbildung des Balkengefüges weiter und zu Ende verlaufen ist, kann man aus dem zonaren Aufbau des Plessits schließen. Diejenigen Gefügestände, welche erhöhten Nickel- bzw. Phosphorgehalt anzeigen, wie Taenit und  $\alpha$ -Flecke oder U-Figuren und Phosphidausscheidungen, finden sich nämlich häufig am Rande der Plessitfelder, während nach deren Mitte zu das Gefüge wieder einen mehr oder weniger normalen Charakter annimmt. Hieraus wäre zu folgern, daß die Kristallisation in den betreffenden Fällen von den Mitten der Plessiträume ausging und die letzten Reste der Schmelze an ihren Rändern erstarrte.

##### 5. *Der Schreibersit.*

Die als Schreibersit bekannten gröberen Ausscheidungen von Eisennickelphosphid haben nach COHEN<sup>13)</sup> die Form von Tafeln, Körnern mit Kristall- und abgerundeten Flächen und von größeren Platten. Dem ist hinzuzufügen, daß manche Schreibersitausscheidungen eine ausgesprochene Tropfenform besitzen. Tropfenförmige Ausscheidungen vom Aussehen des Schreibersits sind vielfach als Cohenit ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) angesprochen worden. Daß beide, Schreibersit und Cohenit, als Tropfen auftreten können, und aus welcher Ursache, wird für den Schreibersit hier, für den Cohenit an anderer Stelle gezeigt werden.

13) Meteoritenkunde, Stuttgart 1894, Heft I, S. 124.

Der Schreibersit findet sich in der Regel als Einschluß im Kamazit, wo er öfters Nester bildet, bei Oktaedriten sind in dem Kamazitbalken Körner von Schreibersit öfters perlschnurartig aneinander gereiht oder sie sammeln sich in der Nähe der Reichenbachschen Schwefeleisenlamellen, und fast regelmäßig umhüllt der Schreibersit den Troilit oder ist mit ihm verwachsen. Feinere Emulsionen von Phosphid fand der Verfasser gelegentlich auch im Plessit.

a) Die Bildungsbedingungen des Schreibersit ergeben sich folgendermaßen. Dem Zustandsdiagramm ist zu entnehmen, daß das Phosphid aus der Schmelze sich nur dann ausscheiden kann, wenn in derselben eine abnorme Anreicherung des Phosphorgehaltes stattfindet, und daß alsdann auch nur eine sekundäre Ausscheidung, nach dem Kamazit, in Frage kommt. Die perlschnurartige Aufreihung unabhängiger Schreibersitkörner in dem Balken der Oktraedite läßt sich so erklären, denn die Lagerung der Körner kann nur durch früher vorhanden gewesene Kamazitlamellen bestimmt worden sein. Man kann sich dies so vorstellen, daß beim schnellen Vorwärtsdringen der Lamellen der Phosphorgehalt der Schmelze an der Kristallisationsgrenze sich abnorm erhöht, was zur periodischen Ausscheidung von Phosphidkristallen geführt hat.

Daß derartige größere Phosphidkristalle sich wirklich aus der Schmelze, nicht in festem Zustand gebildet haben, dafür spricht, daß die Schreibersite häufig von Höfen umgeben sind. Fig. 15, Taf. IV zeigt diese Erscheinung. Der den Schreibersitkristall umgebende gekörnte Hof könnte einer an Phosphor verarmten Zone, die weitere Umgebung mit dem Eutektoid der  $\alpha$ - $\gamma$ -Entmischung (als solche identifiziert durch Natriumpikratätzung) einer phosphorreichereren Zone der ehemaligen Schmelze entsprechen. Ein solcher Verarmungshof würde auf eine schnelle Ausscheidung des Schreibersitkristalls mit vorausgegangener Unterkühlung hindeuten. In der Tat ist in künstlichen Legierungen die Ausscheidung des Phosphides stets mit Unterkühlung verbunden. Da das Seneca-Eisen aber die Kennzeichen der Wiedererhitzung zeigt, so können die Höfe um die Schreibersitkristalle auch durch die beginnende Auflösung derselben im festen Zustande bedingt sein, denn nach Fig. 5 muß bei etwa 700° innerhalb eines entsprechenden Konzentrationsgefälles auf das Phosphid erst eine homogene  $\alpha$ -Zone und auf diese das  $\alpha$ - $\gamma$ -Gefüge folgen.

Die den Oktaederflächen parallel geordneten Schreibersit-

Platten, welche öfters die Kamazitmasse der Hexaedrite durchsetzen, sind als sekundäres Kristallisationsprodukt der zuletzt an Phosphor abnorm angereicherten Schmelze aufzufassen.

Das Vorkommen von Schreibersit in Tropfenform findet in dem Zustandsdiagramm des Systems Fe-Ni-P keine Erklärung, denn eine Mischungslücke im flüssigen Zustande existiert darin nicht. Dagegen tritt eine solche auf in dem ternären System Fe-P-S, dessen Zustandsdiagramm durch eine Untersuchung des Verfassers mit O. DE VRIES<sup>14)</sup> jetzt bekannt ist. Andererseits zeigt das vom Verfasser mit W. TONN ausgearbeitete Zustandsdiagramm des Systems Fe-Ni-S<sup>15)</sup> keine Entmischung in flüssigem Zustande. Schwefel und Phosphor bewirken also im flüssigen Nickeisen für sich allein keine Entmischungserscheinungen, wohl aber wenn sie beide gleichzeitig zugegen sind. Das ist aber bei dem betreffenden Meteoreisen mit tropfenförmigem Schreibersit, wie aus den vorliegenden Analysen und den Verwachsungen von Troilittropfen mit Schreibersit ersichtlich ist, tatsächlich der Fall.

Im einzelnen würden die Bedingungen für das Auftreten von tropfenförmigem Schreibersit aus dem Zustandsdiagramm des quaternären Systems Fe-Ni-P-S ersichtlich sein. Da dies noch nicht bekannt ist, muß der Betrachtung das in Fig. 9 wiedergegebene Zustandsdiagramm des ternären Systems Fe-P-S zugrundegelegt werden, an welchem sich die Verhältnisse im wesentlichen übersehen lassen. Das Diagramm zeigt, daß das Phosphid  $Fe_3P$  und das Eisensulfid  $FeS$  im flüssigen Zustande nur beschränkt mischbar sind. Es besteht eine Mischungslücke  $M'N'$ , welche sich durch Zusatz von Eisen schließt.  $M'F_1K'F_2N'$  umgrenzt das Gebiet der primären Ausscheidung, wo im vollständig geschmolzenen Zustand der Legierungen zwei flüssige Phasen im Gleichgewicht sind. Hieran schließt sich nach der Eisenecke zu das Gebiet der sekundären Entmischung  $F_1K'B'a_2F_1$ , in welchem die Schmelzen zu Beginn der Kristallisation homogen sind und erst, wenn durch Ausscheidung von Eisenphosphormischkristallen die Zusammensetzung der Schmelzen auf die Kurve  $F_1K'F_2$  gelangt ist, sich Tropfen bilden, nämlich in phosphorreichen Schmelzen  $K'F_1$ , schwefelreiche Tropfen der Zusammensetzung  $K'F_2$  und in schwefelreichen Schmelzen  $K'F_2$  phosphorreiche Tropfen  $K'F'$ . Man hat danach zu erwarten, daß die Legierungen im Gebiet der primären Entmischung aus zwei kristallisierten Schichten bestehen, von denen

14) Archiv für das Eisenhüttenwesen 4 (1930/31), S. 613.

15) Archiv für das Eisenhüttenwesen 3 (1929/30), S. 769.

jede bei nicht völliger Abtrennung Tropfen der anderen Schicht enthält. Fig. 16, Taf. IV zeigt dies an einer quaternären Legierung aus 73 % Fe, 15 % S, 7 % P und 5 % Ni. Man erblickt in der oberen sulfidischen Schicht helle Tropfen, welche aus Schreibersit und einem Eutektikum bestehen, und in der unteren phosphidischen einen dunklen Sulfidtropfen, welcher dem Troilit entspricht.

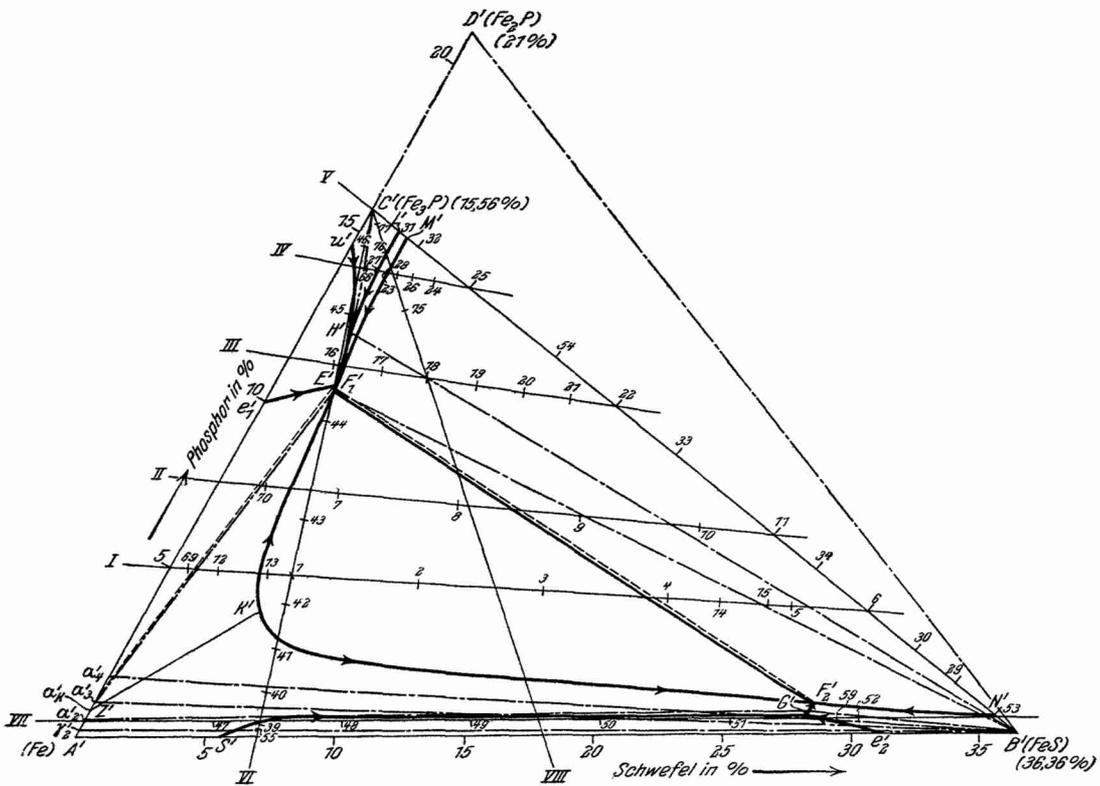


Fig. 9. Zustandsdiagramm des Systems F-P-S.

Dagegen wird man im Gebiet der sekundären Entmischung, welche für das meteorische Eisen in Betracht kommt, weil es sich bis zu den niedrigen Phosphor- und Schwefelgehalten des Meteorisens erstreckt, keine Schichten, sondern nur lokale Tropfenbildungen antreffen.

Das Zustandekommen von Schreibersit in Tropfenform und Verwachsen mit Troilit, wie es Fig. 17, Taf. V im Zacatecas-Eisen zeigt, möge an Hand von Fig. 9 erläutert werden. Nimmt man an, daß der Phosphorgehalt der Schmelze während der Ausschei-

zung des Kamazits die Grenze von 2<sup>o</sup>/<sub>o</sub>, welche nach Fig. 2 für die Ausscheidung von Phosphid nötig ist, lokal erreicht und überschritten hatte, so fiel die Schmelze nach Fig. 9, wenn ihr Schwefelgehalt nur wenige Zehntel Prozent betrug, bereits in das Feld der sekundären Entmischung. Während der Ausscheidung des Kamazits mußte dann die Zusammensetzung der Schmelze auf das Kurvenstück  $K'F_1$  gelangen und ein sulfidischer Tropfen entstehen, der, nachdem er die Zusammensetzung  $F_2$  erreicht hatte, kristallisierte zu Troilit unter gleichzeitiger Ausscheidung von Kamazit und von Tropfen der phosphorreichen flüssigen Phase  $F_1$ , welche hierauf den Schreibersit lieferte, eutektisch ausgeschieden mit Kamazit und etwas Troilit. In der Tat zeigt unter diesen Umständen entstandener Schreibersit bald Tropfenform, bald eutektischen Charakter oder Übergänge zwischen beiden. In Fig. 17 sind demgemäß durch Na-Pikrat dunkel gefärbte Schreibersittröpfchen, teils innerhalb, teils in der Kamazit-Umgebung eines großen Troilittropfens und außerdem auch eutektischer Schreibersit deutlich zu erkennen.

Die Verwachsung von Schreibersit und Troilit rührt also, wie das Zustandsdiagramm zeigt, daher, daß die sulfidische flüssige Phase bei ihrer Kristallisation eine phosphidische, und umgekehrt die phosphidische eine sulfidische abscheiden muß. Diese letztere Erscheinung zeigt Fig. 18 an einer künstlichen Legierung. Ein heller zu Phosphid (Schreibersit) erstarrter Tropfen befindet sich hier in einer dunkel geätzten Umgebung aus Schwefeleisen (Troilit) und zeigt in seinem Innern zahlreiche, bei seiner Erstarrung entstandene Tröpfchen von Schwefeleisen. Die Einbuchtung des Phosphidtropfens links unten entspricht der Ausstoßung und Vereinigung eines solchen Tröpfchens mit der Umgebung. Fig. 19 zeigt noch eine Emulsion von Eisensulfid in künstlichen Schreibersitkristallen einer quaternären S-Ni-P-haltigen Legierung. Die Orientierung der Sulfidtröpfchen wird hier durch den Schreibersit bestimmt.

b) Die Auflösung des Eisennickelphosphides  
im meteorischen Eisen bei höheren Temperaturen.

Die mit der Auflösung der Phosphidkristalle verknüpften Gefügeerscheinungen, welche sehr charakteristische Merkmale der Wiedererhitzung bilden, sind vom Verfasser bereits früher beschrieben. Aus Fig. 5 sind die Veränderungen, welche ein Kristall des Eisennickelphosphides in Berührung mit Kamazit beim Erhitzen erleidet, wenn in jedem Augenblick der Gleichgewichtszustand herrscht, leicht abzulesen.

Liegt die Erhitzungstemperatur unter  $600^{\circ}$ , so löst sich der Kristall im Kamazit einfach auf; zwischen  $600$  und  $950^{\circ}$  kann sich in Berührung mit ihm zunächst vorübergehend eine homogene  $\alpha$ -Zone, darauf eine heterogene Zone mit dem  $\alpha$ - $\gamma$ -Eutektoid bilden, und letzteres bleibt zwischen  $700$  und  $800^{\circ}$  schließlich allein als stabiler Endzustand übrig (vgl. Abhandl., Fig. 38, Taf. VII). Die Zusammensetzung des Eutektoids ist aus den betreffenden Isothermen zu entnehmen.

Erhitzt man auf Temperaturen über  $970^{\circ}$  (Punkt M in Fig. 2 und 5), so wird das Eisen-Nickel-Phosphid an der Berührungsgrenze mit Kamazit offenbar zu schmelzen beginnen, sobald hier der Kamazit den Phosphorgehalt des gesättigten Mischkristalles erreicht hat (vgl. die Isothermen für  $1100^{\circ}$ , Fig. 7). Die Zusammensetzung der Schmelze muß anfänglich einem Punkte der eutektischen Kurve e<sub>1</sub>F in Fig. 2 entsprechen und bei höherer Temperatur durch einen Punkt der betreffenden Isotherme, z. B. fS in Fig. 7 dargestellt werden. In der nächsten Umgebung des schmelzenden Kristalles entsteht nun das  $\alpha$ - $\gamma$ -Gefüge (vgl. Abhandl., Fig. 18/19, Taf. IV). Weiterhin kann eine Zone aus homogenen  $\gamma$ -Mischkristallen folgen, und das Endergebnis der isothermen Zustandsänderungen zwischen  $1000$  und  $1200^{\circ}$  wird in der Regel ein ganz aus homogenen  $\gamma$ -Mischkristallen bestehendes Gefüge sein.

Da der Gesamtphosphorgehalt des Phasenkomplexes Phosphid + Kamazit für Temperaturen bis  $1350^{\circ}$  in der Regel in das Gebiet des festen Zustandes fällt, so ist das Schmelzen des Phosphides hier nur eine vorübergehende Erscheinung, welche dadurch bedingt ist, daß die Geschwindigkeit der Phasenumwandlung verhältnismäßig klein ist. Kommt es bei schnellerem Erhitzen auf hohe Temperaturen und bei größeren Phosphidkristallen zur Bildung größerer Mengen von Schmelze, so müssen sich aus ihr bei nun folgender Abkühlung primär gesättigte  $\alpha$ -Mischkristalle bilden, die ihrerseits Rhabdit ausscheiden können und sekundär muß das Phosphideutektikum auftreten (vgl. Abhandl. Fig. 26 und 28, Taf. V).

Bei  $970^{\circ}$ , der Temperatur der Vierphasenebene MFRN, kann Phosphid auch im nickelreicheren Taenit zu schmelzen beginnen. Nach Ätzung der Schliffebene mit  $\text{HNO}_3$  zeigt sich dann ein feines bläulich erscheinendes nickelreiches Phosphidentektikum und der betreffende gesättigte  $\gamma$ -Mischkristall als sekundäre Ausscheidung (vgl. Abhandl. Fig. 29 und 30, Taf. V und Fig. 33, Taf. VI). Es handelt sich also hier um eine Phosphidaufschmelzung im Taenit, während Fig. 26 und 28 (Abhandl. Taf. V) Phosphidaufschmelzung im Kamazit zeigen.

Aus vorstehenden Betrachtungen ergibt sich, daß die Umwandlungerscheinungen, welche im Gefüge eines Meteoreisens durch Wiedererhitzung hervorgerufen werden, sehr verschieden sein können, denn der jeweils erhaltene Gefügestand und die Art seiner Ausbildung hängen von der Zusammensetzung des Meteoreisens, von der Temperatur und ihrer Wirkungsdauer, von der Geschwindigkeit der Erhitzung und der Abkühlung, sowie von der Größe bzw. Masse der sich umwandelnden Gefügebestandteile ab.

### Zusammenfassung.

Es hat sich auf Grundlage des ternären Realdiagrammes Fe-Ni-P folgendes ergeben:

Das Stabilitätsgebiet der W-Struktur wird durch den Phosphorgehalt des Meteoreisens erweitert und nach tieferen Temperaturen verschoben. Im einzelnen sind die Bedingungen aus dem Zustandsdiagramm abzulesen. Als sekundäres Moment für die Erhaltung des bei hoher Temperatur entstandenen heterogenen  $\alpha$ - $\gamma$ -Gefüges kommt hinzu die Herabsetzung der Geschwindigkeit der Umwandlung durch Phosphor und Nickel.

Für die U-Figuren, für das Umwandlungseutektoid, welches in dunklem Plessit und in den dichten Ataxiten vorkommt, und für die nach  $\text{HNO}_3$ -Ätzung auftretenden dunklen Flecke in Kamazit und Taenit gelten im Gebiet des festen Zustandes die gleichen Stabilitätsbedingungen wie für die W-Struktur, denn alle diese Gefügestandarten sind heterogene Gemenge aus ternären  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Mischkristallen und unterscheiden sich im wesentlichen nur dadurch voneinander, daß die grobe W-Struktur ein aus der Schmelze entstandenes Kristallisationsgefüge sein muß, während die feinen U-Figuren, das Eutektoid und die Flecke ein im festen Zustande gebildetes Umwandlungsgefüge darstellen.

Die verschiedene Ausbildungsform des  $\alpha$ - $\gamma$ -Entmischungsgefüges als U-Figuren und Eutektoid ist durch sekundäre Umstände: Zusammensetzung des zerfallenden Mischkristalls, Wechsel von Ausscheidungs- und Auflösungs Vorgängen, verschiedenartige Temperatureinwirkungen, bedingt. Eine eutektische Schnittkurve der Sättigungsflächen der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Mischkristalle, welche man als Ursache des Eutektoides vermuten könnte, existiert nicht.

In den dunklen Wolken und Schwärzungen des Kamazits und Taenits hat man eine feine, zum Teil submikroskopische  $\alpha$ - $\gamma$ -Entmischung an nickelreicheren und phosphorärmeren Stellen des

Kamazits, bezw. nickelärmeren und phosphorreicherer Stellen des Taenits vor sich. Diese Schwärzungen sind dadurch, daß sie an Eisen auftreten, in denen die Merkmale der Wiedererhitzung ( $\alpha$ -Körnung,  $\gamma$ -Zwillinge, Phosphidaufschmelzung) fehlen, als ursprüngliche Gefügeerscheinung gekennzeichnet.

Rhabdit und Schreibersit sind Glieder einer lückenlosen Mischkristallreihe der Phosphide  $\text{Fe}_3\text{P}$  und  $\text{Ni}_3\text{P}$ . Ihre Bildungsbedingungen im Meteoreisen sind aus dem Zustandsdiagramm abzulesen.

Die Phosphidentmischung läßt sich von der ihr sehr ähnlichen  $\alpha$ - $\gamma$ -Entmischung leicht unterscheiden durch Ätzung der Schlißfläche mit Natriumpikrat.

Schreibersit in Form von Kristallen und Platten ist als sekundär aus der Schmelze gebildet anzusehen. Phosphidausscheidungen in Form von Bändern, welche dem Taenit ähneln, können sich aus der Schmelze, aber auch im festen Zustand gebildet haben, wie Versuche an künstlichen Legierungen zeigten.

Phosphidausscheidung aus der Schmelze ist nur möglich als Folge lokaler Phosphoranreicherung in der Schmelze. Diese kann entweder von vornherein vorhanden gewesen sein (Schreibersit-nester), oder sie ist durch Ausscheidung des Kamazits bzw. des Taenits herbeigeführt worden.

Die Abscheidung von Phosphid im festen Zustand verläuft bei tieferen Temperaturen außerordentlich träge. Daher ist Rhabdit, nachdem er sich bei höherer Temperatur einmal aufgelöst hat, bei tieferer nur sehr schwer wieder zur Ausscheidung zu bringen.

Die Tropfenform des Schreibersits und seine Verwachsungen mit Troilit finden ihre Erklärung durch das Zustandsdiagramm des Dreistoffsystems Fe-P-S, welches eine Mischungslücke im flüssigen Zustand aufweist.

Die Umwandlungsgefüge, welche durch Auflösung des Rhabdit und Schreibersit beim Wiedererhitzen eines Meteoreisens entstehen (Eutektoidbildung, Phosphideutektika in Kamazit und Taenit), werden durch das Zustandsdiagramm des Systems Fe-Ni-P und dessen Isothermen im einzelnen verständlich.

Für die Erklärung der W-Struktur erscheint die Tatsache von Bedeutung, daß in der W-Struktur extrem feine und extrem grobe Gefügeformen zusammen auftreten und daß im Temperaturgebiet von 800—1000° die ersteren leicht verschwinden und leicht wieder entstehen, während die letzteren — die groben Kamazitbalken — sich als sehr beständig erweisen, denn diese Verhältnisse deuten darauf hin, daß die groben Gefügeteile sich auf anderem Wege gebildet haben als die feinen.

Auf Grund unserer gegenwärtigen Kenntnisse gelangt man zu der folgenden detaillierteren Vorstellung von der Entstehung der W-Struktur: Zuerst hat sich aus der Schmelze das grobe Kamazitlamellengefüge gebildet und darauf der Taenit, welcher als Grundmasse die Zwischenräume des ersteren ausfüllt.

Die hieran sich anschließenden Gefügeänderungen im festen Zustande haben sich nun vorwiegend nur innerhalb des Kamazit und innerhalb des Taenit abgespielt, während die gegenseitige Einwirkung zwischen Kamazit und Taenit wegen der außerordentlich groben Ausbildung dieser Gefügebestandteile und wegen der Reaktionsträgheit des Taenit verhältnismäßig gering geblieben ist. Das Gefüge als Ganzes befand sich also nicht im Gleichgewicht.

So hat sich das Kristallisationsgefüge, welches im Verlaufe der Abkühlung — beim Passieren des  $\gamma$ -Raumes — vorübergehend instabil wurde, erhalten, bis es bei etwa  $600^{\circ}$  wieder stabil wurde. In dieser Gegend ist dann das Gleichgewicht eingefroren, denn das Gefüge und die Zusammensetzung der Gefügebestandteile entsprechen ungefähr dem vom Zustandsdiagramm in diesem Temperaturgebiet geforderten Gleichgewichtszustand.

Bezüglich des Kamazit lehrt das Zustandsdiagramm, daß derselbe bei seiner Umwandlung im Verlauf der Abkühlung heterogen, homogen, wieder heterogen und schließlich bei etwa  $600^{\circ}$  endgültig homogen werden muß. Demgemäß ist das heterogene Umwandlungsgefüge im Kamazit, abgesehen von einzelnen Ni-reicheren Stellen, den Kamazitflecken (U-Figuren I. Art), verschwunden.

Dagegen gelangt der Taenit bei seiner Abkühlung in den  $\alpha$ - $\gamma$ -Raum, welcher sich bei den hohen Ni-Gehalten des Taenit nach tieferen Temperaturen erstreckt, sodaß das hierbei im Taenit entstehende heterogene Gefüge erhalten bleiben mußte. Der dunkle Plessit und die Taenitflecken sind die Ni-ärmeren und P-reicheren Stellen in der Masse des  $\gamma$ -Mischkristalls, an denen die Entmischung submikroskopisch oder unter Ausbildung sichtbarer  $\alpha$ -Nädelchen (U-Figuren II. Art) eingetreten ist.

Die W-Struktur ist somit aufzufassen als Überrest des Kristallisationsgefüges, innerhalb dessen noch Umwandlungsvorgänge im festen Zustande stattgefunden haben.



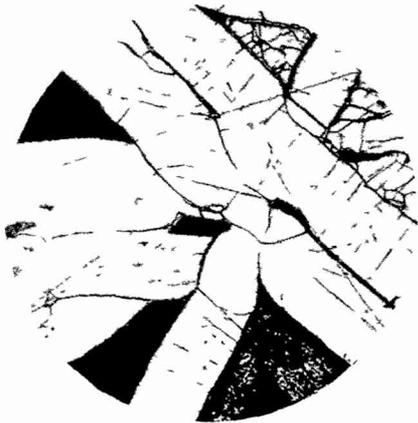


Fig. 1  
Eisen von Mukerop, Originalzustand  
geätzt mit verd.  $\text{HNO}_3$ ;  $30\times$  vergrößert.



Fig. 2.  
Eisen von Mukerop,  $\frac{1}{4}$  h auf  $1350^\circ$  erhitzt,  
geätzt durch Anlassen.  $70\times$  vergr.  
Fortgeschrittene Homogenisierung.



Fig. 3.  
Eisen von Mukerop, 8 Stunden auf  $750^\circ$   
erhitzt, geätzt mit verd.  $\text{XNO}_3$ ;  $70\times$  vergr.  
Ausscheidung von  $\gamma$ -Nadeln im Kamazit  
(U-Figuren).

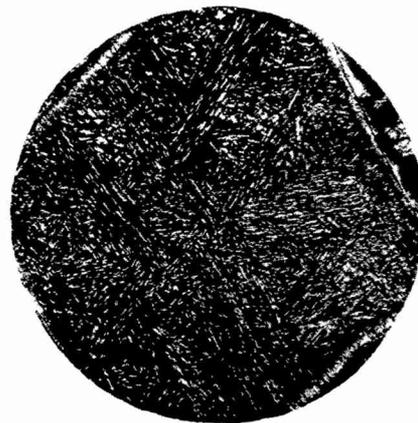


Fig. 4.  
Butler-Eisen,  $\frac{1}{2}$  St. auf  $1300^\circ$ , darauf 6 St.  
auf  $700^\circ$  erhitzt, geätzt mit verd.  $\text{HNO}_3$ ;  
 $70\times$  vergr. Der heterogene Zustand im  
Plessit beseitigt und wieder hervorgerufen.





Fig. 5.  
Legierung mit 2% Ni und 0,7% P  
12 St. auf 630° erhitzt, vorher im  $\alpha$ -Raum  
homogenisiert.  $\gamma$ -Nadeln, U-Figuren  
I. Art. Geätzt mit alkohol. Pikrinsäure.  
70 $\times$  vergr.

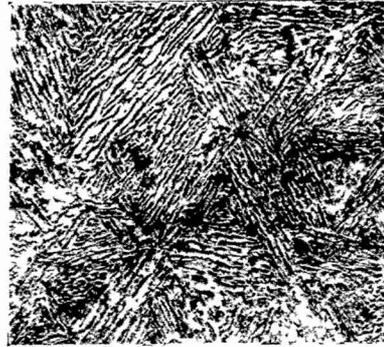


Fig. 6.  
Legierung mit 5% Ni und 0,5% P  
12 St. auf 630° erhitzt, vorher im  $\gamma$ -Raum  
homogenisiert.  $\alpha$ -Nadeln, U-Figuren II. Art.  
geätzt mit alk. Pikrinsäure. 220 $\times$  vergr.

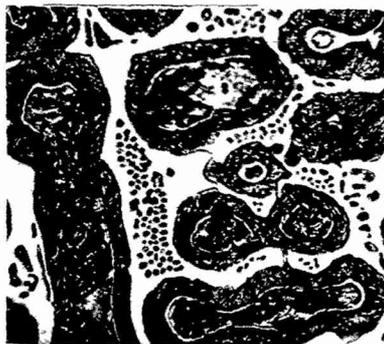


Fig. 7.  
Legierung mit 5% Ni und 5% P  
langsam abgekühlt. Mischkristalle mit  
 $\alpha$ - $\gamma$ - und Phosphidentmischung, Phos-  
phid in Form von Saumen. HNO<sub>3</sub>-Ätzung.  
70 $\times$  vergr.



Fig. 8.  
Dasselbe Gefüge wie in Fig. 7, aber  
geätzt mit Natriumpikratlösung.  
70 $\times$  vergr.





Fig. 9.  
Fleckiger Kamazit im Eisen von Bridge-  
water.  $\text{HNO}_3$ -Atzung.  $4\times$  vergr.

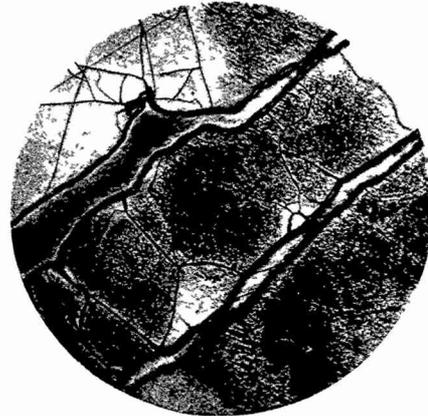


Fig. 10.  
Fleckiger Taenit und fleckiger Kamazit  
im Glorietta-Eisen.  $\text{HNO}_3$ -Atzung.  
 $70\times$  vergr.

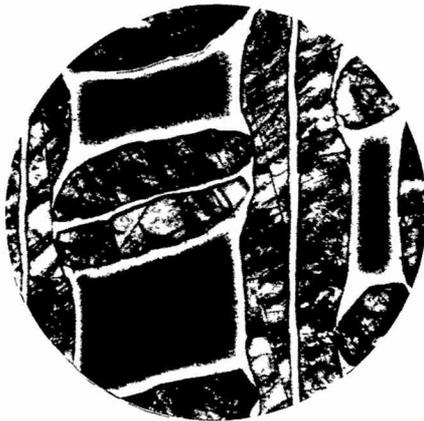


Fig. 11.  
Gefüge des Eisens von Carlton.  
 $\text{HNO}_3$ -Atzung.  $70\times$  vergr.

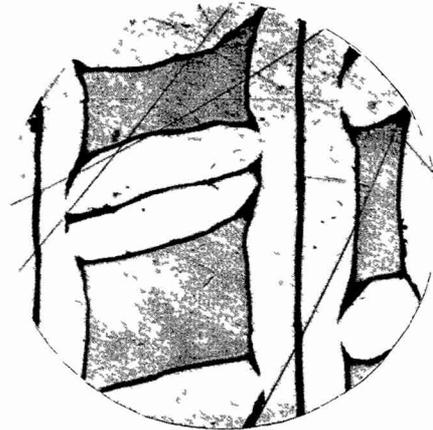


Fig. 12.  
Die gleiche Stelle wie in Fig. 11. Phos-  
phidsaume, nachgewiesen durch Na-Pikrat-  
atzung.  $70\times$  vergr.





Fig. 13.  
Zonarer Aufbau des Plessit im Glorietta-  
Eisen.  $\text{HNO}_3$ -Ätzung.  $70\times$  vergr.



Fig. 14.  
Derselbe Plessit wie in Fig. 13. Beteiligung  
des Phosphides am Aufbau des Plessit, nach-  
gewiesen durch Na-Pikratätzung.  
 $70\times$  vergr.

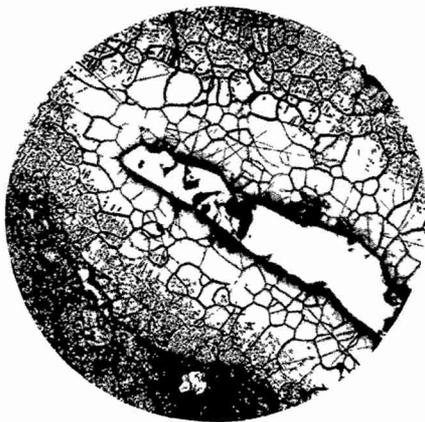


Fig. 15.  
Schreibersitkristall im Eisen von Seneca  
River, umgeben von verschieden striierten  
Zonen.  $\text{HNO}_3$ -Ätzung.  $70\times$  vergr.



Fig. 16.  
Quaternäre Legierung (73 % Fe, 15 % S,  
7 % P, 5 % Ni) mit sulfidischer und phos-  
phidischer Schicht und entspr. Tropfen (hell  
Schreibersit, dunkel Troilit).  $\text{HNO}_3$ -Ätzung.  
 $70\times$  vergr.





Fig. 17.  
Troilit-Tropfen mit Schreibersit-Ausscheidungen  
im Kamazit des Zacatecas-Eisens.  
Na-Pikrat-Ätzung. 30× vergr.



Fig. 18.  
Dem Schreibersit entsprechender Phosphid-  
tropfen mit Sulfidtröpfchen im Innern,  
umgeben von Sulfid. Legierung aus 66,9 %  
Fe, 30,6 % S, 2,5 % P angelassen.  
450× vergr.

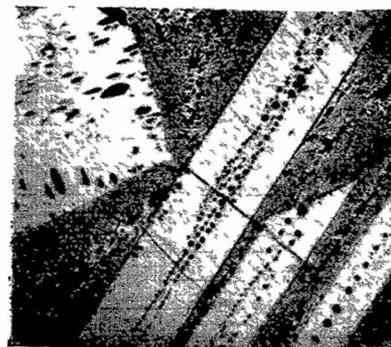


Fig. 19.  
Sulfidemulsion in künstlichen Schreibersit-  
kristallen, quaternäre Legierung aus  
73 % Fe, 15 % S, 7 % P, 5 % Ni).  
HNO<sub>3</sub>-Ätzung. 70× vergr.

