

Über Wolfram-Nickellegierungen.

Von RUDOLF VOGEL.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Nach einer Mitteilung von R. IRMANN¹⁾ über das Zustandsdiagramm der W-Ni-Legierungen soll die Kurve des Beginns der Kristallisation zwischen 0 und 50 Gewichtsprozent W zwei Maxima aufweisen, entsprechend den Verbindungen Ni_{16}W und Ni_6W . Von 0—5% W wird eine Reihe Mischkristalle angenommen, zwischen der Kristallart Ni_{16}W und einem Ni-reicheren Mischkristall der Verbindung Ni_6W ein Eutektikum und ein zweites Eutektikum zwischen Ni_6W und einer W-reicheren Kristallart unbekannter Zusammensetzung. Bezüglich weiterer Einzelheiten sei es dem Verfasser erlaubt, auf das Original zu verweisen und sich an dieser Stelle auf die Wiedergabe seiner eigenen Resultate über das Zustandsdiagramm der W-Ni-Legierungen zu beschränken.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der W-Ni-Legierungen diene „sehr reines“ reduziertes und getrocknetes Wolframpulver und Nickel, welches außer Spuren von Kobalt 0,47% Fe und 0,95% SiO_2 enthielt. Da Kobalt und Eisen mit Nickel isomorph sind und die Schmelztemperatur des hier vorliegenden ternären Mischkristalls sich von der des reinen Nickels kaum merklich unterscheidet, so müssen die mit diesem Material erhaltenen Gleichgewichtstemperaturen mit denen des binären Systems W-Ni praktisch übereinstimmen. Die thermische und mikroskopische Untersuchung wurde ausgeführt an Legierungen von je 20 g. Bei Anwendung dieser Menge waren die thermischen Effekte der Kristallisation auf den Abkühlungskurven sehr ausgeprägt. Die Zeitdauer der Kristallisation betrug bis 75 Sekunden bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von durchschnittlich 1,5°/1 Sek. zwischen 1550 und 1450°. Das Herstellungsverfahren der Legierungen war folgendes. Das Probierrohr (Marke Pythagoras von Haldenwanger, Spandau) wurde zunächst

¹⁾ Abhandlungen a. d. Institut für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie der Techn. Hochschule zu Aachen. Bd. I, H. 1, S. 27.

leer im elektrischen Kohlerohrkurzschlußofen auf etwa 1550° erhitzt, dann ohne Anwendung einer besonderen Schutzatmosphäre das Nickel in Form eines oder weniger großer Stücke hineingeworfen und, nachdem dies bei der hohen Temperatur rasch geschmolzen, das W-Pulver portionenweise eingeschüttet, wobei die Schmelze mit einem Magnesiastab umgerührt und vor jedem neuen W-Zusatz die Auflösung des vorhergehenden abgewartet wurde. Da das W-Pulver wegen seines hohen spezifischen Gewichtes sofort in der Schmelze untersinkt, lassen sich bei einiger Vorsicht Verluste von W durch Verbrennen desselben zu WO_3 so gut wie völlig vermeiden. Bis zu einer Konzentration von 50% W löst sich W-Pulver in der Schmelze bei Temperaturen von 1500—1600° mit Leichtigkeit auf. Die flüssige Legierung zeigt, durch ein dunkles Glas betrachtet, eine schön spiegelnde, konvexe Oberfläche und drückte das Schutzrohr des Thermoelementes so kräftig nach außen, daß dieses, um sein Verbleiben in der Schmelze zu sichern, besonders befestigt werden mußte. Dieser Druck, welcher mit steigendem W-Gehalt der Schmelze zunimmt, erklärt sich einmal aus der großen spezifischen Schwere der W-reicheren Schmelzen, außerdem aber noch aus einer beträchtlichen Oberflächenspannung, worauf die starke gewölbte Oberfläche der Schmelze und der Reguli hinweist. Setzt man der Schmelze mehr als 50% W zu, so wird die bis dahin sehr fluide Schmelze unter Beibehaltung ihrer spiegelnden Oberfläche mehr und mehr teigartig und plastisch, so daß mit dem Rührstab bleibende Eindrücke erzeugt werden können. Unter diesen Umständen wird das Einbringen weiterer W-Portionen in die Schmelze immer schwieriger, und um Verluste von W durch Oxydation zu vermeiden, wird die Anwendung einer Schutzatmosphäre (H_2) notwendig. Die W-reichste Legierung welche auf diese Weise hergestellt wurde, enthielt 80% W. Daß die teigartige Konsistenz der W-reicheren Schmelzen mit der unvollständigen Auflösung des W-Pulvers zusammenhängt, wird später bei der Beschreibung der Struktur der Legierungen noch näher gezeigt. Eine merkliche Einwirkung der Schmelze auf die Masse des Schmelzrohres war nicht zu konstatieren, die Reguli ließen sich vielmehr in der Regel ohne Beschädigung des Schmelzrohres aus diesem entfernen, zeigten durchaus blanke, metallische Oberfläche und dementsprechend auch keine nennenswerten Gewichtsverluste durch Abbrand, wodurch die Identität der erhaltenen mit der beabsichtigten Konzentration sichergestellt ist. Die Abkühlungskurven der Legierungen wurden von 1600° bis in der Regel auf 900° bestimmt.

Im Verlauf der Arbeit machten sich alsbald zwei Übelstände bemerkbar, welche der Aufklärung der Gleichgewichtsverhältnisse hinderlich sind und auf deren Beseitigung es daher vor allem ankommt.

1. Sowohl bei der Kristallisation als auch bei der Umwandlung der Ni-reicheren Legierungen im festen Zustande treten auffallend starke Unterkühlungen auf. Vom Nickel ist ja bekannt, daß seine Schmelze sehr zur Unterkühlung neigt und daß nach Aufhebung einer größeren Unterkühlung von etwa 50° die freiwerdende Kristallisationswärme nicht mehr genügt, um das Thermoelement auf die Temperatur des Schmelzpunktes zu erwärmen. Die Temperatur des thermischen Effektes auf der Abkühlungskurve ist dann natürlich nur eine zufällige und entspricht nicht der des Gleichgewichtes. Derartige unbestimmte Temperaturwerte für den Beginn der Kristallisation erhält man bei den W-Ni-Legierungen, wo, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, Unterkühlungen bei zu 215° beobachtet wurden, in der Regel. Durch Impfen mit einem Körnchen der betreffenden Legierung glückte es gewöhnlich, die Unterkühlung der Schmelze zu verhüten und so die Temperatur des Gleichgewichtes zu ermitteln. Die ebenfalls sehr auffälligen und verschieden großen Verzögerungen bei der Umwandlung der Legierungen im festen Zustand ließen sich möglicherweise durch Beimengungen vermeiden. Diesbezügliche Versuche wurden im vorliegenden Falle noch nicht gemacht.

2. Das hohe spezifische Gewicht des W gegenüber dem Nickel (W 18,7, Ni 8,79) hat zur Folge, daß beim Eintragen des W in das geschmolzene Nickel im unteren Teil des Regulus leicht eine W-reichere Schicht entsteht. Dieser Übelstand macht sich besonders bei hohen W-Zusätzen geltend, welche, wie das Zustandsdiagramm zeigt, bei einer Temperatur von 1600° , welche die Haltbarkeit der Schmelzgefäße nicht mehr zu überschreiten erlaubte, nur langsam bzw. überhaupt nicht mehr vollständig in Lösung gebracht werden können. Bei den Ni-reicheren Legierungen, bis etwa 40% W, konnte eine gleichmäßige Konzentration durch Rühren, bei den W-reicheren nur durch mehrmaliges Umschmelzen des Regulus, dessen spezifisch schwerer Teil jedesmal nach oben gelegt wurde, allmählich erzielt werden.

In Tabelle 1 sind die Versuchsergebnisse, welche die thermische Analyse des Systems W-Ni liefert, zusammengestellt. Wie aus der Tabelle ersichtlich, beobachtet man auf den Abkühlungskurven der W-Ni-Legierungen zwischen 1475 und 1525° einen thermischen Effekt,

Tabelle 1.

W-Gehalt der Legierungen in Gew. %	Temperaturen des Beginns der Kristallisation.			Betrag der Unter- kühlung	Temperatur des Endes der Kristallisation	Tempe- ratur der eutekt. Kristallisation	Zeit- dauer der eutekt. Kristallisation (Sek.)	Temperatur der Umwandlung
	1. Ohne Impfen tiefste Temp. zu Beginn der Kristallisation	höchst. Temp. während der Kristallisation	2. Mit Impfen					
0	—	—	1451	—	—	—	—	380
10	1475°	1485°	—	10°	1475	—	—	315
20	1475	1485	1505	30	1495	—	—	—
25	1480	1510	—	30	1495	—	—	—
30	1450	1520	—	70	1510	—	—	750
33	—	—	1520	—	1512	—	—	—
35	1310	—	1525	215	—	—	—	—
37	—	—	1522	—	1512	—	—	—
40	—	1515	—	—	1510	—	—	920
45	1492	1502	1512	20	—	—	—	905
50	—	—	—	—	—	1510	40"	905
55	—	1560	—	—	—	1510	70	905
60	—	—	—	—	—	1509	60	905
65	—	—	—	—	—	1510	50	905
70	—	—	—	—	—	1510	45	905
80	—	—	—	—	—	1508	30	895

der durchweg sehr ausgeprägt ist und durch die Kristallisation der Schmelze hervorgerufen wird. Ein zweiter sehr kleiner, aber deutlich erkennbarer thermischer Effekt tritt, in den Ni-reicheren Legierungen bis 35% W sehr unregelmäßig bei Temperaturen unterhalb 900°, von 35% W an dagegen regelmäßig bei der konstanten Temperatur von 905° auf.

Dieser zweite Effekt weist auf eine Zustandsänderung im kristallisierten Zustande hin. Die Natur dieser Zustandsänderungen kann mit Hilfe der mikroskopischen Strukturanalyse, deren Bedeutung auch im vorliegenden Falle hervorgehoben zu werden verdient, klargestellt werden. Das auf diesem Wege ermittelte Zustandsdiagramm der Wolfram-Nickellegierungen ist in Fig. 1 wiedergegeben.

1. Die Kristallisation der W-Ni-Legierungen.

Zwischen 0 und 52% W vollzieht sich die Kristallisation der W-Ni-Schmelzen, wie das Diagramm Fig. 1 zeigt, unter Bildung von Mischkristallen. Die Abscheidung derselben beginnt bei den Temperaturen der Kurven *A B C* und endet bei den Temperaturen der dicht darunter verlaufenden und in *B* sie tangierenden Kurve *A B b*. Die Temperatur des Kristallisationsbeginnes steigt, der Kurve *A B* entsprechend mit wachsendem W-Gehalt der Legierungen zunächst wenig an, erreicht bei 1525° und 34% W ein flaches Maximum, welches dem Atomverhältnis Ni_6W mit 34,2% W ent-

spricht, und sinkt darauf mit weiter zunehmender W-Konzentration bis auf die nur wenig tiefer liegende Temperatur der eutektischen Horizontalen bd bei 1510° . Die Mischbarkeit von W und Ni im kristallisierten Zustande endet im Punkt b bei 47% W. Daß bis zu

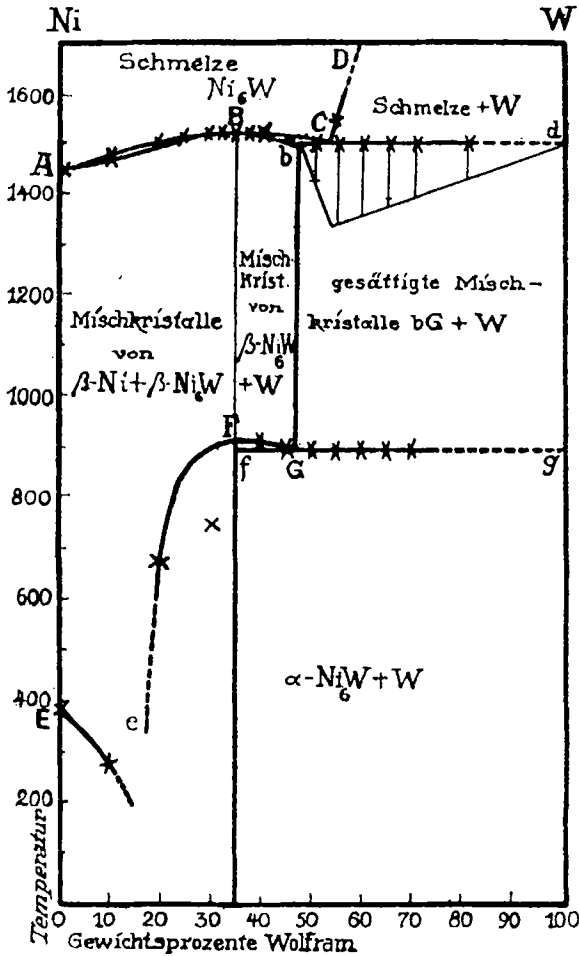


Fig. 1. Zustandsdiagramm der Wolfram-Nickellegierungen.

dieser Grenze die Mischbarkeit eine lückenlose ist, zeigt auch die mikroskopische Untersuchung der Struktur der betreffenden Reguli.

Dieselben bestehen von $0-35\%$ W nach gewöhnlicher Abkühlung, und von $35-47\%$ W nach dem Abschrecken bei 1400° aus unter sich gleichartigen Kristalliten, welche nur durch feine

dunkle Linien voneinander getrennt sind und nach dem gleichmäßigen Verhalten ihrer Schnittflächen gegen das Ätzmittel (Königswasser) auch im wesentlichen als in sich selbst homogen angesprochen werden dürfen. Als Beispiel für den Strukturcharakter zwischen 0 und 47% W ist in Fig. 1 (Tafel VI) die Struktur einer Legierung mit 38% W wiedergegeben (die in der Bildflächensichtbaren dunkeln Stellen sind Hohlräume).

Die Zusammensetzung des gesättigten Mischkristalles *b*, welcher, wie schon erwähnt, 47% W enthält, folgt 1. aus der Änderung der eutektischen Haltezeit zwischen *C* und *b*, welche bei 50% W noch halb so groß ist wie bei der eutektischen Konzentration *C*; 2. aus der Struktur der bei 1400° abgeschreckten Reguli mit 45 und 50% W. Der erste enthält noch kein Eutektikum, liegt also noch innerhalb der Mischungsreihe, der zweite dagegen besteht etwa zur Hälfte aus dem Eutektikum *C*.

Von der Grenzkonzentration *b* ab verläuft die Kristallisation der W-reicheren Legierungen in 2 Abschnitten. Primär scheidet sich zwischen *b* *C* der gesättigte Mischkristall *b* aus, von *C* bis *d* hingegen reines Wolfram, daran schließt sich bei 1510° die sekundäre Kristallisation der restierenden eutektischen Schmelze *C*. Für diesen Punkt ergibt sich aus der maximalen eutektischen Haltezeit eine Konzentration von 52% W. Dem entspricht auch das Strukturbild von Legierungen mit 50 und 55% W. Bei 50% W sieht man, wie Fig. 5 (Tafel VI) zeigt, größere helle Kristallite mit abgerundeten Umrissen, bestehend aus dem primär ausgeschiedenen gesättigten Mischkristall *b*, umgeben von einer etwa gleich großen Menge des Eutektikums *C*, dagegen ist bei 55% W der eutektische Punkt bereits überschritten, denn es haben sich hier vereinzelt kleine dendritische Sterne einer anderen Kristallart primär ausgeschieden. Aus der Extrapolation der eutektischen Haltezeiten über 80% W hinaus, derzufolge die Ausscheidung des Eutektikums erst beim reinen Wolfram zu enden scheint, ist zu schließen, daß die erwähnte Kristallart, welche in den W-reichen Legierungen das primär entstandene Strukturelement bildet, aus Wolfram, allenfalls aus einem Mischkristall des Wolframs mit sehr wenig Nickel besteht. Die Ausscheidungen dieses Strukturelementes, das im folgenden als Wolfram bezeichnet werden soll, sind härter als der gesättigte Mischkristall *b*, da sie nach dem Polieren auf der Schlifffläche im Relief stehen, und werden von erwärmtem Königswasser nach mehreren Minuten nicht merklich angegriffen, während der gesättigte Mischkristall sich langsam dunkel färbt.

Die auffallend teigartige Konsistenz der W-reicheren Mischungen

bei 1600° erinnert an die entsprechende Erscheinung an Fe-C-Schmelzen mit hohem C-Gehalt beim Erhitzen über 1700°. ¹⁾ Im Falle der W-Ni-Legierungen wird sie verursacht durch das Vorhandensein von festen, in der Schmelze suspendierten Wolframteilchen, da, wie das Diagramm zeigt, in der Gegend von 1600° von 55% W ab wachsende Mengen von festem Wolfram mit abnehmenden Mengen einer Schmelze von ungefähr jener Zusammensetzung im Gleichgewicht sein müßten, weshalb es auch bei dieser Temperatur gar nicht zur vollständigen Auflösung des zugesetzten Wolframs kommen kann. Als Strukturelement der W-reicheren Schlicke läßt sich das gelöst gewesene und ausgeschiedene Wolfram von dem ungelöst gebliebenen nicht unterscheiden, da alle Wolframpartikel gleichmäßig abgerundet sind. Auch das Vorhandensein von Wolframdendriten kann, da ihre Bildung lediglich von den Abscheidungsbedingungen abhängt, nicht als Merkmal der Abscheidung nach vorhergegangener Auflösung dienen. Jedenfalls zeigt die Abrundung der Oberfläche, daß das bei Zimmertemperatur sehr harte Wolfram bei 1500—1600° schon recht weich ist.

2. Umwandlungen der W-Ni-Legierungen im festen Zustand.

Bei der Kristallisation der W-Ni-Legierungen fiel es auf, daß die Ausscheidung der Mischkristalle von 0—47% W infolge von Unterkühlungen bei sehr verschiedenen und zu tiefen Temperaturen erfolgt, während die Ausscheidung des Eutektikums *C* stets ohne Unterkühlung bei den dem Gleichgewicht entsprechenden konstanten Temperaturen von 1510° stattfindet. Ganz analog liegen die Verhältnisse bei den Umwandlungen, welche sich bei der weiteren Abkühlung der Legierungen noch im kristallisierten Zustande vollziehen. In den Mischkristallen des Konzentrationsbereiches *A B* wurde der thermische Effekt der Umwandlung bei sehr wechselnden Temperaturen oder überhaupt nicht aufgefunden, in den W-reicheren Legierungen, in welchen Wolfram als zweites Strukturelement auftritt, dagegen regelmäßig bei der konstanten Temperatur von 905°. Auch zeigt sich überhaupt im Zustandsdiagramm eine gewisse Ähnlichkeit zwischen den Vorgängen der Kristallisation und der Umwandlung im festen Zustande.

a) Die Umwandlung der Legierungen mit mehr als 35% W. Die Erscheinungen, welche man in der Struktur dieser Legierungen beobachtete, lassen keinen Zweifel darüber, daß es sich bei

¹⁾ Vgl. R. RÜER u. J. BIREN, „Über die Löslichkeit des Graphits in geschmolzenem Eisen. *Zeitschr. anorg. u. allg. Chem.* 113 (1920), 98.

der Umwandlung hier um den Zerfall einer bei höherer Temperatur stabilen Kristallart in zwei andere Kristallarten verschiedener Zusammensetzung handelt. Nach dem Ätzen der Schlißflächen mit Königswasser zeigen sich nämlich in der Masse der Mischkristalle mit 35—47% W, von denen der gesättigte (*b*) zwischen *b* und *C* primär, von *C* bis *D* sekundär im Eutektikum sich ausscheidet, dunkle Flecken oder größere zusammenhängende Bezirke, welche durch starke Vergrößerung in eine feine Eutektoidstruktur aufgelöst werden. Besonders deutlich zeigt sich diese bei 45% W. In Fig. 2 (Tafel VI) sieht man, bei schwacher Vergrößerung, helle, zerstreute Inseln, welche an ihrer unregelmäßigen, oft eingebuchteten Umgrenzung deutlich als Überreste einer teilweise zerfallenen Kristallart zu erkennen sind, umgeben von einer dunkeln Grundmasse. Fig. 3 (Taf. VI) zeigt einen solchen Kristallrest und das ihn umgebende Zerfallsprodukt bei starker Vergrößerung. Man erkennt hier deutlich, daß die Grundmasse heterogen und nach Art eines Eutektikums aus hellen und dunklen Streifen zweier Kristallarten zusammengesetzt ist.

Die abgebildete Stelle bietet zugleich ein charakteristisches Beispiel für die Ausbreitung einer Umwandlung von einzelnen Zentren, wobei die Umwandlung im vorliegenden Falle auf kugelähnlichen Flächen fortschreitet.

Derartige Umwandlungskomplexe begrenzen die noch nicht umgewandelte helle Masse und erzeugen die schon erwähnten Einbuchtungen derselben; ein einzelner Komplex hat sich auch im Inneren der Masse gebildet. Während bei 45% W der überwiegende Teil der Legierung aus dem Zerfallseutektoid besteht und dieses sich als zusammenhängende Masse mit kleinen darin zerstreuten nicht zerfallenen Kristallschichten darstellt, sind bei 40% W umgekehrt kleine Eutektoidinseln umgeben von einer homogenen Grundmasse, ein Strukturbild, welches sehr an das eines Stahles mit 0,2% C erinnert. In einer Legierung mit 50% W, deren Struktur im abgeschreckten Zustande in Fig. 5 (Taf. VI) wiedergegeben ist, zeigen sich nach langsamer Abkühlung die primär ausgeschiedenen gesättigten Mischkristalle *b* teilweise oder ganz in das Eutektoid zerfallen. Man beobachtet hierbei die Erscheinung der Pseudomorphose, indem bei dem Zerfall die äußere Form und dendritische Anordnung der ehemaligen Mischkristalle erhalten geblieben ist, während die die Form erfüllende Masse jetzt aus anderen Strukturelementen besteht. Fig. 6 (Taf. VI) zeigt eine Stelle aus einer Legierung mit 50% W, wo nach gewöhnlicher Abkühlung im Ofen der Zerfall der primär ausgeschie-

denen gesättigten Mischkristalle *b* nicht zu Ende verlaufen ist. Zwei Reste dieser Kristallart sind in der Mitte der Abbildung und rechts oben als helle homogene Masse, umgeben von dem bei der Kristallisation entstandenen Eutektikum *C* sichtbar. Die größeren dunklen Bezirke innerhalb der hellen Masse, von denen der untere deutlich die Eutektoidstruktur erkennen läßt, bezeichnen die Stellen, wo der Zerfall stattgefunden hat. Das feine Zerfallseutektoid ist hier von dem viel größeren Kristallisationseutektikum leicht zu unterscheiden. Nach einstündigem Tempern dieses Regulus bei 800° war der Zerfall der Mischkristalle weiter fortgeschritten, aber noch nicht beendet. Erhitzt man andererseits die langsam abgekühlten Reguli mit mehr als 35% W 5 Minuten auf 1400° und schreckt sie dann ab, so ist das Zerfallseutektoid verschwunden, die Masse der Mischkristalle ist homogen geworden und die Reguli zeigen diejenige Struktur, welche sie nach Beendigung ihrer Kristallisation haben sollten. Die Veränderung der Struktur einer langsam abgekühlten Legierung mit 45% W (vgl. Fig. 2, Taf. VI) durch Erhitzen auf 1400° und darauffolgendes Abschrecken ist aus Fig. 4 (Taf. VI) ersichtlich. Die Legierung besteht jetzt ganz aus großen Kristalliten, deren Grenzen stellenweise als feine Linien sichtbar werden. Die teilweise bemerkbare Verwaschenheit der Randzonen der Mischkristalle deutet auf einen etwas höheren W-Gehalt. Die an dieser Stelle auftretende feine Körnung darf wohl als der Anfang der nicht völlig unterdrückten Umwandlung angesehen werden; das Eutektikum *C* ist bei starker Vergrößerung hier noch nicht wahrzunehmen.

Aus den angeführten Tatsachen folgt, daß bei 905° ein gesättigter Mischkristall der Reihe *B b* in eine W-reichere und eine W-ärmere Phase sich spaltet.

Da der thermische Effekt bei 905° sehr klein ist, läßt sich aus der Haltezeit der Temperatur die Zusammensetzung dieser beiden Phasen nicht mit Sicherheit ableiten, jedoch läßt sich durch die Strukturanalyse eine Entscheidung treffen. An den Stellen, wo das eutektoidale Zerfallsprodukt der Mischkristalle und das Eutektikum *C* sich berühren, kann man nämlich erkennen, daß die in Fig. 6 (Taf. VI) dunkel erscheinenden Komponente des Umwandlungseutektoids mit dem ebenfalls dunkeln, stab- oder wurmförmigen Bestandteil des Kristallisationseutektikums identisch ist, also auch aus Wolfram besteht. Der W-ärmere Bestandteil des Umwandlungseutektoids hingegen ist die Kristallart Ni_6W , denn während bei 40% W nach langsamer Abkühlung noch etwa die Hälfte der Le-

gierung aus dem Umwandlungseutektoid besteht, ist bei 85% W keine Spur mehr von demselben wahrzunehmen. Bei dieser Konzentration enden also die Zerfallserscheinungen und außerdem ändert sich der Gleichgewichtscharakter der Umwandlung sprunghaft.

Die Reaktion bei 905° findet demnach ihren Ausdruck durch die Gleichung: ges. Mischkristall $G \rightleftharpoons \text{Ni}_6\text{W} + \text{W}$.

Da nach langsamer Abkühlung der Reguli die größte Menge des Eutektoids bei 45% W, wo außerdem nur noch wenige Ausscheidungen von Ni_6W vorhanden sind, beobachtet wurde, so muß der Punkt G nahe dieser Konzentration, bei ungefähr 47% W liegen.

Der Verlauf der beiden Löslichkeitskurven bG und FG , welche sich im Punkte G schneiden, zeigt, daß die Sättigungsgrenze der W-Ni-Mischkristalle in bezug auf WbG mit sinkender Temperatur sich nicht merklich ändert, während längs FG innerhalb eines kleinen Temperaturintervalles sich die Zusammensetzung der Mischkristalle unter Ausscheidung der Kristallart Ni_6W bis zum Punkt G ändert, worauf die Spaltung des restierenden Mischkristalls G nach obiger Gleichung erfolgt.

b) In den Legierungen mit weniger als 85% W tritt der thermische Effekt der Umwandlung bei tieferen Temperaturen und sehr unregelmäßig auf. So zeigte bei 90% W die Abkühlungskurve einen sehr deutlichen Effekt bei 750°, bei 20% W wurde ein solcher zuerst bei 565° und auf einer zweiten Abkühlungskurve bei 680° beobachtet, dagegen war auf den wiederholt aufgenommenen und bis 200° verfolgten Abkühlungskurven der Legierungen mit 85, 33, 25 und 10% W kein Effekt auffindbar. Unter diesen Umständen läßt sich der genaue Verlauf der Umwandlungskurve nicht feststellen. Aus der geringen Erhöhung der Umwandlungstemperatur bei 40% W und ihrer starken Erniedrigung mit abnehmendem W-Gehalt der Legierungen folgt aber, daß die Kurve den in Fig. 1 angedeuteten Verlauf CFG nimmt und durch ein aus theoretischen Gründen notwendiges Maximum F , das dem Maximum B auf der Kurve des Beginns der Kristallisation entspricht, ausgezeichnet ist.

Eine zweite Umwandlung, welche sich nicht thermisch, wohl aber durch die Wiederkehr und das Verschwinden des Ferromagnetismus beim Abkühlen bzw. Erhitzen der Reguli bemerkbar macht und durch die Umwandlung von α - bzw. β -Nickel in den Mischkristallen verursacht wird, verläuft vom reinen Nickel ausgehend zu tieferen Temperaturen. Außer dem Regulus mit 10% W, dessen Umwand-

lungstemperatur mit Sicherheit festgestellt werden konnte, wirkt auch ein Regulus mit 20% bei Zimmertemperatur noch äußerst wenig auf die Magnetnadel, was aber wohl auf eine Anreicherung von Nickel in den Randzonen der Mischkristalle, aus denen dieser Regulus besteht, zurückzuführen ist. Die Grenze, bis zu welcher die W-Ni-Legierungen bei Zimmertemperatur ferromagnetisch sind, liegt also zwischen 10 und 20% W. Von einer sichtbaren Gefügeänderung ist die Umwandlung der Legierungen mit 0—35% W, auch da, wo ihr Eintritt durch einen thermischen bzw. magnetischen Effekt festgestellt war, nicht begleitet, was ja bei der magnetischen Umwandlung von Mischkristallen mit einer ferromagnetischen Komponente die Regel ist.

Die Frage, ob die Kristallart, deren Zusammensetzung der Formel Ni_6W entspricht, als Verbindung aufzufassen ist, wird allein durch die Tatsache, daß diese Kristallart einem Temperaturmaximum in einer Mischkristallreihe entspricht, nicht entschieden. Daß es sich aber in der Tat um eine Verbindung handelt, dafür spricht der Umstand, daß die Kristallart Ni_6W bei der Umwandlung der Legierungen die Entstehung zweier verschiedener Gleichgewichtsgebiete verursacht, zwischen denen sie die Rolle einer Grenzphase spielt. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch die von LEISER¹⁾ festgestellte Tatsache, daß die Angreifbarkeit der Legierungen durch Säuren bei 35% W ein Minimum erreicht.

Demnach hätte man zu unterscheiden zwischen Mischkristallen der β -Form der Verbindung Ni_6W mit β -Nickel einerseits und Wolfram andererseits und die Umwandlung dieser Mischkristalle bzw. ihre Entmischung unter Abscheidung der Verbindung findet ihre Erklärung in der Umwandlung der Verbindung in den α -Zustand, welchem ein anderes Lösungsvermögen für überschüssiges Wolfram und Nickel eigentümlich ist als dem β -Zustand.

Auffallend ist an den W-Ni-Legierungen des Mischkristallgebietes von 0—47% W die Neigung, bei der Abkühlung in instabilen Zuständen zu verharren, was sich sowohl bei der Kristallisation als auch bei der Umwandlung im kristallisierten Zustande in starken Unterkühlungen äußert und zwar am ausgesprochensten an einer Mischung, welche dem Atomverhältnis Ni_6W entspricht. Bei der Kristallisation dieser Schmelze wurden die größten Unterkühlungen (über 200°) beobachtet und ein thermischer Umwand-

¹⁾ „Wolfram“

lungseffekt war überhaupt nicht auffindbar. Die Verbindung Ni_3W repräsentiert wohl einen ähnlichen Fall wie die Verbindung Hg_3Ti_2 , von welcher Roos¹⁾ zeigen konnte, daß ihre Umwandlung nur bei Gegenwart geringer Mengen von Blei vor sich geht. Auch im vorliegenden Falle mögen zufällige Beimengungen die Ursache sein, daß in einigen Legierungen der Umwandlungseffekt beobachtet werden konnte, in anderen nicht. Daß die Umwandlung der W-reicheren Legierungen über 40% stets ohne Unterkühlung erfolgt, erklärt sich aus der Impfwirkung von bereits primär ausgeschiedenem Wolfram auf die Phasen C bzw. G, bei deren Spaltung ebenfalls W ausgeschieden wird.

Wolfram und Nickel zeigen in ihren Legierungen mit anderen Metallen häufig die Eigenschaft, den Ablauf von Zustandsänderungen zu verlangsamen oder ihren Eintritt völlig zu hemmen. So sind Unterkühlungen und instabile Zustände in den Legierungen des Nickels besonders häufig. Ein Beispiel bietet das meteorische Nickel-eisen. Ferner wirken sowohl Ni als auch W hemmend auf die Perlitumwandlung im C-Stahl. Auffallend ist auch die Wirkung von Wolfram auf die magnetischen Eigenschaften des Stahles, indem durch W-Zusatz die magnetische Remanenz stark erhöht und mit großer Zähigkeit festgehalten wird, so daß die Koerzitivkraft bei magnetisiertem W-Stahl außergewöhnlich hohe Werte erreicht. Auch hierin äußert sich die Tendenz zum Festhalten eines einmal vorhandenen Zustandes gegenüber Einflüssen, welche seine Änderung anstreben. Hiermit steht im Einklang, daß diese Tendenz in den Legierungen von Wolfram und Nickel unter sich besonders ausgeprägt zum Vorschein kommt, sowohl in den starken Unterkühlungen als auch in dem magnetischen Verhalten der Ni-reichen Legierungen, welches zufolge einer Untersuchung von TROWBRIDGE und SHELDON²⁾ dem von W-Stahl analog ist.

¹⁾ Über das Zustandsdiagramm der Hg-Tl-Legierungen, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 94 (1916), 358.

²⁾ *American Journ. of Science* 138, 3. Ser.; 38, 462.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. März 1921.

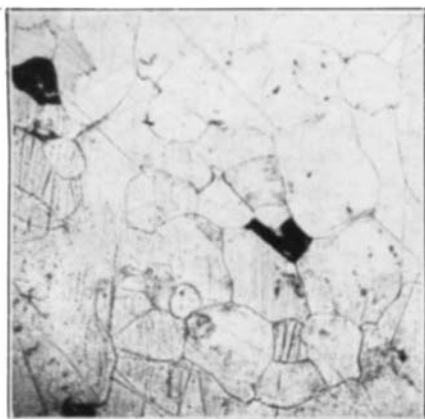


Fig. 1. 33% W + 67% Ni. 50 × vergr.

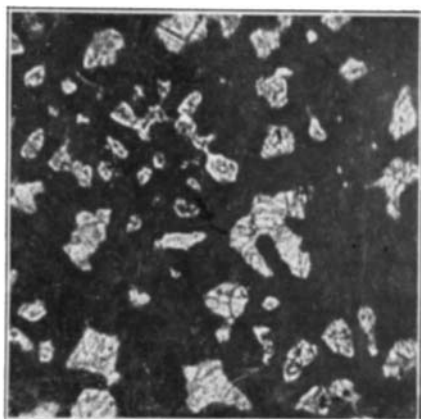


Fig. 2. 45% W + 55% Ni. 50 × vergr.



Fig. 3. 45% W + 55% Ni. 450 × vergr.

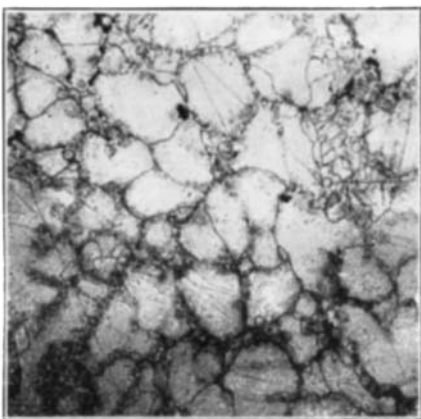


Fig. 4. 45% W + 55% Ni. 50 × vergr.,
abgeschreckt bei 1400°.

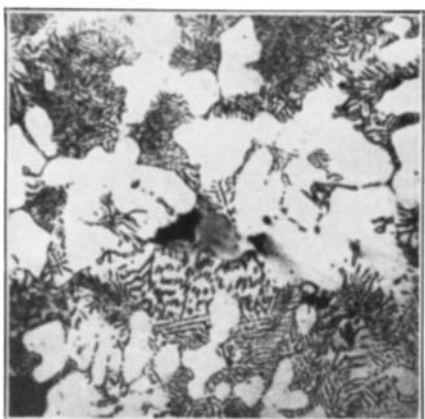


Fig. 5. 50% W + 50% Ni. 50 × vergr.,
abgeschreckt bei 1400°.

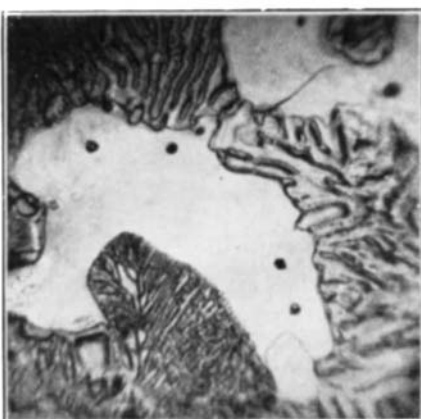


Fig. 6. 50% W + 50% Ni. 450 × vergr.