

# JERNKONTORETS ANNALER

ETTHUNDRASJUNDE ÅRGÅNGEN.

1923.

TIDSKRIFT

FÖR

SVENSKA BERGSHANDTERINGEN

(NY SERIE: SJUTTIOÅTTONDE ÅRGÅNGEN.)

REDAKTIONSKOMMITTÉ:

WALFR. PETERSSON, JOH. ALB. LEFFLER, AXEL WAHLBERG

OCI ALF GRABE.

TEKNISKA DISKUSSIONS-  
MÖTET I JERNKONTORET

DEN 31 MAJ 1923

UPPSALA 1923

ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.



# Om järn-kisellegeringarnas byggnad,

av

G. Phragmén.

Meddelande från Metallografiska institutet. 7. JUL 1923

## 1. Inledning.

Den gängse uppfattningen av järn-kisellegeringarnas byggnad är huvudsakligen grundad på ett av Tammann och Guertler<sup>1)</sup> år 1905 publicerat smältpunktsdiagram. De nämnda författarna slöto av diagrammet, att det skulle finnas två järnsilicider,  $\text{Fe}_2\text{Si}$  och  $\text{FeSi}$ . Gontermann<sup>2)</sup> påpekade två år senare, att Tammanns och Guertlers observationer ej bevisa existensen av någon förening  $\text{Fe}_2\text{Si}$ . Guertler<sup>3)</sup> fasthöll ännu 1917 vid sin första uppfattning, under det att Tammann<sup>4)</sup> anslutit sig till Gontermanns mening. Tammann förklarar sålunda uttryckligen, att av de många järnsilicider, som pläga upptagas i läroböcker i kemi, har endast föreningen  $\text{FeSi}$  realitet. Tillståndsdigrammet i den senare formen är återgivet i fig. 1.

Emellertid föreligga en del observationer, som stå i strid med Tammanns tillståndsdigram. Pick<sup>5)</sup> har sålunda vid teknisk kiseljärnsframställning, förutom de allmänt bekanta tetraedriska  $\text{FeSi}$ -kristallerna, iakttagit kristaller av ej angiven form med sammansättning motsvarande  $\text{FeSi}_2$ . Han uppger sig även ha funnit oktaedriska kristaller med sammansättning  $\text{Fe}_2\text{Si}_3$  och prismatiska kristaller med sammansättning  $\text{Fe}_2\text{Si}$ . Han uttalar den förmodan, att orsaken till att dessa föreningar

<sup>1)</sup> G. Tammann och W. Guertler, *Zeitschrift f. anorg. Chemie* 47, 163, 1905.

<sup>2)</sup> W. Gontermann, *Zeitschrift f. anorg. Chemie* 59, 373, 1908.

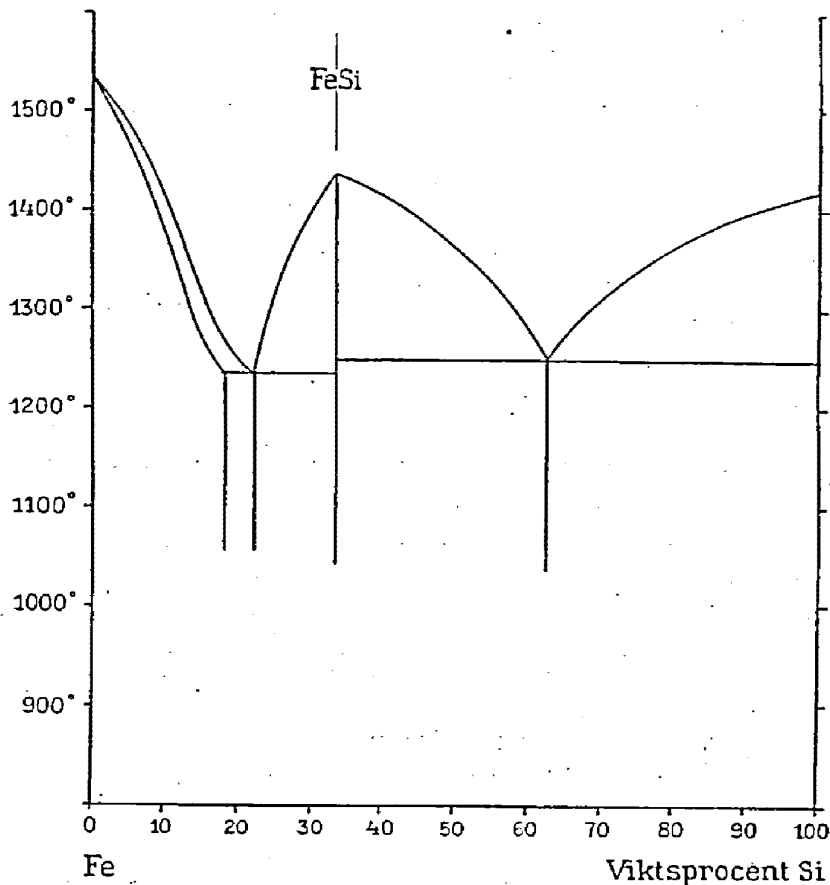
<sup>3)</sup> W. Guertler, *Lehrbuch d. Metallographie* (1917), S. 659.

<sup>4)</sup> G. Tammann, *Lehrbuch d. Metallographie* (1914), S. 264.

<sup>5)</sup> W. Pick, *Ueber Ferrosilicium*, Diss. Karlsruhe 1906.

ej ge sig tillkänna i Tammanns diagram är den, att de bildas endast vid mycket långsam avsvälning.

Murakami<sup>1)</sup> har hos legeringar med 23—30% Si funnit en omvandlingspunkt vid 1 020°, som tydligt ger sig tillkänna i avkylningskurvorna. Han anser sig genom magnetiska och mikroskopiska undersökningar ha



Tillståndsdiaagram enligt Tammann.

Fig. 1.

bevisat, att en förening  $\text{Fe}_3\text{Si}_2$  bildas vid avkylning under denna temperatur. Guertler<sup>2)</sup> ansluter sig obetingat till Murakamis uppfattning.

Kurnakow och Urasow<sup>3)</sup> ha nyligen publicerat ett smältpunktsdiagram, återgivet i fig. 2, som i en viktig punkt avviker från Tammanns. Enligt dessa forskare stelna legeringar med en kiselhalt mellan 55.2 och 61.5% vid konstant temperatur till en homogen fast fas.

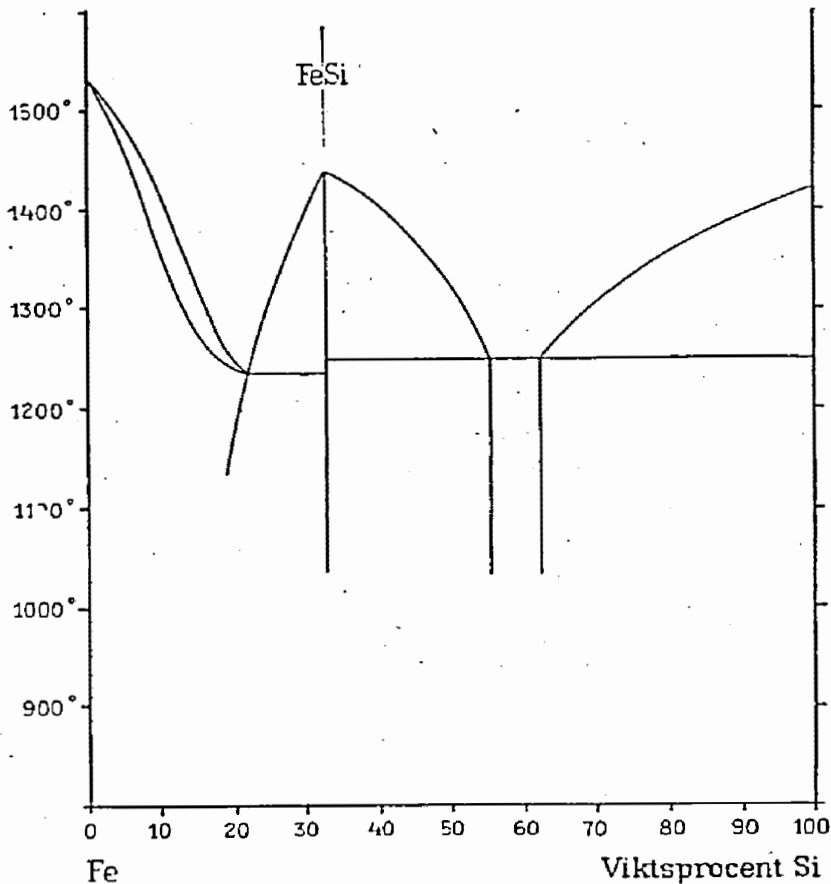
<sup>1)</sup> T. Murakami, Science Reports Tohoku 10, 79, 1921.

<sup>2)</sup> W. Guertler, Stahl und Eisen 1922, S. 667.

<sup>3)</sup> N. Kurnakow och G. Urasow, Zeitschrift f. anorg. Chemie 123, 89, 1923.

De ha liksom Murakami funnit en omvandlingspunkt för legeringar med 20—30 % Si vid 1 040°. De våga emellertid ingen förklaring härav.

Den termiska analysen lämnar aldrig någon visshet i frågan, om reaktioner i det fasta tillståndet inträda eller ej. Man kan icke förneka möjligheten av jämförelsevis långsamma reaktioner med litet reaktions-



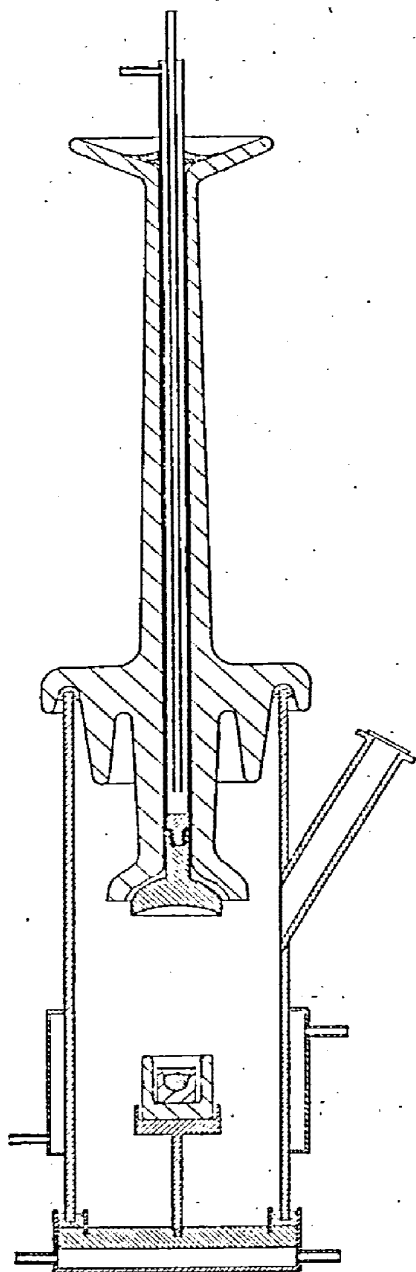
Tillståndsdiaqram enligt Kurnakow och Urasow.

Fig. 2.

värme. Mikroskopiska observationer medge i allmänhet ej någon direkt identifiering av de iakttagna faserna.

För en sådan identifiering kan man ha stor hjälp av en röntgenkristallografisk undersökning. Den metod, som kommer ifråga, är Debyes och Scherrers »pulvermetod», tidigare i denna tidskrift beskriven av A. Westgren.<sup>1)</sup> Varje kristallin substans ger sin linieserie på filmen; ju mera komplicerad strukturen är, dess flera äro linierna på filmen och dess

<sup>1)</sup> A. Westgren, J. K. A. 1921, sid. 667.



Vakuumugn.

Fig. 3.

mindre är risken för förväxling med andra substanser. I det följande lämnas en redogörelse för en sådan röntgenkristallografisk undersökning av det binära systemet järnkisel.

## 2. Material; apparatur.

De legeringar, som undersökts, ha varit dels tekniska produkter, dels laboratoriemältor. De senare gjordes i en vakuumugn med katodstråleupphettning. Sådana ugnar ha tidigare utförts av glas och kvartsglas, vilket gjort dem bräckliga och dyrbara. Den här använda ugnen, vars konstruktion framgår av fig. 3, är utförd av metall med porslinsisolator i likhet med Siegbahns röntgenrör. Den evakueras med ett aggregat av en kvicksilverångstrålpump och en kvicksilverkondensationspump. Dessa pumpar ge så gott vakuum, att med den på röntgenlaboratoriet tillgängliga spänningen, 50 000 volt eff., ingen ström kan drivas genom ugnen. Fördenskull är denna genom ett termometerkapillarrör (0.3 mm inre diam., 0.5 m längd) satt i förbindelse med ett kärl, i vilket trycket kan regleras från 5—50 mm kvicksilver. Ugnens skilda delar sammanfogas med något ej för sprött lack, t. ex. »Chatterton compound».

I regel användes deglar av smält magnesia. Detta material visade sig lätt att befria från gas. Deglarna formades av smält och krossad magnesia i en grafitform. Formen upphettades i en kolrörsugn av Tammans typ till ca 2 000° under några minuter. Den närmast grafiten belägna magnesian reducerades och förflyktigades; upphettningen måste drivas så långt, att detta blir fallet, då magnesiumoxid har större utvidningskoefficient än grafit.

En ugn som denna har vissa beaktansvärda förtjänster. Den upphettade substansen är i ytterst ringa grad utsatt för att förorenas. Den blir i högsta grad fri från gaser. Man kan nå synnerligen höga temperaturer — över 2 500° har uppnåtts med 2 kw. En avsevärd olägenhet är, att det fordras lång tid för avgasning av substansen, från en till fem timmar. Värmeekonomien är dålig, då förluster genom strålning från övre ytan ej kunna förhindras. På grund härav är ugnens smältkapacitet liten; ca 30 gr järn kan dock smältas.

Röntgenapparaturen har tidigare beskrivits.<sup>1)</sup>

Tab. I ger en översikt över de undersökta legeringarna. De vakuum-smälta legeringarna äro sammansatta av elektrolytjärn och kiseljärn (nr 14 i tab.) med 50.3 % Si, 0.10 % C och 0.5 % Mn. Då en noggrann kännedom om sammansättningen här icke är behöfvlig, är kiselhalten beräknad av mängden järn och kiseljärn. Kiseljärnet från Hadfield (nr 6 i tab.) innehöll enligt medföljande uppgift 21.4 % Si, 0.11 % C och 0.1 % Mn. De övriga analyserna äro ungefärliga, från fabrikena erhållna.

### 3. Resultat; diskussion.

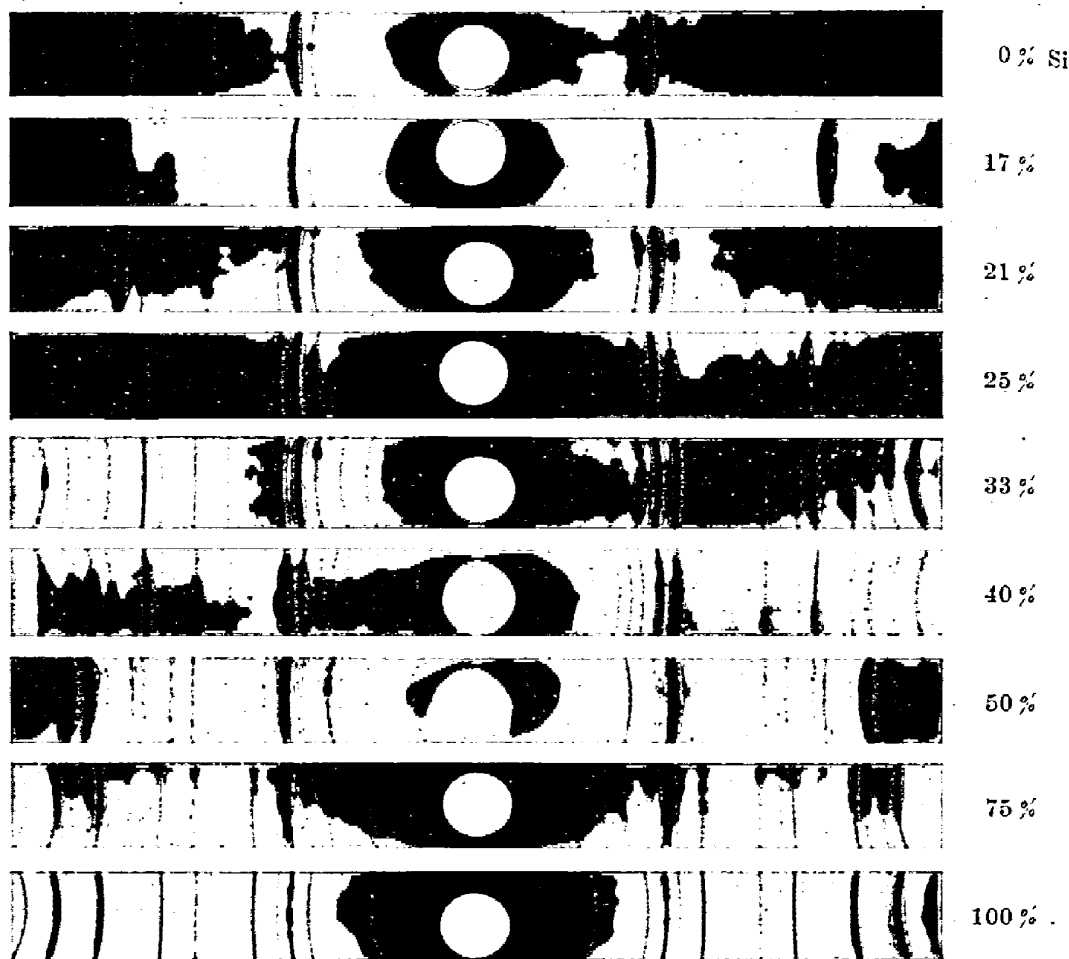
I fig. 4 återges en serie Debye-Scherrer-fotogram, tagna med K-strålning från järnantikatod. Det första är ett fotogram av rent järn. I det andra fotogrammet, av en legering med 17 % Si, kan man utanför  $\alpha$ -järnets (110)  $K_{\alpha}$ -linie se en antydning till linie. Med stigande kiselhalt avtar järnliniernas intensitet. En ny linieserie visar sig, och i det femte fotogrammet, av en legering med 33 % Si, är denna serie ensamt förekommande. I följande fotogram (40 % Si) uppträder ännu en linieserie, som vid 50 % Si är ensam. Vid 75 % ser man den sistnämnda linieserien tillsammans med den för kisel karakteristiska, vilken visas i det sista fotogrammet. Några andra linier än de till dessa fyra linieserier hörande äro ej funna.

Dessa fotogram bevisa existensen av fyra olika kristallina faser, d. v. s. järn och kisel ge två kemiska föreningar, en med omkring 33 % Si och en med omkring 50 % Si. Den första måste vara den förening  $FeSi$ , som tydligt ger sig tillkänna i smältpunktsdiagrammen. Den andra kan förmodas vara föreningen  $FeSi_2$ , som motsvarar 50.2 % Si.

Det har länge varit erkänt att de tetraedriska kristaller, som ej sällan bildas i håligheter i kiseljärn, med 25—35 % Si, bestå av föreningen  $FeSi$

<sup>1)</sup> A. Westgren och G. Phragmén, Journal of the Iron and Steel Institute 1922, I, 241.

(fig. 5). Mikrofotogram av legeringar med nämnd kiselhalt visa ju även tydligt, att en tetraedriskt kristalliserande substans utgör den viktigaste fasen. Däremot ha uppgifter (Pick) om förekomst av kristaller av någon kiselrikare förening ej blivit beaktade, då ju Tammans och Guertlers tillståndsdigram ej medger någon sådan förening.

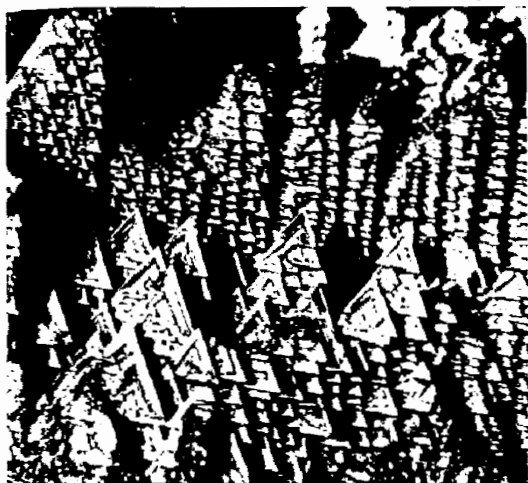


Debye-fotogram av järn-kisellegeringar.

Fig. 4.

I två fall (se tabellen) har jag iakttagit bladformiga kristaller på ytan av kiseljärn med ca 50% Si. Dessa kristallers Debye-Scherrer-fotogram visa att de äro identiska med den kiselrikare järnsiliciden. I fig. 6 är ett brottstycke med sådana kristaller avbildat. Detta liksom det i fig. 5 avbildade har av bergsingeniör B. Kalling vid A.-B. Ferrolegeringar överlämnats till Metallografiska institutet.

Tillgången till isolerade, enhetliga kristaller har möjliggjort en röntgenkristallografisk strukturundersökning. Ett fotogram enligt Laue av en tetraedrisk kristall (fig. 7) visar, att de höra till det kubiska sys-



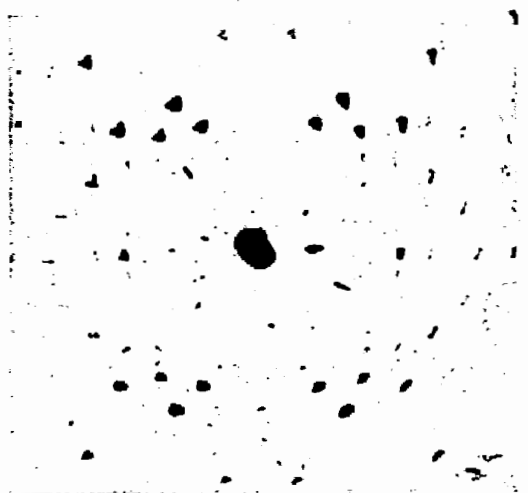
FeSi-kristaller.

Fig. 5.



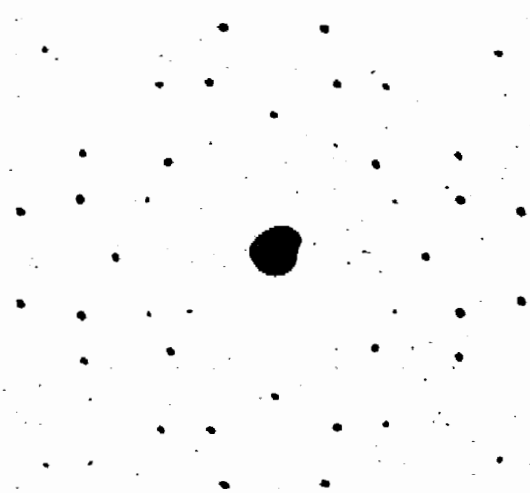
FeSi<sub>2</sub>-kristaller.

Fig. 6.



Laue-diagram av FeSi-kristall.

Fig. 7.



Laue-diagram av FeSi<sub>2</sub>-kristall.

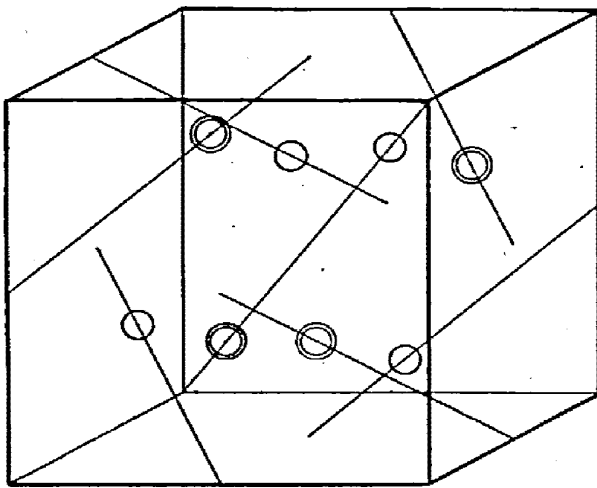
Fig. 8.

temets tetartoedriska klass. Elementarkubens kant är  $4.48 \times 10^{-8}$  cm; då tätheten uppmättes till 6.05 måste elementarkuben innehålla 4 molekyler FeSi. Ett fotogram enligt Laue av en bladformig kristall (fig. 8) visar att dessa höra till det tetragonala systemet. Identitetsavstån-



det i den tetragonala axelns riktning är  $5.08 \times 10^{-8}$  cm, i de båda övriga axlarnas riktning är det  $2.69 \times 10^{-8}$  cm. Tätheten uppmättes till 4.74, vilket innebär, att elementarparallelepipeden innehåller en molekyl  $\text{FeSi}_2$ ; i så fall skulle tätheten vara 5.02. Avvikelsen torde man kunna tillskriva materialets porositet. Om formeln vore  $\text{FeSi}$ , skulle tätheten vara 6.2.

Det har även varit möjligt att approximativt bestämma atomernas placering i elementarparallelepipeden. De så funna strukturerna äro

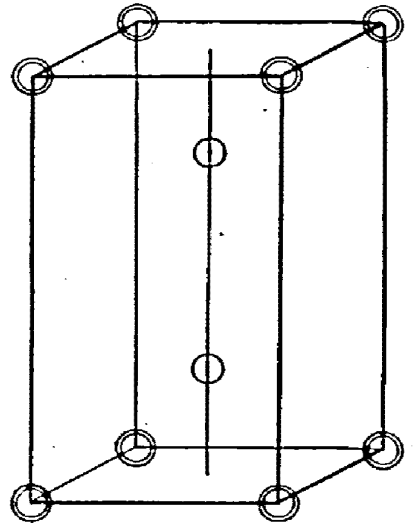


⊙ Fe

○ Si

Atomgruppering i  $\text{FeSi}$ .

Fig. 9.



⊙ Fe

○ Si

Atomgruppering i  $\text{FeSi}_2$ .

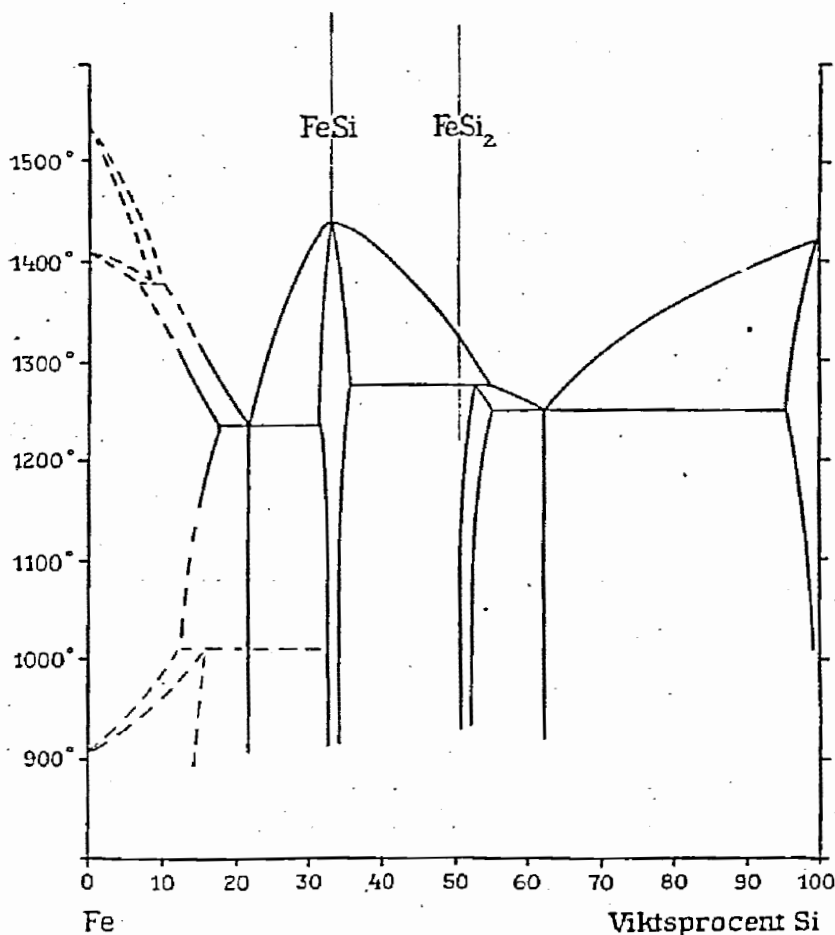
Fig. 10.

avbildade i fig. 9 ( $\text{FeSi}$ ) och fig. 10 ( $\text{FeSi}_2$ ). Den kristallgeometriska delen av undersökningen kommer senare att publiceras.

Det är sålunda säkerställt, att föreningarna  $\text{FeSi}$  och  $\text{FeSi}_2$  ingå som konstituenten i järn-kisellegeringar. Kunna i dylika legeringar andra järnsilicider förekomma som självständiga faser? Detta är ej sannolikt. Det framgår av fig. 4 och av tabellen, att faserna  $\text{Fe}$  och  $\text{FeSi}$  bilda ett system i jämvikt, liksom även  $\text{FeSi}$  och  $\text{FeSi}_2$  samt  $\text{FeSi}_2$  och  $\text{Si}$ . Picks förut citerade observation av kristaller, som han förmodade vara  $\text{Fe}_2\text{Si}$  och  $\text{Fe}_3\text{Si}_2$ , kunde möjligen anses tyda på att jämvikten mellan  $\text{Fe}$  och  $\text{FeSi}$  ej vore stabil. Mot detta antagande talar det faktum, att i de rester av »moderlut», som finnas i de tetraedriska kristallerna, finns metal-

liskt järn. Och dessa kristaller måste ha bildats vid mycket långsam avsvälning. De av Pick observerade kristallerna kunna möjligen ha bildats under inflytande av främmande substanser, t. ex. mangan.

Murakamis antagande, att föreningen  $\text{Fe}_3\text{Si}_2$  skulle bildas vid avsvälning till en väl definierad temperatur är oriktigt. Möjligt vore att



Schematiskt tillståndsdigram.

Fig. 11.

en silicid med sammansättning mellan Fe och FeSi vid denna temperatur sönderfölla. Intet av de publicerade smältpunktsdiagrammen ger något verkligt stöd för ett sådant antagande. Troligare är att det helt enkelt är omvandling mellan järnets  $\alpha$ - och  $\gamma$ -fas, så som fig. 11 antyder.

Tillståndsdigrammet i fig. 11, delvis rent schematiskt, är byggt på Tammans och Kurnakows smältpunktsbestämningar. De homogena, enfasiga områdena äro sannolikt ej så stora, som de här äro ritade. Före-

komsten av  $\text{FeSi}_2$ -kristaller, sådana som de i fig. 6, bevisar att  $\text{FeSi}_2$  kan stå i jämvikt med smältan. Av Kurnakows mätningar att döma är temperaturskillnaden mellan de trefasiga punkterna  $\text{FeSi}$ — $\text{FeSi}_2$ —smälta och  $\text{FeSi}_2$ —Si—smälta mycket liten. Av Kurnakows bestämningar kan man även sluta att  $\text{FeSi}_2$  ej smälter utan sönderdelning. De uppritade gränslinierna för  $\gamma$ — $\delta$ -omvandlingen antyda endast ett möjligt fall.

Det faktum, att de ur smältan avskilda kristallerna vid rumstemperatur fortfarande äro enhetliga kristallindivider, att alltså ingen pseudomorfos föreligger, visar att varken  $\text{FeSi}$  eller  $\text{FeSi}_2$  undergår någon allotrop omvandling inom detta temperaturintervall.

Med avseende på frågan om kisels löslighet i  $\alpha$ -järn vid rumstemperatur förtjänar det att påpekas, att elementarkubens kant avtager kontinuerligt med stigande kiselhalt från  $2.86 \times 10^{-8}$  cm vid 0% Si till  $2.81 \times 10^{-8}$  cm vid 17% Si för att därefter förbliva konstant. Samtidigt sjunker tätheten från 7.86 till 6.89. Detta kan man knappast förklara på annat sätt än att kiselatomer ersätta järnatomer i det rymdcentrerade kubiska järngittret. Värdet 17% för gränskoncentrationen är naturligtvis mycket osäkert.

Tabell I.

Nr	Kiselhalt %	Täthet	A r t	Faser
1	0	7.86	elektrolytjärn, vakuumsält	Fe
2	10	7.27	vakuumsält	Fe
3	14	—	fr. Norsk Hydroelektr. A. S.	Fe
4	15	—	fr. Gullspångs El.-kem. A.-B.	Fe
5	17	6.89	vakuumsält	Fe + (FeSi)
6	21.4	6.65	fr. R. Hadfield, Sheffield	Fe + FeSi
7	25	—	fr. A.-B. Bofors-Gullspång	Fe + FeSi
8	25—30	6.59	tetraedriska kristaller fr. A.-B. Ferrolegeringar	Fe + FeSi
9	33	6.10	vakuumsält	FeSi
10	40	5.55	"	FeSi + FeSi <sub>2</sub>
11	50	—	bladformiga krist. fr. Gullspångs El.-kem. A.-B.	FeSi <sub>2</sub>
12	50	—	" " " A.-B. Ferrolegeringar	FeSi <sub>2</sub>
13	50	—	fr. Wargöns A.-B., sönderfallande	FeSi <sub>2</sub>
14	50.3	4.74	" " " ej "	FeSi <sub>2</sub>
15	75	3.10	" Gullspångs El.-kem. A.-B.	FeSi <sub>2</sub> + Si
16	75	—	Si-krist. fr. A.-B. Ferrolegeringar	FeSi <sub>2</sub> + Si
17	100	—	kisel fr. Kahlbaum	Si

Hos  $\text{FeSi}$  kan man iakttaga en antydning till en sådan dimensionsolikhet, beroende på om den står i jämvikt med  $\text{Fe}$  eller med  $\text{FeSi}_2$ . Ändringen av dimensionerna synes understiga 0.5%. Varken  $\text{FeSi}_2$  eller  $\text{Si}$  tycks ändra dimensionerna.

Det är en hittills ouppklarad fråga, varför somliga slag av kiseljärn med 50%  $\text{Si}$  sönderfalla, under det att andra med samma kiselhalt äro jämförelsevis hållbara. En sönderfallande och en icke sönderfallande legering från Wargöns A.-B. visade absolut identiska röntgenogram. Orsaken torde sålunda icke vara att söka i någon modifikationsändring hos massans huvudkonstituent.

### Sammanfattning.

En röntgenkristallografisk undersökning av järn-kisellegeringar har givit följande resultat.

1. Utom den förut bekanta föreningen  $\text{FeSi}$  finns det en förening  $\text{FeSi}_2$ . Den kristalliserar i det tetragonala systemet.
2. De förmodade föreningarna  $\text{Fe}_2\text{Si}$  och  $\text{Fe}_3\text{Si}_2$  förekomma ej i rena järn-kisellegeringar, ej heller i vanligt tekniskt kiseljärn.