

## KURZE MITTEILUNGEN

*Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht*

**Verbesserte titrimetrische Bestimmung von Bor in Eisenmetallen\***

Schon ein sehr geringer Gehalt an Bor kann die Eigenschaften von Stählen und Gußeisen erheblich verändern; deshalb ist auch die Anwesenheit dieses Elementes in Roheisen von Bedeutung. Bereits im Jahre 1921 hatte R. WALTER<sup>1</sup> eine günstige Wirkung sehr geringer Bor-gehalte auf die Härbarkeit von Stahl festgestellt. Aber erst seit 1939 beschäftigte man sich gründlicher mit dem

günstigen Einfluß eines Borzusatzes zu Stählen<sup>2</sup>. Durch zahlreiche Arbeiten wurde in der Folge ermittelt, daß ein Borgehalt die Eigenschaften von Einsatz- und Vergütungsstählen wesentlich verbessern kann. Die Größenordnung eines solchen Zusatzes geht daraus hervor, daß nach geltenden Normen ein Stahl dann in die Kategorie der «borhaltigen Stähle» einzuordnen ist, wenn er einen

\* Eingegangen am 20. Juni 1957.

<sup>1</sup> R. WALTER, U.S. Pat. Nr. 1 159 388 (16. Dezember 1924).

<sup>2</sup> Zur Entwicklung des Borstähle vgl. A. KOHN, *Rev. Métallurgie* 56 (1949) 859.

Mindestgehalt von 0,0005% Bor aufweist. Nach verschiedenen Literaturangaben<sup>3</sup> soll bis zu Borgehalten von etwa 0,0008% die höchste Steigerung der Härbarkeit zu erreichen sein. Stähle mit höheren Borgehalten, etwa über 0,0015%, sollen Verformungsschwierigkeiten durch Warmbrüche ergeben. Diese Werte sind allerdings umstritten, und es wurden auch Mindestgehalte an Bor von 0,008% für eine eindeutige Verbesserung der Härbarkeit gefordert<sup>4</sup>. Nach anderen Angaben<sup>5</sup> erhöhen 0,001 bis 0,002% Bor beträchtlich diese Eigenschaft. Für die Beschleunigung der Kohlenstoff-Diffusion, insbesondere bei Einsatzstählen, wurden Borzusätze bis zu 0,5% empfohlen<sup>6</sup>. Für diese Verschiedenheiten scheinen die Bedingungen des Härtens von entscheidendem Einfluß zu sein.

Bor ist kein Carbiddbildner; es fördert vielmehr das Kornwachstum des Austenits und setzt in ähnlicher Weise wie Molybdän und Nickel die kritische Abkühlungsgeschwindigkeit herab. Mit einem sehr geringen Zusatz an Bor vermag man deshalb wesentliche Anteile an Legierungselementen einzusparen. Dazu wurde für manche Stähle ein Borgehalt von 0,0030 bis 0,0048 als günstig angegeben<sup>7</sup>. So lassen sich durch 0,0012% Bor 1,33% Nickel, 0,13% Chrom und 0,04% Molybdän einsparen. Es ist dazu aber ein Mangangehalt von mindestens 0,6% erforderlich<sup>8</sup>. Über die Wirkungsweise des Bors wurde eine ganze Reihe von Theorien veröffentlicht<sup>2</sup>.

Die Bearbeitbarkeit von Borstählen ist im allgemeinen besser als die der üblichen legierten Stähle, da sie weniger Legierungskomponenten enthalten und die erforderliche thermische Behandlung deshalb einfacher ist. Bezüglich der Kriechfestigkeit von Borstählen bei hohen Temperaturen wurden zwar auch ungünstige Ergebnisse bekanntgegeben<sup>2</sup>, doch hat sich verschiedentlich ein Borgehalt von 0,1 bis 0,2% zur Erhöhung der Warmfestigkeit als vorteilhaft gezeigt.

Bor in *Gußeisen* ist gleichfalls von Bedeutung. Bei Schalenhartguß erzielt man mit Borzusätzen von 0,025 und 0,05% sowohl eine Steigerung der Oberflächenhärte als auch eine Gefügeverfeinerung vom Rand zum Kern hin<sup>8</sup>. Die Korrosionsbeständigkeit von Gußeisen soll durch einen Zusatz von Bor gleichfalls erhöht werden. Ein vorzugsweise gegenüber der Wirkung von Rauchgasen beständiges Gußeisen soll zweckmäßig 0,05 bis 0,08% Bor enthalten<sup>9</sup>.

Diese wenigen Beispiele zeigen bereits die große Bedeutung, die ein geringer Borgehalt von Eisenmetallen besitzt. Es ist dabei aber insbesondere zu beachten, daß

<sup>3</sup> Vgl. E. THEIS, *Stahl u. Eisen* 74 (1954) 412, 455; ebenso K. J. IRVINE, F. B. PICKERING, W. C. HESELWOOD und M. ATKINS, *J. Iron Steel Inst.* 186 (1957) 54.

<sup>4</sup> IRSID, *Rev. Métallurgie* 47 (1950) 70.

<sup>5</sup> G. DELBART und A. KOHN, *Rev. Métallurgie* 51 (1954) 337.

<sup>6</sup> DBP Amm. E 2137 (20. August 1943; 20. November 1952), *Stahlwerke Bochum AG, Bochum* (W. EILENDER, H. AREND und H.-A. BECKER).

<sup>7</sup> R. SCHERER und K. BUNGARDT, *Rev. Métallurgie* 50 (1953) 73.

<sup>8</sup> H. HERBERT, *Gießerei* 39 (1952) 391.

<sup>9</sup> Franz. Pat. 1089531 (3. Juli 1953, 6. Oktober 1954), *Compagnie de Pont-à-Mousson*.

Bor ein *Sprödelement* ist und daß ein etwas höherer Gehalt auf Eisenmetalle einen sehr ungünstigen, versprödhenden Einfluß ausüben kann.

Aus allen diesen Gründen ist es wichtig, den Borgehalt von Rohstoffen, Zwischen- und Fertigprodukten so genau wie möglich zu kennen. Überdies müssen auch sehr geringe Gehalte schnell und mit großer Genauigkeit erfaßt werden können. Es ist daher begreiflich, daß eine ganze Anzahl entsprechender Analysenmethoden besteht.

So wurden bereits früher titrimetrische, gravimetrische und colorimetrische Methoden angegeben<sup>10</sup>. Als Bericht Nr. 226 des Chemikerausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute wurde von H. G. SHORT<sup>11</sup> eine Übersicht über maßanalytische, colorimetrische und spektralanalytische Bestimmungsverfahren gegeben. Echelles-Spektrographen wurden gleichfalls zur Bestimmung geringer Borgehalte in Stahl herangezogen<sup>12</sup>. Vielfach wird jedoch als Standardverfahren für die Bestimmung des Bors eine Methode angesehen<sup>11</sup>, die darin besteht<sup>13</sup>, daß die Probe in einer möglichst kleinen Menge Säure gelöst wird, daß man dann Methanol zusetzt und in einem Strom von Methanoldampf destilliert; hierbei wird das Bor als Methylborat übergetrieben. Nachdem man das Destillat alkalisch gemacht und das Methanol verflüchtigt hat, wird das Bor in Gegenwart von Mannit titriert.

Diese vielfach angewendete Methode haben wir nun dahingehend verbessert, daß wir bei der Titration mit Natronlauge nicht mit einem Indikator, sondern vielmehr mit einem pH-Meter arbeiten. Man erreicht damit nicht nur eine Erhöhung der Genauigkeit, sondern auch eine solche der Erfassungsgrenze um etwa eine halbe bis eine ganze Zehnerpotenz.

Die Anwendung des pH-Meters verbessert die Methode deswegen, weil mit einem Indikator der Farbumschlag nicht mit der gleichen Genauigkeit bestimmt werden kann. Überdies läßt die Änderung der Azidität nach der Zugabe von Mannit den zu erwartenden Verbrauch an Titrierflüssigkeit abschätzen, so daß auch bei niedrigeren Borgehalten ein Übertitrieren vermieden wird. Das benutzte pH-Meter soll auf mindestens 0,02 Einheiten ablesbar sein; dies ist insbesondere bei tiefen Borgehalten von Bedeutung. Zweckmäßig wird die Flüssigkeit während des Titrierens mit einem Magnetrührer gut durchmischt. Damit gelangen keine störenden Luftblasen in die Lösung und deswegen auch keine Kohlensäure; bei genügend rascher Arbeitsweise kann deshalb auf ein kohlenstoffsaures Schutzgas verzichtet werden.

Bei Stählen mit niedrigem Borgehalt sind mit einer Einwaage von 10 g und Verwendung einer Mikrobürette noch 0,00025% Bor erfaßbar; die Analysengenauigkeit

<sup>10</sup> M. JEAN, *Précis d'Analyse Chimique des Aciers et des Fontes*, S. 528 ff., Paris 1949.

<sup>11</sup> H. G. SHORT, *Arch. Eisenhüttenwesen* 26 (1955) 209.

<sup>12</sup> W. G. KIRCHGESSER und N. A. FINKELSTEIN, *Anal. Chem.* 25 (1953) 1034.

<sup>13</sup> J. L. HAGUE und H. A. BRIGHT, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 21 (1938) 125.

beträgt dabei  $\pm 0,0001\%$ . Die Erfassungsgrenze läßt sich dabei noch durch eine vergrößerte Einwaage erweitern. Man titriert dabei auf einen pH-Wert von 7,5, wobei Abweichungen bis etwa 7,6 zulässig sind, wenn man nur vor und nach der Zugabe von Mannit den gleichen Wert erreicht.

Unter Berücksichtigung früherer Angaben<sup>14</sup> kommen wir damit zu folgender *Arbeitsvorschrift*:

10 g Probegut (je nach Borgehalt mehr oder weniger) werden in 60 cm<sup>3</sup> HCl (2 : 1) unter dem Rückflußkühler vorsichtig gelöst. Nach dem Lösen oxydiert man unter fortwährendem Kühlen mit 30 cm<sup>3</sup> Wasserstoffsperoxyd 15prozentig. Das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> darf nicht durch den Kühler zugegeben werden und wird anschließend unter dem Rückflußkühler verkocht.

Nach Zufügen von 10 g Zinkchlorid wird der Kolben an die Destillationsapparatur angeschlossen und das Wasser bis zum Erreichen einer Siedetemperatur von 120°C abdestilliert. Das Destillat wird in einer Lösung von 2 g NaOH in 10 cm<sup>3</sup> Wasser aufgefangen, wobei die Vorlage während des ganzen Versuches mit Eis gekühlt wird.

Nachdem die Siedetemperatur 120°C erreicht hat, wird der Rückstand im Gefäß von außen her mit Preßluft auf 70°C abgekühlt. Dann werden 40 cm<sup>3</sup> Methanol zugegeben und wieder destilliert, bis die Temperatur auf 110°C gestiegen ist. Man kühlt wieder auf 70°C ab und wiederholt das Ganze noch zweimal mit je 30 cm<sup>3</sup> Methanol.

Man prüft das Destillat mit Lackmuspapier und gibt, falls nötig, Lauge bis zur alkalischen Reaktion zu. Nun wird auf dem Wasserbad eingedampft. Dabei muß ein Sieden peinlichst vermieden werden, da Bor sich auch aus alkalischer Lösung

<sup>14</sup> Chemikerausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V., *Analyse der Metalle*, Bd. 1: *Schiedsverfahren*, S. 106, Berlin 1942.

mit Alkohol verflüchtigen kann. Ist aller Alkohol abgedunstet, so wird zum Binden der Kohlensäure die Lösung mit 20 cm<sup>3</sup> heißgesättigter Bariumhydroxyd-Lösung versetzt. Es wird nun bis fast zur Trockene eingedampft und dann mit 30 cm<sup>3</sup> heißem, kohlenstoffreiem Wasser verdünnt. Man gibt nun ganz wenig Natriumsperoxyd zu und läßt noch einige Minuten auf dem Wasserbad stehen. Anschließend wird durch ein Schwarzbandfilter unter Verwendung von Trichter und Becher aus Polyäthylen filtriert. Das Nachwaschen muß mit kohlenstoffreiem Wasser erfolgen.

Das Filtrat wird mit verdünnter Salzsäure auf pH = 7,50 neutralisiert und in ein 100-ml-Becherglas gespült. Einige Tropfen Naphtholphtalein erleichtern dabei das Einstellen, da die Lösung bei diesem pH-Wert eine bräunlichgrüne Färbung annimmt. Der pH-Wert dieser Lösung wird nun mit einem entsprechenden Meßgerät geprüft; er soll 7,50 betragen. Man fügt dann 5 g säurefreies Mannit zu und titriert mit 0,02-n NaOH unter Verwendung einer Mikrobürette auf pH = 7,50 zurück. Die zu titrierende Lösung soll nicht mehr als 1 mg Bor enthalten, im Minimum jedoch 0,02 mg. 1 cm<sup>3</sup> 0,02-n NaOH entspricht 0,216 mg Bor.

Bei hochlegierten Stählen muß nach dem Lösen und Oxydieren die gutgekühlte Lösung filtriert werden. Der Rückstand wird mit dem Filter im Platintiegel mit NaKCO<sub>3</sub> aufgeschlossen. Der Aufschluß wird mit wenig Wasser in einer Platinschale ausgelaugt und unter gutem Kühlen mit Salzsäure angesäuert, filtriert und zu dem ersten Filtrat gegeben. Dann kann in üblicher Weise destilliert werden. Silikathaltiges Probegut wird direkt im Platintiegel mit NaKCO<sub>3</sub> aufgeschlossen. Beim Ansäuern soll der Überschuß an konzentrierter Salzsäure 5 cm<sup>3</sup> betragen.

Die alkalischen Lösungen dürfen immer nur mit borfreiem Glas oder mit Polyäthylen in Berührung kommen.

ROLF BRÜHLMANN und LUIGI PIATTI

Laboratorien der Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur