

Metallabscheidung unter Mitwirkung von Mischkristallbildung.

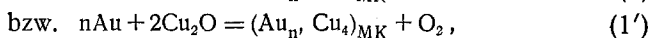
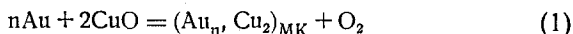
Von F. Halla, L. Egartner und R. Weil.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

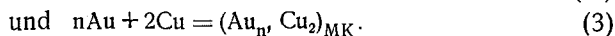
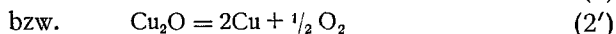
(Eingelangt am 18. Juni 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

I. Allgemeines.

Die Reduktion von Metalloxyden durch Wasserstoff ist eine bekannte und auch technisch verwendete Tatsache. Daß sie an Metalloberflächen bevorzugt stattfindet, ist wohl gelegentlich beobachtet worden. Ihre thermodynamische Diskussion erfolgte außer in der Diplomarbeit des einen von uns (W.)¹ in einer Reihe von Arbeiten aus der Schule Grubes². Den Weg zum Verständnis weisen die von Schenk³ untersuchten Reaktionen



bei denen durch Reaktion eines Edelmetalls mit dem Oxyd eines unedlen Metalls Mischkristalle gebildet werden. Eine solche Reaktion verliert sofort ihren paradoxen Charakter, wenn man sie in die beiden folgenden Teilgleichgewichte zerlegt:



Die Abnahme der freien Enthalpie, etwa der Reaktion (2)

$$-\Delta S = -RT \ln p_{\text{O}_2},$$

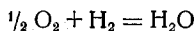
tritt auch in den Reaktionen (1) bzw. (1') auf, ist aber dort um die Änderung der freien Enthalpie nach Reaktion (3) vergrößert, dadurch ist der Ablauf von (1) bzw. (1') thermodynamisch begünstigt.

¹ R. Weil, Diplomarbeit Wien T. H. 1938.

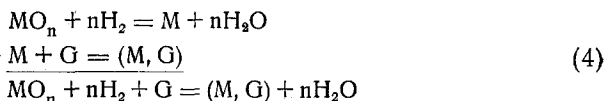
² G. Grube und K. Ratsch, Z. Elektrochemie **45**, 838 (1939). – G. Grube und M. Flad ebenda S. 835 und **48**, 377 (1942).

³ R. Schenk, Festschrift der Techn. Hochschule Breslau 1935, S. 432.

Es liegt nahe, eine solche Reaktionsfolge zum Eindiffundieren gewisser Metalle in Eisenoberflächen zu verwerten. Um die Änderung der freien Enthalpie bei einer solchen Reaktion negativ zu machen, wird man den Sauerstoff-Partialdruck durch Gegenwart von Wasserstoff, d. h. durch Einstellung des Knallgasgleichgewichtes



auf einem entsprechend niedrigen Wert halten, so daß die Reaktion von links nach rechts verläuft. Es handelt sich dann eigentlich um die Reduktion eines Oxyds durch Wasserstoff, die durch Mischkristallbildung unterstützt wird:



Im nachstehenden beschäftigen wir uns mit einer besonderen Abwandlung dieser Reaktion, dahingehend, daß wir statt der festen Oxyde (etwa WO_3) deren Schmelzen, u. zw. in Form der Alkalisalze der betreffenden Sauerstoffsäuren (also etwa Na_2WO_4) benützen.

Bei der technischen Verwendung bringt das den Vorteil mit sich, daß in der Schmelze die Konvektion fördernd zur Diffusion hinzutritt. Auch ist es nicht nötig, das Fremdmetall schon in fertigem Zustande vorliegen zu haben, wie bei den Zementationsverfahren. Nicht zu hohe Temperaturen vorausgesetzt, erfolgt dann diese Reduktion des Oxyds zu Metall keineswegs in der ganzen Schmelze, sondern wegen (3) gerade nur am Grundmetall. Für das Eintreten einer Reaktion (4) ist also einerseits die Bereitwilligkeit des Oxyds zur Reduktion maßgebend, andererseits die Fähigkeit von M, mit dem Grundmetall G Mischkristalle zu bilden. Als Ausdruck für die letztere Tendenz kann die Breite des Homogenitätsbereichs im Phasendiagramm genommen werden.

Die Verwendung der Salze statt der reinen Oxyde hat ferner den Vorteil, daß die Flüchtigkeit der letzteren nicht stört. Daß dann aber die Änderung der freien Enthalpie für die Bindung des Oxyds an den Basenrest entgegenwirkt, fällt nicht nennenswert ins Gewicht.

II. Versuchsmethodik.

Die Salzschnmelze mit dem Probekörper befand sich innerhalb einer H_2 -Atmosphäre, ohne daß der Wasserstoff besonders durch die Schmelze geleitet worden wäre. Letzteres hätte, wie dies bei den Vorversuchen der Fall war, die Apparatur nur unnötig kompliziert. Der Ofen bestand aus einer ringförmigen Grund- und einer ebensolchen Deckplatte, die mittels geeigneter Holzformen aus Schamötmehl und Quarzsand geformt und gebrannt worden waren. Das Distanzieren dieser beiden Platten erfolgte durch Säulen aus keramischem Material, die durch Aufschieben gleich langer Rohrstücke aus demselben Material sozusagen gepanzert worden waren; zwischen zwei solchen Stücken, also voneinander isoliert, waren

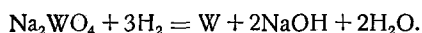
Schleifen aus Mo-Draht mit „Sauschwanz“-Halterungen (wie in Glühlampen) eingeschoben. Sie führten den spiralisierten Cekas-Heizdraht (Durchm. 1 mm, Länge 14 m) im Zickzack auf und ab. Diese Heizvorrichtung war durch ein starkwandiges Schamotterrohr nach außen abgeschirmt, das außerdem noch mit mehreren Lagen Asbestpappe umwickelt war. Um eine Temperatur von 1000° in 75 Minuten zu erreichen, war eine Heizleistung von 3,5 kW erforderlich. Die Stromaufnahme in kaltem Zustand betrug 15,5, im heißen 12,5 Amp. Die Abkühlungsdauer betrug 7 Stunden.

Zentral in diesem Ofen befand sich ein beiderseits offenes Rohr aus K-Masse (60 mm Innendurchm., 5 mm Wandstärke), das oben durch einen Kautschukstopfen abgeschlossen war. Um von diesem die Strahlung von der Heizzone her abzuschirmen, diente ein Einschiebekörper aus Kupferdrahtnetz, der mit kleinen Scherben aus keramischem Material gefüllt war und dessen zylindrischer Kanal die Durchführung des Thermoelementes gestattete. Der Porzellantiegel mit der Schmelze wurde durch ein Stück keramisches Rohr von unten her getragen.

Die Probestücke wurden in der Größe $12 \times 12 \times 5$ mm aus Armco-Eisen zurechtgefeilt, das laut Angabe der Firma die Zusammensetzung 0,016 % C, 0,024 % Mn, 0,005 % P, 0,026 % S, 0,002 % Si besaß. Die Flächen wurden durch Abschmirlgeln mit feinkörnigem Schmirgelpapier geglättet. Die Probestücke waren von der Schmelze vollkommen bedeckt.

Der verwendete Bomben-Wasserstoff wurde mit alkalischer Pyrogallol-lösung von Sauerstoff befreit und mit konzentrierter Schwefelsäure und Silicagel getrocknet. Als Kriterium der Reinheit diente, daß ein darin 2 Stunden auf 550° erhitzter Eisenstab keine Beeinträchtigung seines durch Politur erzielten Hochglanzes erlitt.

Nach *van Liempt*⁴ reduziert Wasserstoff oberhalb 900° Natriumwolfranat nach der Gleichung:



Für unsere Versuche mußte demnach eine Temperatur von 1000° vollkommen ausreichen. Die Gitterkonstanten der an der Oberfläche der Probestücke entstandenen Mischkristalle sind nach der Rückstrahlmethode mit einer Kegel-Präzisionskamera nach *Regler* erhalten. Die Co-K-Strahlung stammte aus einer offenen *Seemann*-Röhre. Die Verschmierung der Interferenzringe geschah durch Drehen der Probestücke bei ruhendem Film und schiefer Einstrahlung⁵. Allerdings fokussiert dann die Kammer nicht mehr am ganzen Umfang des Kegelmantels, sondern nur in einem kleineren Bereich, was aber für die Vermessung kein entscheidender Nachteil ist. Die Linien erscheinen eben nur in einem gewissen Sektor scharf, was aber ihre gute Vermeßbarkeit nicht hindert.

Die metallographische Untersuchung umfaßte die übliche Herstellung eines Schliffes senkrecht zur Oberfläche und die Ausmessung der Dicke

⁴ Z. anorg. Chem. **181**, 425 (1929).

⁵ A. Neih, noch unpubliziert.

der Diffusionsschicht unter dem Mikroskop, nachdem die Korngrenzen durch Anätzen gut sichtbar gemacht worden waren.

Um die Wirkung des eindiffundierten Metalls auf die Korrosionsbeständigkeit der Oberflächen zu studieren, wurden die Proben in 1 n-HCl bei 20° durch insgesamt 110 Stunden eingelegt und die Gewichtsverluste bestimmt. Beim unbehandelten Armco-Eisen betrug er 2,7 mg/cm²/24 h.

III. Vorversuche.

Sie dienten zur Feststellung etwaiger Nebenreaktionen und wurden in einem Strom sorgfältig gereinigten Stickstoffs bei 1000° mit Schmelzen aus wasserfreiem Na₂WO₄ und Na₂MoO₄ durchgeführt. Nach vierstündiger Einwirkung fand sich in der Schmelze Fe(II) in einer Menge von 9 mg/cm², identisch bei beiden Salzen. Bei Wiederverwendung der bereits benutzten Schmelze lösten sich nur mehr 6 mg/cm². Es scheint sich also in der Schmelze ein Gleichgewicht einzustellen. Quantitativ wurde dies nicht weiterverfolgt. Diese Reaktion führt ebenfalls zu einer Mischkristallbildung an der Probenoberfläche. Doch unterbleibt der Angriff auf das Eisen bei einem Gehalt der Schmelze von 0,5 % Fe praktisch vollkommen. Wie die minimalen Gewichtsverluste der Probestücke zeigen (Tab. 1), ist dies auch in einer Wasserstoffatmosphäre der Fall, offenbar konkurriert die Reduktion der Schmelze durch den Wasserstoff erfolgreich mit der durch das Eisen der Probe.

IV. Hauptversuche.

Die nachstehenden Tabellen 1 bzw. 2 enthalten die Ergebnisse für W bzw. Mo. Die Versuchsnummer enthält gleich die Kennzeichnung der verwendeten Gasatmosphäre.

Bei allen Versuchen sind die Schmelzen zu Metall reduziert worden, das in das Eisen eindiffundiert ist, in einem Ausmaß, das nach der Vegard'schen Regel aus den Gitterkonstanten berechnet wurde. Beim W streuen die Werte mehr, beim Mo viel weniger um die Sättigungswerte 11 bis 13 Gew. % bzw. 12 Gew. %, wie sie aus der Literatur bekannt sind. Die Gitterausweitung durch das Mo ist größer als die durch das W.

Eine Beziehung zwischen der Einwirkungsdauer der Schmelze und der Gitterausweitung besteht nicht (vgl. die Versuche Nr. 2H bis 6H).

Die Beweglichkeit des Mo ist schon bei 800° recht merklich. Die in einem früheren Versuch erhaltene Probe 5N (Tab. 2), die verwaschene Linien aufwies, ergab nach 2,5stündigem Tempern bei genannter Temperatur scharfe Linien und zeigte eine verbreiterte Diffusionsschicht unter Rückgang des Mo-Gehalts an der Oberfläche.

Versuche mit Schmelzen der Zusammensetzung 1 Na₂WO₄ : 0,5 WO₃ bzw. 1 Na₂MoO₄ : 0,5 MoO₃ wurden in der Absicht angestellt, einen energetisch begünstigteren Ablauf des Prozesses herbeizuführen. Ohne daß die Mischkristallbildung merklich beeinflußt würde, wächst hiebei der Angriff auf das Eisen beträchtlich.

Tabelle 1. Versuche in Na_2WO_4 — Schmelzen bis 1000°C .

Versuch Nr.	Dauer	Dicke der Diff. Schichte	Gitterkonstante des Fe-W-Mischkristalls in Å	Atom % Wolfram	Gewichts % Wolfram	Gewichtsveränderung der Probe in %	Korr. Verlust $\text{mg}/\text{cm}^2/24^*$
2 H	150'	0,06 mm	$2,8715 \pm 0,0002$	3,53	10,8	+ 0,09	1,25
4 H	60'	—	$2,8740 \pm 0,0005$	4,37	13,1	— 0,05	1,3
5 H	300'	—	$2,8705 \pm 0,0002$	3,2	9,8	— 0,08	0,9
6 H	240'	—	$2,8755 \pm 0,0002$ (Vorderseite)	4,88	14,4	— 0,10	1,7
			$2,8712 \pm 0,0002$ (Rückseite)	3,43	10,4		
4 N	240'	0,02 mm	$2,8699 \pm 0,0002$	3,0	9,2	— 0,59	0,65
OH	150'	—	$2,8612 \pm 0,0002$	—	—	—	0,85
10 H*	150'	—	$2,8720 \pm 0,0005$	—	—	— 8,38	—

* Zusammensetzung des Salzbades: $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 0,5 \text{WO}_3$.

Tabelle 2. Versuche in Schmelzen von Na_2MoO_4 bis 1000°C .

Versuch Nr.	Dauer	Gitterkonstante des Fe-Mo-Mischkristalls in Å	Atom % Molybdän	Gewichts % Molybdän	Gewichtsverlust der Probe in %
7 H	60'	$2,8805 \pm 0,0005$ vorne $2,8809 \pm 0,0005$ rückwärts	7,06	11,55 (Mittelwert)	— 0,59
8 H	150'	$2,8820 \pm 0,0005$ vorne $2,8824 \pm 0,0005$ rückwärts	7,60	12,38 (Mittelwert)	— 0,12
9 H*	150'	$2,8775 \pm 0,001$ vorne $2,8772 \pm 0,0005$ rückwärts	5,84	9,64 (Mittelwert)	— 0,14
11 H	240'	$2,8758 \pm 0,0008$ vorne $2,8793 \pm 0,0008$ rückwärts	5,30 6,56	8,78 vorne 10,76 rückwärts	— 0,015
5 N	240'	$2,880 \pm 0,002$	6,80	11,10	— 0,92
8 H**	150'	$2,8711 \pm 0,0003$	3,62	6,06	—
5 N**	150'	$2,8724 \pm 0,0005$	4,08	6,82	—

* Versuch 9H wurde in einem Nickeltiegel durchgeführt, während sonst immer Porzellantiegel zur Verwendung gelangten.

** Nachträglich außerhalb der Schmelze bei 800° getempert.

Bei der Betrachtung der Korrosionsfestigkeit der Proben fällt die mit steigendem W-Gehalt der Proben einhergehende Verschlechterung auf. Daran sind die Inhomogenitäten in der Abscheidung schuld, die zu starker Lokalelementbildung führen, durch nachträgliches Tempern aber wohl behoben werden könnten.

Erfahrungsgemäß zeigen selbst schwer schmelzbare Metalle bei höheren Temperaturen in Wasserstoffatmosphäre beträchtliche Sublimation. Um festzustellen, ob eine solche zu einer Mischkristallbildung führen könnte, wurde bei dem Versuche OH ein Eisenprobestück neben den Tiegel mit der Schmelze gelegt. Die Gitterkonstante blieb mit 2,8612 mit der des reinen Eisens (2,8611) identisch. Das Aussehen der Probe und die guten Korrosionseigenschaften dürften auf die mit der Entkühlung einhergehende Homogenisierung zurückzuführen sein.

Bei einem bei 900° vorgenommenen Vorversuch (1 Stunde) wurde ein Probestück erhalten, dessen Oberflächenfeilicht bei einer Pulveraufnahme ein Auftreten von Satelliten der Linien (200) und (211) zeigte:

Diagramm DS 1143		Fe-K-Strahlung	
Nr.	Index	$\sin^2 0,10^3$	Intensität
3	(200) _{β}	370,6	ss
4	(200) _{α}	450,3	s
5		455,5	s
6	(211) _{β}	552,3	ss
7		560,9	ss
8	(211) _{α}	669,4	mst
9		680,8	mst

Diese Erscheinung wurde bereits von *Arnfeldt*⁶ beobachtet. Er erklärt sie durch einen verschiedenen Wolframgehalt der α -Kristallite, die das heterogene Gebiet zwischen dem α - und dem γ -Felde unverändert passieren, und jenen, die die α - γ -Umwandlung mitmachen und sich dabei disproportionieren, ohne daß – infolge unzureichender Diffusion – dies beim Abkühlen rückgängig gemacht würde. So können zwei verschiedene Gitterkonstanten gleichzeitig auftreten.

Diese Erklärung ist aber nur auf Konzentrationen innerhalb des γ -Bereiches ($< 1,8$ Gew. %) anwendbar und nicht auf den vorliegenden Fall, da die aus den Satelliten sich ergebende Gitterkonstante $a = 2,886 \pm \pm 0,0025 \text{ \AA}$ nach der *Vegardschen* Regel auf einen Gehalt von 8,3 At % bzw. 23,1 Gew. % schließen läßt, der mit dem bisherigen Phasendiagramm unverträglich ist.

Nun überschreiten aber die von uns gefundenen W-Gehalte in Tabelle 1 mit 14,4 % die Werte früherer Autoren beträchtlich. Es scheint hier eine

⁶ *H. Arnfeldt*, Iron and Steel Inst. Carnegie-Scholarships Mem. **19**, 13 (1928).

Beziehung zu den Ergebnissen von *Oknow* und *Moroz*^{7,8} zu bestehen, die bei der Diffusion von W bzw. Mo in Fe Unregelmäßigkeiten fanden, nämlich Bildung der ϵ -Phasen, bevor noch die Bildung des gesättigten α -Mischkristalls eingetreten war.

Die Entstehung der ϵ -Phasen wurde unter unsern Versuchsbedingungen nur einmal durch ihre charakteristischen, wenn auch in unserem Fall diffusen Linien (1,0,11), (00,12) und (00,24) nachgewiesen.

Der Unterschied zwischen den beiden Ergebnissen braucht nicht in einer Carbonisierung des Fe durch das bei *Oknow* und *Moroz* anwesende CO zu liegen. Die von uns und *Arnfeldt* beobachteten Anomalien lassen sich durch eine innerhalb des α -Bereichs auftretende Überstruktur erklären, worauf Herr *Nowotny*-Tettnang gelegentlich einer Diskussion hinwies. Sie würde allerdings einer extrem zusammengesetzten Phase Fe_{20}W entsprechen.

V. Versuche mit NH_3 .

Um die Oberflächeneigenschaften durch eine mit der Reduktion einhergehende „Verstickung“ zu verbessern, wurde der Wasserstoff durch NH_3 ersetzt, das bei 750° bereits sehr weitgehend in N_2 und H_2 zerfallen ist. Es zeigte sich bei den Versuchen (Tab. 3), daß die Reduktion ein größeres Ausmaß erreicht als bei Verwendung von H_2 , daß aber das gebildete W in geringerem Maße eindiffundiert und hauptsächlich als Oberflächenbelag auftritt. Dies geht aus den Versuchen Nr. 12 NH_3 und Nr. 13 NH_3 hervor. In Versuch Nr. 14 NH_3 wurde die niedrigere Temperatur von 900° verwendet, um zu sehen, ob die Reduktion durch Temperaturerniedrigung verzögert wird. Dies ist, wie die starke Gewichtszunahme des Probestückes lehrt, nicht der Fall. Beim partienweisen Abtragen der Probenoberfläche in Schichten von 0,005 bis 0,01 mm zeigten

Tabelle 3. Versuche in NH_3 -Atmosphäre und in saurer Schmelze.

Versuch Nr.	Versuchsbedingungen			Röntg. beobachtete Phasen	Gewichts- veränderung der Probe in %
	Schmelze	Temperatur	Dauer		
12 NH_3	Na_2WO_4	1000°	150'	Wolfram Fe-W-Mischkristall nur in Spuren, nicht vermeßbar	0,76
13 NH_3	Na_2WO_4	1000°	60'	Wolfram Fe-W-Mischkristall $a = 2,8745 \pm 0,001 \text{ \AA}$	0,84
14 NH_3	Na_2WO_4	900°	150'	Wolfram	0,63

⁷ M. G. Oknow und L. S. Moroz, J. techn. Phys. (russ.) **11**, 595 (1941).

⁸ G. Masing, Naturwiss. **30**, 157 (1942).

sich zwar bis zu 0,03 mm unter der Oberfläche bei den Rückstrahlauflnahmen W-Linien neben den Eisenlinien, dann aber nur mehr die Linien des reinen Eisens. Eine Diffusion hat also hier nicht mehr stattgefunden. Dieses Verhalten läßt sich damit erklären, daß hier zwar keine energetische Erleichterung durch Mischkristallbildung stattgefunden hat, daß aber dafür der Zerfall des NH_3 durch die blanke Eisenoberfläche katalysiert wurde und eine aktive Form des Wasserstoffs erzeugte, der die in der Nähe der Oberfläche liegenden Partien der Schmelze zu reduzieren vermochte.

Zusammenfassung.

1. Reaktionen vom Typus



finden an Metalloberflächen durch Mischkristallbildung aus thermodynamischen Gründen leichter statt als in der übrigen Schmelze.

2. Die Mischkristallbildung wurde beim Eindiffundieren von W bzw. Mo in Eisenoberflächen mittels des röntgenographischen Rückstrahlverfahrens verfolgt. Die sich nach der *Vegardschen* Regel für 1000° ergebenden Sättigungswerte stimmen mit denen aus der Literatur.

3. Bei Anwendung von NH_3 statt H_2 findet erhöhte Abscheidung von W, aber in einer für das Eindiffundieren ungünstigeren Form statt.

4. Der Korrosionsverlust derartig behandelter Eisenoberflächen wurde untersucht.

5. Für das Auftreten instabiler Phasen beim Diffusionsprozeß sind Anzeichen vorhanden.

Herrn Ing. *E. Schattaneck*, Wien, sind wir für seine wertvolle Hilfe beim Bau des Ofens zu besonderem Dank verpflichtet.