

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

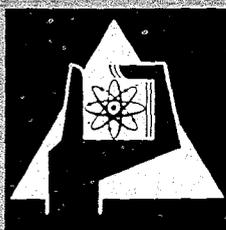
April 1968

KFK 692

Institut für Reaktorbauelemente

Physikochemische Beiträge zur metallkundlichen Analyse

H. Sundermann



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

April 1968

K F K 692

Institut für Reaktorbauelemente

Physikochemische Beiträge zur
Metallkundlichen Analyse

von

H.Sundermann

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

Inhaltsverzeichnis

=====

	Seite
<u>Vorwort</u>	1
<u>1.0. Zur potentiostatischen Elektrolyse</u>	3
1.1. Einführung	3
1.2. Die Stromdichte-Potential-Kurve	3
1.3. Zur potentiostatischen Regelung	11
1.4. Zersetzungspotentiale von Gefügebestandteilen	20
1.5. Einfluß des Elektrolyten, der Legierung und ihre Wärmebehandlung auf die S.P.-Kurve	24
1.6. Stromdichte-Potential-Kurve an reinen Phasen des Gefüges	31
1.7.0. Einflüsse der Geometrie auf das Elektroden-Potential	34
1.7.1. Das Feld an einer ebenen Elektrode mit aufgesetztem elliptischen Halbzylinder	35
1.7.2. Das Feld an einer ebenen Elektrode mit aufgesetztem Rotationsellipsoid	38
<u>2.0. Magnetische Phasentrennung nach elektrolytischer Freilegung</u>	42
2.1. Einführung	42
2.2. Der Abstoßungseffekt im magnetischen Wechselfeld	44
2.3. Zur Entmagnetisierung im Wechselfeld	48
2.4. Aufbau und Arbeitsweise eines Trenngerätes	52

	Seite
2.5.0. Trennung von Gefügebestandteilen	58
2.5.1. Trennung in drei Fraktionen	61
2.5.2. Trennung des Zementit von Sulfiden	63
2.5.3. Trennung des Zementit von Sulfiden u. Nitriden	64
2.5.4. Trennung des Zementit von Sonderkarbid	65
2.5.5. Trennung von Sonderkarbid und Sonderkarbid	66
2.5.6. Trennung des Sonderkarbid von Sulfiden	67
2.5.7. Trennung von Fe-III-Phosphid und Fe-II-Phosphid	68
2.5.8. Trennung nach unterschiedlicher Form	69
2.5.9. Vergleich zwischen Chlorierungsverfahren und Magnettrennung	70
<u>Zusammenfassung</u>	72
<u>Literaturverzeichnis</u>	73

Vorwort

Eine der wichtigsten Aufgaben werkstoffkundlicher Untersuchungen zielt darauf, aus dem chemischen und physikalischen Verhalten eines Materials und den jeweils zugehörigen analytischen Daten der einzelnen Phasen einen Zusammenhang zwischen der Kinetik im festen Körper und seinen Eigenschaftsänderungen aufzusuchen.

Für erste Beurteilungen geben Schliffbilder und Summenanalyse bereits Anhaltspunkte über den Werkstoff. Genauere Untersuchungen über Ausscheidungsvorgänge erfordern jedoch im allgemeinen die Ausdehnung analytischer Bestimmungen bis in die Bereiche kleinster Phasen des Mikrogefüges. An die analytische Chemie werden bei dieser Art Untersuchungen infolge der besonderen Ausgangsbedingungen Anforderungen gestellt, die die klassischen Verfahren der Analyse nicht zu unmittelbarer Anwendung kommen lassen. Gerade hinsichtlich der zu bestimmenden Strukturen bestehen für die Analytik erhebliche Schwierigkeiten, wenn interessierende Phasen in der Matrix oder gegenüber Begleitphasen in nur verschwindenden Anteilen vorliegen und wenn es gilt, z.B. Substitutionselemente auch dann noch unmittelbar in den Trägerphasen quantitativ zu bestimmen.

In der vorliegenden Arbeit werden in diesen Zusammenhängen Grundlagen und Entwicklung elektrochemischer und magnetischer Trennverfahren mit kritischer Untersuchung ihrer Anwendungsbereiche beschrieben.

Die hier hervorgehobene Untersuchungsrichtung¹⁾ ist an sich nicht neu. Ihre Anfänge, zunächst eine chemische Trenntechnik, lassen sich über 100 Jahre zurückverfolgen²⁾. Die Ansätze blieben jedoch im Empirischen stecken und wurden erst neu belebt, als die modernen analy-

tischen Verfahren zur Verfügung standen und den Anreiz boten, die Grundlagen der Phasenisolierung und Phasentrennung zu erarbeiten und dann entsprechende technische Entwicklungen durchzuführen, mit deren Hilfe auch unter den erwähnten extremen Bedingungen notwendige analytische Untersuchungen an heterogenen Legierungen in der Praxis durchzuführen sind. -

1.0. Zur potentiostatischen Elektrolyse.

1.1. Einführung.

Analytisch -chemische Untersuchungen über den Gefügebau heterogener Legierungen benötigen besondere Techniken, um an die verschiedenen in der Matrix eingebetteten Phasen heranzukommen¹⁻³⁾. In neuerer Zeit findet in Hinblick auf unmittelbare Röntgenanalyse an Schliffproben die Mikrosonde verbreitete Anwendung⁴⁻⁸⁾. - Die Anregung wird dabei durch einen Elektronenstrahl erzielt, dessen Fokussierungsvolumen trotz der Elektronenoptik auf den lichteptischen Bereich beschränkt bleibt^{9,10)}. Der Einsatz der Sonde zur relativen Analyse bringt besonders dort Vorteile, wo das Gefüge durch das Gußgefüge ohne spätere wesentliche Umwandlungen entsprechend grobkörnig vorgegeben ist. -

Wird neben der relativen Analyse auch die quantitative Erfassung der Phasen verlangt oder die Analyse von Ausscheidungen unterhalb des Fokussierungsvolumens, so muß auf Verfahren zurückgegriffen werden, durch die die Phasen zunächst in genügender Menge aus der Matrix freigelegt und dann angereichert werden.

Als Verfahren können bei Teilchengrößen bis herab zu ca. 15 nm Manipulatoren¹²⁾ wie Ultraschallhammer¹³⁾ eingesetzt und dann Röntgenstrukturanalyse in Verbindung mit Phasenkontrastmikroskopie¹⁴⁾ als Bestimmungsmethoden angewandt werden. - Bei Teilchengrößen unter 5 nm kommen zur Freilegung bislang nur Lösungsmethoden infrage.

Von A.F. Beeghly¹⁵⁾ wurde eine Übersicht über Lösungsmethoden in sauren Medien und durch innere Elektrolyse in Neutralsalzlösungen gegeben.

P. Klinger und W. Koch¹⁾ entwickelten ein elektrolytisches Isolierungsverfahren, bei welchem der Auflösungsprozess durch Vorgabe des Elektrolysestromes galvanostatisch gesteuert wurde. Dieses Verfahren zielte zunächst vorwiegend auf die Freilegung

von oxidischen Einschlüssen und Fe_3C . Mit den Anforderungen an die Werkstoffentwicklung stieg gleichzeitig das Interesse, auch andere Nichtmetall/Metall-Verbindungen sowie intermetallische Phasen¹⁶⁻¹⁸⁾ zur Untersuchung der Reaktionen im festen Körper¹⁹⁻²²⁾ den analytischen Bestimmungen zugänglich zu machen^{23,24)}.

In Hinblick auf die Vielzahl der Phasen kamen als selektive Parameter der Elektrolyse nur die unterschiedlichen Zersetzungspotentiale und die unterschiedliche Polarisierung infrage¹⁷⁾. Hier werden entsprechende Entwicklungen und Untersuchungen beschrieben, bei denen nunmehr in potentiostatischer Elektrolyse anstelle des Stromes das Elektrodenpotential vorgegeben wird.

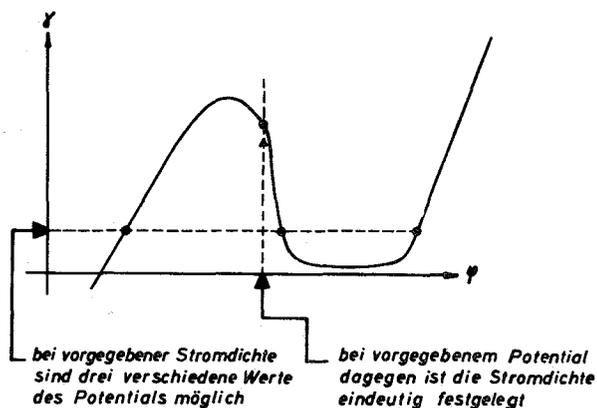
1.2. Die Stromdichte-Potential-Kurve.

In einer Elektrolyse kann der Strom neben dem Auflösungs- oder Abscheidungs Vorgang auch zu einem Auf- oder Abbau passivierender Belegungsschichten an der Elektrodenoberfläche führen, was mit entsprechender Änderung des Widerstandes und des Potentials an der Grenzschicht Elektrode/Belegungsschicht/Elektrolyt verbunden ist. Konzentrationsänderungen im Elektrolyten verursachen weitere Verschiebung des Elektrodenpotentials. Diese Potentialabweichungen vom stromlosen Ruhepotential werden als Polarisierung bezeichnet.

Steigert man an einer Elektrode durch eine geeignete äußere Regelung kontinuierlich das Elektrodenpotential, so steigt zunächst auch die Stromdichte an. Bildet sich dabei eine hindernde Deckschicht aus, so wird die Zunahme der Stromdichte allmählich geringer und der Strom kann schließlich sogar trotz steigenden Potentials infolge wachsender Belegung zurückgehen. Der Vorgang wird als Passivierung bezeichnet. Bei weiterer Potentialerhöhung kann der Strom über neu auftretende Reaktionen erneut anwachsen.

Bild 1 :

Mehrdeutigkeit der S.P.-Kurve ^{x)}



x)

Anmerkung: Im Folgenden wird anstelle Stromdichte-Potential-Kurve stets S.P.-Kurve geschrieben.

Die Stromdichte-Potential-Kurve kann also Maximum und Minimum besitzen.

Wenn dies der Fall ist, können demnach zu einer vorgegebenen Stromdichte drei verschiedene mögliche Potentialwerte existieren. Gibt man dagegen umgekehrt das Potential vor, so ist diesem stets eindeutig nur eine Stromdichte zugeordnet, vergleiche dazu Bild 1.

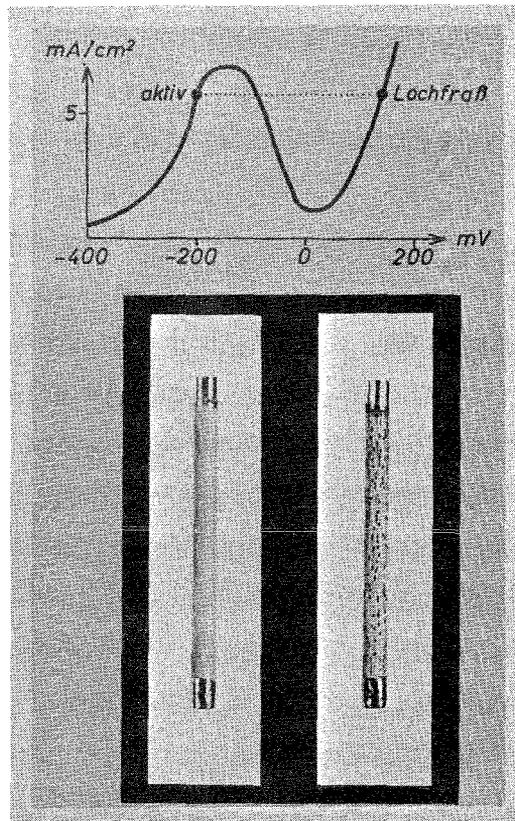


Bild 2 :
unterschiedliche Auflösung
bei konstantem Strom

Gibt man an einer heterogenen Elektrode die Stromdichte vor, so ist demnach auch wegen der Mehrdeutigkeit im Potential gar nicht festgelegt, welche der Phasen der Elektrode in Lösung gehen sollen.

Löst man z.B. die Elektrode in Bild 2 bei konstant vorgegebener Stromdichte von etwa 6 mA/cm^2 im Na-Zitrat-Elektrolyten auf, so kann dies auf dem aktiven Kurvenast bei einem Potential von etwa minus 210 mV mit glatter Auflösung geschehen oder aber im trans-

passiven Bereich bei ca. 160 mV unter Lochfraßbildung. - Die zugehörigen Fotos der Elektrode zeigen deutlich den unterschiedlichen elektrolytischen Angriff. Bei den so unterschiedlichen Potentialen würden auch die im Rückstand anfallenden freigelegten Phasen entsprechend unterschiedlicher Zersetzung unterliegen.

Im Bild 3 sind zu zwei Stählen mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt sowie zum Karbid Fe_3C die zugehörigen S.P.-Kurven aufgenommen.

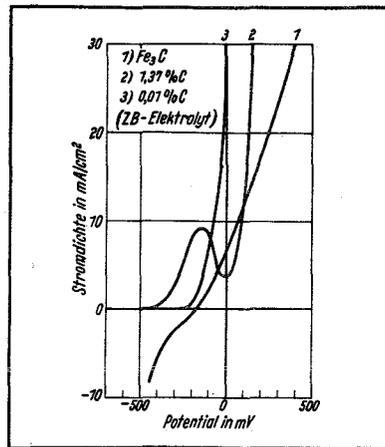


Bild 3 :

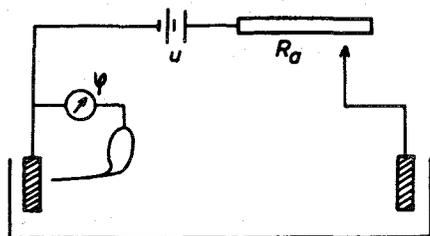
S.P.-Kurven
zweier Stähle
und des Zementit

Bei ca. minus 150 mV könnte man hier aus beiden Stählen den Zementit isolieren. Bei 0 mV würde dagegen das Karbid im Stahl Nr. 1 stärker angegriffen als der Stahl selbst, es würde also verloren gehen. Aus dem Stahl Nr. 2 würden dagegen bei 0 mV noch ca. 50 % des Zementits unzersetzt anfallen.

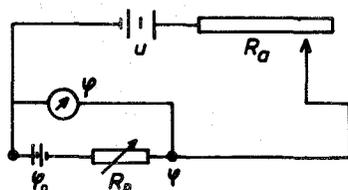
Da die S.P.-Kurve des Stahles Nr. 1 keine Passivität zeigt, könnte man annehmen, hier sei es gleichgültig, ob man die Stromdichte oder das Potential vorgibt. Da nun aber die Stromdichte nicht unmittelbar, sondern nur der Gesamtstrom eingeregelt werden kann und da sich die Reaktionsfläche der Elektrode während des Prozesses im allgemeinen ändert, wären letztlich weder die Stromdichte, noch das Potential streng vorgegeben.

Die Selektivität bei einer elektrolytischen Zerlegung kann also nicht in galvanostatischer, sondern nur in potentiostatischer Steuerung der Elektrolyse erreicht werden.

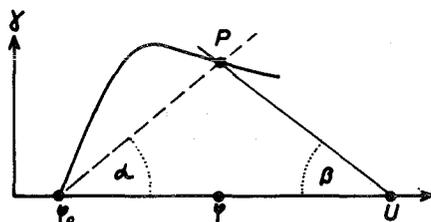
Im folgenden wird der Zusammenhang zwischen den Elektrolyseanordnungen und dem Stromdichte-Potential-Diagramm anhand der Teilskizzen im Bild 4 näher erläutert.



a) Elektrolyseanordnung

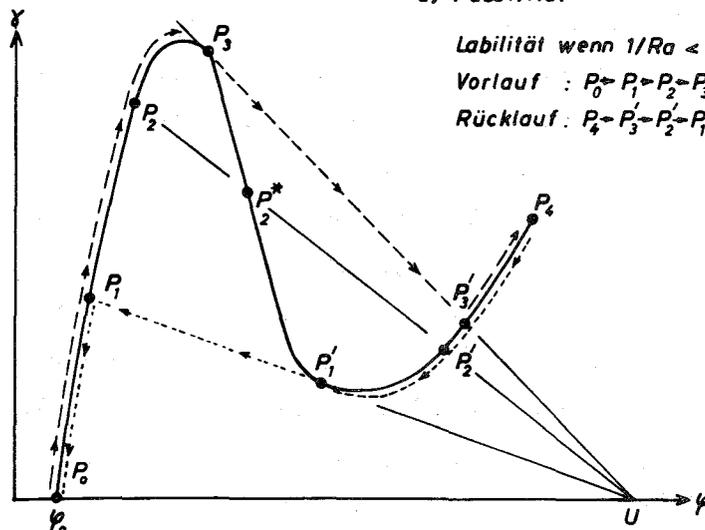


b) zugehöriges Ersatzschaltbild



c) zugehöriges Stromd.-Pot.-Diagramm

$R_p = \cotg \alpha$
 $R_a = \cotg \beta$ $P = \text{Meßpunkt}$



d) Passivität

Labilität wenn $1/R_a < d\gamma / d\psi$
 Vorlauf : $P_0 \rightarrow P_1 \rightarrow P_2 \rightarrow P_3 \rightarrow P_3' \rightarrow P_4$
 Rücklauf : $P_4 \rightarrow P_3' \rightarrow P_2' \rightarrow P_1' \rightarrow P_1 \rightarrow P_0$

Bild 4 :

Elektrolyse mit Ersatzschaltbild und Stromdichte-Potential-Diagramm

In der Skizze a ist eine Elektrolyseanordnung im Prinzip dargestellt. Die Zelle ist über einen Vorwiderstand an eine äußere Spannungsquelle angeschlossen. Über eine Bezugselektrode wird das Potential Anode/Elektrolyt gemessen.

Die Skizze b zeigt das zugehörige einfache Ersatzschaltbild. Das Ruhepotential φ_0 wird als EMK mittels einer Batterie vor dem Polarisationswiderstand R_p erzielt. Außenwiderstand und Elektrolytwiderstand sind vereinfachend zu R_a zusammengefaßt. - Bei belasteter Anode tritt natürlich neben der Widerstandspolarisation auch eine, die ursprüngliche EMK verändernde, Spannungspolarisation auf, die hier aber vernachlässigt sei, φ_0 bleibe also konstant.

Die Skizze c zeigt das zugehörige S.P.-Diagramm. Der Schnittpunkt P der Kurve mit der Geraden des Außenwiderstandes R_a legt die Stromdichte und das Anodenpotential fest. Die Sekante an die Kurve zum Arbeitspunkt P gibt den Polarisationswiderstand $R_p = \cot \alpha$ wieder.

In der Skizze d wurde zum Unterschied zu c eine S.P.-Kurve mit Maximum und Minimum angenommen. Wenn nun die Steilheit $S = \frac{d\varphi}{dI}$ der S.P.-Kurve zwischen Maximum und Minimum so stark abfällt, daß $1/R_a < -S$ wird, entstehen mit der Geraden des Außenwiderstandes drei Schnittpunkte P_2 , P_2^* und P_2' . Selbstverständlich kann jeweils nur einer dieser Schnittpunkte als Arbeitspunkt reelle Bedeutung haben.

Durchläuft man die S.P.-Kurve, indem man den Außenwiderstand bei festgehaltener Klemmspannung U verkleinert, von P_0 über P_1 und P_2 nach P_3 , so gerät man in das Gebiet negativer Steilheit, also in das Gebiet, in welchem sich der Polarisationswiderstand selbständig vergrößert. Stromdichte und Potential rutschen hier längs der Linie des Außenwiderstandes so lange ab, bis sich der Polarisationswiderstand im Punkte P_3 der stationären Kurve stabilisiert hat. Das instabile Gebiet der S.P.-Kurve, so der Punkt P_2^* , wird also gar nicht durchlaufen, sondern beim Vor- und Rücklauf der Kurve durch Ausweichen längs der jeweiligen Linie des Außenwiderstandes ausgespart.

Zwischen Maximum und Minimum können im instabilen Gebiet, wo also $1/R_a < -S$ ist, labile Arbeitspunkte P^* lediglich mittels eines geeigneten Regelmechanismus gehalten werden.

Natürlich kann der instabile Bereich durch einen genügend kleinen Außenwiderstand, so daß $1/R_a$ größer als die negative Steilheit der Kurve bleibt, ganz beseitigt werden. In der Praxis scheitert dies jedoch daran, daß schon der Elektrolytwiderstand allein eine so beträchtliche Größe besitzt, daß man im allgemeinen auf einen Regelmechanismus angewiesen bleibt.

1.3. Zur potentiostatischen Regelung.

Potentiostatische Regelungen²⁶⁻²⁸⁾ fanden erstmals stärkere Beachtung bei der Untersuchung schneller Elektrodenreaktionen als Analogiemodelle für Nervenleitungen und elektrochemisch-physiologische Reaktionen^{29,30)} im Zusammenhang mit Passivität und dem Phänomen schwingender Elektroden³¹⁻³³⁾. Von der Regelung wurden im Hinblick auf hochfrequente Eigenschwingungen der Elektrode sehr kurze Regelzeiten und andererseits ein hoher Verstärkungsgrad gefordert, während in Hinblick auf die nur kleinen Elektrodenflächen die Stromleistung gering bleiben konnte.

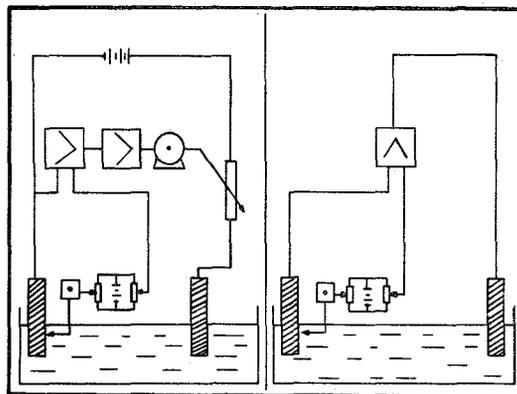
Bei der Einführung der potentiostatischen Isolierung von Gefügebestandteilen³⁴⁻³⁶⁾ lag die Forderung in einer technisch reproduzierbaren eindeutigen Potentialvorgabe bei relativ hohem Strom.

Das Regelprinzip beruht darauf, daß zur Einstellung eines konstanten Elektrodenpotentials ein für die Elektrode vorgegebenes Soll-Potential kontinuierlich mit dem tatsächlich vorhandenen Ist-Potential verglichen wird.

Zur Angleichung des Ist-Wertes an den Soll-Wert bestehen dann zwei Möglichkeiten, vergleiche dazu Bild 5. Entweder wird die Differenz zwischen Ist- und Soll-Wert mittels einer Integral-Regelung über einen Vorwiderstand auf Null oder auf eine feste Toleranzgröße zurückgeregelt, oder aber es wird die - proportional

Bild 5 :

links : Integral-
rechts : Proportional-
regelung



zum benötigten Strom - auftretende Spannungsabweichung zur Aussteuerung des Systems benutzt, indem die Differenz verstärkt als Klemmspannung wieder in die elektrolytische Zelle eingespeist wird.

Bei Integralreglern bleibt die Regelung auf den stabilen Bereich der S.P.-Kurve beschränkt. Proportionalregler ermöglichen eine Regelung im gesamten Potentialbereich, neigen aber leicht zu Regelschwingungen in der labilen Zone.

Im Bild 6 ist die Schaltung und im Bild 7 die Ansicht des ersten für die potentiostatische Isolierung entwickelten Potentiostaten wiedergegeben. Es handelte sich um einen Integralregler, der zyklisch in zwölf Kanälen für unterschiedliche Potentiale eine entsprechende Zahl technischer Elektrolysen aussteuert³⁶⁾ und Ausgangspunkt der weiteren Entwicklungen war^{28,37)}.

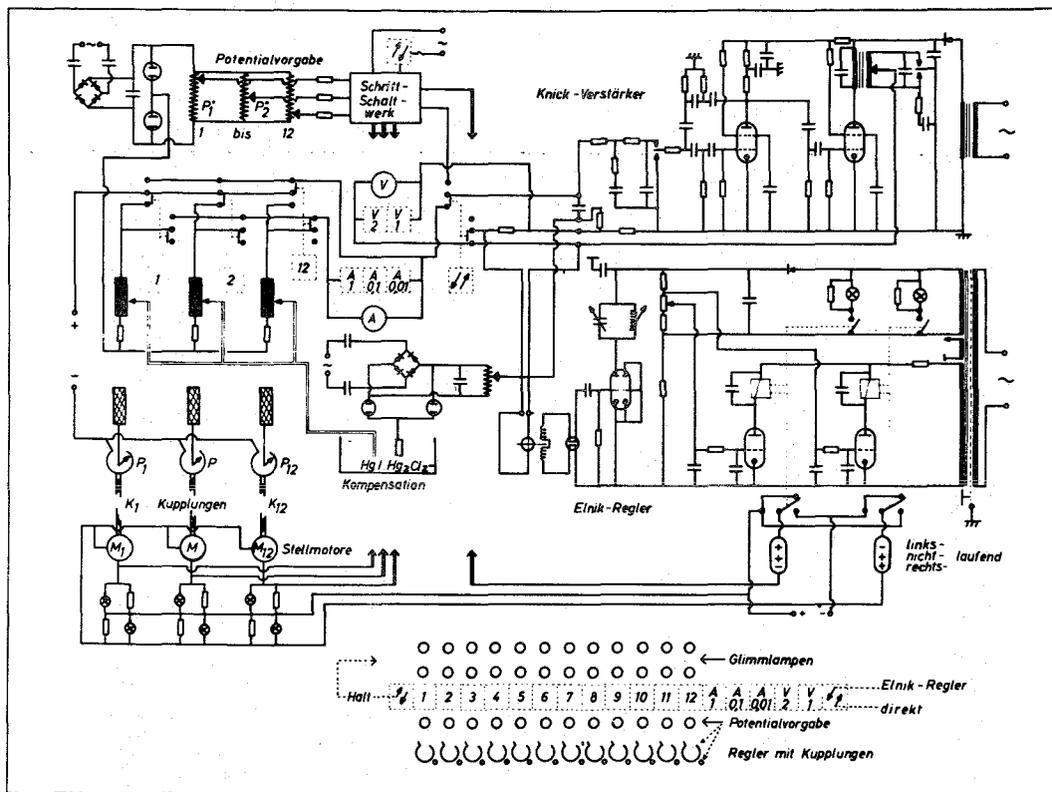


Bild 6 :

Schaltung des Mehrkanal-Integralreglers für Gefügeisolierungen

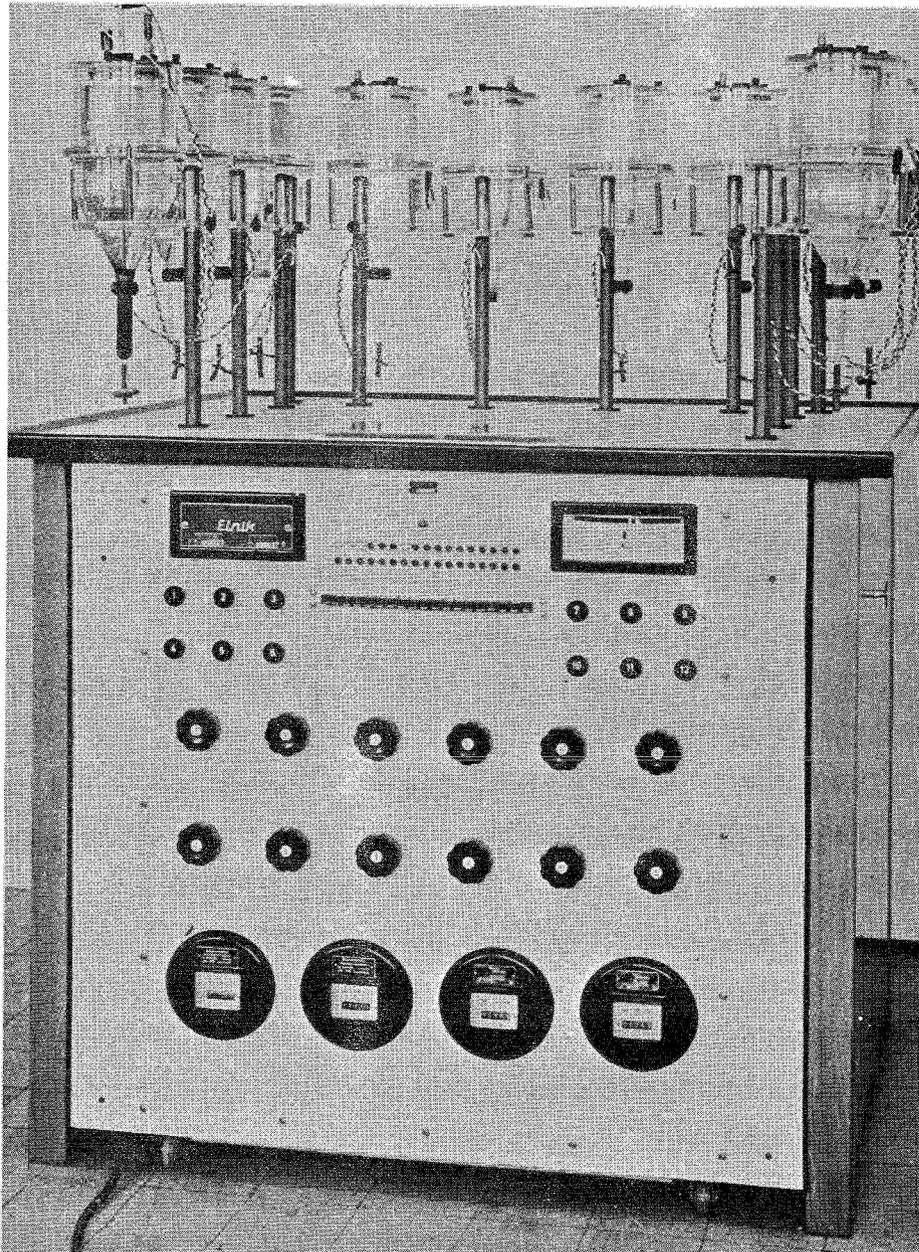


Bild 7 :

Mehrkanal-Potentiostaten mit zugehörigen Elektrolysegefäßen

Zum Verständnis des Ablaufes der Proportionalregelung wird die Nachregelung im Bild 8 von einem Arbeitspunkt zu einem anderen im Zeitverlauf veranschaulicht.

Die S.P.-Kurve sei bis zum Arbeitspunkt P_1 am Rande des Labilitätsgebietes durchfahren. Zu P_1 gehören der Soll-Wert des Potentials $\varphi_{s,1}$, der Ist-Wert $\varphi_{i,1}$, die potentiostatisch eingeregelter Klemmspannung U_1 und der Polarisationswiderstand $R_p = \cotg \alpha$. Der Innenwiderstand R_i des Potentiostaten beträgt im Diagramm $\cotg \epsilon$, sein Kehrwert $1/R_i = S_p$ wird als Regelsteilheit des Potentiostaten bezeichnet.

Von P_1 aus soll nun ein neuer Arbeitspunkt P_2 durch Änderung der Soll-Spannung von $\varphi_{s,1}$ nach $\varphi_{s,2}$ eingestellt werden. Hierbei geschieht folgendes: Von P_1 aus ändern sich Stromdichte und Potential zunächst längs der Geraden des momentan noch vorliegenden Polarisationswiderstandes $R_{p,1} = \cotg \alpha_1$ zu einem nichtstationären Systempunkt P_n . Nun beginnt der Polarisationswiderstand nach $R_{p,2} = \cotg \alpha_2$ überzugehen, dabei rutscht P_n längs der durch $\varphi_{s,2}$ laufenden Widerstandslinie des Potentiostaten auf den endgültigen stationären Wert P_2 ab.

Bei diesem Regelvorgang durchlaufen also die Stromdichte j und die eingeregelter Klemmspannung U ausgesprochene Maxima j_n beziehungsweise U_n , während φ_i sich annähernd monoton einstellt. Würde bei diesem Regelvorgang die Stromdichte kein Maximum durchlaufen, würde der Potentiostat als Proportionalregler ein vorzeichenverkehrtes Signal erhalten und so in falscher Richtung auf noch größere Differenz regeln.

Sieht man von kinetischen Untersuchungen über nichtstationäre Vorgänge ab, so folgt aus dem zeitlichen Regelablauf, daß für eine technische Regelung die durch seinen Frequenzgang gegebene Einstellzeit des Potentiostaten nicht wesentlich kleiner als die Übergangszeit zu sein braucht, welche die stofflichen Vorgänge an der Elektrode zu ihrem Ausgleich zwischen zwei stationären Punkten im labilen Bereich der S.P.-Kurve benötigen.

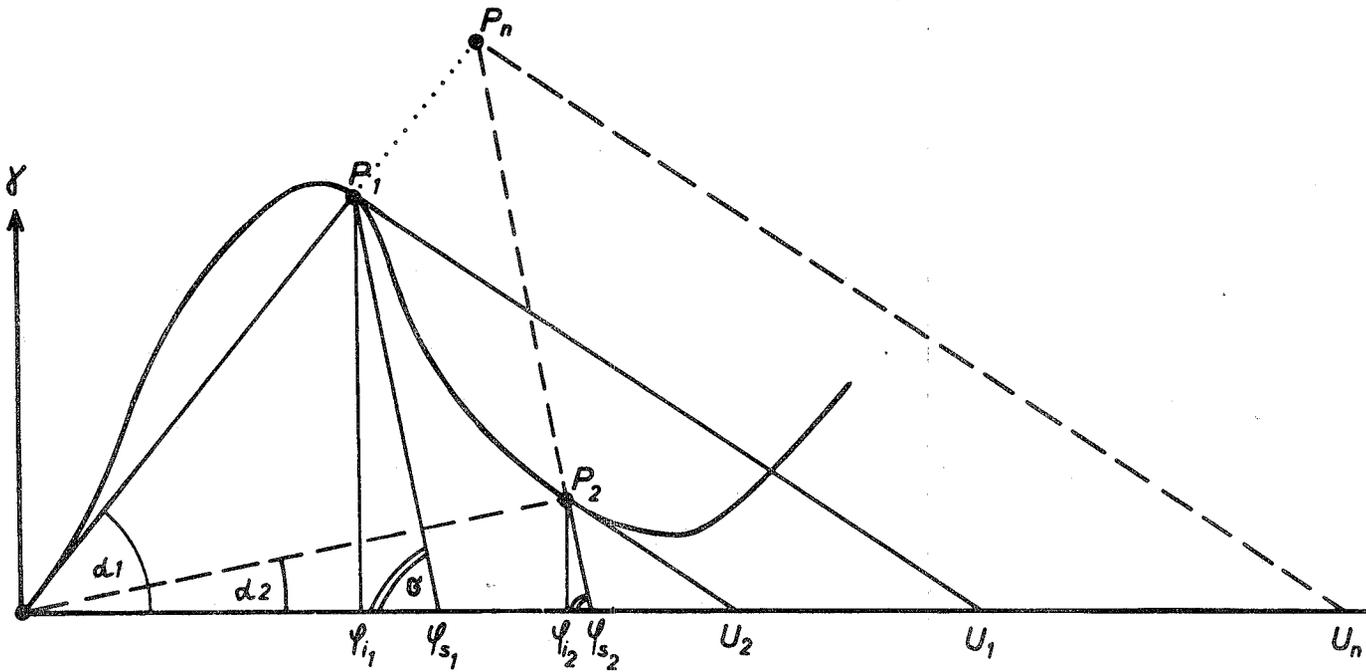


Bild 8 : Potentiostatische Steuerung

Die Regelung von einem Punkt P_1 zu einem neuen Arbeitspunkt P_2 läuft über einen nichtstationären Punkt P_n

Für die praktischen Belange potentiostatischer Elektrolysen, wie sie durchgeführt werden für die Aufnahme von stationären S.P.-Kurven, für die technische Auflösung von Stählen zur Freilegung ihrer Gefügebestandteile, für die kathodische Abscheidung bei der Galvanisation, für potentiostatisches metallographisches Ätzen^{38,39)} sowie allgemein zur Steuerung von Oxidations- und Reduktionsvorgängen, wurde der nachstehend beschriebene elektronische Potentiostat entwickelt³⁷⁾.

Das Gerät ermöglicht eine kontinuierliche Sollpotential-Vorgabe von minus 1000 bis 2000 mV mit Kompensationsmöglichkeit für das Eigenpotential der Bezugselektrode. Beide Potentiale können übersichtlich auf linearer Skala eingestellt werden.

Der Ausgangsstrom geht von - 200 mA bis 1000 mA. Die Einstellgenauigkeit beträgt ± 5 mV.

Der Widerstand der Bezugselektrode kann maximal 100 kOhm betragen.

Die Steilheit des Potentiostaten beträgt etwa 1000 A/V. Bei 90 % Durchgang liegt seine Grenzfrequenz bei 10 kHz.

Die Ansicht des Gerätes ist in Bild 9 wiedergegeben, der technische Aufbau des Gerätes als Differenzverstärker mit Treiber- und symmetrischer Leistungsstufe geht aus der Schaltskizze in Bild 10 hervor.

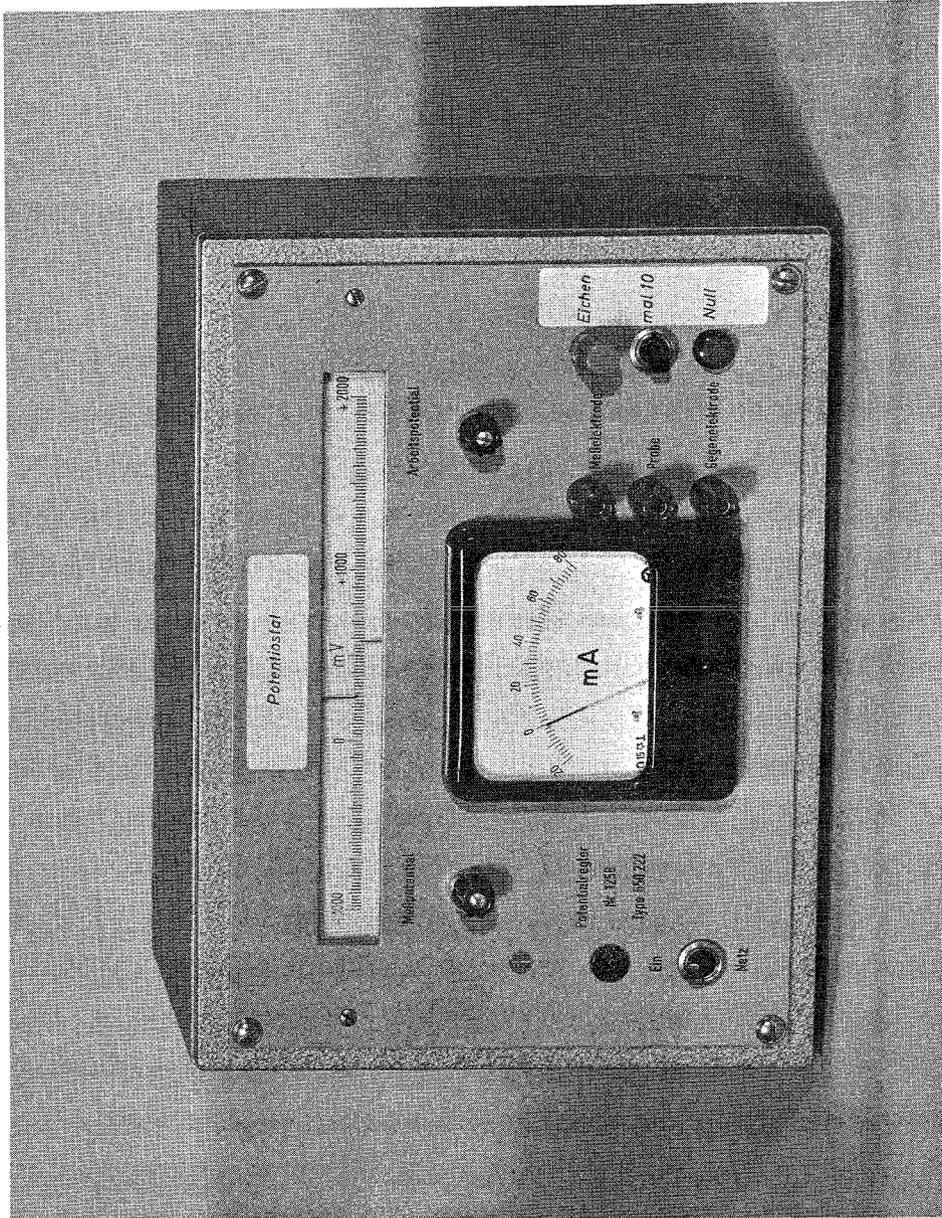


Bild 9 : Ansicht des elektronischen Potentiostaten

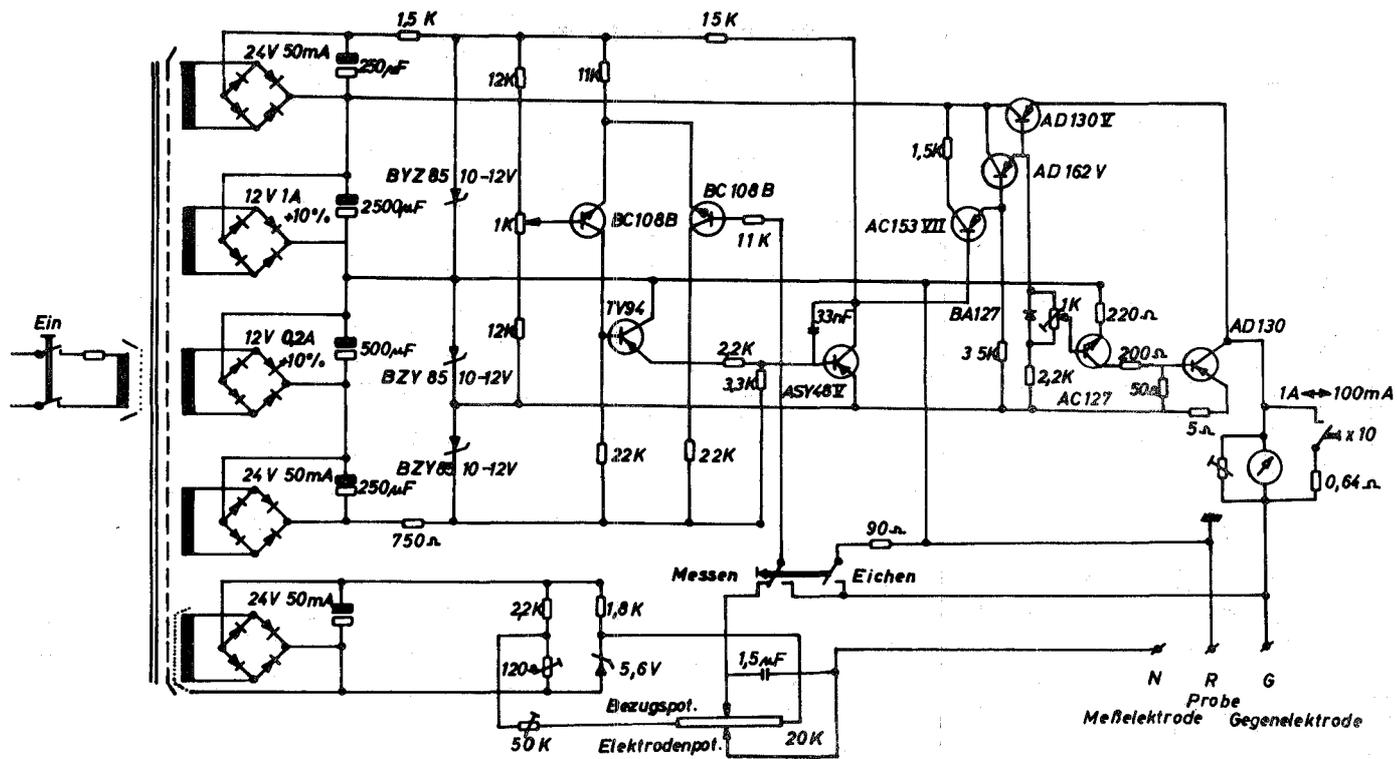


Bild 10 : Schaltung des Potentiostaten

1.4. Zersetzungspotentiale von Gefügebestandteilen.

Ein unerwünschter Angriff auf die Gefügebestandteile einer Elektrode kann durch zwei verschiedene Reaktionstypen erfolgen. Einmal durch rein chemische Reaktionen wie z.B. bei der Auflösung von Mangansulfid in Salzsäure, wobei $\text{MnS} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{S}$ übergehen. - Derartige Reaktionen, an denen keine Leitungselektronen beteiligt sind, bilden kein elektrisches Potential aus und sind somit auch durch kein äußeres Potential beeinflussbar. Sie lassen sich nur durch Änderung des Elektrolyten, so z.B. durch andere p_{H} - Einstellung ausschalten.

Der andere, hier interessierende Reaktionstyp, liegt in Redoxsystemen vor. Bei ihnen läuft die Reaktion nur unter Beteiligung von Leitungselektronen und somit unter Ausbildung eines elektrischen Potentials ab. Durch äußere Vorgabe eines geeigneten Potentials lassen sich diese Reaktionen daher unterdrücken. Die bei der elektrochemischen Freilegung erreichbare Selektivität ist durch das Verhältnis der Stromdichte an der Matrix zur Stromdichte an der zu isolierenden Phase gegeben. Die Wahl des vorzugebenden Potentials, bei dem aufzulösen ist, kann in einfacher Weise anhand der S.P.-Kurven getroffen werden. Liegen keine Kurven der Gefügebestandteile vor, wird eine gewisse Orientierung, oberhalb welcher Potentiale eine jeweils befürchtete Zersetzung eintreten kann, durch die Berechnung der entsprechenden Redox-Potentiale geboten⁴⁰⁾.

Das Potential einer Elektrode gegenüber einer Normal-Wasserstoff-Bezugselektrode (das Vorzeichen bezieht sich also auf die Arbeitselektrode) ist gegeben durch

$$\varphi = G/zF \sum_i (v_i u_i^{\circ} + v_i RT \ln a_i)$$

wobei z = Zahl der beteiligten Elektronen

v_i = Reaktionslaufzahlen

u_i° = Standardwerte der chemischen Potentiale

a_i = Aktivitäten

G = freie Enthalpie

F = Faraday Konstante

Tabelle I

Standardwerte der Freien Bildungsenthalpie in cal
bei 25° C

H ₂	0	Fe ⁺⁺	- 20300
H ⁺	0	FeO	- 58400
H ₂ O	- 56690	Fe ₂ O ₃	- 177100
OH ⁻	- 37600	Fe(OH) ₃	- 138170
C	0	Fe(OH) ₂	- 115570
S	0	FeS	- 23320
N ₂	0	Mo ₂ C	+ 2900
O ₂	0	MoO ₃	- 161950
Cr ₂₃ C ₆	- 101000	MnO	- 86750
Cr ₇ C ₃	- 43500	Mn ⁺⁺	- 53400
Cr ⁺⁺	- 25700	Mn ⁺⁺⁺	- 15900
Cr ₂ N	- 21300	MnO ₂	- 111400
CrN	- 20500	MnO ₄	- 101600
Fe ₃ C	+ 3500	MnS	- 49900

Tabelle II

Redoxpotential

in Volt

E_n = Normal Potential bei p_H 7

$Cr_2O_3 = 2 Cr^{++} + 3 O_2 + 6 e^-$	$- 0,650 + 0,030 \lg Cr^{++}$
$Cr_7C_3 = 7 Cr^{++} + 3 C + 14 e^-$	$- 0,690 + 0,030 \lg Cr^{++}$
$Cr_2N = 2 Cr^{++} + 1/2 N_2 + 4 e^-$	$- 0,326 + 0,015 \lg Cr^{++}$
$CrN = Cr^{++} + 1/2 N_2 + 2 e^-$	$- 0,112 + 0,030 \lg Cr^{++}$
$Fe_3C = 3 Fe^{++} + C + 6 e^-$	$- 0,080 + 0,010 \lg Fe^{++}$
$2 FeO + H_2O = Fe_2O_3 + 2 H^+ + 2 e^-$	$- 0,078 - 0,060 \cdot p_H$ $E_n = - 0,491$
$FeO = Fe^{++} + 1/2 O_2 + 2 e^-$	$+ 0,530 + 0,030 \lg Fe^{++}$
$FeO + H_2O + OH^- = Fe(OH)_3 + e^-$	$+ 0,630 + 0,060 (14 - p_H)$ $E_n = 1,043$
$FeS = Fe^{++} + S + 2 e^-$	$+ 0,065 + 0,030 \lg Fe^{++}$
$FeS + 2 OH^- = Fe(OH)_2 + S + 2 e^-$	$+ 0,455 + 0,060 (14 - p_H)$ $E_n = 0,868$
$Mo_2C + 6 H_2O = 2 MoO_3 + 12 H^+ + 12 e^-$	$+ 0,048 - 0,060 \cdot p_H$ $E_n = 0,006$
$MnO + H_2O = MnO_2 + 2 H^+ + 2 e^-$	$+ 0,694 - 0,060 \cdot p_H$ $E_n = 0,281$
$MnO + 3 H_2O = MnO_4^- + 6 H^+ + 5 e^-$	$+ 1,090 + 0,012 \lg (MnO_4^-) - 0,071 \cdot p_H$ $E_n = 0,593 + 0,012 \lg (MnO_4^-)$
$MnO = Mn^{++} + 1/2 O_2 + 2 e^-$	$+ 0,772 + 0,030 \lg Mn^{++}$
$MnO = Mn^{+++} + 1/2 O_2 + 3 e^-$	$+ 1,550 + 0,020 \lg Mn^{+++}$
$MnO + 2 H^+ = Mn^{+++} + H_2O + e^-$	$+ 1,99 + 0,060 (\lg Mn^{+++} + 2 \cdot p_H)$ $E_n = 2,83 + 0,060 \lg Mn^{+++}$

In Tabelle I sind für einige Phasen die Standardwerte der freien Bildungsenthalpie in cal/Mol angegeben, die Tabelle II enthält die daraus zu entsprechenden Reaktionen berechneten Redox-Potentiale.

Diese Ruhepotentiale sagen nichts darüber aus, mit welcher Stromdichte die Reaktionen bei höheren Potentialen ablaufen. In diesem Sinne stellen die ermittelten Redox-Potentiale lediglich eine Schranke dar, unterhalb derer die jeweils betrachteten Reaktionen sicherlich nicht auftreten.

Die Berechnung unterer Potentialwerte für möglicherweise eintretende Zersetzung kann lediglich einer ersten Orientierung dienen. Mit welcher Stromdichte Auflösungen oberhalb des Ruhepotentials einsetzen, ist nur aus den in verschiedenen Elektrolyten experimentell zu ermittelnden S.P.-Kurven der Gefügebestandteile und der Stähle, aus denen sie freigelegt werden sollen, zu entnehmen.

1.5. Einfluß des Elektrolyten, der Legierung und ihre Wärmebehandlung auf die Stromdichte-Potential-Kurve.

Die Auflösungsgeschwindigkeit einer Legierung beziehungsweise ihrer Phasen bei vorgegebenen Potentialen ist je nach Elektrolytzusammensetzung und Vorbehandlung des Werkstoffes unterschiedlich. Im Folgenden wird aus eigenen Untersuchungen³⁴⁾ und den darauf aufbauenden anderer Autoren^{41,42)} zunächst eine Übersicht gegeben, wie empfindlich die S.P.-Kurve von den verschiedenen Parametern abhängt.

Der Einfluß des Elektrolyten ist in Bild 11 am Beispiel eines Weichstahles gezeigt.

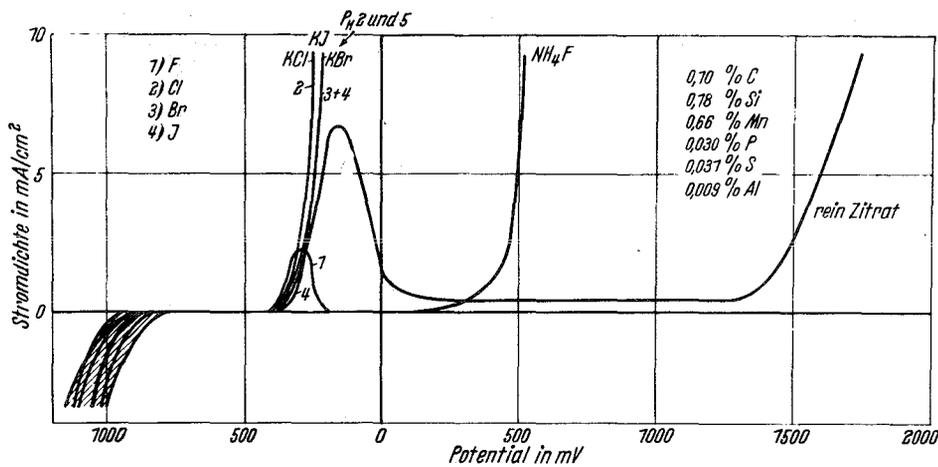


Bild 11 :

S.P.-Kurven eines Weichstahles in verschiedenen Elektrolyten

Es wurden in verschiedenen jeweils 5-Gew.%igen Elektrolyten die S.P.-Kurven bei potentiostatischer Steuerung aufgenommen. Die Kurven verschieben sich in der Reihenfolge der Halogene F, Cl, Br, J zu höheren Potentialen. In den komplexbildenden Elektro-

lyten NH_4F und Na-Zitrat geht die anfängliche aktive Auflösung schnell in einen Passivitätsbereich über. Im nachfolgenden transpassiven Bereich geht das Eisen dreiwertig in Lösung. Diese dreiwertige Auflösung ist meist durch ausgesprochene Lochfraßbildung gekennzeichnet.

Zusammengesetzte Elektrolyten, z.B. die vielfach verwendeten Zitrat-Bromidlösungen (im folgenden mit ZB bezeichnet), bilden Übergangskurven, deren Form sich mit dem Mischungsverhältnis ändert²⁾.

Ob ein bestimmter Elektrolyt gegenüber einem anderen bezüglich der anodischen Auflösung einer bestimmten Legierung günstiger ist oder nicht, läßt sich um so schwieriger voraussagen, je differenzierter der Aufbau der Legierung ist. Keineswegs existiert eine allgemeine Reihenfolge der S.P.-Kurven nach Elektrolyten.

Mit wechselnden Legierungselementen kann sich das Lösungsvermögen in zwei Elektrolyten durchaus umkehren. Dies ist in den Teilbildern 12 a - c am Beispiel eines ferritischen und zweier verschiedener austenitischer Stähle gezeigt, deren Kurven in einer Reihe von Elektrolyten ermittelt wurden. Das Lösungsvermögen der einzelnen Elektrolyte nimmt hier bei den jeweiligen Stählen a, b, c, in durchaus unterschiedlicher Reihenfolge ab:

- a) KCl , ZB , KBr , KJ , NH_4F , Na-Zitrat
- b) KCl , ZB , KBr , NH_4F , KJ , Na-Zitrat
- c) KBr , ZB , NH_4F , KCl , KJ , Na-Zitrat

Ebensowenig wie für Elektrolyte besteht eine einheitliche Folge in den S.P.-Kurven einer Legierungsreihe. Dies ist in den Diagrammen des Bildes 13 an einer Legierungsreihe vom reinen Chrom bis zum reinen Eisen in verschiedenen Elektrolyten gezeigt⁴²⁾.

Während Schwefelsäure- und Phosphorsäure-Elektrolyten die Kurven gemäß steigendem Eisengehalt zu höheren Potentialen verschieben, ist im Salzsäure- und FeCl_3 -Elektrolyt die Tendenz dieser Reihenfolge durchbrochen. Tendenzen in der Kurvenfolge haben daher immer nur von Fall zu Fall Geltung.

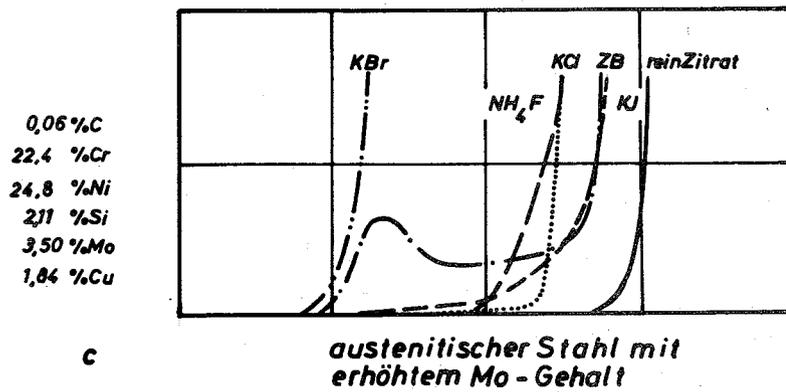
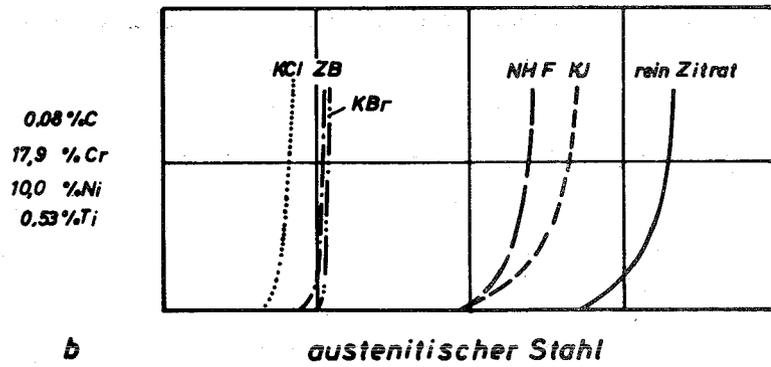
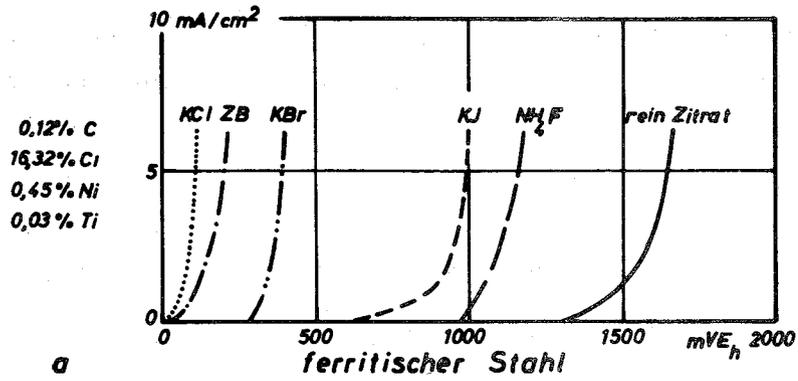


Bild 12 :

Stromdichte-Potential-Kurven ferritischer und austenitischer Stähle in verschiedenen Elektrolyten

Bild 13 :

Cr-Fe-Legierungen
in verschiedenen
Elektrolyten

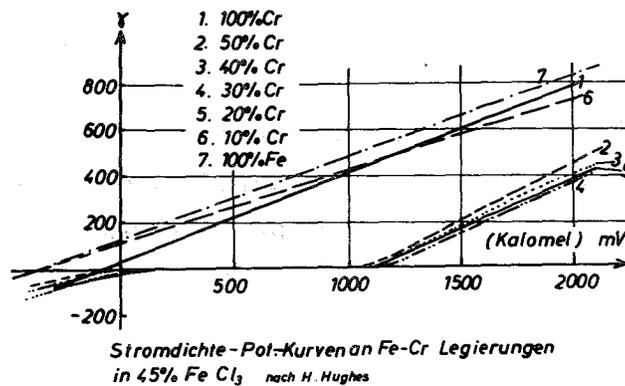
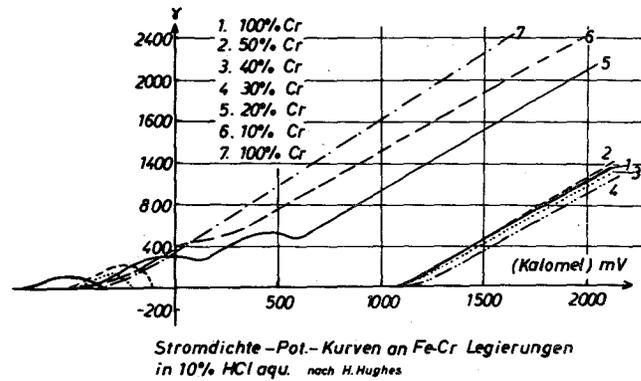
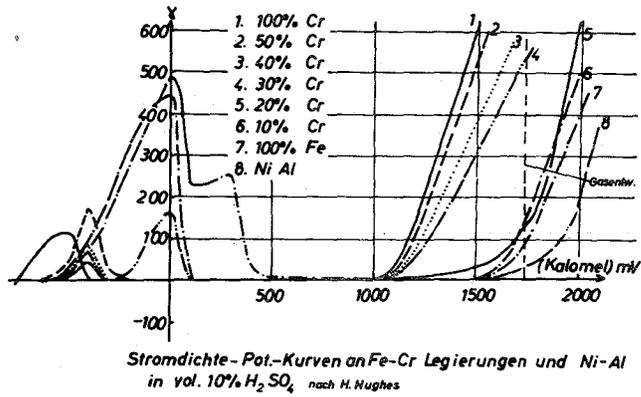
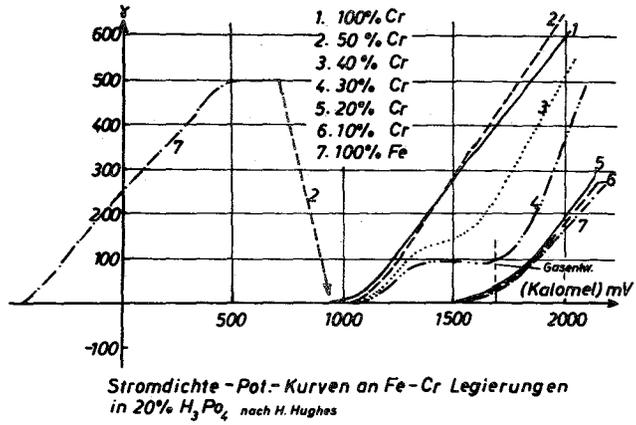


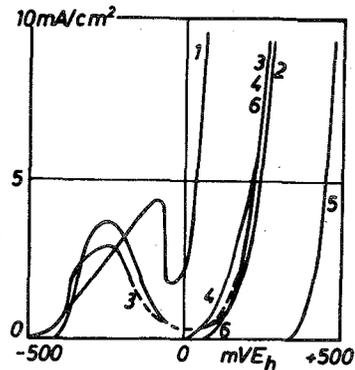
Bild 14 zeigt die S.P.-Kurven einiger ferritischer Stähle mit steigendem Chrom- und wechselndem Kohlenstoffgehalt. Mit steigendem Cr-Gehalt verschieben sich hier die Kurven im Zitrat-Bromid-Elektrolyten zu höheren Potentialen unter zunehmender Ausbildung eines passiven Bereiches.

Bild 14 :

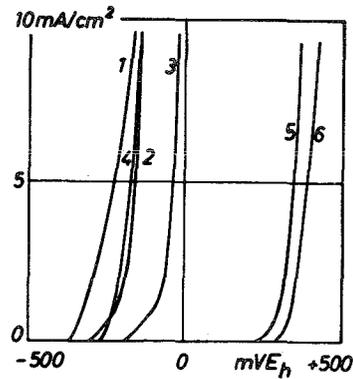
Einfluß steigenden
Chrom- und wechselnden
Kohlenstoffgehaltes

Stromdichte-Pot-Kurven
ferritischer Stähle

	Cr%	C%
1.)	0,01	0,48
2.)	1,68	0,46
3.)	2,97	0,43
4.)	4,94	0,013
5.)	11,21	0,010
6.)	16,32	0,12



Elektrolyt: Citrat-Bromid



Elektrolyt: KBr

Auffällig ist, obwohl der Cr-Gehalt in der Reihenfolge 1 - 6 steigt, daß Kurve 4 vor Kurve 2 und 3 und daß Kurve 5 vor Kurve 6 liegt.

Die etwas nach links verschobene Lage der Kurve 4 ist verständlich, da der zugehörige C-Gehalt um mehr als eine Größenordnung abfällt.

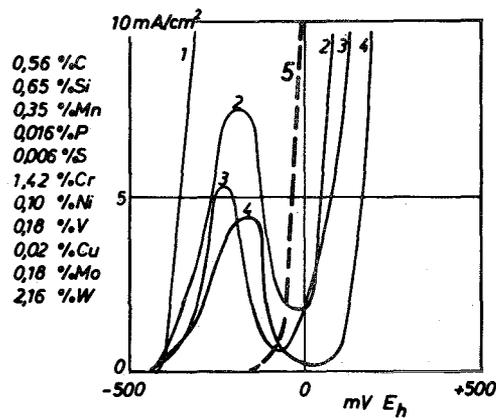
Bei der Probe Nr. 6 handelt es sich um einen kornzerfallsanfälligen Stahl, bei dem der Cr-Gehalt im Innern der Körner höher ist als an ihren Oberflächen. Das niedrigere Lösungspotential ist also

auch hier zu erwarten.

Im KBr-Elektrolyten bleibt bei allen Proben der Abfall in den Kurven aus. Die Kurve 5 liegt hier in der Reihe richtig vor Kurve 6.

Der Einfluß der Vorbehandlung des Werkstoffes auf die S.P.-Kurve ist im Bild 15 am Beispiel eines Baustahles in verschiedenen Wärmebehandlungszuständen gezeigt.

Bild 15 :
Einfluß der
Wärmebehandlung



- 1.) langsame Ofenabkühlung
 - 2.) 20' 874°C / Eiswasser
 - 3.) 20' 943°C / Eiswasser
 - 4.) 20' 999°C / Eiswasser
 - 5.) 1 bis 4 in KBr-Elektrolyt
- } Citrat-
Bromid

Stromdichte-Pot-Kurven eines Baustahles

Geht man vom Zustand nach langsamer Ofenabkühlung aus und führt dann Glühungen durch, so bleibt beim schnellen Abkühlen mit steigender Glühtemperatur mehr Karbid in der Matrix gelöst. Die S.P.-Kurven in einem 5 % Na-Zitrat-, 3 % KBr-Elektrolyten (mit ZB bezeichnet) verschieben sich mit der Glühtemperatur, also mit der gelösten Kohlenstoffmenge, zu höheren Potentialen, wobei der Passivitätsbereich anwächst.

Während der ZB-Elektrolyt sehr sensibel auf die Wärmebehandlungs-

zustände anspricht, tritt im KBr-Elektrolyt für alle Zustände des niedrig legierten Stahles nur die gleiche Kurve 5 auf.

Die Aufnahme von S.P.-Kurven sollte vor der Elektrolyse eines Stahles stets durchgeführt werden und zwar zweckmäßigerweise in verschiedenen Elektrolyten und mit variierten p_{H} -Graden¹ u. 25).

Die Auswahl des Elektrolyten und des Potentials geschieht nach zwei Gesichtspunkten. Der Elektrolyt darf keine chemischen Reaktionen wie Ausfällung oder Zersetzung hervorrufen. Beim zu wählenden Potential soll sich die Matrix lösen, nicht aber die zu isolierenden Gefügebestandteile. Liegen auch von letzteren S.P.-Kurven vor, so ist die Potentialwahl einfach, im anderen Fall ist schrittweise das Potential in Wiederholungsisolierungen nach der günstigsten Isolatausbeute zu verändern.

W. Koch und E. Büchel¹¹⁾ benutzen für Serienuntersuchungen einen automatischen Potentialvorschub zur Aufnahme der S.P.-Kurven. Das hat auch den Vorteil, daß Unterschiede zwischen Kurven mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten anzeigen, ob sich Passivitäten während der Elektrolyse verstärken oder abbauen werden.

1.6. Stromdichte-Potential-Kurven an reinen Phasen des Gefüges.

Um eine günstige Ausbeute an isolierten Phasen zu erreichen, soll beim vorgegebenen Arbeitspotential die Stromdichte an der Stahlprobe stets wesentlich höher als an den zu isolierenden Gefügebestandteilen sein.

Eingangs wurde in Bild 3 dazu die Lage der Fe_3C -Kurve zu denen zweier verschiedener Stähle gebracht. Bild 16 zeigt eine entsprechende Gegenüberstellung zur Kurve eines chromreichen Karbides.

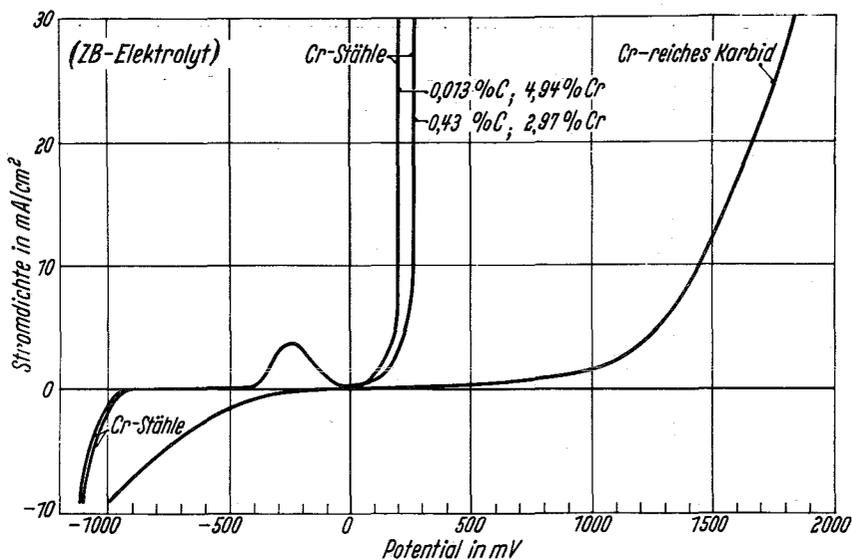
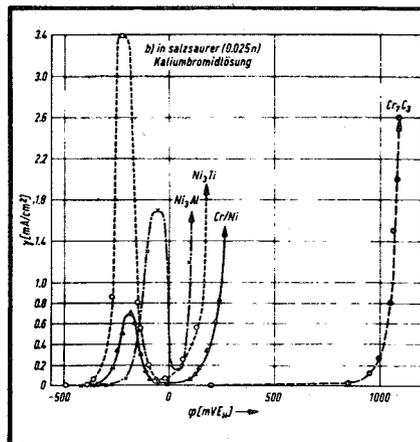
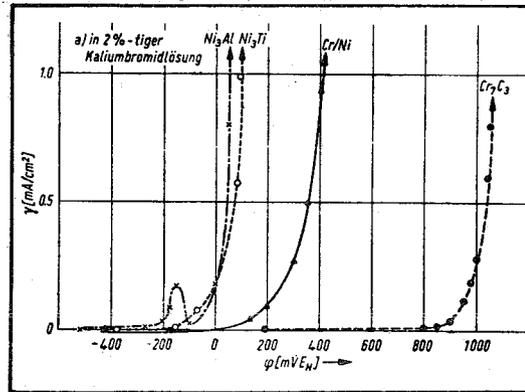
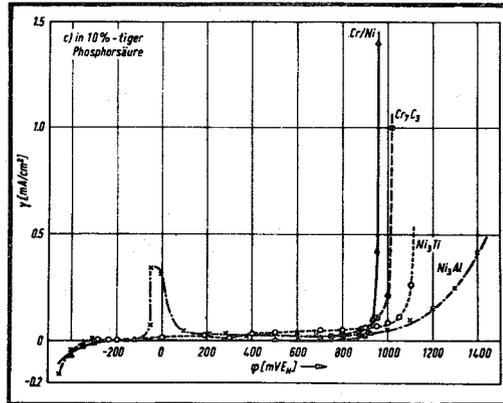


Bild 16 :

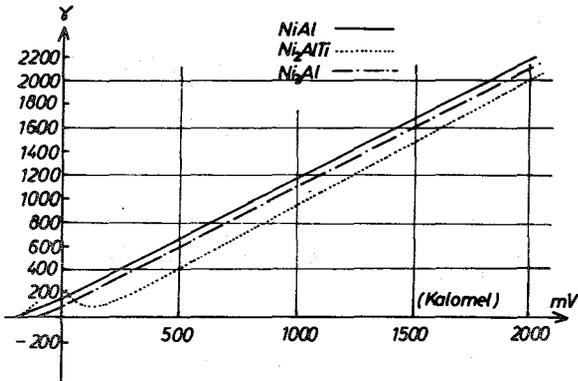
Lage der S.P.-Kurve zweier Cr-Stähle zu der eines Cr-reichen Karbides

In den folgenden Diagrammen des Bildes 17 sind die S.P.-Kurven der Phasen Ni_3Al , Ni_3Ti , Cr_7C_3 in 2-%iger KBr- bzw. 0,25 n salzsaure KBr- und in 10-%iger Phosphorsäure-Lösung im Vergleich zur Kurve einer Ni-Cr-Legierung zusammengestellt.

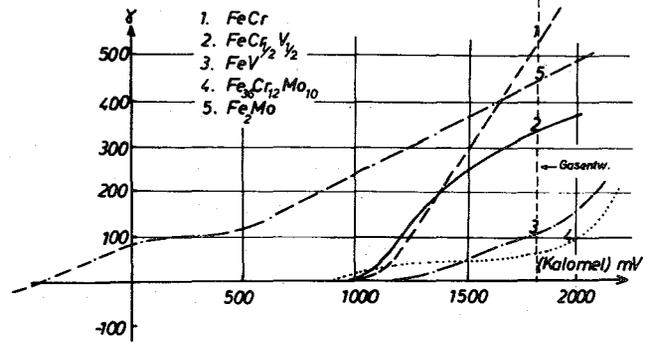
Bild 17 :
S.P.-Kurven
intermetallischer
Verbindungen



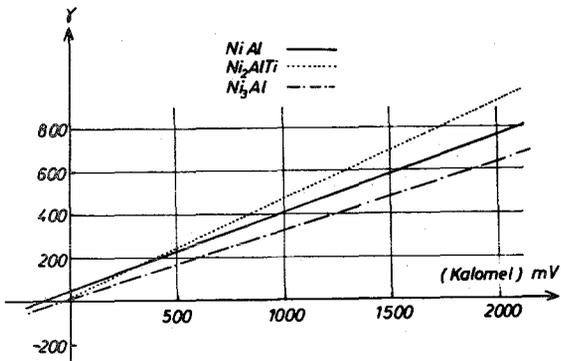
Weitere S.P.-Kurven intermetallischer Phasen in verschiedenen Elektrolyten sind im Bild 18 aus Untersuchungen von H. Hughes wiedergegeben.



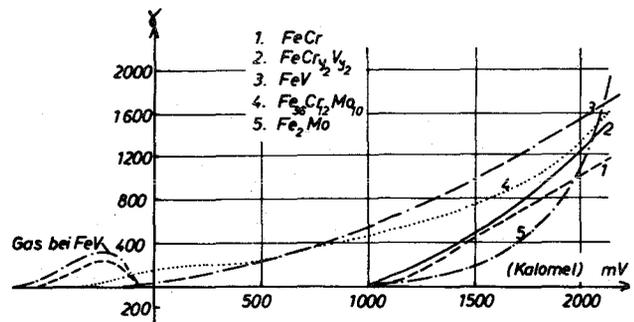
Stromdichte-Pot.-Kurven an intermetallischen Ni-Phasen in 10% HCl aq. nach H. Hughes



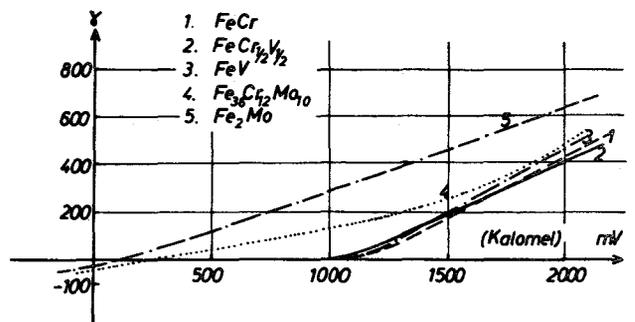
Stromdichte-Pot.-Kurven an intermetallischen Fe-Phasen in 20% H₃PO₄ nach H. Hughes



Stromdichte - Pot.-Kurven an intermetallischen Ni-Phasen in 45% FeCl₃ nach H. Hughes



Stromdichte-Pot.-Kurven an intermetallischen Fe-Phasen in 10% HCl aq. nach H. Hughes



Stromdichte-Pot.-Kurven an intermetallischen Fe-Phasen in 45% FeCl₃ nach H. Hughes

Bild 18 :

S.P.-Kurven intermetallischer Phasen
Im 20%igen H₃PO₄-Elektrolyten sind
NiAl, NiAlTi und Ni₃Al bis 1,7 V
beständig

1.7.0. Einflüsse der Geometrie auf das Elektroden-Potential.

An einer homogenen Elektrode ist die Bestimmung des Ruhepotentials kein Problem. Bei Stromfluß verursacht jedoch bereits die Meßsonde eine Abschirmung am Ort der Messung und somit eine Potentialdifferenz zur übrigen Elektrodenfläche.

Die Oberflächenrauigkeit an einer homogenen Elektrode im äußeren homogenen Feld verursacht weiter, entsprechend der Mikrogeometrie, unterschiedliche Stromdichten und damit infolge der Polarisierung auch wieder unterschiedliche Potentiale längs der Mikrobereiche.

Eine mehrphasige, heterogene Elektrode bildet darüber hinaus Kurzschlußelemente aus, sodaß wiederum von Ort zu Ort der Elektrodenoberfläche zusätzlich Potentialunterschiede hervorgerufen werden. Im strengsten Sinne kann also an einer Elektrode kein einheitliches Potential herrschen und somit letztlich auch mittels eines Potentiostaten nicht vorgegeben werden.

In den nachstehenden Abschnitten werden rein geometrisch verursachte Unterschiede in der Stromdichte zur Veranschaulichung der Verhältnisse durchgerechnet.

Das erste Beispiel, ein aufgesetzter elliptischer Halbzylinder auf sonst ebener Elektrode, mag als Modell für eine Karbidlamelle gelten. Das andere Beispiel, ein entsprechend hervorragendes Rotationse lipsoid, kann als Modell für einen an der Elektrode vorstehenden Kristallit herangezogen werden.

1.7.1. Das Feld an einer ebenen Elektrode mit aufgesetztem
elliptischem Halbzylinder.

Bezeichnungen:

w, Ψ, z = komplexe Ebene

r, R = Transformationsparameter

a, b = elliptische Halbachsen

a vorstehende Halbachse in y -Richtung

Es sei eine ebene, unpolarisierte, unendlich ausgedehnte Elektrode angenommen (vgl. Bilder 20 und 21), die als Unebenheit einen sie ganz durchziehenden Halbzylinder mit elliptischem Querschnitt aufweise. Die a -Achse des elliptischen Querschnitts stehe senkrecht auf der Elektrodenebene, die b -Achse liege in ihr. Zur Ermittlung der Potential- und Feldstärkenverteilung sei wegen der bequemeren Berechnung zunächst eine vollkommen ideal glatte Elektrodenfläche mit dem Potential $\varphi = 0$ durch die u -Achse senkrecht zur komplexen w -Ebene, $w = u + iv$, gelegt. Die Gegenelektrode befinde sich im Abstand $v = \infty$. Zwischen beiden Elektroden herrsche das homogene Feld E . Die Laplacesche Differentialgleichung:

wird bereits mit: $\varphi = i E_0 w$

unter Erfüllung aller Randbedingungen befriedigt. Die obere w -Ebene braucht daher lediglich auf das Äußere einer vorgegebenen Ellipse in einer $z(x,y)$ -Halbebene konform abgebildet und die dazu benötigte Transformationsgleichung mit iE_0 multipliziert zu werden, um die Lösung unseres speziellen Problems zu erlangen. Wir bilden mit Hilfe von $\Psi = \Psi(w)$

wobei $w = \Psi + R^2/\Psi$

die obere w -Ebene auf das Äußere des Kreises $|\Psi| = a$ der oberen Ψ -Ebene ab und dann weiter mit der Transformation:

$$z = \Psi - r^2/\Psi$$

das Äußere des oberen Halbkreises auf das Äußere einer Ellipse

in der oberen z-Ebene (vgl. hierzu in Bild 19 das Schema der durchgeführten Transformationen).

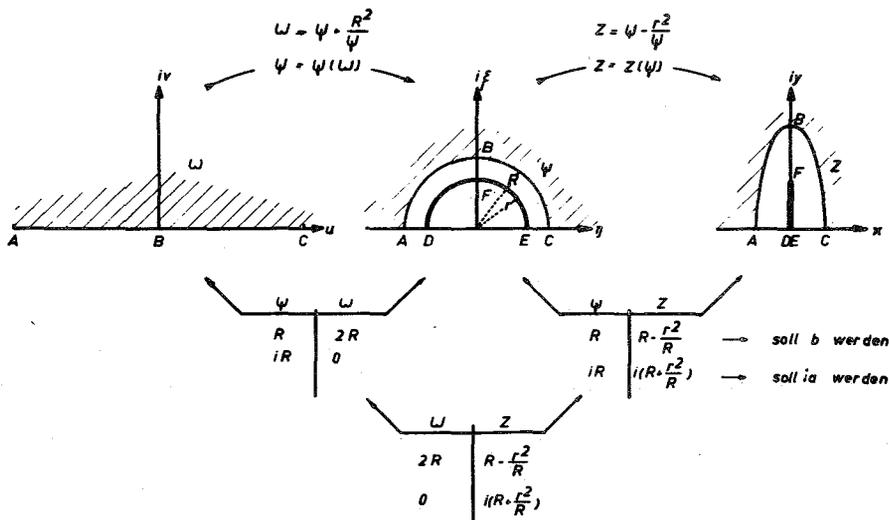


Bild 19 :

Transformationsschema

Mit $r^2 = (a^2 - b^2)/4$ und $R = (a + b)/2$ ist so verfügt, daß eine Ellipse mit a und b als Halbachsen in y - bzw. x -Richtung entsteht. Gesucht ist also die Transformation $w = w(z)$.

Aus den Transformationen ergibt sich nach einfacher Rechnung die Transformationsgleichung:

$$w(z) = \frac{1}{a-b} \left(a \sqrt{a^2 + z^2 - b^2} + bz \right)$$

und damit für die Feldstärke

$$\vec{E} = -\text{grad } \varphi = iE_0 \frac{\partial w}{\partial z} = \frac{E_0}{a-b} \left(\sqrt{a^2 + z^2 - b^2} + b \right)$$

Die Feldstärke an der Elektrodenfläche ist nach dieser Gleichung berechnet und im Bild 20 wiedergegeben.

Für $z = ia$, an der Stirnfläche der Ellipse folgt $E_s = E_0 (1 + a/b)$.
Die Feldstärke und damit die Stromdichte sind hier also proportional zum Achsenverhältnis überhöht.

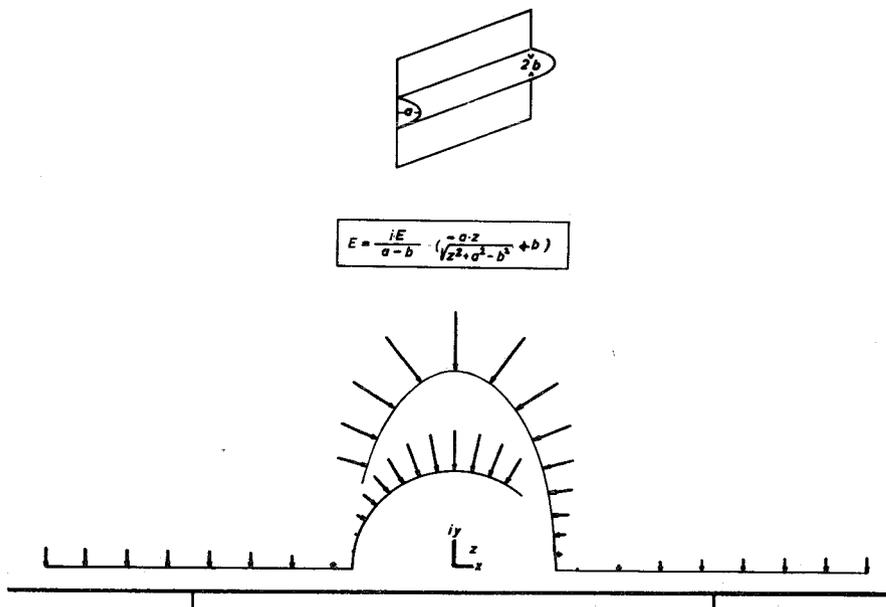


Bild 20 :

Feldstärkeverteilung an Elektrode mit elliptischem Halbzylinder

1.7.2. Das Feld an einer ebenen Elektrode mit aufgesetztem Rotationsellipsoid.

Bezeichnungen:

- a, b = Halbachsen
- dabei a = vorstehende Rotationsachse in x-Richtung
- $b^2 - a^2 = ik =$ lineare Exzentrizität
- $ik/a = e =$ numerische Exzentrizität
- m, u, v = elliptische Koordinaten

Als weiteres Beispiel soll die Potential- und Feldstärkeverteilung an einer ebenen, unpolarisierten Elektrode mit einem aufgesetztem halben Rotationsellipsoid ermittelt werden.

Zur Lösung der Potentialgleichung $\Delta \varphi = 0$ benutzt man zweckmäßigerweise elliptische Koordinaten, so daß

$$\begin{aligned}x &= k \sin m \cos u \\y &= k \cos m \sin u \cos v \\z &= k \cos m \sin u \sin v.\end{aligned}$$

Die nicht weiter benötigte Normalform des Ellipsoides lautet dann:

$$\frac{1}{k^2} \left\{ \frac{x^2}{\sin^2 m} + \frac{1}{\cos^2 u} \left(\frac{y^2}{\cos^2 v} + \frac{z^2}{\sin^2 v} \right) \right\} = 1, \text{ wobei } \begin{aligned}k \sin m &= b \\k \cos m &= a\end{aligned}$$

Aus der Parameterdarstellung folgt:

$$\begin{aligned}dx &= k \cos m \cos u \, dm - k \sin m \sin u \, du = k(\cos^2 m - \cos^2 u)^{1/2} dm \\dy &= k \sin m \cos u \cos v \, dm - k \cos m \cos u \cos v \, du \\&\quad - k \cos m \sin u \sin v \, dv = k(\cos^2 m - \sin^2 u)^{1/2} du \\dz &= k \sin m \sin u \sin v \, dm - k \cos m \sin u \sin v \, du \\&\quad + k \cos m \sin u \cos v \, dv = k \sin m \sin u \, dv\end{aligned}$$

wegen $\frac{\partial \varphi}{\partial v} = 0$ lautet die Potentialgleichung in elliptischen

Koordinaten:

$$\Delta \varphi = \left(\frac{\partial}{\partial m} \cos m \sin u \frac{\partial}{\partial u} + \frac{\partial}{\partial u} \cos m \sin \frac{\partial}{\partial u} \right) \varphi = 0$$

Für große Werte von x muß φ proportional x sein. Daraus folgt eine erste Lösung $\varphi_1 = \sin m \cos u$.

Eine weitere Lösung erhält man, wenn man mit dem Ansatz

$\varphi_2 = f(m) \cdot \sin m \cos u$ (Variation der Konstanten) erneut in die Differentialgleichung eingeht.

Nach kurzer Rechnung folgt dann:

$$\ln f'(m) = -\ln(\cos m - \sin^2 m) \quad \text{und nach Integration:}$$

$$f(m) = -C_1(1/\sin m + \operatorname{arctg} \sin m) + C_2.$$

(Das gleiche Verfahren, Variationen der Konstanten, auf die Variable u angewandt, führt zu einer auf dem Rande singulären Lösung, die daher ausscheidet).

Die Superposition von φ_1 und φ_2 lautet demnach:

$$\varphi = \sin m \cos u (K_1 - K_2 (1/\sin m + \operatorname{arctg} \sin m)) \quad (1)$$

Die so ermittelte Lösung wird den nachstehenden Randbedingungen angepasst:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} \rightarrow -E_0 \quad \text{für } m \rightarrow \infty; \quad \varphi = 0 \quad \text{für } \sin m = \frac{a}{k} \quad \text{und } u = \frac{\pi}{2}$$

$$\text{Aus } \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial \varphi}{\partial m} \frac{\partial m}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial x}$$

$$\text{mit } dm = (\cos m \cos u)/k(\cos^2 m - \sin^2 u) dx + \dots dy + \dots dz$$

$$\text{und } du = -(\sin m \sin u)/k(\cos^2 m - \sin^2 u) dx + \dots dy + \dots dz$$

(die Koeffizienten von dy und dz werden nicht benötigt)

folgt:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = (1/k) K_1 - K_2 (1/\sin m + \operatorname{arctg} \sin m) + (K_2/k)(\cos^2 u/\sin m) \cdot (\cos^2 m - \sin^2 u)$$

Nach einfacher Rechnung ergibt sich aus obigen Randbedingungen:

$$K_2 = kE_0 / (\pi/2 - k/a - \operatorname{arctg} a/k)$$

$$K_1 = K_2 \pi/2 - kE_0$$

Setzt man K_1 und K_2 in die Lösungsgleichung ein, so erhält man den vollständigen Feldstärkeverlauf am Rande der gesamten Elektrode sowie vollständig im Innern des Elektrolyten.

Berücksichtigt man, daß $k/a = ie$ und daß

$$\begin{aligned} \pi/2 - k/a - \arctg \frac{\pi}{k} &= ie + \arctg(ie) \\ &= (i/2) \ln(1 - e)/(1 + e) - ie \end{aligned}$$

und führt man ein:

$$G = (1/e^3 - 1/e)(e + 1/2 \ln(1 - e)/(1 + e))$$

dann ergibt sich schließlich für die Feldstärke E_s an dem Stirnpunkt des Ellipsoids $E_s = -E_0 G$.

Für die numerische Auswertung sei angegeben die Reihenentwicklung für G , wenn $|e| < 1$ bzw. wenn $0 < b < a\sqrt{2}$

$$G = -\frac{1}{3} + \sum_{n=0}^{\infty} e^{2n+2} \left(\frac{1}{2n+3} - \frac{1}{2n+5} \right)$$

Die Feldstärkeerhöhung an den Stirnpunkten für Rotationsellipsoide und für Zylinder mit elliptischem Querschnitt in Abhängigkeit des Achsenverhältnisses a/b ist im Bild 21 wiedergegeben.

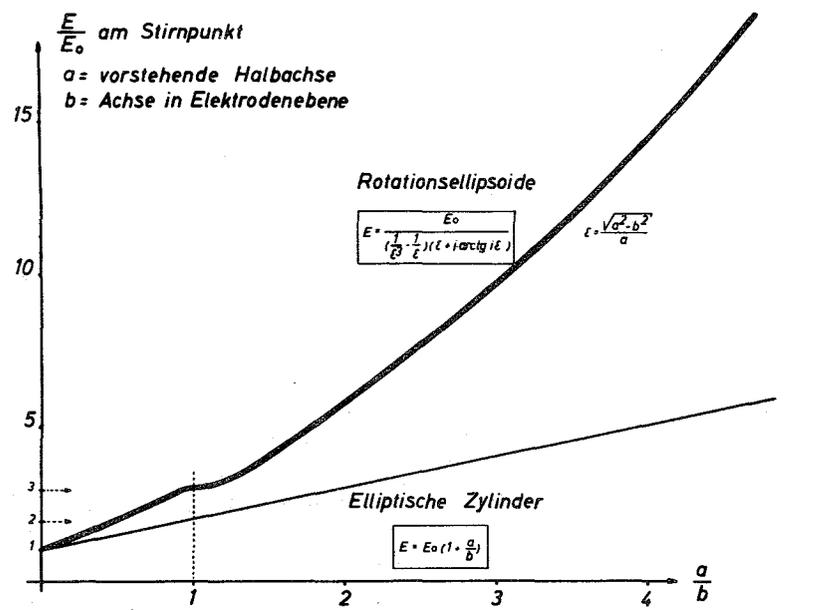


Bild 21 :

Feldstärkeerhöhung an der Stirnfläche

Die Polarisation, die sich in dem Beispiel nur in einem Spezialfall berechnen läßt³⁵⁾, wurde hier nicht berücksichtigt. Ihr Einfluß läßt sich abschätzen, wenn man mit der aus der Feldstärke resultierenden Stromdichte der umpolarisierten Elektrode in die reale S.P.-Kurve eingeht.

Die bei Polarisation unmittelbar an der Elektrode auftretenden Potentialunterschiede sind im Innern des Elektrolyten abgeklungen, sobald man in einem Abstand mißt, der groß gegenüber der Phasenausdehnung bzw. gegenüber der Rauigkeitshöhe ist. Bei der technischen Elektrolyse in gut leitenden Elektrolyten liegen diese Voraussetzungen stets vor, so daß in sinnvoller Weise potentiostatisch gearbeitet werden kann.

Die hier durchgeführte Berechnung spezieller Fälle kann im Hinblick auf andere Geometrien nur als qualitative Übersicht gelten. Das Potential an mehrphasigen Elektroden unter Berücksichtigung⁴³⁻⁴⁸⁾ linearer Polarisation läßt sich nur für einfache Fälle berechnen. Willkürliche Geometrien und nichtlineare Polarisation sind der mathematischen Behandlung nicht zugänglich.

Wenn nun aber die oben behandelten Körper aus der Elektrode zu isolierende andere Phasen darstellen und wenn dementsprechend das Elektrodenpotential niedriger gehalten wird als das Zersetzungspotential dieser freizulegenden Phasen, dann verhalten sich die vorstehenden Körper wie indifferente Bedeckungen. Auf der Oberfläche der Körper verschwindet nun der Strom, dafür aber verstärkt er sich im Randgebiet der den Körper umgebenden Elektrodenfläche, so daß der Körper förmlich aus dem Grundmaterial der Elektrode herausgegraben wird.

Im Hinblick auf die Korrosion genügt die Bestimmung der maximalen Korrosionsstromdichte unmittelbar an der Grenze zweier Phasen. Hierzu wurden vom Verfasser weitere Untersuchungen über eine vereinfachte Bestimmung des Potentialwertes an der Phasengrenze eines Kurzschlußelementes durchgeführt⁴⁹⁾.

2.0. Magnetische Phasentrennung nach elektrolytischer Freilegung.

2.1. Einführung.

Im Gebiet der Analyse, der Sinter- und Pulvermetallurgie sowie der metallkundlichen Prüfung wird für besondere mikroanalytische Untersuchungen gefordert, Gemische in Fraktionen reiner Phasen zu trennen.

Als Trennverfahren kommen dabei recht unterschiedliche Prinzipien zur Anwendung.

W. Koch und J. Bruch⁵¹⁾ geben in Fortführung der Arbeiten von P. Klinger und W. Koch¹⁾ zur Abtrennung von Oxideinschlüssen von Martensit, Austenit und Karbiden eine Methode der Trennung nach Dichten an, bei der die Dichteschranke zwischen 2,4 bis 2,9 g/cm³ eingestellt werden kann.

Trennungen durch Flotation wurden von W. Koch und E. Artner⁵²⁾ zur Abspaltung von Sulfiden von Karbiden und von W. Wittmoser und W. Gras⁵³⁾ zur Trennung von Graphit von Oxiden angegeben. N.H. Popowa at al. entwickelten eine spezielle chemische Differenzanalyse für die verschiedenen Karbide auf der Basis jeweils unterschiedlicher Löslichkeit in verschiedenen Säuren⁵⁴⁾.

Ebenfalls im Prinzip einer Differenzanalyse stellt das bekannte Verfahren der Chlor-Vakuum-Trennung nach P. Klinger und W. Koch sowie die Weiterentwicklung von W. Koch und O. Gautsch dar, durch welches beständige Oxide von unerwünschten Karbiden für die Analyse befreit werden⁵⁵⁾.

Magnetische Trennungen finden seit langem Anwendung, um Erz von der Gangart zu befreien. Für analytische Zwecke sind derartige Magnetscheider nicht anwendbar. Unter Beibehaltung des einfachen Prinzips der Magnetscheider entwickelten A. Wittmoser und W.D. Gras⁵⁶⁾ ein Laborgerät zur Abtrennung von Zementit aus einer Aufschlemmung mit Graphit. - W. Koch und H. Sundermann⁵⁷⁾ gingen

gleichzeitig zu einer Entwicklung über, in der die bis dahin mechanisch bewirkte Ausschüttelung der angezogenen Teilchen durch einen Phasenschlupf zwischen Magnetfeld und den magnetisierten Teilchen unterstützt wurde. Dazu wurde der mit rythmischen Gleichstrom beschickten Feldspule ein Schwingkreis parallel geschaltet.

Im Bestreben, noch höhere Trennschärfe zu erzielen, wurde das hier beschriebene Verfahren entwickelt, welches auf einem Abstoßungseffekt basiert^{58,59)}, der an kleinen Teilchen im periodischen Feld auftritt und der mit großer Empfindlichkeit von der bei jedem Material unterschiedlichen Form der Hystereseurve abhängt.

Im Folgenden wird am Beispiel der Magnettrennung gezeigt, wie wichtig die vorherige Behandlung der theoretischen Grundlagen auch eines an sich einfachen Trennverfahrens ist, um so technische Entwicklungen und auch den optimalen Einsatz zu ermöglichen.

2.2. Der Abstoßungseffekt im magnetischen Wechselfeld.

Zur Charakterisierung der je nach der Art der Hysteresekurve an ferromagnetischen Teilchen unterschiedlichen Abstoßung im zeitlichen periodischen Magnetfeld sei zunächst die Kraft auf einen kleinen, permanenten Dipol M ermittelt, der um eine feste Drehachse durch das äußere Feld H zur Oszillation angeregt wird.

Bezeichnungen : $\vec{H} = H_0 \cos \omega t$, periodisches Magnetfeld
 \vec{M} = magnetisches Dipolmoment des Teilchens
 φ = Winkel zwischen H und M
 φ_0 = Winkel der Anfangslage für $t = 0$
 τ = Dauer einer Schwingungsperiode
 k = Reibungskoeffizient
 A, B = Umkehrpunkte der Oszillation
 a, b = Nulldurchgänge des äußeren Feldes
 θ = Trägheitsmoment
 \vec{K} = Kraft auf die Drehachse

Für die Oszillation des Dipols um seine Drehachse gilt die Differentialgleichung

$$\theta \ddot{\varphi} + k \dot{\varphi} = - M H_0 \sin \varphi \cos \omega t$$

Formale Differentiation ergibt:

$$\varphi = 2 \arctg \left\{ \tan \frac{\varphi_0}{2} \cdot \exp \left(\frac{M H_0 \sin \omega t}{k \omega} + \frac{\theta}{k} f(t) \right) \right\}$$

Diese Gleichung beschreibt eine um die Anfangslage unsymmetrische Schwingung, in der die nicht weiter bestimmte Funktion $f(t)$ als Phasenschieber wirkt. Im Bild 22 ist diese Schwingung wiedergegeben:

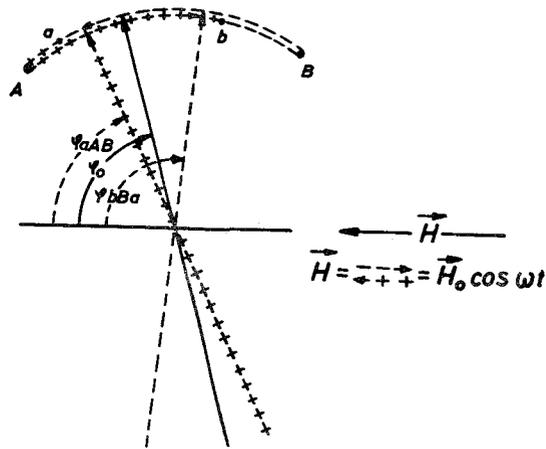


Bild 22 :

Schwingung des Dipols

Phasenverschiebung und Unsymmetrie der Schwingung zeigen, daß die Kraft auf die Drehachse im zeitlichen Mittel nicht verschwinden wird:

Die Umkehrpunkte A und B der Schwingung fallen wegen $\Theta \neq 0$ nicht mit den Nullstellen a und b des Feldes zusammen,

für $0 < \varphi_0 < \frac{\pi}{2}$ ist der auf φ_0 bezogene Ausschlag $A < B$,

für $\frac{\pi}{2} < \varphi_0 < \pi$ ist der auf φ_0 bezogene Ausschlag $A > B$.

Stellen φ_{aB} und φ_{bA} die zeitlichen Mittelwerte zwischen den Nullstellen des Feldes dar, gilt:

$$|\cos \varphi_{bA}| < \cos \varphi_{aB} \quad \text{wenn } \varphi_0 < \frac{\pi}{2}$$

$$|\cos \varphi_{aB}| < -\cos \varphi_{bA} \quad \text{wenn } \varphi_0 > \frac{\pi}{2}.$$

Aus den ersten Überlegungen folgt bereits, daß

die Kraft $\vec{K} = M \nabla H_0 (\cos \varphi_{bA} - \cos \varphi_{aB})$ stets negativ bezüglich ∇H_0

und damit aus dem Feld herausgerichtet sein muß.

Für die genauere Rechnung wird im Folgenden die Kraft nach der

Gleichung $\vec{K} = \vec{M} \nabla \vec{H}$ berechnet.

Wenn man beachtet, daß $\text{rot } \vec{H} = 0$,

gilt: $\vec{M} \nabla \vec{H} = M \nabla H_0 \cos \omega t$.

Für die mittlere Kraft folgt somit:

$$\overline{\vec{K}} = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi} M \nabla H_0 \cos \varphi \cos \omega t dt.$$

Vor Integration muß die Zeitabhängigkeit von φ ermittelt werden.

Setzt man $\varphi = \varphi_0 + \xi$,

so geht für $|\xi| \ll 1$ die Differentialgleichung (1) über in

$$\Theta \ddot{\xi} + k \xi = M H_0 \sin \varphi_0 \cos \omega t.$$

Die Eigenfunktion der homogenen Gleichung

$$\xi = (C_1 t + C_2) \exp -\frac{\theta}{k} t$$

ist für die Berechnung der stationären Kraft, welche mit Rücksicht auf später beschriebene Hysterese-Einflüsse besser als quasi stationäre Kraft bezeichnet wird, uninteressant.

Mit dem Ansatz $\xi = \alpha \cos \omega t + \beta \sin \omega t$

findet man die spezielle Lösung der inhomogenen Gleichung (4) und damit für φ

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{M H_0 \sin \omega t}{\theta \sqrt{\left(\frac{k^2}{\theta^2} + \omega^2\right)}} \cdot (\omega \cos \omega t - \frac{k}{\theta} \sin \omega t).$$

Berücksichtigt man in Gleichung (3) daß für $|\xi| \ll 1$

$$\cos \varphi = \cos \varphi_0 - \xi \sin \varphi_0,$$

so findet man schließlich bei Mittelung über alle Anfangslagen die Näherung:

$$\overline{\vec{K}} = - \frac{M^2 \nabla H_0^2}{8 \theta \left(\frac{k^2}{\theta^2} + \omega^2\right)}.$$

Die Kraft ist also dem Gradienten von H_0 entgegen gerichtet, so daß ein freier Dipol aus dem Felde herausgedrängt wird, anstatt angezogen zu werden.

Geht man von einer willkürlich gewählten, festgehaltenen Form des Dipols aus und denkt sich lediglich seine Lineardimensionen um den Faktor n verändert, so fällt bei Vergrößerung des Dipols, wie man abschätzen kann, seine Beschleunigung aus dem Feld heraus mit n^{-2} ab.

Wie beobachtet, wirkt sich die Abstoßung nur auf genügend kleine Dipole unter ca. 10^{-2} cm aus.

Die abstoßende Kraft verschwindet bei Frequenzen $\omega = 0$ und $\omega = \infty$, sie durchläuft also ein Maximum. Es sei angemerkt, daß die für die Geräteentwicklung aus praktischen Gründen gewählte Frequenz von 50 Hz nicht im Optimum des Effektes liegt.

2.3. Zur Entmagnetisierung im Wechselfeld.

Es sei ein nunmehr arretiertes, vormagnetisiertes, aber nicht permanentes Teilchen in einem periodischen Magnetfeld betrachtet, dessen Amplitude kleiner sei als die zur Vormagnetisierung zugehörige Koerzitivkraft. Man vergleiche dazu Bild 23.

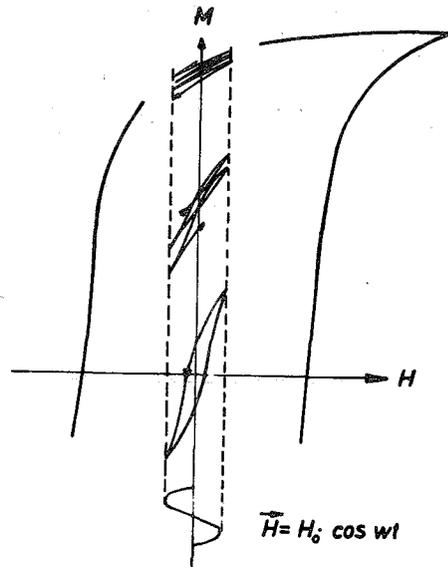


Bild 23 :

Entmagnetisieren im Wechselfeld

Das äußere Feld wird die Anfangs-Magnetisierung M_0 so lange herabdrücken, bis die Magnetisierung wieder eine - und zwar nunmehr kleinere - stationäre Hystereseschleife durchläuft. Der nichtstationäre Übergang verläuft längs des in Bild 23 eingezeichneten zyklischen Weges, der zunächst wegen der oberen reversiblen Bereiche für die Suszeptibilität χ wenig auseinander fächert, dann aber in die kleinere Hysteresekurve einmündet. Im Bild 24 oben ist dieser Vorgang in seinem zeitlichen Verlauf dargestellt.

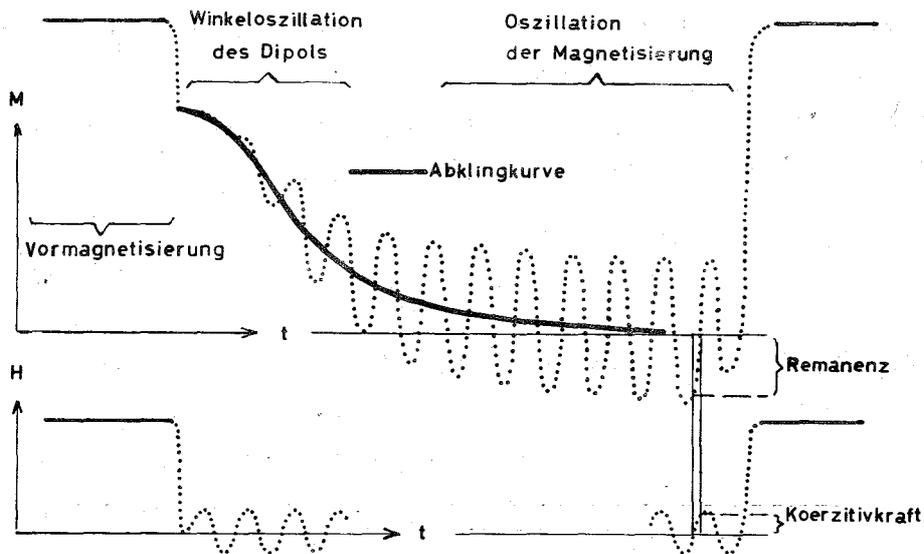


Bild 24 :

Entmagnetisieren im Zeitverlauf

Im Bild unten ist der Verlauf des zunächst konstanten und dann des mit kleinerer Amplitude periodischen Magnetfeldes dargestellt. Oben im Bild ist die zugehörige Magnetisierung des Dipols wiedergegeben.

Der Verlauf des über eine Periode gemittelten Momentes \bar{M} , die ausgezogene Kurve, läßt sich angenähert darstellen als:

$$\bar{M} = M_0 \exp -\alpha t^2.$$

Für die Zeitdauer des Abfalles des Momentes sieht man leicht ein, daß sie umso kürzer sein muß, je größer vor allem die Frequenz w ist, je größer die Amplitude des Feldes H , je größer die mittlere Suszeptibilität $\bar{\mu}$ und je größer in der Hysterese das Verhältnis Koerzitivkraft K zur Remanenz R und schließlich je kleiner die Vormagnetisierung M_0 ist.

Für α darf man also, wenn $H\bar{\mu} \ll M_0$ bleibt, angenähert erwarten:

$$\alpha \approx w^2 \frac{\bar{\mu} H K}{M_0 R} ,$$

was dimensionsanalytisch vernünftig scheint. Dem Abfall von \bar{M} ist eine sinus-ähnliche Hystereseschwingung $S(t)$, überlagert, die gegenüber dem äußeren Felde eine Phasenverschiebung besitzt, wie es ja in der Hysterese zum Ausdruck kommt.

Der Zeitverlauf für das Moment M , im Bild die dick gezogene Kurve, kann also angenähert beschrieben werden durch:

$$M(t) = M_0 \exp -\alpha t^2 + \gamma (1 - \exp -\alpha t^2) \cdot S(t); \quad \gamma = \gamma(\mu, H)$$

Untersucht man die Wechselwirkung zwischen Feld und einem freipendelnden Dipol, so zeigt Bild 23, daß zu Beginn der Entmagnetisierung das Moment des Dipols sich wenig ändert. Das Moment bleibt zunächst noch im ersten und zweiten Quadranten der Hystereseschleife. Die Anziehung im ersten Quadranten wird durch die im zweiten auftretende Abstoßung im Zeitmittel fast kompensiert.

In diesem oberen Gebiet, welches dem Bereich der Winkeloszillation im Bild 24 entspricht, kann also die auf einen räumlich pendelnden Dipol wirkende Abstoßung fast voll zur Auswirkung kommen. Im Gebiet der späteren inneren Hystereseschleife des Bildes 23 - vergleiche auch den entsprechenden nachstehenden Bereich in Bild 24 - herrscht Anziehung im 1. und 3. Quadranten und eine wesentlich geringere Abstoßung im 2. und 4. Quadranten der Hystereseschleife, im Zeitmittel einer Periode also ausgesprochene Anziehung.

Ein magnetisches Teilchen hat also zwei Möglichkeiten der Anpassung an ein periodisches Magnetfeld: Es kann dem Feld durch ein räumliches Pendeln nachfolgen und auch eine dem Felde zugehörige neue Magnetisierung annehmen. Bei magnetisch harter Substanz geschieht die Ummagnetisierung relativ langsam, das Teilchen weicht in eine Schwingung aus, die infolge Phasendifferenz eine Abstoßung hervorruft, welche entsprechend langsam mit der Verringerung des mittleren magnetischen abklingt. - Magnetisch weiche Teilchen folgen praktisch sofort der Entmagnetisierung und werden damit gleich angezogen. Sie zeigen dabei infolge der Hysterese unter

Umständen leichtes Pulsieren.

Da nun der Übergang zwischen Anziehung und Abstoßung in Stärke und Zeitverlauf ganz von der Hystereseurve, also wesentlich von Koerzitivkraft und Remanenz abhängt, die Form der Hystereseurve aber bei jeder Substanz verschieden ist, muß ein auf obige Grundlagen aufgebautes Trennverfahren zu größerer Selektivität führen.

2.4. Aufbau und Arbeitsweise eines Trenngerätes.

Bringt man einen magnetischen Dipol in ein Gemisch aus unterschiedlichen und unmagnetischen Phasen, so sammelt sich an ihm eine Traube magnetischer Teilchen, die noch ganz erhebliche Anteile unmagnetischer oder schwach magnetischer Phasen umklammern.

Das Problem der Trennung liegt darin, in der angezogenen Traube für eine Auflockerung und Ausschüttelung zu sorgen. Der Wechsel von Anziehung und Ausschüttelung wird in dem hier entwickelten Verfahren durch abwechselnde konstante und periodische Magnetfelder erzeugt, so daß die in den theoretischen Ausführungen erläuterten Effekte zur Ausbildung kommen können.

Zur Erzeugung des zyklischen Wechsels von Gleich- und Wechselstrom zur Erregung des Magnetfeldes dient ein Steuergerät, dessen Schaltung in Bild 25 dargestellt ist.

Die Wechsel- und konstanten Felder sind jeweils in unterschiedlicher Dauer und Stärke einstellbar. Die Stärke des Wechselfeldes und der Verlauf des Feldes im Polgebiet gehen aus den Diagrammen 26 und 27 hervor.

Der mechanische Aufbau der eigentlichen Trennvorrichtung wird im Bild 28 als Prinzipskizze und in Bild 29 im Foto wiedergegeben.

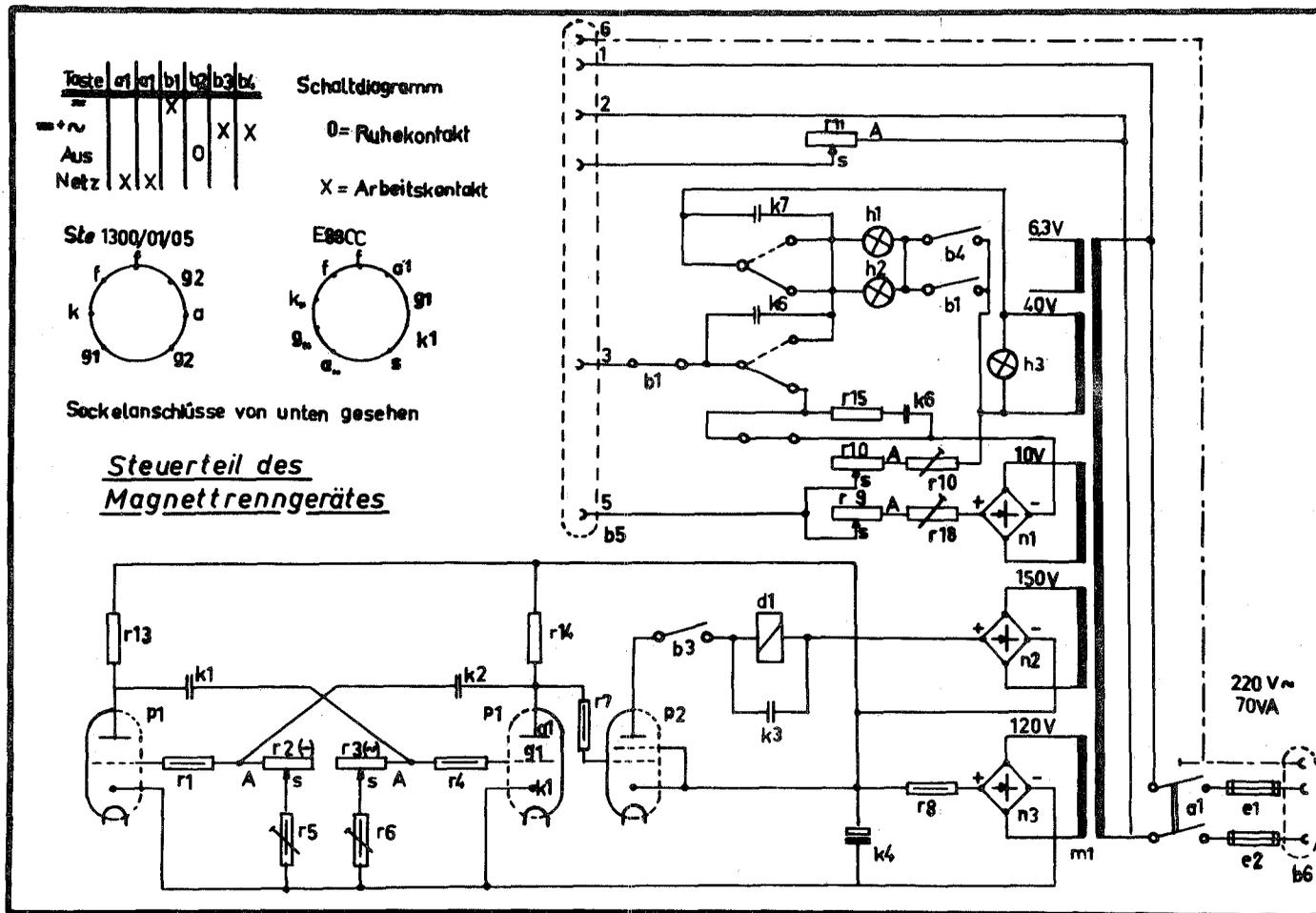


Bild 25

a1 = Netzschalter	2 = Kondensator 2 uF	3 = Potentiometer 250 kOhm
b1 = Drucktaste „ " "	3 = Kondensator 1 uF	4 = 100 kOhm/0,5 W
2 = Drucktaste „Aus"	4 = Elektrolytkondensator 100 uF	5 = Fernsehtrimmer ca. 30 kOhm
3 = Drucktaste „ " "	5 = Kondensator 2 uF	6 = Fernsehtrimmer ca. 30 kOhm
4 = Drucktaste „ " "	6 = Kondensator 0,047 uF	7 = 100 kOhm/0,5 W
5 = Mehrfachstecker 6-pol.	7 = Kondensator 0,047 uF	8 = 50 kOhm/0,5 W
6 = Schukostecker	m1 = Transformator	9 = Drehwiderstand 990 kOhm log.
d1 = Relais	n1 = Gleichrichter B 25/20-3,4	10 = Drehwiderstand 20 kOhm log.
e1 = Sicherung 1A	2 = B 250-C 150	11 = Drehwiderstand 5 kOhm lin.
2 = Sicherung 1A	3 = B 250-C 150	13 = 3 kOhm/3 Watt
h1 = Glühlampe „~"	p1 = Doppeltriode E88 CC	14 = 3 kOhm/3 Watt
2 = Glühlampe „="	2 = Stromtor Ste 1300/01/05	15 = 5 kOhm/0,5 Watt
3 = Glühlampe „Netz"	r1 = 100 kOhm/0,5 W	16 = 50 kOhm/35 Watt einstellbar
k1 = Kondensator 2 uF	2 = Potentiometer 250 kOhm	18 = 6 kOhm/35 Watt einstellbar

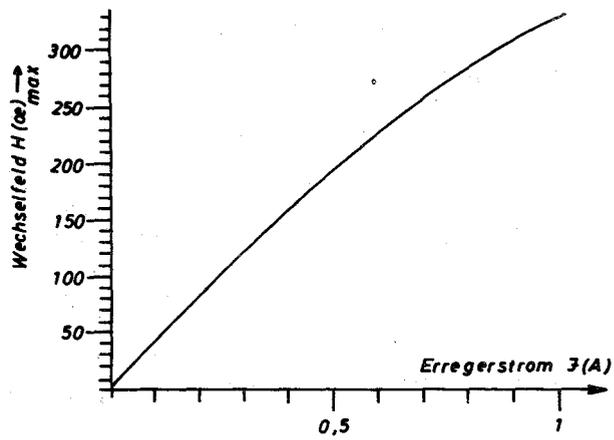


Bild 26 :

Magnetfeldstärke unmittelbar am Polschuh
in Abhängigkeit des Gleichstromes

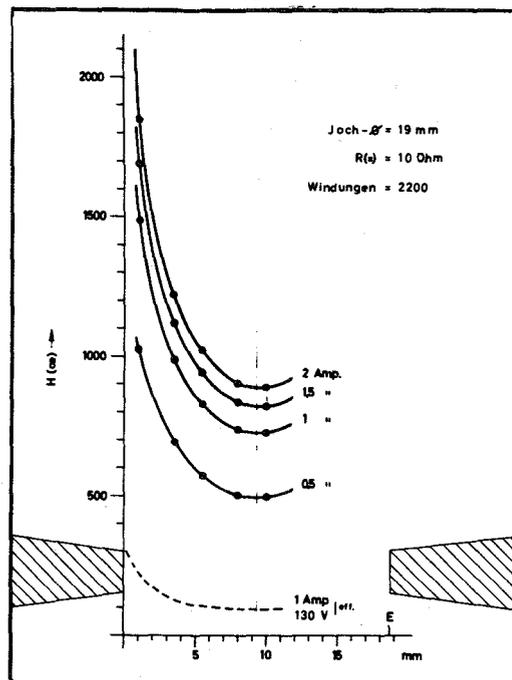


Bild 27 :

Feldstärkeverlauf zwischen den Polschuhen

Im Feld zweier konisch zulaufender Polschuhe befindet sich ein durchsichtiges Trenngläschen aus Plexiglas, in dem die zu trennenden Phasen in reichlicher Flüssigkeit aufgeschlämmt sind. Von oben greift drehbar gelagert ein unten offener Trennzylinder, ebenfalls aus Plexiglas, mit nur geringer Wandtoleranz in das Trenngläschen. Durch den Zylinder führt ein Rührer zum Boden des Gefäßes.

Die Durchführung einer Trennung beginnt mit Magnetisierung in konstantem Magnetfeld, wobei sich an der Innenwandung des Trennzylinders im Gebiet der Polschuhe aus der durchgerührten Aufschlämmlung die im Feld vormagnetisierter Phasen zunächst noch unter Umklammerung größerer Mengen anderer Phasen sammeln.

Zur eigentlichen Trennung wird bei abgestelltem Rührer auf rhythmische Folge von Gleich- und Wechselfeld umgeschaltet. Stärke und Dauer beider Feldarten werden nach visuell maximal erscheinender Abstoßung bzw. Ausschüttelung eingeregelt. Die Auflockerung der von dem Polgebiet gesammelten Phasen kann durch langsame Rotation des Zylinders, durch die das Trenngut ständig umgewälzt wird, unterstützt werden. - Die schließlich im Polgebiet verbleibende Fraktion, wird bei konstantem Feld an der Innenwandung des Zylinders gehalten, gleichzeitig wird das Trenngläschen mit dem in ihm verbliebenen anderen Gemenge nach unten ausgefahren und die reine Fraktion in einem anderen Trenngläschen unter Rühren und nun abgeschaltetem Feld aufgenommen. Das im ersten Trenngläschen verbliebene Gemenge kann gegebenenfalls nach gleichem Schema weiter aufgetrennt werden.

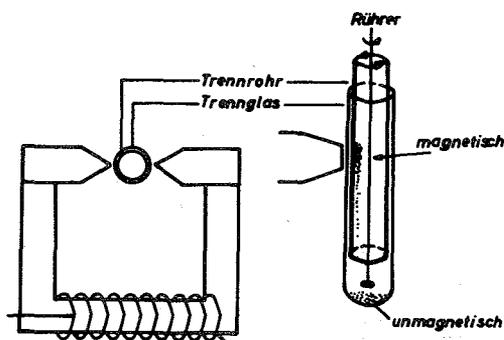


Bild 28 :

Schema des Trennvorganges

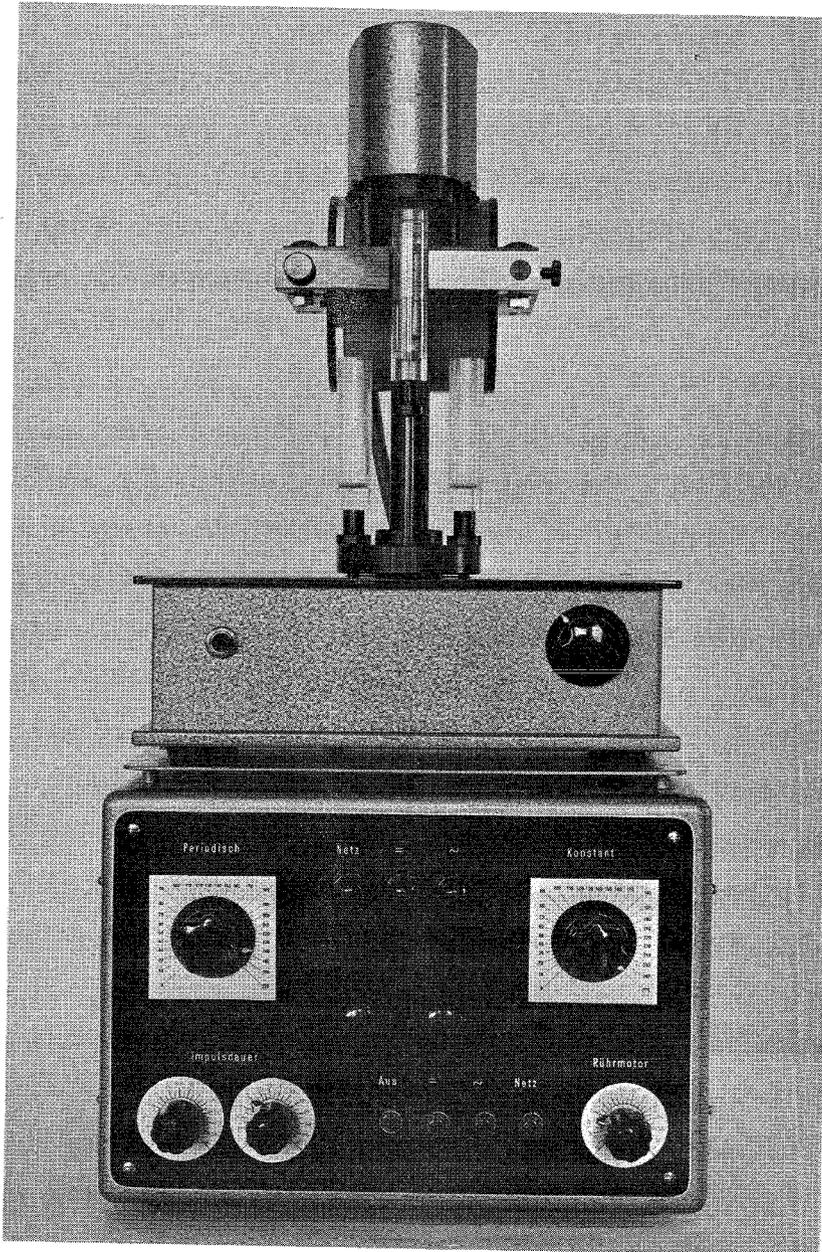


Bild 29 :

Ansicht des Magnettrenngerätes

2.5.0. Trennung von Gefügebestandteilen.

Die magnetische Auftrennung soll wie jedes geeignete Trennungsverfahren, anstelle der Summenanalyse eines Gemisches von Gefügebestandteilen die genaue Zuordnung der Elemente zu einzelnen, sauber angereicherten Phasen ermöglichen.

Miteinander verwachsene unterschiedliche Phasen beeinträchtigen die Möglichkeit einer Trennung. Die Verwachsungen lassen sich meistens durch eine Behandlung mit fokussiertem Ultraschall beseitigen. Dazu wird ein Koppelschwinger mit einer Schalleistung von 35 W/cm^2 benutzt, vgl. Bild 30, mit dem die Gefügebestandteile gleich nach der Elektrolyse von der Elektrode geschlagen werden³⁶⁾.

Die Elektrode wird dazu, vgl. im Bild 30 unten, in das T-förmige Gefäß eingebracht, welches mit Elektrolyt aufzufüllen ist. Durch die obere Öffnung des Gefäßes wird der Schwingkopf abgesenkt und unter ihm die Elektrode drehend hin- und hergeschoben. Dabei fällt unter gleichzeitiger weitgehender Aufspaltung der Verwachsungen das gesamte Isolat als Analysengut an.

Eine Trennung ist besonders dann wichtig, wenn im Gemisch Phasen in verschwindendem Anteil vorliegen, so daß sie bei der chemischen wie bei der Strukturanalyse vollkommen verdeckt werden.

Zur Auswertung für die metallkundliche Analyse werden die bei der Magnettrennung anfallenden einzelnen Fraktionen in Gewichtsprozent des Werkstoffes angegeben. Die Summe ist also gleich der Gesamtisolatausbeute in Gewichtsprozent.

Um weitgehende Aussagen zu ermöglichen, sind licht- oder elektro-optische Aufnahmen sowie mikroanalytische und Struktur-Analysen erforderlich. Nur aus dem Gesamtbefund in Verbindung mit entsprechender Bilanzrechnung sind Rückschlüsse über die Zusammensetzung der Phasen erlaubt. In der Bilanzrechnung darf die Summe der Produkte Fraktionsausbeute mal Prozentgehalt bezüglich eines Elementes den Prozentgehalt eben dieses Elementes im Stahl nicht überschreiten.

Die Differenz des jeweiligen Prozentgehaltes im Stahl minus der zugehörigen Bilanz zeigt an, in wie weit das entsprechende Element außer in der Phase auch in der Matrix des Werkstoffes gelöst ist, oder aber, ob die entsprechende Phase bei der Elektrolyse zum Teil zersetzt wurde.

Welcher Fall vorliegt, kann meistens mit Hilfe einer entsprechenden Rechnung für einen Verbindungspartner dieses Elementes in der Phase bestimmt werden. Fand nämlich keine elektrolytische Zersetzung statt, so stimmt seine Bilanz mit seinem Prozentgehalt im Stahl überein.

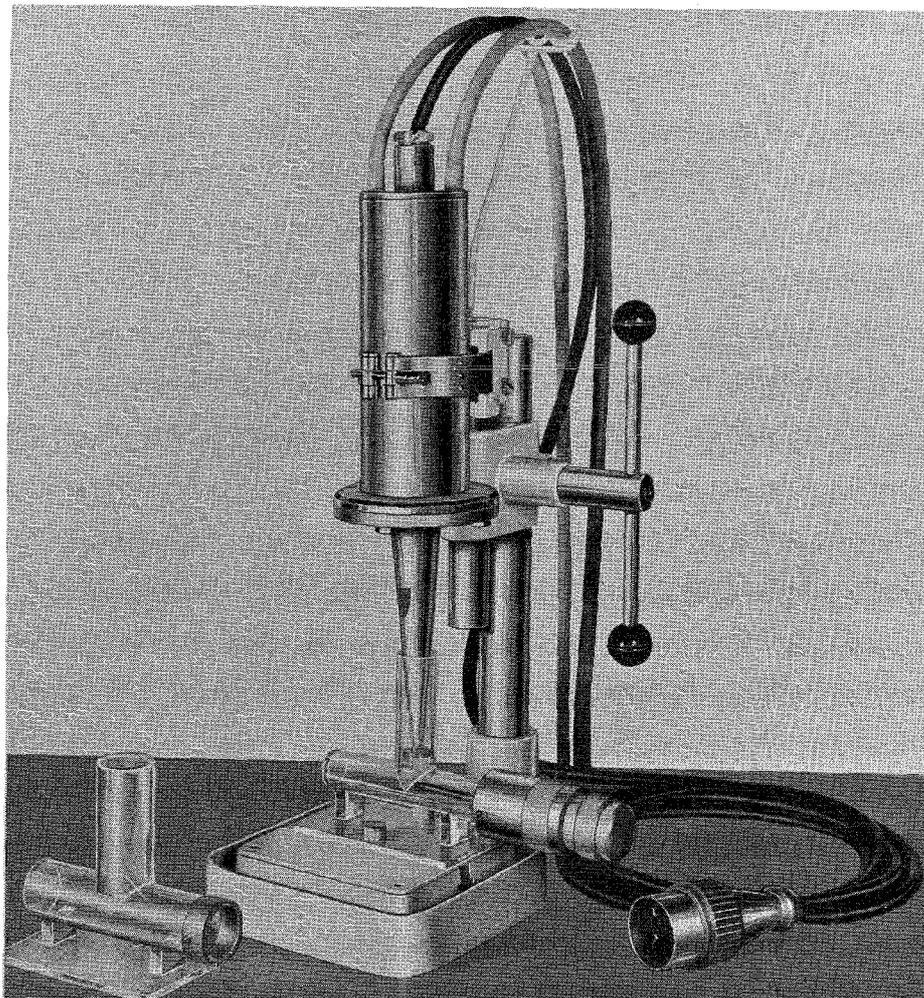


Bild 30 :

Ultraschallhammer zum Abschlagen der Gefügebestandteile von der Elektrode.

Die Güte einer Trennung läßt sich visuell bereits anhand der Mikroaufnahmen der Fraktionen beurteilen, wobei auch etwaige Verwachsungen der Phasen miteinander sichtbar werden. Man kann aber auch den Gehalt eines charakteristischen Elementes in den Fraktionen vergleichen. Stets ist die Trennung besser als der größte relativ auftretende Unterschied in den Analysenprozenten der Fraktionen, denn auch der kleinere Anteil in einer anderen Fraktion kann durchaus ein echter Bestandteil der Fraktion sein, braucht also keine Verunreinigung darzustellen. Daher ist die Güte stets besser oder gleich dem erwähnten Verhältnis.

In den nachfolgenden Abschnitten werden für verschiedene Gruppen von Stählen bezüglich ihrer Gefügebestandteile charakteristische Trennbeispiele gegeben. Besonders die magnetische Aufspaltung von Sonderkarbiden aus Sonderkarbiden ist für die Untersuchung hochwarmfester Stähle ein wesentliches Hilfsmittel. Im allgemeinen gestattet eine Auftrennung in zwei Fraktionen, selbst wenn mehr Phasen vorliegen, eine wesentliche Erweiterung der analytischen Aussage. In Hinblick auf die eingangs dargestellten theoretischen Untersuchungen wird auch eine Auftrennung analytisch identischer Phasen nach unterschiedlicher äußerer Gestalt und damit nach unterschiedlichem Entmagnetisierungsfaktor durchgeführt.

Das entwickelte Magnettrennverfahren ist eine Möglichkeit unter anderen, Trennungen durchzuführen. Jede Methode hat ihre spezifischen Vorteile und auch ihre Anwendungsgrenzen. In der metallkundlichen Analyse ist stets abzuwägen, welche Verfahren der Fragestellung am besten angepaßt sind. Unter Umständen - das ist beim Verfolgen kinetischer Vorgänge oft der Fall - sind verschiedene Verfahren zur gegenseitigen Ergänzung heranzuziehen. Dies bezieht sich sowohl auf die Phasenisolierung, die Phasentrennung, als auch auf die Phasenanalyse, deren Möglichkeiten sich von der Röntgenstrukturanalyse über die chemische Analyse bis zur optischen Analyse mittels Phasenkontrastmikroskopie erstreckt.

2.5.1. Trennung in drei Fraktionen.

Aufgabe der vorliegenden Trennung an den Gefügebestandteilen eines Weicheisens war, Anteile des als Korngrenzengerüsts bei der elektrolytischen Zersetzung oft mit in das Isolat fallende α -Eisen abzutrennen, um die Analyse nicht zu verfälschen.

Stahl		0,03	0,3	2,20	0,017	0,027			
Bilanz		0,018	0,015	0,26	0,017	0,026	0,17		
Isolat	0,298	C	Si	Mn	S	O ₂	Fe	Al	Röntgenanalyse
stark magn	0,16	0,2	1,1	1,7	n.b.	n.b.	97	n.b.	α -Fe
schwach mag	0,018	1,8	14,6	29,6		31,7	22	n.b.	Oxyde: MnO, FeO SiO ₂
unmagnetisch	0,12	15,3	12,8	20,0	14,6	21,6	10,4	7,9	MnSOxyde, Al ₂ O ₃ SiO ₂

Bild 31 :

Trennung in die drei Fraktionen

Die starkmagnetische Fraktion 0,16 % des Stahles enthält mit 97 % Eisen praktisch reines α -Eisen, der verschwindende Anteil von 0,2 % Kohlenstoff ist Verunreinigungen in der Fraktion oder aber kleinen Verwachsungen mit Zementit zuzuordnen. Der weitere Rest von 1,7 % Mangan stellt keine Verunreinigung dar, sondern ist im α -Eisen gelöst, wie aus der Sauerstoff- und Schwefelbilanz hervorgeht.

Die schwachmagnetische Fraktion, mit nur 0,018 % Anteil im Stahl, enthält nach der Röntgenanalyse MnO und SiO₂. Beide Phasen sind mit dem Wüstit als eigentlichem magnetischen Anteil verwachsen. Der Anteil von 1,8 % Kohlenstoff ist magnetischem Zementit zuzuordnen, der als geringerer Anteil in der Röntgenanalyse unterging.

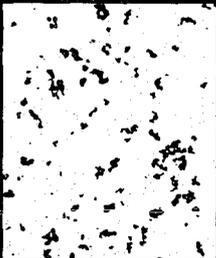
In der unmagnetischen Fraktion, 0,12 % des Stähles wurden MnS, Al_2O_3 und SiO_2 angereichert, sowie der Teil des bei der Isolierung angefallenen gelösten Kohlenstoffes. Der Eisenanteil mit 10,7% ist als echter Bestandteil im MnS zu werten.

Die Güte der Trennung der stark magnetischen von der schwach magnetischen Fraktion ist nach dem Si-Verhältnis besser als 14,6 : < 1 und zwar besser, weil Si < 1 % in der stark magnetischen Fraktion kaum als Verunreinigung, sondern aufgrund der Sauerstoffbilanz als im α -Eisen gelöst anzusehen ist.

Die Güte der Trennung schwachmagnetisch/unmagnetisch ist nach dem Kohlenstoffverhältnis besser als 15,3 zu 1,8.

2.5.2. Trennung des Zementit von Sulfiden.

Stahl		0,43	0,74	0,22		
Bilanz		0,41	0,47	0,21	5,25	
Isolat	6,34	C	Mn	S	Fe	Röntgenanalyse
magnetisch	5,91	6,8	3,6	1,0	88,6	Fe ₃ C
unmagnetisch	0,43	0,96	59,1	34,5	4,8	MnS



20 μ
magnetisch



20 μ
unmagnetisch

Bild 32

An einem Automatenstahl ergab der magnetische Anteil der Gefügebestandteile 5,91 % des Stahles und der unmagnetische 0,43 % des Stahles.

Beurteilt an den Schwefelgehalten gelang die Abtrennung des Sulfides im Verhältnis 34,5 zu 1. Der Kohlenstoff ist praktisch ungelöst, d.h. vollständig als Zementit abgebunden.

2.5.3. Trennung des Zementit von Sulfiden und Nitriden.

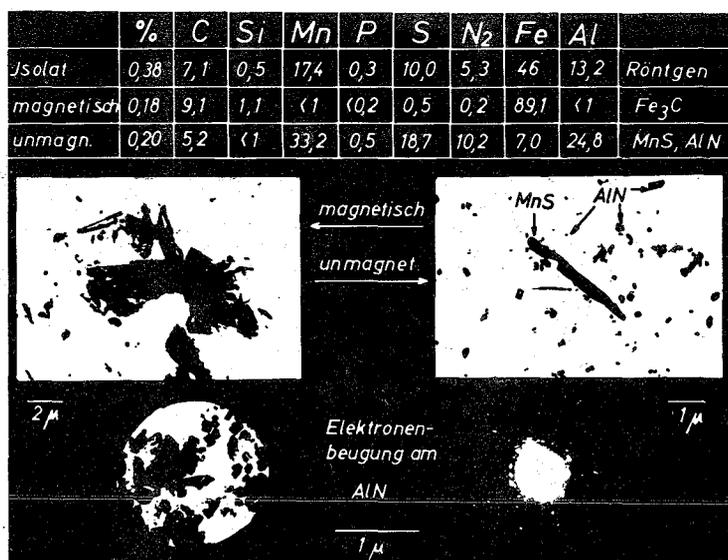


Bild 33

Die vorliegende Trennung wurde an den elektrochemisch freigelegten Gefügebestandteilen eines beruhigten Weicheisens vorgenommen. Die magnetische Fraktion betrug 0,18 %, die unmagnetische 0,20 % des Stahles.

Die Abtrennung des Zementits, beurteilt am Fe-Gehalt, ist besser als 89 zu 7.

Die Abtrennung des MnS, beurteilt am Mn-Gehalt, besser als 33,2 zu < 1.

Die Abtrennung des AlN, beurteilt am N₂-Gehalt, besser als 10,2 zu 0,2.

Durch die erzielte Anreicherung konnte, wie im Bild gezeigt, unter dem Elektronenmikroskop eine Beugungsaufnahme des reinen AlN gewonnen werden.

2.5.4. Trennung des Zementit von Sonderkarbid.

Stahl		0,73	0,35	0,84		
Bilanz		0,68	0,05	0,59	2,76	
Isolat	4,08	C	Mn	V	Fe	Röntgenanalyse
magnetisch	3,67	15,5	1,3	8,7	74,2	Fe ₃ C, (VC)
unmagnetisch	0,41	25,5	0,9	65,1	8,5	VC, (Fe ₃ C)

Bild 34

An einem Werkzeugstahl wurde Zementit, 3,67 % des Stahles, von Vanadinkarbid, lediglich 0,41 % des Stahles, getrennt. Das Sonderkarbid war auf den Lamellen des Zementits ausgeschieden und mit diesem noch stark verwachsen, so daß der Trennung Grenzen gesetzt waren.

Die Güte der Trennung erreichte dennoch eine Anreicherung von 74,2 zu 8,5 bezüglich des Zementits und eine Anreicherung von 65,1 zu 8,7 bezüglich des Vanadinkarbides.

Die unterschiedlichen Formen, sowie die Verwachsungen von VC auf den Zementitlamellen sind in den Mikroaufnahmen deutlich zu erkennen.

2.5.5. Trennung von Sonderkarbid und Sonderkarbid.

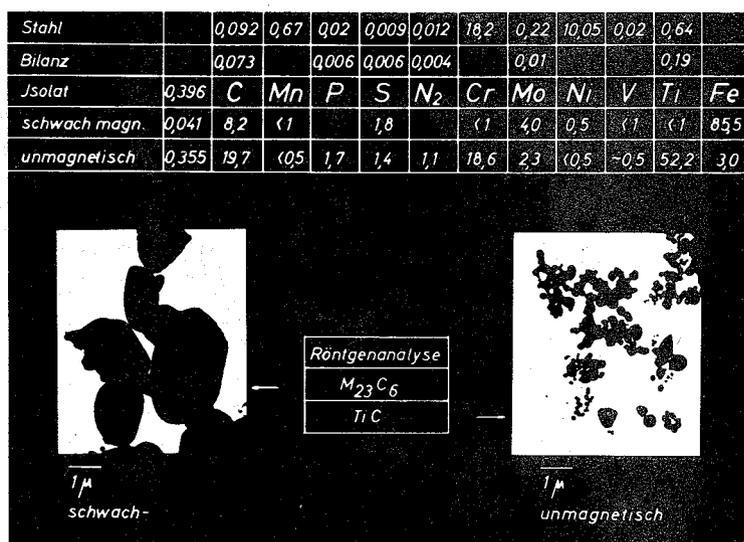


Bild 35

Aus den Gefügebestandteilen eines austenitischen Cr-Ni-Stahles wurde Me₂₃C₆ mit 0,041 % im Stahl aus der etwa zehnfachen Menge TiC mit 0,335 % im Stahl abgetrennt.

Die Güte der Anreicherung beträgt bezüglich des

Me₂₃C₆ 85,5 zu 3.

bezüglich des

TiC 52,2 zu 1

Die Reinheit der Fraktionen geht auch aus den Mikroaufnahmen hervor.

2.5.6. Trennung des Sonderkarbid von Sulfiden.

Stahl		0,19	0,75	0,038	0,36	0,52	0,032		
Bilanz		0,20	0,13	0,035		0,08	0,032	2,42	
Isolat	2,924	C	Mn	S	Cr	Mo	Al	Fe	Röntgenanalyse
magnetisch	2,88	6,8	3,7	0,9	1,0	2,8	1,0	84	$M_{23}C_6$
unmagnetisch	0,044	8,6	43,3	21,5	n b	3,5	7,2	15	$MnS, (M_{23}C_6)$

Bild 36

Die Trennung wurde am Isolat eines Cr-Mo-Stahles durchgeführt. Trotz des um zwei Größenordnungen geringeren Anteiles betrug die Reinheit der angereicherten MnS -Fraktion 21,5 zu 0,9. Der Teil, der mit in die Sulfid-Fraktion gelangte Anteil des $Me_{23}C_6$, scheint gegenüber der angereicherten Sonderkarbidfraktion einen höheren Mangangehalt zu besitzen, worauf einerseits die Schwefelbilanz und andererseits das verbleibende Fe : Mn Verhältnis in der unmagnetischen Fraktion weist.

2.5.7. Trennung von Fe-III-Phosphid und Fe-II-Phosphid.

Stahl		0,03	1,64		
Bilanz		0,024	0,53	2,65	
Isolat	3,60	C	P	Fe	Röntgenanalyse
stark magn.	3,37	0,56	14,2	77	Fe_3P
schwach magn.	0,08	1,8	12,9	61	Fe_3P
unmagnetisch	0,15	24	19,1	67	Fe_2P

Bild 37

Zur Untersuchung der Phosphorverteilung im Stahl wurde ein phosphorreiches Weicheisen hergestellt. Im Isolat traten drei Fraktionen auf. Die stark magnetische zeigte stöchiometrisch reines Fe_3P . Die unmagnetische, in mehr als zwanzigfach geringerem Anteil, bestand aus stöchiometrisch fast reinem Fe_2P , eine schwachmagnetische aus Verwachsungen von Fe_3- mit Fe_2P . Der Nachweis von Fe_2P wäre hier ohne vorherige Trennung der Phasen weder chemisch noch röntgenographisch möglich gewesen.

2.5.8. Trennung nach unterschiedlicher Form.

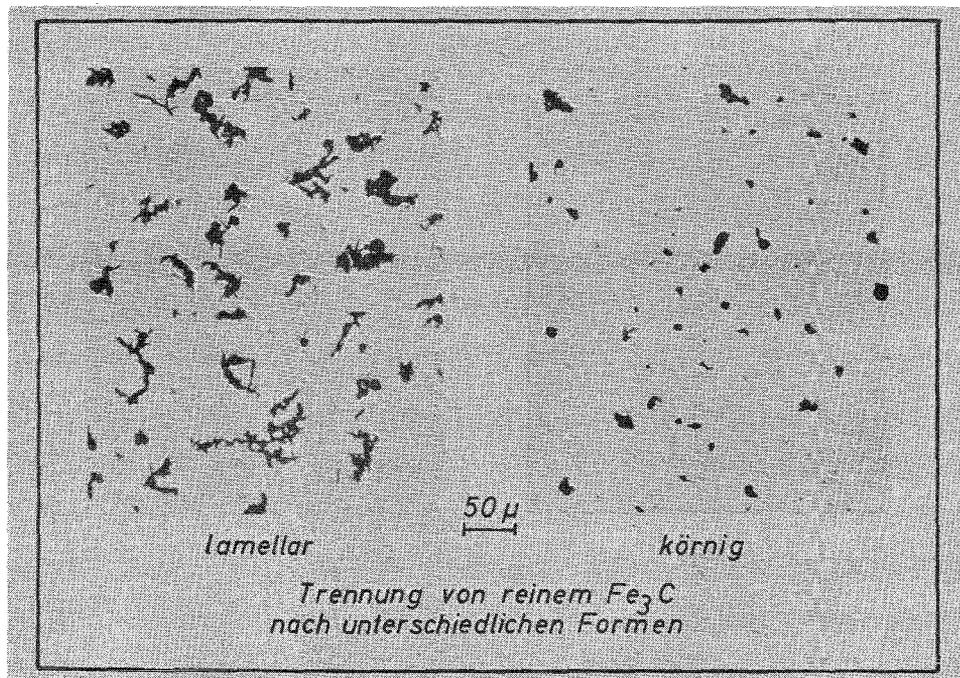


Bild 38

Die vorliegenden beiden Bilder zeigen, wie sensibel der im Kapitel 3.5.2. beschriebene Abstoßungseffekt auf die Trennung zu wirken vermag.

Magnetische Teilchen unterschiedlicher Gestalt müssen einen unterschiedlichen Entmagnetisierungsfaktor und damit ebenfalls unterschiedliche Hysteresekurven besitzen, worauf das hier entwickelte Trennverfahren speziell anspricht.

Um dies zu zeigen, wurden aus angefallenen Karbiden die lamellaren von den schwach magnetisierten, körnigen Formen getrennt. Es handelt sich um chemisch gleiche Phasen Fe₃C.

2.5.9. Vergleich zwischen Chlorierungsverfahren und
Magnettrennung.

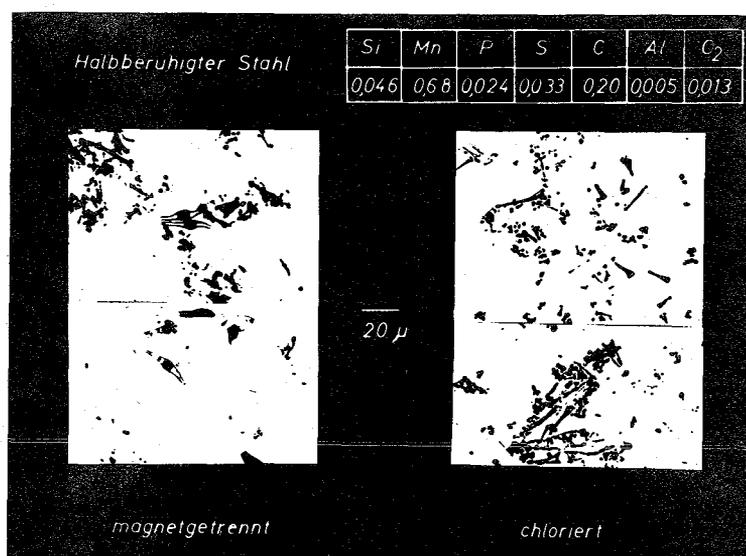


Bild 39

Zur Abtrennung der Karbide aus dem Isolat eines halbberuhigten Stahles wurde einmal, links im Bild, eine Magnettrennung und in einer Paralleluntersuchung, rechts im Bild, die Trennung nach dem Chlor-Vakuum-Verfahren durchgeführt.

Bei der Magnettrennung bleiben langgestreckte, glasige Oxide zurück, die in der Mitte ihrer propellerförmigen Struktur eine dunklen MnS-Kern umschliessen.

Die entsprechend nach dem Chlor-Vakuum-Verfahren angefallenen Teilchen zeigen eine deutliche Anätzung der Oxide. Der MnS-Kern wurde aus ihnen vollständig herausgelöst.

Die hier angeführten Beispiele zeigen, in welchem Maße selbst an kleinsten Ausscheidungen die quantitative chemische Analyse unter gleichzeitiger Bestimmung der vorliegenden Phasen ermöglicht wird. Derartige koordinative Untersuchungen können selbstverständlich unter Heranziehung weiterer Methoden der Analytik ausgedehnt werden.

Kinetische Vorgänge in festen Körpern, wie z.B. Vorgänge die bei Wärmebehandlungen oder Dauerstandsbelastung auftreten, erfordern für die verschiedenen Zustände des Materials stets derartige koordinative Analysen. Unmittelbare Analysen sind dabei wegen Ausscheidungen unterhalb des lichteoptischen Bereichs meist nicht mehr anwendbar, zumal nicht nur relative sondern quantitative Bestimmungen erforderlich sind.

Gerade für Untersuchungen der Kinetik bleiben somit die beschriebenen Methoden der Metallkundlichen Analyse unerlässlich.

Allen Eigenschaftsänderungen eines Werkstoffes liegen kinetische Vorgänge und damit Veränderungen in seinem Aufbau zugrunde, Änderungen, die bei gleichbleibender Summenanalyse nur durch Austauschreaktionen innerhalb des Gefüges ablaufen können. Über die Kinetik derartiger Austauschreaktionen, die mit Mitteln der Metallkundlichen Analyse untersucht wurden, wird gesondert berichtet werden⁶⁰⁾.

Zusammenfassung:

Es werden Grundlagen der Arbeitsmethoden und technische Entwicklungen zur Phasenfreilegung und Phasentrennung aus metallischen Werkstoffen für analytisch-metallkundliche Untersuchungen über Reaktionen in Legierungen behandelt.-

Der erste Teil der Untersuchungen gibt eine Übersicht über die potentiostatische Elektrolyse zur Phasenisolierung aus Stählen. Einflüsse der Elektrolyte, der Legierungselemente und der Wärmebehandlung auf die Stromdichte-Potentialkurve bzw. auf das Auflösungspotential der metallischen Matrix und ihrer Gefügebestandteile werden aufgezeigt. Für die Durchführung von Elektrolysen wurde ein elektronischer Potentiostat entwickelt, der den technischen Bedürfnissen angepaßt ist.

Zur Abschätzung geometrischer Einflüsse auf den elektrolytischen Angriff wird die Potentialverteilung für spezielle Elektroden-systeme berechnet.-

Der zweite Teil der Untersuchung befaßt sich mit der Trennung von Phasen. Es wird die Theorie eines Abstoßungseffektes zwischen kleinen Dipolen und einem periodischen Magnetfeld unter dem Einfluß der Hysterese der Dipole behandelt und darauf aufbauend die Entwicklung eines Magnet-trennverfahrens beschrieben.

Durchgeführte Trennungen zeigen die erreichbare Trennschärfe. Metallkundlich-analytische Informationen erfahren durch dieses Verfahren eine wesentliche Erweiterung.

Literatur

- 1.) P.Klinger u. W.Koch : Beiträge zur Metallkundlichen Analyse
Verlag Stahl u. Eisen; Düsseldorf 1959
- 2.) W.Koch : Metallkundliche Analyse, Verlag Chemie,
Weinheim 1965 dort ausführliche Litera-
turangaben
- 3.) W.Koch u.H.Sundermann : J. Iron Steel Inst., 190 (1958) 373/81
- 4.) R.Castaing u. J.Decamps : J. Phys. Radium 16 (1955) 304/17
- 5.) J. Philibert u. C.Crussard : J. Iron Steel Inst. 183 (1957) 1/8
- 6.) R. Castaing : Z. anal. Chem. 192 (1963) 51/64
- 7.) J. Philibert : Metaux (1964) 157/176; 216/46; 325/42
- 8.) H. Malissa : Elektronenstrahl-Mikroanalyse, Handb.
der mikrochem. Methoden; Bd. 4;
Springer-Verlag, Wien 1966
- 9.) H. Sundermann : Stahl Eisen. 79 (1959) 23/28
- 10.) W. Koch : Z. analyt. Chem. 192 (1963) 202/219
- 11.) W. Koch u. E. Büchel : Mikrochim. Acta 3 (1965) 429/39
- 12.) W. Koch, H. Malissa u.
D. Ditges : Arch. Eisenhüttenwes. 28 (1957) 785/94
- 13.) W. Koch : Z. analyt. Chem. 192 (1963) 202
- 14.) W. Koch : Z. analyt. Chem. 209 (1965) 110
- 15.) A.F. Beeghly : Analyt. Chem. 24 (1952) 1713/94 vergl.
auch H. Sundermann Stahl u. Eisen
79 (1959) 726/29
- 16.) D. Horstmann u. H. Malissa : Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) 423/28
- 17.) D. Horstmann u. H. Malissa : Arch. Eisenhüttenwes. 30 (1959) 130/36

- 18.) W.Koch u. Chr.Ilschner- : Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) 453/57
Gensch
- 19.) F.Weaver u. W.Koch : Arch. Eisenhüttenwes. 21 (1950) 143/52
- 20.) W.Koch, A.Schrader, : Stahl u. Eisen 78 (1958) 1251/62
A.Krisch u. H.Rohde
- 21.) W.Koch u. H.Keller : Mikrochim. Acta Suppl. I (1966) 29/39
- 22.) W.Jellinghaus, A.Krisch : Arch. Eisenhüttenwes. 8 (1964) 781/801
W.Koch u. M.Hempel
- 23.) W.Koch : Z. analyt. Chem. 1 (1965) 105/114
- 24.) W.Koch : Stahl u. Eisen (1952) 1050/63
- 25.) W.Koch u. H.Sundermann : Radex-Rdsch. (1957) 676/92
- 26.) J.J.Lingane : Electroanalytical Chemistry, New York/
London 1953, dort weitere Literatur
- 27.) J.Schoen u. K.A.Staubach : Regel-Techn. 2 (1954) 157/62
- 28.) W.Koch u. H.Lüdering : Arch. Eisenhüttenwes. 28 (1957) 201/06
- 29.) Hodgkin, Huxly u. Katz : Arch. Sci physiol. 3 (1949) 129
- 30.) Hodgkin, Huxly u. Katz : J. Physiol. 116 (1952) 504
- 31.) K.F.Bonhoeffer : J. Electrochem. 52 (1948) 24/29
- 32.) N.F.Franck u. L.Meunier : Z. Naturforsch. 8b (1953) 396/406
- 33.) H.Lüdering : Arch. Eisenhüttenwes. 28 (1957) 625/32
- 34.) W.Koch u. H.Sundermann : Arch. Eisenhüttenwes. 28 (1957) 557/66
- 35.) H.Sundermann : Arch. Eisenhüttenwes. 30 (1959) 371/80
- 36.) H.Sundermann : Freiburger Forschungsheft C 103 S.5/21
Akademieverlag Berlin 1962
- 37.) H.Sundermann : unveröffentlicht
- 38.) H.Lüdering : Arch. Eisenhüttenwes. 10 (1959) 605/617
- 39.) H.Lüdering : Werkstoffe u. Korrosion 8 (1966) 665/68

- 40.) H.Sundermann : Mikrochim. Acta, Suppl. II (1967) 30/33
- 41.) Chr. Ilchner-Gensch : Techn. Mitt. Krupp 17 (1959) 130/36
- 42.) H.Hughes : J. Iron Steel Inst. 204 (1966) 804/810
- 43.) C.Wagner : J. electrochem. Soc. 98 (1950) 116/28
- 44.) C.Wagner : J. electrochem. Soc. 99 (1952) 1/12
- 45.) J.T.Waber et al. : J. electrochem. Soc. 6 (1954) 271/76
- 46.) J.T.Waber et al. : J. electrochem. Soc. 2 (1956) 138/47
- 47.) P.Drossbach u. R.Meggle : Ber. Bunsenges. phys. Chem. 61(1957)415/23
- 48.) Chr. Ilchner-Gensch : Ber. Bunsenges. phys. Chem. 2(1960)275/85
- 49.) H.Sundermann : Werkstoffe u. Korrosion 11 (1964) 889/94
- 50.) H.Wagner u. H.Sundermann : Z. analyt. Chem. 2 (1966) 217/224
- 51.) W.Koch u. J.Bruch : Arch.Eisenhüttenwes. 24 (1953) 457/64
- 52.) W.Koch u. L.Artner : Arch.Eisenhüttenwes. 29 (1958) 737/44
- 53.) W.Wittmoser u. W.D.Gras : Arch.Eisenhüttenwes. 26 (1955) 379/88
- 54.) N.H.Popowa : Carbidanalyse u. Stähle, Staatsverlag der
Verteidigungsindustrie, Moskau 1952
vergl. O.Gautsch u. H.Sundermann
Stahl u. Eisen 79 (1959) 726/29
- 55.) W.Koch u. O.Gautsch : Arch.Eisenhüttenwes. 30 (1959) 727/30
- 56.) A. Wittmoser u. W.D.Gras : Radex-Rdsch. (1957) 771/775
- 57.) W.Koch u. H.Sundermann : Arch.Eisenhüttenwes. 29 (1958) 219/24
- 58.) H.Sundermann : Z. phys. Chem. 19 (1959) 23/28
- 59.) H.Sundermann : Mem.sc.Rev.Metallurg. 9 (1961) 655/60
- 60.) H.Sundermann : Kernforschungszentrum Karlsruhe
KFK-Bericht Nr. 748 (1968)