

## Hochdruckuntersuchungen zur Löslichkeit von Stickstoff in Wolfram

Kurze Mitteilung

**Hermann Jehn**<sup>a</sup> und **Peter Ettmayer**<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Werkstoffwissenschaften, Max-Planck-Institut für Metallforschung, D-7000 Stuttgart, Bundesrepublik Deutschland

<sup>b</sup> Institut für Chemische Technologie anorganischer Stoffe, Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 19. September 1980. Angenommen 29. September 1980)

*High Pressures Studies on the Solubility of Nitrogen in Tungsten (Short Communication)*

The paper reports investigations about the solubility of nitrogen in tungsten at nitrogen pressures up to 30 MPa (300 bar). The solubility of nitrogen obeys *Sieverts'* law in the whole pressure range and can be represented by the equation  $\log C_N = 1/2 \log p_{N_2} + 4.0 - 9520/T$  ( $C_N$  in wt · ppm,  $p_{N_2}$  in bar,  $T$  in K).

(*Keywords: Pressure-temperature-concentration relationship; Solubility*)

### Einleitung

Die interstitielle Löslichkeit von Stickstoff in hochschmelzenden Metallen und Legierungen war bereits Gegenstand eingehender Untersuchungen (Nb<sup>1</sup>, Ta<sup>2</sup>, Mo<sup>3</sup>, W<sup>4</sup>, Re<sup>5</sup>, Nb- und Ta-Basislegierungen<sup>6-8</sup>). Während zur Festlegung der Grenzlöslichkeit von Stickstoff in den V—A-Metallen und ihren Legierungen der Druckbereich bis zu 1 bar Stickstoff ausreicht, mußten im System Mo—N bereits Stickstoffdrücke bis zu 700 bar angewendet werden, um den Bereich der festen Lösungen von Stickstoff in Molybdän ( $\alpha$ -Phase) festzulegen<sup>9</sup>. Die Gültigkeit des *Sievertsschen* Gesetzes wird im System Mo—N zumindest bis zu Drücken von 300 bar (30 MPa) erfüllt<sup>9,10</sup>. Im System W—N nimmt die isobare Stickstofflöslichkeit ebenso wie im System Mo—N mit steigender Temperatur zu, ist aber bei Drücken  $\leq 1$  bar

selbst bei sehr hohen Temperaturen noch außerordentlich gering<sup>4</sup>. So werden beispielsweise bei 1 bar Stickstoffdruck bei 2400 °C nur  $3,88 \cdot 10^{-3}$  At%N (2,9 Gew.-ppm) und bei 3000 °C nur  $1,94 \cdot 10^{-2}$  At%N (14,8 Gew.-ppm) gelöst. Daher wurden Untersuchungen bei höheren Drücken angestellt, um eine genauere Festlegung der Druck-Temperatur-Konzentration-Beziehung zu finden, für die in der Literatur<sup>11-13</sup> zum Teil widersprüchliche Angaben vorliegen.

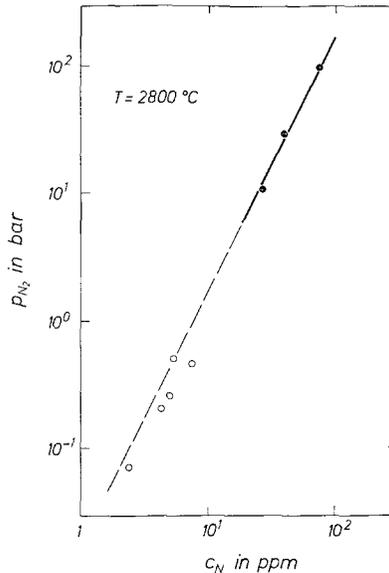


Abb. 1. Stickstofflöslichkeit in Wolfram bei 2800 °C

### Versuchsdurchführung

Die Versuche wurden in einem Hochdruckautoklaven durchgeführt, der Gasdrücke bis zu 300 bar erlaubte<sup>10</sup>. Zwischen zwei wassergekühlten Elektroden befindet sich als Probe ein geschlitztes Wolframröhrchen von 0,3 bis 0,5 mm Wandstärke und 5 mm Durchmesser, das durch direkten Stromdurchgang erhitzt wird.

Die Temperaturmessung erfolgte pyrometrisch durch ein Quarzfenster, wobei bei Gasdrücken unter 100 bar und Temperaturen unter 2400 °C die „schwarze“ Temperatur durch den Schlitz des Röhrchens ohne große Schwierigkeiten gemessen werden kann. Bei höheren Gasdrücken und Temperaturen oberhalb 2400 °C wird die Messung durch starke Konvektion im Gasraum und Schlierenbildung erschwert.

Zur Bestimmung der Gleichgewichtslöslichkeit wurden die Proben bei bestimmten vorgegebenen Druck- und Temperaturwerten geblüht (3 bis 5 min) und anschließend mit Hilfe der Vakuumheißextraktion-Gasanalyse analysiert.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Meßwerte der Stickstoffkonzentration in Abhängigkeit von Stickstoffdruck sind in Abb. 1 für die Versuchstemperatur von 2 800 °C in einer  $\log p_{N_2} - \log c_N$ -Darstellung wiedergegeben. Die Punkte liegen

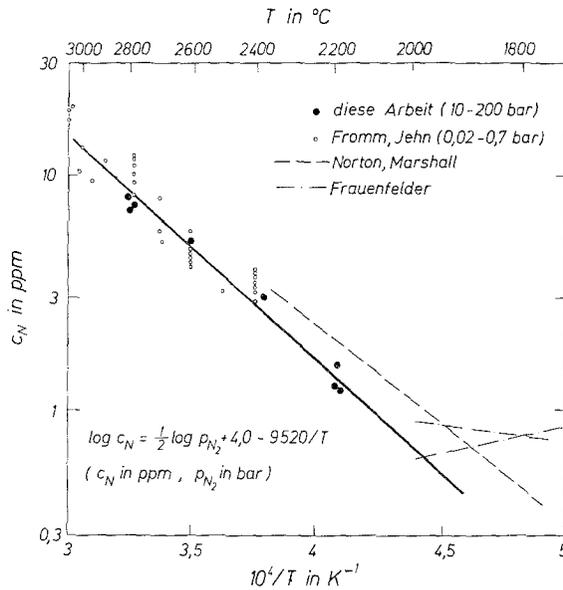


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der isobaren Stickstofflöslichkeit in Wolfram für  $p_{N_2} = 1$  bar

gut auf der eingezeichneten Geraden mit der Steigerung 2, d. h. das *Sievertssche* Gesetz  $c_N \propto \sqrt{p_{N_2}}$  ist erfüllt, was bei den geringen Konzentrationen auch zu erwarten ist. In Abb. 1 sind die Hochdruckwerte bis in den Bereich der früheren Niederdruckwerte<sup>4</sup> extrapoliert und zeigen mit diesen eine befriedigende Übereinstimmung.

Die Temperaturabhängigkeit der isobaren Löslichkeit von Stickstoff in Wolfram ist in Abb. 2 dargestellt. Hierzu sind die Hochdruckwerte auf einen Stickstoffdruck von 1 bar extrapoliert und logarithmisch gegen  $1/T$  aufgetragen. Zum Vergleich sind wieder die durch die kleineren Kreise gekennzeichneten extrapolierten Werte der früheren Niederdruckmessungen bei 20 bis 500 mbar eingetragen. Jene zeigen eine etwas stärkere Streuung, die die Schwierigkeiten aufzeigt, Absolutgehalte im Bereich von 0,002 bis 0,01 At.-% (2 bis 10 Gew.-ppm) zu bestimmen. Erwähnt sei, daß die Niederdruckmessungen mit einer

manometrischen Methode<sup>3</sup> durchgeführt werden. Insgesamt erkennt man, daß die Hoch- und Niederdruckergebnisse eine gute Übereinstimmung zeigen. Nimmt man für die Löslichkeit eine einfache *Arrhenius*-Beziehung an, so erhält man die eingezeichnete Gerade entsprechend der Beziehung:

$$\log c_N = 1/2 \log p_{N_2} + 4,0 - 9520/T$$

mit  $c_N$  in Gew.-ppm,  $p_{N_2}$  in bar und  $T$  in K. Die Temperaturabhängigkeit entspricht einer Lösungswärme von +182 kJ/mol, bezogen auf 1/2 mol  $N_2$ .

Abb. 2 läßt erkennen, daß gute Übereinstimmung zwischen den eigenen Ergebnissen und jenen von *Norton* und *Marshall*<sup>11</sup> herrscht. Demgegenüber sind die Ergebnisse von *Frauenfelder*<sup>12</sup> merklich verschieden, vor allem, was die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit betrifft. Weitere Untersuchungen zur Löslichkeit von Stickstoff in Wolfram von *Wagner*<sup>13</sup> im Temperaturbereich 1000—1800 °C und im Druckbereich zwischen 1 und 25 Torr ergeben zwar auch eine endotherme Lösungswärme, liegen aber mehr als eine Zehnerpotenz über jenen Werten, die sich aus der Extrapolation der eigenen Untersuchungsergebnisse ergeben würden. Vermutlich ist diese Diskrepanz auf die Schwierigkeit bei der Analyse extrem kleiner Stickstoffgehalte in Wolfram zurückzuführen.

### Literatur

- <sup>1</sup> *Gebhardt, E., Fromm, E., Jakob, D.*, Z. Metallkde. **55**, 423 (1964).
- <sup>2</sup> *Gebhardt, E., Seghezzi, H.-D., Fromm, E.*, Z. Metallkde. **52**, 464 (1961).
- <sup>3</sup> *Fromm, E., Jehn, H.*, Z. Metallkde. **62**, 378 (1971).
- <sup>4</sup> *Fromm, E., Jehn, J.*, Z. Metallkde. **62**, 378 (1971).
- <sup>5</sup> *Jehn, H., Hohloch, K.-D., Fromm, E.*, J. Less-Common Metals **27**, 98 (1972).
- <sup>6</sup> *Hörz, G., Steinheil, E.*, Z. Metallkde. **62**, 849 (1971).
- <sup>7</sup> *Ziegeldorf, R., Hörz, G.*, Z. Metallkde. **67**, 661 (1976).
- <sup>8</sup> *Hörz, G.*, High Temp. — High Pressures **10**, 283 (1978).
- <sup>9</sup> *Jehn, H., Ettmayer, P.*, J. Less-Common Metals **58**, 85 (1978).
- <sup>10</sup> *Jehn, H., Ettmayer, P.*, High Temp. — High Pressures **8**, 83 (1976).
- <sup>11</sup> *Norton, F. S., Marshall, A. L.*, Trans. AIME **156**, 351 (1944).
- <sup>12</sup> *Frauenfelder, R.*, J. Chem. Phys. **48**, 3966 (1968).
- <sup>13</sup> *Wagner, R. L.*, Met. Trans. **1**, 3365 (1970).

---

Eigentümer: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien. — Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien, und Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. — Verlag: Springer-Verlag, Mülkerbastei 5, A-1011 Wien. — Für den Textteil verantwortlich: Doz. Dr. Otmar Hofer, Währinger Straße 38, A-1090 Wien. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: Mag. Bruno Schweder, Mülkerbastei 5, A-1011 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19-21, A-1070 Wien.