

Thermodynamik heterogener Gasgleichgewichte

III. Gasphasenzusammensetzung und chemische Transportreaktionen im System Wolfram-Sauerstoff

G. M. NEUMANN und G. GOTTSCHALK

OSRAM-Studiengesellschaft, München

(Z. Naturforsch. 26 a, 882–887 [1971]; eingegangen am 4. März 1971)

Die Gasphasenzusammensetzung des heterogenen Systems Wolfram-Sauerstoff wurde mit Hilfe von Computerprogrammen für Temperaturen von 1500–3600 °K und für Sauerstoff-Anfangsdrücke von $1-10^{-6}$ atm berechnet. Es zeigt sich, daß bei niedrigen Temperaturen ($T < 1600-1900$ K) neben festem Wolfram auch festes Wolframoxid vorliegt, so daß in diesem Temperaturbereich die Zusammensetzung der Gasphase unabhängig von den Sauerstoff-Ausgangsdrücken bleibt und nur durch das feste Wolframoxid bestimmt wird.

Im Bereich höherer Temperaturen ($T > 2000$ K) findet in offenen Systemen ein chemischer Transport von Wolfram über seine Oxide statt. Die Transportrichtung verläuft zunächst von kalt nach heiß und kehrt sich bei sehr hohen Temperaturen um und verläuft dann von heiß nach kalt. Das Einsetzen der Transportreaktion und die Umkehr der Transportrichtung weist dabei eine Abhängigkeit vom Sauerstoff-Ausgangsdruck auf.

Die Berechnungsergebnisse werden durch experimentelle Beobachtungen der Literatur bestätigt.

Problemstellung

Wolfram ist auf Grund seiner mechanischen Eigenschaften ein sehr guter hochtemperaturfester Werkstoff, der in der modernen Technologie eine entsprechende Bedeutung gewonnen hat. Das Anwendungsspektrum wird jedoch durch die hohe Flüchtigkeit der verschiedenen Wolframoxide begrenzt, die der Verwendung von Wolfram in oxidierender Atmosphäre eine Schranke setzen. Ist die Belastung in oxidierender Atmosphäre dagegen nur kurzzeitig, so kann oft das ungeschützte Metall verwendet werden.

Die Hochtemperaturoxidation von festem Wolfram ist in den letzten Jahren in einer Vielzahl experimenteller Arbeiten¹ untersucht worden, um die Kinetik und den Mechanismus dieses komplexen Reaktionsgeschehens aufzuklären. Ebenso ist in jüngster Zeit in mehreren Arbeiten² die fundamentale Bedeutung des Sauerstoffs für die in Halogen-glühlampen ablaufenden chemischen Transportreaktionen erkannt worden.

Zu einem tieferen Verständnis und zu einer Optimierung der Vorgänge in diesem Reaktionssystem

ist die Kenntnis der thermodynamischen Gleichgewichtszustände des Systems von Bedeutung. Das System Wolfram – Sauerstoff soll daher im folgenden in seiner Abhängigkeit von Temperatur und Druck auf der Basis der in den JANAF-Tabellen³ zusammengestellten thermodynamischen Daten untersucht werden.

Berechnungsgrundlagen

Die Berechnungsgrundlagen folgen den bei der Untersuchung der heterogenen Systeme Wolfram – Halogen in einer vorangegangenen Arbeit⁴ beschriebenen Grundsätzen.

Danach läßt sich die Zusammensetzung der Gasphase als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck allgemein mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes in Verbindung mit dem Daltonschen Gesetz und dem Gesetz von der Konstanz der Massensummen berechnen.

Die Grundbeziehungen sind für das System Wolfram – Sauerstoff in Tab. 1 zusammengestellt.

Sonderdruckanforderungen an Dr. G. M. NEUMANN, OSRAM-Studiengesellschaft, D-8000 München 90, Hellabrunnerstr. 1.

¹ Siehe Literaturzitate in: a) B. MCCARROL, J. Chem. Phys. 46, 863 [1967]; b) J. C. BATTY u. R. E. STICKNEY, J. Chem. Phys. 51, 4475 [1969].

² Siehe Literaturzitate in: a) J. H. DETTINGMEIJER, J. TILLACK u. H. SCHÄFER, Z. Anorg. Allg. Chem. 369, 161 [1969]; b) E. G. ZUBLER, J. Phys. Chem. 74, 2479 [1970].

³ JANAF-Thermochemical Tables and Addenda I–III, Dow Chemical Comp., Midland, Michigan 1965–68.

⁴ G. M. NEUMANN u. G. GOTTSCHALK, Z. Naturforsch. 26 a, 870 [1971].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. 1. Relationen im System Wolfram—Sauerstoff.

1 Gleichgewichtsbeziehungen		
(1)	$W_{(f)} \rightleftharpoons W$	$K_W = P_W$
(2)	$0,5 O_2 \rightleftharpoons O$	$K_O = P_O/P_{O_2}^{0,5}$
(3)	$W_{(f)} + 0,5 O_2 \rightleftharpoons WO$	$K_1 = P_{WO}/P_{O_2}^{0,5}$
(4)	$W_{(f)} + O_2 \rightleftharpoons WO_2$	$K_2 = P_{WO_2}/P_{O_2}$
(5)	$W_{(f)} + 1,5 O_2 \rightleftharpoons WO_3$	$K_3 = P_{WO_3}/P_{O_2}^{1,5}$
(6)	$2W_{(f)} + 3 O_2 \rightleftharpoons W_2O_6$	$K_{26} = P_{W_2O_6}/P_{O_2}^3$
(7)	$3W_{(f)} + 4 O_2 \rightleftharpoons W_3O_8$	$K_{38} = P_{W_3O_8}/P_{O_2}^4$
(8)	$3W_{(f)} + 4,5 O_2 \rightleftharpoons W_3O_9$	$K_{39} = P_{W_3O_9}/P_{O_2}^{4,5}$
(9)	$4W_{(f)} + 6 O_2 \rightleftharpoons W_4O_{12}$	$K_{412} = P_{W_4O_{12}}/P_{O_2}^6$
2 Gesamtdruck		
$P_{\text{ges.}} = P_W + P_{O_2} + P_O + P_{WO} + P_{WO_2} + P_{WO_3} + P_{W_2O_6} + P_{W_3O_8} + P_{W_3O_9} + P_{W_4O_{12}} + (P_{IN})$		
3 Massenbilanz		
$^0P_{O_2} = P_{O_2} + 0,5 P_O + 0,5 P_{WO} + P_{WO_2} + 1,5 P_{WO_3} + 3 P_{W_2O_6} + 4 P_{W_3O_8} + 4,5 P_{W_3O_9} + 6 P_{W_4O_{12}}$		

Lösungsbeziehungen System Wolfram-Sauerstoff ohne festes Wolframoxid

Mit Hilfe der Massenwirkungsbeziehungen lassen sich die Partialdampfdrucke der einzelnen Komponenten als Funktion des Sauerstoff-Partialdampfdruckes formulieren, so daß man nach Einsetzen dieser Beziehungen in die Druck- und Massenbilanz des Systems zur rechnerischen Lösung des Problems die folgenden Gleichungen erhält:

$$P_{\text{ges.}} = K_W + (K_0 + K_1) P_{O_2}^{0,5} + (K_2 + 1) P_{O_2} + K_3 P_{O_2}^{1,5} + K_{26} P_{O_2}^3 + K_{38} P_{O_2}^4 + K_{39} P_{O_2}^{4,5} + K_{412} P_{O_2}^6$$

bzw.

$$^3P_{O_2} = 0,5 (K_0 + K_1) P_{O_2}^{0,5} + (K_2 + 1) P_{O_2} + 1,5 K_3 P_{O_2}^{1,5} + 3 K_{26} P_{O_2}^3 + 4 K_{38} P_{O_2}^4 + 4,5 K_{39} P_{O_2}^{4,5} + 6 K_{412} P_{O_2}^6$$

Je nachdem, ob der Anfangsdruck des Sauerstoffs $^0P_{O_2}$ oder der Gesamtdruck des Systems $P_{\text{ges.}}$ vorgegeben ist, erfolgt die Berechnung des Reaktionssystems über die Auflösung der Gl. (2) oder (1) nach dem Gleichgewichts-Partialdampfdruck des Sauerstoffs und Einsetzen der berechneten Größe in die entsprechenden Massenwirkungsgesetze zur Berechnung der übrigen Partialdampfdrucke. Wegen der hohen Potenz der Variablen P_{O_2} sind die Lösungsbeziehungen nicht streng lösbar, so daß der jeweilige Gleichgewichts-Partialdampfdruck P_{O_2} über

einen iterativen Rechenprozeß bestimmt werden muß.

Betrachten wir das System Wolfram—Sauerstoff in Gegenwart von Inertgas, so stellen, wie in einer vorangegangenen Arbeit⁴ für die Systeme Wolfram—Halogen gezeigt, die Berechnungsergebnisse für einen konstanten Sauerstoff-Anfangsdruck $^0P_{O_2}$ für Systeme mit einem Inertgasgehalt $P_{IN} > 99\%$ exakte Lösungen, und für Systeme mit einem Inertgasgehalt $P_{IN} > 90\%$ in guter Näherung die Lösungen dar.

System Wolfram-Sauerstoff mit festem Wolframoxid

Treten in dem System Wolfram—Sauerstoff neben Wolfram als festem Bodenkörper auch Wolframoxide in fester Phase auf, so wird das System non-variant, da nunmehr durch die Gleichgewichtspartialdampfdrucke der Wolframoxide bzw. des Sauerstoffs über den festen Oxiden die Gasphasenzusammensetzung eindeutig bestimmt ist. Treten in einem System höhere Sauerstoffpartialdampfdrucke auf, so werden sie unter Bildung der entsprechenden festen Oxide bis auf die Gleichgewichtsdrucke abgebaut.

Die Berechnungsergebnisse müssen daher stets in dieser Hinsicht auf das Auftreten fester Wolframoxide überprüft werden.

Thermodynamische Daten

Die Gleichgewichtskonstanten K_p wurden den JANAF-Tabellen³, in denen die Daten für die Bildung der entsprechenden Verbindungen aus den Elementen im Normalzustand tabelliert sind, entnommen und in algebraische Ausdrücke der Form

$$\log K_p = A T^{-1} + B \log T + C T + D T^2 + E \quad (3)$$

umgeformt. Die Koeffizienten für die einzelnen Beziehungen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Berechnungsergebnisse und Diskussion

Die Berechnungen wurden an Hand bekannter ALGOL-Programme⁵ auf der elektronischen Rechenmaschine SIEMENS 4004/45 für eine Vielzahl von Sauerstoff-Anfangsdrücken zwischen 1 und 10^{-6} atm (Schrittweite: 1; 0,8; 0,6; 0,4; ...) im Temperatur-

⁵ G. GOTTSCHALK u. G. M. NEUMANN, Metall (im Druck).

Tab. 2. Koeffizienten der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_p für die Bildung von Wolframoxiden aus den Elementen im Normalzustand (Dimension: atm).

Verbindung	$\log K_p = AT^{-1} + B \log T + CT + DT^2 + E$				
	A	B	C	D	E
O	$-12,94 \cdot 10^4$	$+0,784$	$-9,06 \cdot 10^{-5}$	$+4,84 \cdot 10^{-9}$	0,867
WO	$-2,30 \cdot 10^4$	$-4,350$	$9,631 \cdot 10^{-4}$	$-1,046 \cdot 10^{-7}$	18,54
WO ₂	$-4,75 \cdot 10^3$	$-4,285$	$1,020 \cdot 10^{-3}$	$-1,119 \cdot 10^{-7}$	15,02
WO ₃	$14,72 \cdot 10^3$	$-3,293$	$9,670 \cdot 10^{-4}$	$-1,091 \cdot 10^{-7}$	6,75
W ₂ O ₆	$59,88 \cdot 10^3$	$-3,701$	$1,831 \cdot 10^{-3}$	$-2,138 \cdot 10^{-7}$	-2,75
W ₃ O ₈	$87,89 \cdot 10^3$	$-6,501$	$2,946 \cdot 10^{-3}$	$-3,322 \cdot 10^{-7}$	-3,00
W ₃ O ₉	$104,4 \cdot 10^3$	$-5,402$	$2,874 \cdot 10^{-3}$	$-3,281 \cdot 10^{-7}$	-11,075
W ₄ O ₁₂	$144,9 \cdot 10^3$	$-6,442$	$3,829 \cdot 10^{-3}$	$-4,379 \cdot 10^{-7}$	-20,38

bereich von 1000 bis 3600 K (Schrittweite: 100 K) durchgeführt.

Die Zuverlässigkeit der Ergebnisse ist dabei verständlicherweise begrenzt durch die Genauigkeit der thermodynamischen Daten und durch die Vollständigkeit der in Betracht gezogenen Komponenten. Ferner ist zu berücksichtigen, daß die Verhältnisse durch eine Vernachlässigung der Thermoeffekte, die allerdings nicht groß sind, vereinfacht wurden.

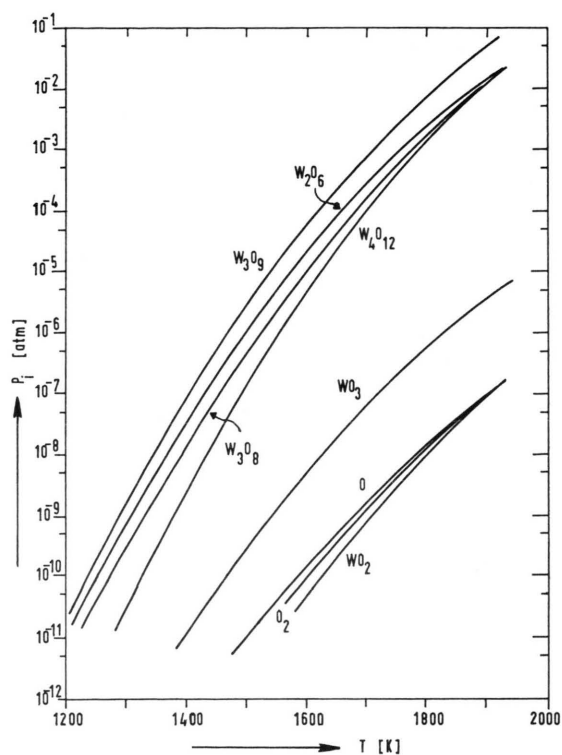
Gasphasenzusammensetzung über festem Wolframoxid

Die Gasphasenzusammensetzung über metallischem Wolfram im Gleichgewicht mit festem WO₂ ist in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb. 1 graphisch dargestellt. Die übrigen Wolframoxide (WO_{2,72}, WO_{2,90}, WO_{2,96}, WO₃) brauchen nicht berücksichtigt zu werden, da sie nicht gleichzeitig mit festem metallischem Wolfram koexistieren können.

Aus dem Diagramm läßt sich zu jeder Temperatur die zugehörige Gasphasenzusammensetzung in einem isothermen System entnehmen. Identifiziert man die Temperaturskala mit einem tatsächlichen Temperaturgradienten in einem offenen System, so ist die Darstellung nicht mehr konsistent, da in diesem Fall auf Grund der Partialdruckgradienten im System ein Diffusionsprozeß einsetzen wird, der schließlich das feste WO₂ an die Stelle niedrigster Temperatur transportiert.

Gasphasenzusammensetzung ohne feste Wolframoxide

Die Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung für das heterogene System Wolfram-Sauerstoff ist in den Abb. 2–4 für Sauer-

Abb. 1. Zusammensetzung der Gasphase über festem Wolfram und Wolframoxid WO₂.

stoff-Anfangsdrucke $^0P_{O_2}$ von 10^{-2} , 10^{-4} und 10^{-6} atm graphisch dargestellt.

Es zeigt sich, daß feste Wolframoxide im Temperaturbereich oberhalb von 1900 K nicht mehr auftreten. Der Existenzbereich von festem WO₂ wird dabei mit fallendem Sauerstoff-Anfangsdruck zu tieferen Temperaturen verschoben.

Die Zusammensetzung der Gasphase wird bei mittleren Temperaturen im wesentlichen durch die höhermolekularen Wolframoxide bestimmt; die einfachen Wolframoxide treten erst im Bereich höchster Temperaturen auf, wobei im wesentlichen die Mole-

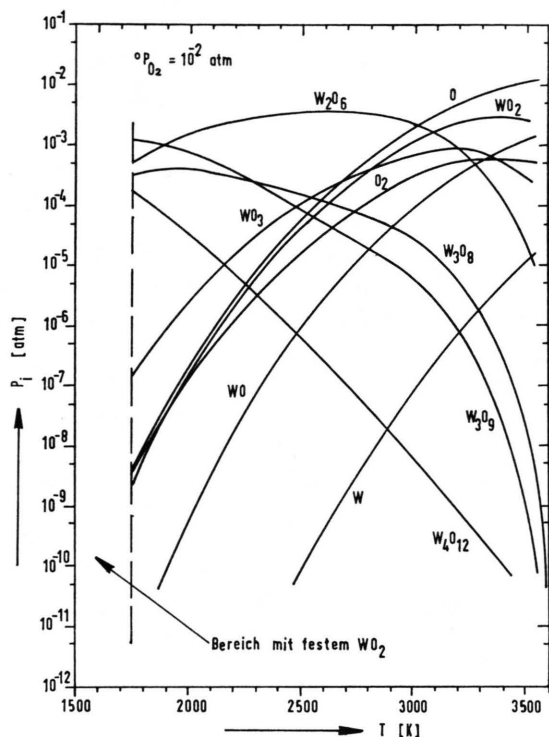


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram-Sauerstoff-Inertgas ($P_{O_2} = 10^{-2}$ atm).

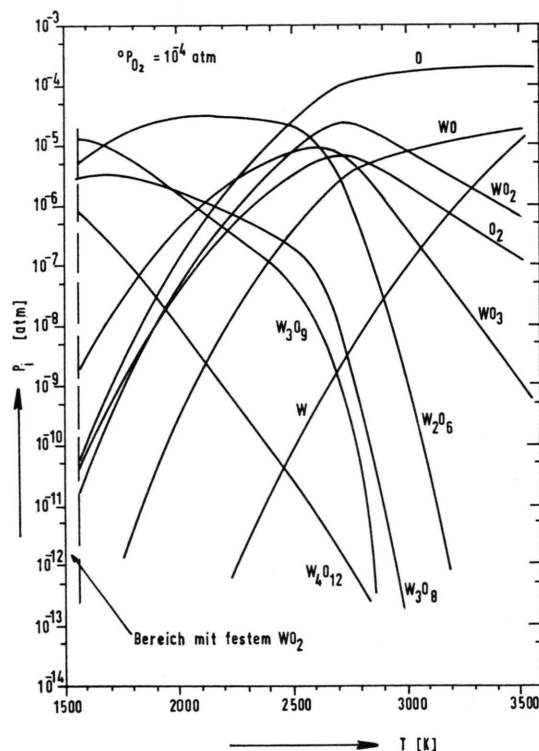


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram-Sauerstoff-Inertgas ($P_{O_2} = 10^{-4}$ atm).

küle WO_2 und WO beobachtet werden. In Übereinstimmung mit dem Le-Chatelierschen Prinzip wird dabei die Gasphasenzusammensetzung mit steigendem Druck auf eine höhere Beständigkeit der höhermolekularen Wolframoxide verschoben.

Chemische Transportprozesse

Aussagen über die Möglichkeit chemischer Transportprozesse und über die Richtung dieser Reaktio-

nen lassen sich in Anlehnung an SCHÄFER⁶ aus einer Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Massenbilanz des heterogenen Konstituenten gewinnen. Übersichtlicher noch lassen sich die Verhältnisse darstellen, wenn man nicht die Massenbilanz selbst, sondern das Massenbilanzverhältnis von transportiertem Konstituenten zu Transportmittel betrachtet.

In Abb. 5 ist die Temperaturabhängigkeit dieses Massenverhältnisses

$$\frac{W}{O_2} = \frac{P_W}{P_{O_2}} = \frac{(P_W + P_{WO} + P_{WO_2} + P_{WO_3} + 2P_{W_2O_6} + 3P_{W_3O_8} + 3P_{W_3O_9} + 4P_{W_4O_{12}})}{(P_{O_2} + 0,5(P_O + P_{WO}) + P_{WO_2} + 1,5P_{WO_3} + 3P_{W_2O_6} + 4P_{W_3O_8} + 4,5P_{W_3O_9} + 6P_{W_4O_{12}})} \quad (4)$$

für eine Reihe von Sauerstoff-Anfangsdrücken P_{O_2} von 10^{-1} bis 10^{-6} atm graphisch dargestellt.

Die Richtung der chemischen Transportprozesse wird durch die jeweilige Steigung der Bilanzkurve bzw. des Bilanzverhältnisses festgelegt. Da die Transportreaktionen stets in Richtung von einem

höheren Wert zu einem niedrigeren Wert dieser Größen verlaufen, bedeutet daher:

- positive Steigung: Transport von heiß nach kalt
 $T_2 \rightarrow T_1$,
 negative Steigung: Transport von kalt nach heiß
 $T_1 \rightarrow T_2$.

Die Kurvenzüge zeigen einen interessanten, für das Wolfram-Sauerstoff-System charakteristischen Ver-

⁶ H. SCHÄFER, Chemische Transportreaktionen, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

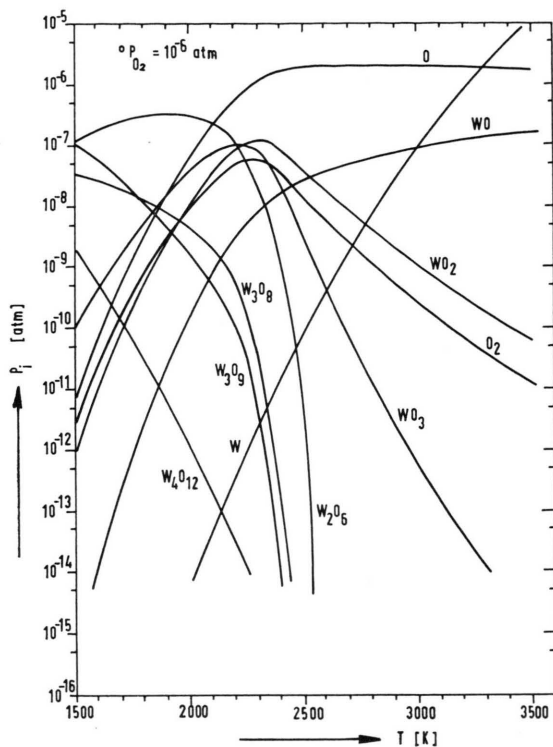


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram-Sauerstoff-Inertgas ($p_{O_2} = 10^{-6}$ atm).

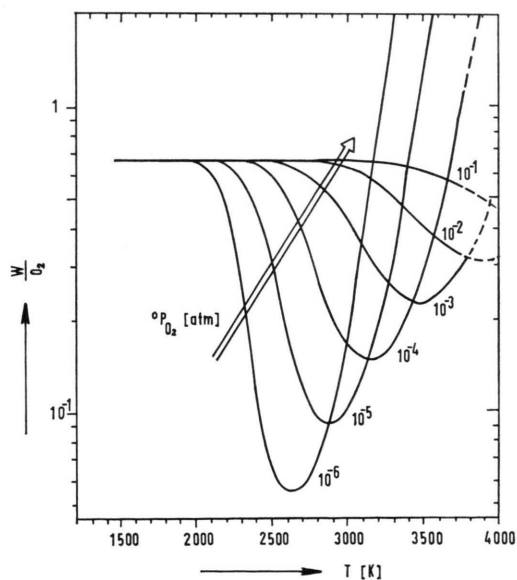


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Massenbilanzverhältnisses von Wolfram zu Sauerstoff im System Wolfram-Sauerstoff-Inertgas.

lauf. Für das Reaktionsgeschehen in einem heterogenen System ohne Gegenwart von festem Wolframoxid lassen sich bei Vorliegen eines Temperaturgradienten in einem offenen System die folgenden Schlußfolgerungen ziehen:

Ein chemischer Transport von Wolfram mit Sauerstoff als Transportmittel ist über weite Temperaturbereiche hinweg möglich. Die Transportrichtung ist dabei, wie aus Abb. 5 ersichtlich ist, in erheblichem Maße von der Sauerstoffkonzentration abhängig. Im Bereich mittlerer Temperaturen findet zunächst kein chemischer Transport statt. Bei höherer Temperatur verlaufen die Transportreaktionen dann von kalt nach heiß und kehren bei höchsten Temperaturen ihre Richtung um.

In Abb. 6 ist die Druckabhängigkeit des Umkehrpunktes der Transportrichtung im Bereich höchster Temperaturen graphisch dargestellt. Der Kurvenzug begrenzt die Bereiche des Transportes von kalt nach heiß und desjenigen von heiß nach kalt.

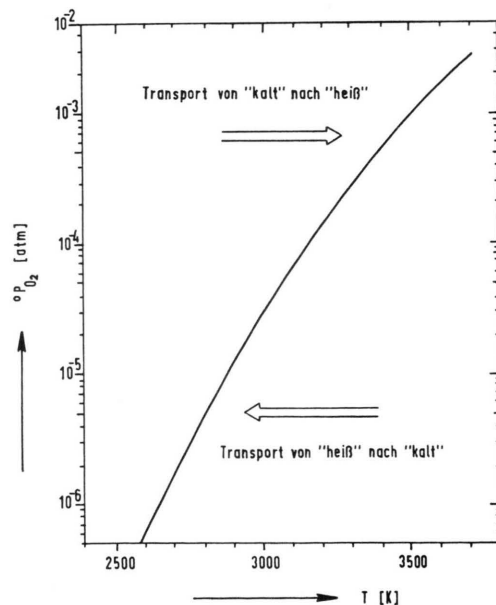


Abb. 6. Druckabhängigkeit der Transportrichtung im System Wolfram-Sauerstoff-Inertgas.

Für einen aktuellen Fall eines Wolfram-Bodenkörpers in einem derartigen Temperaturgradienten bedeutet dies, daß sowohl im Gebiet oberhalb des Minimums als auch im Gebiet unterhalb des Minimums des Massenbilanzverhältnisses ein Abbau des Wolframs stattfindet, während im Bereich der Minimumtemperatur eine Abscheidung des Wolframs

erfolgt. Dabei wird auf der einen Seite durch die heterogene Reaktion so viel an Bodenkörper verbraucht, wie auf der anderen Seite im Minimum abgeschieden wird.

Nach Abschluß unserer Berechnungen wurde eine Arbeit von SCHÄFER⁷ bekannt, in der das System Wolfram–Sauerstoff in ähnlicher Weise behandelt wird. Die Berechnungsergebnisse beider Arbeiten stimmen weitgehend überein. Es zeigt sich jedoch im Bereich mittlerer Temperaturen, daß die von Schäfer nicht berücksichtigten Molekeln W_2O_6 und W_3O_8 durchaus einen bedeutenden Anteil an der Gasphasenzusammensetzung darstellen, wodurch sich natürlich auch die Partialdrücke der anderen Wolframoxide entsprechend verändern.

Experimentelle Tatbestände

Äußerst interessant sind im Rahmen der vorliegenden Betrachtungen die Ergebnisse einer experimentellen Arbeit von CAMPBELL⁸, in der das Problem des Transportes von Wolfram mit Hilfe von Sauerstoff behandelt wird.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente erlauben Aussagen über den Wolframtransport im Temperaturbereich von 2500–3300 K und Sauerstoff-Anfangsdrücken $^0P_{O_2}$ von $3 \cdot 10^{-6}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ atm bei einem Gesamtdruck von 1 atm mit Stickstoff als Trägergas. In Tab. 3 sind die Ergebnisse von Campbell zusammengestellt. In Abb. 7 werden diese experimentellen Ergebnisse mit den vorliegenden Berechnungsergebnissen verglichen. In der Darstellung sind die Bereiche des Transportes des Wolframs von kalt nach heiß ($T_1 \rightarrow T_2$) und von heiß nach kalt ($T_2 \rightarrow T_1$) durch einen Kurvenzug voneinander getrennt. Die Ergebnisse von Campbell sind in Form einer schematischen Darstellung der einzelnen Windungen einer Wendel eingezeichnet. Die Temperatur der einzelnen Windungen wurde dabei an Hand der Campbellschen Angaben (s. dort Abb. 2 und Text S. 309) abgeschätzt.

Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung kann als sehr gut bezeichnet werden. Durch Berücksichtigung der Molekeln W_2O_6 und

W_3O_8 wird sie zudem besser als nach den Berechnungen von Schäfer.

Tab. 3. Bedingungen und Ergebnisse von Transportprozessen im System Wolfram–Sauerstoff–Inertgas nach Campbell.

Temperaturbereich T [°K]	Sauerstoffkonzentration $^0P_{O_2}$ (atm)	Transportrichtung ($T_1 < T_2$)
2500–3000	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$T_1 \rightarrow T_2$
2800–3300	$3 \cdot 10^{-6}$	$T_2 \rightarrow T_1$
2800–3300	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$T_1 \rightarrow T_1 \leftarrow T_2$
2800–3300	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$T_1 \rightarrow T_2$

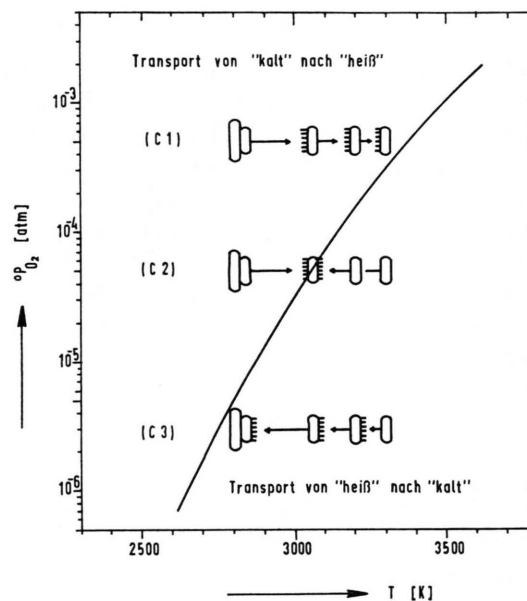


Abb. 7. Vergleich der experimentellen Ergebnisse von Campbell mit den Berechnungen der Transportreaktionen im System Wolfram–Sauerstoff–Inertgas.

Die Richtigkeit der den thermodynamischen Berechnungen zugrunde liegenden Modellvorstellungen wird – wie auch schon für die Wolfram–Halogen-Systeme in einer vorangegangenen Arbeit⁴ gezeigt – durch die experimentellen Befunde auch für das System Wolfram–Sauerstoff sehr gut bestätigt.

Für die Hilfe bei der Programmierung und Berechnung des Systems danken wir Herrn W. KNATZ.

⁷ H. SCHÄFER, Z. Anorg. Allg. Chem. **376**, 11 [1970].

⁸ R. J. CAMPBELL, High Temperature Sci. **1**, 303 [1969].