

(Aus dem Institut für anorganisch-chemische Technologie der
Technischen Hochschule in Wien)

Spezifische Ätzfärbungen an Eisen-Silizium-Legierungen

Eine neue Schnellmethode zum Erkennen hochprozentiger
Eisen-Silizium-Legierungen

Von ERICH FITZER, Wien

Mit 3 Abbildungen

I. Einleitung

Der Metallograph bedient sich der verschiedensten empirischen Ätzmittel zum Erkennen des Metallgefüges. Um jedoch die einzelnen Gefügebestandteile identifizieren zu können, muß er in den meisten Fällen auf die chemische Analyse zurückgreifen. Es war der Gedanke von Prof. Dr. M. NIESSNER, diese Lücke in der Metallographie durch Anwendung der spezifischen chemischen Mikronachweise am Metallschliff zu schließen, wobei vor allem die Farbreaktionen erfolgversprechend erschienen. Des weiteren fänden derartige spezifische Ätzfärbungen über den Rahmen der Metallographie hinaus Bedeutung für die Praxis als Mittel zur Schnellerkennung von Legierungen.

Einer Anregung von Prof. Dr. M. NIESSNER folgend, wurden die oben umrissenen Möglichkeiten an Eisen-Silizium-Legierungen untersucht.

II. Bereits beschriebene Verfahren

In der Literatur finden wir bereits einige Verfahren beschrieben, um Silizium in Eisen in bestimmten Grenzen mit metallographischen Mitteln nachzuweisen.

P. OBERHOFFER (1) gibt als spezifisches Ätzmittel für Silizium im Eisen-Silizium-Mischkristall n/10 Jodlösung 1:10 mit Alkohol verdünnt an. Die Ätzwirkung zeigt sich in einem grubchenförmigen Angriff, der als spezifisch für Siliziumgehalte von 0,2% bis 1,8% auch neben Mangan, Aluminium und Kohlenstoff erprobt sein soll. Die Methode ist wohl geeignet, um rasch entscheiden zu können, ob in einem Stahl Silizium über 0,2% vorliegt, entspricht jedoch nicht den Anforderungen bezüglich Eindeutigkeit und rascher Erkennbarkeit, die an einen spezifischen Nachweis gestellt werden müssen.

F. KÖRBER (2) hat über Ätzfärbungen an Eisen-Silizium-Legierungen berichtet. Bei Verwendung von kochender Natrium-Pikrat-Lösung als Ätzmittel werden auf den Eisen-Silizium-Mischkristallen dünne Oxydschichten ausgebildet, deren Stärken vom Siliziumgehalt und von der Ätzdauer abhängig sind. Diese Oxydhäute zeigen die Interferenzfarben dünner Blättchen. Bei Einhaltung gleicher Ätzbedingungen ist somit eine Unterscheidung der Siliziumgehalte möglich. Der Autor gibt bei 15 Minuten Ätzdauer an: unter 1% Silizium keine Färbung, 1,5 bis 2% Silizium intensive Blaufärbung, 2 bis 3% Silizium blaugrün, 3 bis 4,7% Silizium tiefgelb. Am hiesigen Institut wurde diese Methode von F. RICHTER (3) auch für höherprozentige Legierungen angewendet und eine gute Unterscheidung bereits bei 30 Sekunden Ätzdauer gefunden. Legierungen mit 5% Silizium erscheinen nach dieser Behandlung blau bis blaugrün, mit 9% Silizium intensiv rot bis orange und solche mit 14% Silizium lichtviolett bis bräunlich. Auch empfiehlt es sich, die Schliffe mit 5%iger alkoholischer Pikrinsäure vorzuätzen und nach der Natrium-Pikrat-Ätzung im warmen Luftstrom (30–40° C) zu trocknen. Dadurch erhält man gleichmäßigere und kräftigere Ätzfärbungen. Die Methode ist jedoch, wie bereits KÖRBER angibt, nicht spezifisch für Silizium. Aluminium und Zinn stören. Des weiteren

ist eine peinlich genaue Einhaltung der Ätzbedingungen notwendig, um zu reproduzierbaren Färbungen zu gelangen. Zur schnellen Bestimmung des ungefähren Siliziumgehaltes ist diese Methode daher nur sehr beschränkt anwendbar, vor allem muß eine Reihe von Testlegierungen zur Verfügung stehen. Sehr erfolgreich wurde diese Methode jedoch von F. RICHTER (l. c.) zur Bestimmung der Zusammensetzung von Siliziumdiffusionschichten in Eisen angewendet.

H. KLEMM (4) gibt Molybdänsäure (15 g Ammonmolybdat, 10 ccm HNO_3 und 100 ccm H_2O , das Ganze 1 : 4 in Alkohol) und Vanadinsäure als Farbätzmittel auf Silizium in Aluminiumlegierungen an. Die unterschiedliche Farbwirkung der einzelnen Gefügebestandteile beruht auf der Interferenzfärbung der verschiedenen starken Molybdätschichten. Da dieselben Ätzmittel von J. MALETTE (5) auch bereits an Eisen-Kohlenstoff-Legierungen erprobt wurden, lag es nahe, ihre Färbewirkung auf Eisen-Silizium-Legierungen zu untersuchen. Es zeigte sich jedoch, daß sowohl bei Elektrolyteisen als auch bei sämtlichen Eisen-Silizium-Legierungen bis 20% Silizium die gleiche Blaufärbung eintritt, wahrscheinlich infolge der Bildung von FeII -Salzen der entsprechenden Polysäuren, und so die färbende Wirkung der Silikomolybdänsäure verdeckt wird. Auch tritt eine Interferenzfärbung wie bei den Aluminiumlegierungen infolge der starken Eigenfarbe der Molybdätschichten nicht auf.

Endlich wurde versucht, mit Hilfe der Molybdänblaureaktion nach F. FEIGL und P. KRUMHOLZ (6) direkt am Schliff den Siliziumnachweis durchzuführen. Nach der Vorbehandlung mit heißen Alkalien wurde der Schliff mit einem Tropfen einer sauren Molybdatlösung versetzt. Es zeigte sich jedoch auch hier bereits ohne Reduktion mit alkalischer Stannitlösung oder essigsaurer Benzidinlösung jene beschriebene Blaufärbung, wodurch diese Reaktion auf Eisen-Silizium-Legierungen nicht anwendbar erscheint.

Es wurde gezeigt, daß die bisher beschriebenen Verfahren gemäß der Problemstellung nicht oder nur sehr beschränkt als spezifische Reaktionen anwendbar sind. Wir haben daher versucht, einen neuen Weg des Siliziumnachweises zu finden.

III. Die elektrographische Methode

Die von uns durchgeführten Arbeiten basieren auf einer Mitteilung von F. FEIGL (7) über die besonders gute Anfärbbarkeit von Kieselsäure durch basische Farbstoffe. Methylenblau erschien für den vorliegenden Zweck besonders günstig, weil es nach Angaben FEIGLS wohl SiO_2 , nicht aber $\text{Al}(\text{OH})_3$, die Sulfate von Barium und Blei und die Erdalkalikalcarbonate anfärbt.

Das Ziel unserer Arbeiten war nun die Bildung einer festhaftenden SiO_2 -Schichte auf den Eisen-Silizium-Legierungen, um durch Anfärbung den Siliziumgehalt nachzuweisen. Die Untersuchungen an Eisenlegierungen mit 1–33% Silizium ergaben, daß dies auf elektrochemischen Wege möglich ist. Die Legierung wird anodisch in einem oxydierenden sauren Elektrolyt (z. B. Chromschwefelsäure) behandelt, ähnlich der Eloxierung von Aluminium. Dabei geht das Eisen in Lösung, während das Silizium durch den anodisch entwickelten Sauerstoff zu SiO_2 oxydiert wird.

Wir fanden nun, daß diese anodische Oxydation nur bei Eisen-Silizium-Mischkristallen mit mindestens 8% Silizium zu einer festhaftenden SiO_2 -Schichte führt. Legierungen mit weniger Silizium geben bei der Behandlung SiO_2 -Flocken, die leicht abgewischt werden können. Ebenso zeigt die siliziumreichere ϵ -Phase (33,4% Silizium) nicht diese SiO_2 -Haut-Bildung. Bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln ist die Bildung einer festhaftenden SiO_2 -Schichte immer gewährleistet, die auch nach dem Trocknen nicht abblättert. So sollen Stromdichten von 0,01–0,1 Ampere verwendet werden und Oxydationszeiten von 5–20 Minuten. Diese Schichten lassen sich durch Methylenblau gleichmäßig leuchtend blau anfärben und geben uns so eine Möglichkeit zur spezifischen Ätzfärbung von Eisen-Silizium-Mischkristallen mit 8–15% Silizium. Bei Verwendung von höheren Stromdichten (1 A/qcm) erhält man wohl auch anfärbbare SiO_2 -Schichten, diese blättern jedoch nach dem Trocknen ab. Abb. 1 zeigt eine Legierung mit 12% Silizium. Durch die anodische Behandlung erhält man außerdem eine sehr deutliche Korngrenzenätzung, wie sie bei diesen Legierungen sonst nur mit Flußsäure-Ätzmitteln erhalten wird. Die Abb. 2 und 3 zeigen Legierungen mit 20 und 25% Silizium. Man erkennt deutlich die Gefügeentwicklung, den angefärbten Ferrit (α) und die weißen Eisen-Silizium-Kristallite (ϵ).



Abb. 1.

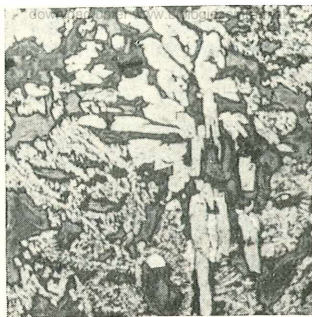


Abb. 2.

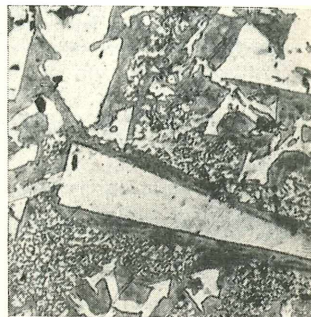


Abb. 3.

Abb. 1. 12%ige Eisen-Silizium-Legierung, elektrographisch geätzt und mit Methylenblau gleichmäßig angefärbt. Vergr. 129.

Abb. 2. 20%ige Eisen-Silizium-Legierung, elektrographisch geätzt, die α -Phase ist mit Methylenblau angefärbt. Vergr. 120.

Abb. 3. 25%ige Eisen-Silizium-Legierung, elektrographisch geätzt. Mit Methylenblau angefärbte α -Phase neben schön ausgebildeten FeSi-Kristallen (e). Vergr. 120.

Wodurch die Fähigkeit des Eisen-Silizium-Mischkristalles mit 8—15% Silizium zur Bildung einer zusammenhängenden Oxydhaut zu erklären ist, soll in einer späteren Arbeit untersucht werden. Wahrscheinlich hängt auch diese Eigenschaft mit den bekannten Anomalien in der Eisen-Silizium-Mischreihe ursächlich zusammen.

Die umfangreichen Versuche, mit prinzipiell gleicher Methodik einen Nachweis und eventuell eine Differenzierung von Siliziumgehalten unter 8% zu erreichen, schlugen daher fehl.

Als günstigste Arbeitsweise hat sich folgende bewährt: Die zu untersuchende Legierung wird geschliffen und poliert und in einem Chromschwefelsäure-elektrolyt (10 g Kaliumbichromat, 3 g H_2SO_4 D = 1,82, 100 ccm H_2O) bei einer Stromdichte von 0,05 A/qcm 5 Minuten lang anodisch oxydiert. Als Kathode kann ein Kupfer- oder Eisenblech dienen. Hierauf wird die Legierung unter einem Wasserstrahl gründlich gewaschen und dann 5 Minuten lang in einer kaltgesättigten wässrigen Methylenblaulösung angefärbt, anschließend wiederum unter einem kalten Wasserstrahl gründlich abgespült. Die Beobachtung kann naß oder nach Trocknung erfolgen. Die Eisen-Silizium-Mischkristalle mit mindestens 8% Silizium erscheinen leuchtend blau.

IV. Anwendbarkeit der elektrographischen Methode

Um zu untersuchen, inwieweit die beschriebene Anfärbung mit Methylenblau für Eisen-Silizium-Legierungen spezifisch ist, wurde die anodische Oxydation folgender Legierungen unter den verschiedensten Bedingungen durchgeführt. Chromstähle mit 6—25% Chrom, Chromnickelstähle vom Typus 18/8, Chromsiliziumstahl mit 13% Chrom und 2% Silizium, Eisenwolframlegierungen mit 2—8% Wolfram, Eisenmolybdänlegierungen mit 1—5% Molybdän, Borstahl mit 2,3% Bor und Aluminiumstahl mit 2% Aluminium. In keinem Fall gelang es, die oxydierten Legierungen mit Methylenblau anzufärben. Der elektrographische Nachweis von Silizium ab 8% in Eisen mit Methylenblau kann daher als spezifisch angesehen werden.

Eine ähnlich intensive Färbung erhält man bei Eisen-Silizium-Legierungen mit Kristallviolett, doch wurde die Spezifität noch nicht überprüft.

Für die beschriebene Methode erscheinen zwei verschiedene Anwendungsmöglichkeiten:

1. Metallographisch als spezifische Farbätzung für Eisen-Silizium-Mischkristalle (α -Phase) von mindestens 8% Siliziumgehalt gemäß der in der Einleitung gebrachten Forderung des modernen Metallographen nach Möglichkeiten der chemischen Identifizierung am Schliff.

Am Institut wurde die Methode neben der in den Abbildungen gezeigten Gefügeentwicklung an Legierungen erfolgreich bei der Untersuchung von Diffusionsschichten angewendet. Liegen in solchen Fällen kleinere Eisen-Silizium-Flächen neben einem Vielfachen größeren Eisenflächen, so empfiehlt es sich, letztere vor der anodischen Behandlung teilweise mit einem Isoliermittel (z. B. Chlorkautschuklack) abzudecken.

2. Als Schnellerkennung von hochprozentigen Eisen-Silizium-Gußlegierungen. Der Praktiker wird immer wieder vor die Aufgabe gestellt, schnell einen bestimmten Werkstoff zu identifizieren. Da sich die praktisch verwendeten säurebeständigen Eisen-Silizium-Gußlegierungen alle um einen Siliziumgehalt zwischen 12 und 17% Silizium bewegen, kann die beschriebene Methode als spezifischer Nachweis dieser Legierungsgruppe angesprochen werden. Die Methode ist zerstörungsfrei. Zum Makro-nachweis genügt es, die zu untersuchende Stelle des Werkstückes mit Schmirgelpapier zu glätten.

V. Zusammenfassung

Nach Besprechung der in der Literatur angegebenen Methoden zur Farbätzung von Eisen-Silizium-Legierungen wird über eine neue elektrographische Methode berichtet, die gestattet, Eisen-Silizium-Mischkristalle von mindestens 8% Silizium am Schliff zu identifizieren. Die Methode besteht in einer anodischen Oxydation der Legierung und darauffolgender Anfärbung mit Methylenblau. Die Methode ist spezifisch für Silizium in Eisen und ist neben ihrer Anwendung in der Metallographie zur Entwicklung des Feingefüges von Eisen-Silizium-Legierungen auch als zerstörungsfreie Schnellmethode zur Identifizierung von säurebeständigen Eisen-Silizium-Gußlegierungen geeignet.

Für ihre experimentelle Mitarbeit möchte ich Frl. cand. chem. Ilse MÜNICHSDORFER und Herrn cand. chem. Herbert HABIGER meinen Dank aussprechen.

Summary

Publications on the methods of dyeing iron-silicon alloys by etching are first discussed. All these existing methods are not, however, specifically for silicon in iron. A new electrographic method is shown which enables us to identify on the cut a solid solution of at least 8% of silicon in iron. The specimen is made the anode in an oxydising electrolyte and is then dyed by methylen blue. This method is specific for silicon in iron and can be used in microscopical metallography to characterize the α -phase. It can, moreover, be applied in practical metallurgy as a rapid method of identifying corrosion-resistant iron-silicon alloys.

Literatur

1. Oberhoffer P., Stahl und Eisen **46** (1926): 1191. — 2. Körber F., Z. anorg. Chemie **154** (1926): 267. — 3. Richter F., Dissertation Technische Hochschule, Wien (1948): 51. — 4. Klemm H., Metallwirtschaft-Wissenschaft-Technik **21** (1942): 255. — 5. Malette J. La Metallographie en Couleurs: 10. Dunod, Paris 1938. — 6. Feigl F. und Krumholz P., Mikrochemie, Pregl-Festschrift (1929): 82. — 7. Feigl F., Österr. Chem. Z. **22** (1919): 36.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Mikroskopie - Zentralblatt für Mikroskopische Forschung und Methodik](#)

Jahr/Year: 1950

Band/Volume: [5](#)

Autor(en)/Author(s): Fitzer Erich

Artikel/Article: [Spezifische Ätzfärbungen an Eisen-Silizium-Legierungen. Eine neue Schnellmethode zum Erkennen hochprozentiger Eisen-Silizium-Legierungen. 194-197](#)