

HOCHTEMPERATUR MÖSSBAUERSPEKTROSKOPIE AN REAGIERENDEN OXIDSYSTEMEN



Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte **Dissertation** von

Dipl.-Min. Stephan Dreher

geboren am 25. April 1959 in Hannover

1991

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. K.D. Becker in der Zeit vom Januar 1988 bis Dezember 1990 am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover angefertigt.

Herrn Prof. Dr. K.D. Becker danke ich für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit sowie für seine gute Betreuung und wertvollen Diskussionen während ihrer Durchführung.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch allen Institutsangehörigen, die mir bei der Durchführung der Arbeit behilflich waren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 173 zu Dank verpflichtet.



Referent: Prof. Dr. rer. nat. K.D. Becker

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. P. Heitjans

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Mai 1991

Crew des Lehrgebiets B am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover, Callinstr. 3 – 3a, 30167 Hannover

INHALTSVERZEICHNIS

| | |
|--|-----------|
| ZUSAMMENFASSUNG | 4 |
| Hochtemperatur Mössbauerspektroskopie an reagierenden Oxidsystemen | 4 |
| 1 EINLEITUNG | 5 |
| 2 GRUNDLAGEN DER MÖSSBAUERSPEKTROSKOPIE | 6 |
| 2.1 Der Mössbauereffekt | 6 |
| 2.2 Feinstruktur der Mössbauerspektren | 8 |
| 2.2.1 Chemische Verschiebung | 8 |
| 2.2.2 Elektrische Quadrupolwechselwirkung | 8 |
| 2.2.3 Magnetische Dipolwechselwirkung | 9 |
| 2.3 Aussagen von Feinstrukturen in den Mössbauerspektren | 10 |
| 3 STRUKTUR UND THERMODYNAMIK DER UNTERSUCHTEN SYSTEME | 13 |
| 3.1 Das System Mg-Fe-O | 13 |
| 3.1.1 Phasendiagramm und Thermodynamik | 13 |
| 3.1.2 Struktur und Fehlordnung von Magnesiowüstit | 14 |
| 3.1.3 Modell der Eisenoxidation in Magnesiowüstit | 14 |
| 3.2 Das Olivinsystem (Mg,Fe) ₂ SiO ₄ | 16 |
| 3.2.1 Phasendiagramm und Thermodynamik | 16 |
| 3.2.2 Struktur von Olivin | 17 |
| 4 THEORIE DER INNEREN REDOX-REAKTIONEN IN MISCHKRISTALLOXIDEN | 23 |
| 4.1 Innere Oxidation | 23 |
| 4.2 Innere Reduktion | 26 |
| 5. EXPERIMENTELLES | 28 |
| 5.1 Mössbauerexperimente | 28 |
| 5.1.1 Das Spektrometer | 28 |
| 5.1.2 Erzeugung definierter Sauerstoffaktivitäten | 28 |
| 5.1.3 Die Hochtemperaturmeßzelle | 29 |
| 5.1.4 Durchführung und Auswertung der Messungen | 30 |
| 5.1.5 Vorgehensweise bei der Spektrenanalyse | 31 |
| 5.1.6 Herstellung der Absorber | 31 |
| 5.1.7 Bestimmung der Reaktionskonstanten | 32 |
| 5.2 Elektrische Leitfähigkeitsmessungen | 32 |
| 5.3 Probenanalytik | 33 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 6 | ERGEBNISSE UND DISKUSSION | 37 |
| 6.1 | Innere Oxidation von Magnesiowüstit | 37 |
| 6.1.1 | Diskussion der Oxidationskinetik von Magnesiowüstit | 37 |
| 6.1.2 | Morphologische Aspekte | 39 |
| 6.2 | Innere Reduktion von Magnesiowüstit | 39 |
| 6.3 | Elektrische Leitfähigkeitsmessungen an Magnesiowüstit | 40 |
| 6.4 | Kationenverteilung in Magnesioferrit | 41 |
| 6.5 | Oxidation von Olivin | 51 |
| 6.5.1 | Hochtemperaturspektren von Olivin | 51 |
| 6.5.2 | Kinetikspektren der Olivinoxidation | 51 |
| 6.5.3 | Diskussion der Oxidationskinetik von Olivin | 52 |
| | ANHANG | 67 |
| A1 | Linienparameter zu den gezeigten Spektren | 67 |
| A2 | Reaktionskonstanten der $(Mg_{1-x}Fe_x)O$-Oxidation / Reduktion und | 70 |
| A3 | Bestimmung der Punkte auf den Geraden R vs. \sqrt{t} | 71 |
| A4 | Berechnung der Leerstellenkonzentration x''_v in Magnesiowüstit | 71 |
| A5 | Kristallografische Daten einiger Kristalle | 72 |
| A6 | Kröger-Vink-Notation | 73 |
| A7 | Analysen der benutzten Substanzen | 73 |
| A8 | Liste der verbrauchten Chemikalien | 73 |
| | LITERATUR | 744 |
| | ABBILDUNGSVERZEICHNIS | 80 |

Zusammenfassung

Hochtemperatur Mössbauerspektroskopie an reagierenden Oxidsystemen

In dieser Arbeit wird ein neuartiges in-situ Mössbauerverfahren vorgestellt, das es ermöglicht, ablaufende Festkörperreaktionen unter Reaktionsbedingungen (hohe Temperatur und definierte Sauerstoffaktivität) zeitaufgelöst zu verfolgen. Damit ist es möglich, durch Relaxationsexperimente die Kinetik sowohl für den Abbau der Ausgangsphasen als auch für das Entstehen der Produktphasen quantitativ zu verfolgen.

Im Modellsystem $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ werden Reaktionskonstanten k_p für die Oxidation von Magnesiowüstit zu Magnesioferrit (1000°C bis 1100°C , $x_{\text{Fe}} \leq 0.05$) und für die Reduktion zu Eisen (1000°C , $x_{\text{Fe}} = 0.1$ und $x_{\text{Fe}} = 0.15$) bestimmt. In allen Fällen wird eine parabolische Kinetik für den Eisenabbau in Magnesiowüstit beobachtet. Für $x_{\text{Fe}} = 0.01$ zeigen die an polykristallinen Proben gewonnenen Reaktionskonstanten für die Oxidation gute Übereinstimmung mit Literaturdaten von Einkristallmessungen, die mit ex-situ Methoden (RBS, bildgebende Verfahren) gewonnen wurden.

Die Ergebnisse werden im Fall der Oxidation im Rahmen theoretischer Modellvorstellungen quantitativ diskutiert. Mit Hilfe defekthermodynamischer Modellrechnungen werden Gleichgewichts-Leerstellenmolenbrüche x_v an der Phasengrenze Magnesiowüstit|Magnesioferrit berechnet und theoretische Berechnungen für k_p -Werte durchgeführt. Die von der Theorie zur inneren Oxidation vorhergesagte Proportionalität $k_p \approx (x_v D_v) / x$, (D_v = Leerstellen-Diffusionskoeffizient, x = Eisenkonzentration), wird erstmals systematisch überprüft und bestätigt.

Ergänzend werden Leitfähigkeitsmessungen an einem MgO-Einkristall mit $x_{\text{Fe}} = 0.01$ bei 1300°C durchgeführt. Aus den Ergebnissen kann der Leerstellen-Diffusionskoeffizient in MgO abgeschätzt werden.

An natürlichen einkristallinen Olivinen, $(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2\text{SiO}_4$, wird die Kinetik des Olivinabbaus nach oxidierenden (O_2) -Sprüngen zwischen 1000°C und 1200°C gemessen. In allen Fällen wird eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Eisenabbau in Olivin und \sqrt{t} beobachtet. Ab 1050°C wird nach einer Anfangszeit eine Verlangsamung der parabolischen Oxidationskinetik beobachtet. Diese Änderung wird im Zusammenhang mit dem Einfluß von Versetzungsstrukturen auf die Transporteigenschaften der Kationen und des Sauerstoffs diskutiert. Über die bei der Oxidation entstehenden vielfältigen eisenhaltigen Phasen läßt sich anhand der Hochtemperaturspektren in Kombination mit Raumtemperaturspektren, Vergleichsspektren phasenreiner Kristalle, elektronenmikroskopischer Bilder und Mikrosondenanalysen ein differenziertes Bild gewinnen. Aufgrund der Beobachtungen kann gefolgert werden, daß in allen Fällen eine magnesioferrithaltige Deckschicht entsteht. Im Kristallinneren scheidet sich an Versetzungen Hämatit und bei höherer Temperatur (ab etwa 1050°C) zunehmend Magnetit ab. Für den Olivinabbau werden analog zu Magnesiowüstit Reaktionskonstanten bestimmt und mögliche Einflüsse des Versetzungsnetzwerkes im Olivin auf deren Größe diskutiert.

1 Einleitung

Die Mössbauerspektroskopie ist neben der Anwendung bei kernphysikalischen Fragestellungen ein wertvolles Mittel zur Klärung chemischer, mineralogischer sowie materialwissenschaftlicher Fragestellungen. Die verfügbaren Geräte sind mit der Zeit soweit entwickelt worden, daß die Aufnahme eines Mössbauerspektrums als solches eine Routinearbeit ist. Somit sind materialspezifische Fragestellungen heutzutage bevorzugtes Arbeitsgebiet der Mössbauerspektroskopie.

Das Ausscheidungshärten von Legierungen ist eine technologisch wichtige Methode zur gezielten Modifikation der mechanischen Eigenschaften metallischer Feststoffe [1.1-3]. Genauso können auch Eigenschaften nichtmetallischer Festkörper durch geeignet erzeugte Ausscheidungen gezielt beeinflußt und verändert werden [1.4-6].

In vielen Mischoxiden (A,B)O lassen sich durch Oxidation feindisperse Ausscheidungen sauerstoffreicher Phasen erzeugen. Nach Vorgabe der Phasenverhältnisse kann dies oft isotherm durch eine geeignete Änderung der Sauerstoffaktivität erreicht werden. Schmalzried hat in einer theoretischen Arbeit sowohl die Kinetik des Reaktionsablaufs der inneren Oxidation in mehrkomponentigen oxidischen Mischkristallen quantitativ formuliert als auch die Bedingungen für das Auftreten innerer Reaktionen angegeben [1.7]. In experimentellen Untersuchungen an den Systemen Mg-Fe-O, Mn-Fe-O, Ni-Fe-O, Al-Fe-O und Mg-Co-O konnten die dabei entwickelten theoretischen Vorstellungen insofern im wesentlichen bestätigt werden, als das vorhergesagte parabolische Geschwindigkeitsgesetz in allen Fällen beobachtet werden konnte [1.8-12]. Allerdings sind diese Messungen fast ohne Ausnahme an Proben vorgenommen worden, die von den hohen Reaktionstemperaturen abgeschreckt worden waren. Messungen bei mehreren Temperaturen zur Bestimmung der Aktivierungsenthalpie der Geschwindigkeitskonstanten sind nur im System Mg-Fe-O vorgenommen worden [1.12].

In dieser Arbeit wurde die Kinetik innerer Reaktionen in oxidischen Festkörpern dagegen am reagierenden System unter in-situ Bedingungen untersucht. Die Mössbauerspektroskopie bietet sich hierfür als ein besonders geeignetes Verfahren an. Aufgrund der lokalen Sondereigenschaften des Mössbauerisotops ^{57}Fe (neben der absoluten Ionenselektivität ist das Mössbaueratom als lokale Sonde ladungs- und platzselektiv) steht hiermit eine wirkungsvolle Methode zur Unterscheidung von Oxidationszuständen und verschiedenen lokalen Symmetrien zur Verfügung. Der Einsatz von Eisen als Sondenkern erschließt zudem Stoffsysteme, die neben ihrem Modellcharakter auch von technischem Interesse sind. Neben der Überprüfung des parabolischen Zeitgesetzes und der Bestimmung der parabolischen Wachstumskonstanten, k_p , und ihrer Temperaturabhängigkeit sollte insbesondere auch die weitere, seinerzeit noch nicht konsistent untersuchte Vorhersage der Schmalzried'schen Theorie bezüglich der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Kristallzusammensetzung geprüft werden.

Für eine erste Anwendung des hier benutzten Relaxationsverfahrens, das gleichzeitig auch die Fähigkeit der Mössbauerspektroskopie zur in-situ Untersuchung der Kinetik von Festkörperreaktionen unter Beweis stellen sollte, erschien das System $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ (Magnesiowüstit) besonders geeignet. Einerseits kann das System Mg-Fe-O infolge der kubischen Struktur der beteiligten Phasen (NaCl- und Spinellstruktur) und des dadurch gewährleisteten Strukturerhalts des Sauerstoffteilgitters als Modellsystem für innere Reaktionen angesehen werden. Zum anderen existieren genügend Kenntnisse über Thermodynamik und Transporteigenschaften dieser Phasen. Für eine Ausdehnung der Anwendung der Methode bot sich das System $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{SiO}_4$ (Olivin) an, für das von Seiten der Erdwissenschaften nach wie vor großes Interesse besteht. Für dieses System, das sowohl strukturell als auch bezüglich der Zusammensetzung deutlich komplexer als das System $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ ist, existieren ebenfalls detaillierte Kenntnisse über Thermodynamik und Transporteigenschaften.

Eine notwendige Voraussetzung zur Untersuchung dieser Fragestellung war die Entwicklung einer kompakten Hochtemperatur-Meßzelle, die eine zeitaufgelöste Verfolgung lang dauernder Redoxvorgänge in den zu untersuchenden Systemen unter in-situ Bedingungen, insbesondere bei hohen Temperaturen ermöglicht.

2 Grundlagen der Mössbauerspektroskopie

2.1 Der Mössbauereffekt

Beim Übergang eines Atomkerns aus dem angeregten Zustand (Energieniveau E_a) in den Grundzustand (Energieniveau E_g) wird ein γ -Quant mit der Energie $E_0 = E_a - E_g$ emittiert. Aus Gründen der Impulserhaltung wird ein Teil der Energie als Rückstoßenergie E_r auf den emittierenden Kern übertragen. E_r ist aufgrund der großen Kernmasse klein gegen E_0 , so daß in klassischer, nichtrelativistischer Näherung mit $M = \text{Kernmasse}$ und $E_\gamma = E_0 - E_r$ gilt:

$$E_r = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (2.1)$$

Befindet sich der emittierende Kern in einer kristallinen Umgebung, so liegen die Verhältnisse anders. Wenn man annimmt, daß $M_{\text{Kristall}} = 1 \text{ g}$ und $M_{\text{Kern}} = 10^{-22} \text{ g}$, so ist die Energieübertragung durch die γ -Emission beim Impulsübertrag auf den gesamten Kristall vernachlässigbar.

E_r kann jedoch vom Kristall quantenweise zur Anregung von Gitterschwingungen aufgenommen werden. Der Energieinhalt des Gitters ändert sich dann um $n \cdot \hbar \cdot \omega_E$, wobei ω_E für die Einsteinfrequenz steht und $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. E_r liegt bspw. bei dem 14.4 keV-Übergang des ^{57}Fe bei etwa $2 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$, und die Gitterschwingungen der Kristallmatrix besitzen eine Gitterenergie der Größenordnung 10^{-2} eV . Die Wahrscheinlichkeit f , daß bei der γ -Emission keine Gitterschwingung angeregt wird, ist somit groß. f heißt Debye-Waller-Faktor und ist ein Maß für die rückstoßfrei emittierten γ -Quanten. f berechnet sich zu [2.1]:

$$f = \exp\left(-\frac{E_r}{\eta \omega_E}\right) = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle) \quad (2.2)$$

($k = \text{Wellenvektor}$, $\langle x^2 \rangle = \text{mittleres Amplitudenquadrat der Teilchenauslenkung}$.) Mit dem Debye-Modell, welches an Stelle der festen Oszillatorfrequenzen ω_E ein Frequenzspektrum mit der maximalen Frequenz $\omega_{\text{max}} = k_B \cdot \theta / \hbar$ annimmt (θ ist die Debye-Temperatur), ergibt sich f zu [2.2]:

$$f = \exp\left[-\frac{E_r}{k_B \theta_D} \left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2}\right)\right] \quad \text{für } T \leq \theta_D, \quad (2.3)$$

und

$$f = \exp\left(-\frac{6 E_r T}{k_B \theta_D^2}\right) \quad \text{für } T > \theta_D. \quad (2.4)$$

Der Debye-Waller-Faktor ist groß bei kleiner Rückstoßenergie, tiefer Temperatur und hoher Debye-Temperatur. Bei dem 14.4 keV-Übergang des ^{57}Fe ergibt sich für f auch bei einer Temperatur von 1500 K ein noch für Experimente brauchbarer Wert, sofern θ_D nicht zu klein ist (Abb. 2.1). Im folgenden wird nur noch von ^{57}Fe -Mössbauerspektroskopie die Rede sein.

Der angeregte Kernzustand hat eine endliche Lebensdauer τ und infolge der Heisenberg'schen Unschärferelation eine Energieschärfe ΔE , während der Grundzustand scharf ist. Die emittierten γ -Quanten besitzen daher eine Energieverteilung zwischen $(E_a + \frac{1}{2}\Delta E) - E_g$ und $(E_a - \frac{1}{2}\Delta E) - E_g$. Weisskopf und Wigner konnten zeigen, daß die Energieverteilung $I(E)$ der Gammastrahlung einer Lorentzkurve entspricht [2.3-4].

$$I(E) = \frac{\frac{\Gamma}{2}}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (2.5)$$

E_0 gibt die Lage des Maximums der Verteilung an und $\Gamma = \hbar \cdot \tau$ ist die volle Linienbreite auf halber Höhe.

Das von einem Kern im Festkörper emittierte γ -Quant kann von einem Kern in einem zweiten Festkörper absorbiert werden, wenn der energetische Abstand des Niveaus im Absorber der Energie der γ -Strahlung entspricht. In diesem Fall tritt Resonanzfluoreszenz auf. Die Absorption erfolgt allerdings nur dann, wenn die Umgebungen von Quelle und Absorber identisch sind. Ist das nicht der Fall, verschieben sich die E_0 -Werte der beiden Kernübergänge um einen Betrag δ gegeneinander. Die Verschiebung kann aufgehoben werden, indem man die γ -Quelle mit einer Geschwindigkeit v gegen den Absorber bewegt. Der Dopplereffekt bewirkt dann eine Energieänderung der γ -Linie um den Betrag $E_D = E_0 \cdot (v / c)$, (c = Lichtgeschwindigkeit, v = Relativgeschwindigkeit zwischen Quelle und Absorber). Somit ist

$$E = E_0 - E_r + E_D \quad (2.6)$$

Variiert man v und trägt die durchgelassene Intensität gegen die Dopplerenergie E_D auf, so erhält man das Profil einer γ -Linie (Abb. 2.2). Wegen der geringen Linienbreite (beim Übergang des ^{57}Fe liegt Γ bei etwa $5 \cdot 10^{-9}$ eV) bewegen sich die erforderlichen Dopplergeschwindigkeiten im Bereich mm/s bis cm/s. Somit läßt sich mit Hilfe des Mössbauereffektes eine hohe relative Energieauflösung Γ / E_0 erzielen.

2.2 Feinstruktur der Mössbauerspektren

2.2.1 Chemische Verschiebung

Die Energiezustände der Atomkerne werden beeinflusst durch elektromagnetische Wechselwirkungen (elektrische Monopol-, magnetische Dipol- und elektrische Quadrupolwechselwirkung). Wegen der Paritätserhaltung können niemals elektrische und magnetische Prozesse der gleichen Multipolordnung auftreten. Höhere Multipolmomente können mit Hilfe der Mössbauerspektroskopie nicht aufgelöst werden.

Die chemische Verschiebung (Isomerieverschiebung) ist eine Folge der elektrischen Monopolwechselwirkung. Sie wird verursacht durch Überlappung der Hüllenladungen mit dem Kern und bewirkt eine Verschiebung der Kernniveaus. Da Grundzustand und angeregter Zustand verschiedene Radien besitzen, entsteht eine geringe Verschiebung der Übergangsenergie, wenn sich die Elektronendichte am Kernort verändert, etwa durch Variation der chemischen Umgebung. Die chemische Verschiebung, deren Betrag in der Größenordnung der natürlichen Linienbreite liegt, ist dann zu beobachten, wenn sich Quelle und Absorber in unterschiedlicher Umgebung befinden.

$$\delta E = \frac{2}{3} \pi e^2 |\psi(0)|^2 \int \rho_n(\mathbf{r}) r^2 d^3 r = \frac{2}{3} \pi Z e^2 |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle . \quad (2.7)$$

$\frac{2}{3} \cdot \pi \cdot e \cdot |\psi(0)|^2$ beschreibt die Ladungsdichte der Hüllenelektronen (s-Elektronen) am Kernort, das Integral gibt die Ladungsdichte im Kern an. $\langle r^2 \rangle$ ist der quadratisch gemittelte Kernradius. Da die mittleren Kernradienquadrate für Grundzustand (g) und angeregten Zustand (a) verschieden sind, unterscheiden sich auch die Wechselwirkungsenergien, und es ist

$$\delta E = (\delta E)_a - (\delta E)_g . \quad (2.8)$$

Für den Kern in der Quelle (S) und im Absorber (A) ergibt sich die chemische Verschiebung δ_0 zu

$$\delta_0 = (\delta E)_A - (\delta E)_S . \quad (2.9)$$

Ein weiterer Beitrag zur chemischen Verschiebung kommt von der temperaturabhängigen, durch Gitterschwingungen verursachten Dopplerverschiebung zweiter Ordnung.

2.2.2 Elektrische Quadrupolwechselwirkung

Die elektrische Quadrupolwechselwirkung ist gegeben durch

$$H_Q = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \rho_n(\mathbf{r}) \left(x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) d^3 \mathbf{r} . \quad (2.10)$$

$\int \rho_n(\mathbf{r}) d^3 r = ze$ bedeutet die Kernladung, x_i sind kartesische Koordinaten und V_{ii} sind die zweiten Ableitungen des Coulomb-Potentials

nach dem Ort ($\partial^2 V / \partial x_i^2$). Das Koordinatensystem wird sinnvollerweise so gewählt, daß der Tensor V_{ij} diagonal ist. Die Quadrupolwechselwirkung tritt auf, wenn ein von Null verschiedener elektrischer Feldgradient (EFG) am Kernort existiert und der Kern ein nicht verschwindendes Quadrupolmoment aufweist. Dadurch resultiert eine Aufspaltung entarteter Kernniveaus. Da nur Kernzustände mit einem Kernspin von $I > 1/2$ ein Quadrupolmoment haben, besitzt im Falle des ^{57}Fe nur der angeregte Zustand ($I = 3/2$) ein Quadrupolmoment, nicht aber der Grundzustand ($I = 1/2$).

Liegt der Tensor des elektrischen Feldgradienten in Diagonalform vor, und wählt man die Achsen so, daß $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ ist, so läßt sich der elektrische Feldgradient durch den Asymmetrieparameter η und durch V_{zz} ausdrücken, da $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$. η ist definiert durch

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad (2.11)$$

und nimmt somit Werte zwischen 0 und 1 an.

Zum EFG tragen im wesentlichen zwei Ursachen bei. Zum einen ist es der Einfluß der den Kern umgebenden Ionen (Gitterbeitrag), und zum anderen die Ladungsverteilung der den Kern umgebenden Elektronen (Valenzelektronenbeitrag). Die elektrische Quadrupolwechselwirkung wird beschrieben durch den Hamiltonoperator [2.5]:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)}{2} \right). \quad (2.12)$$

I ist der Kernspin, \hat{I} ist der Kernspinoperator und \hat{I}_+ , \hat{I}_- sind Shiftoperatoren. Die Eigenwerte sind:

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_i^2 - I(I+1)] \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}, \quad (2.13)$$

wobei ($-I \leq m_i \leq I$) ist.

2.2.3 Magnetische Dipolwechselwirkung

Ist am Kernort ein Magnetfeld wirksam, so wird die Drehimpulsentartung ($2I+1$ -fach) der Energieniveaus vollständig aufgehoben. Für einen Übergang aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand gelten die Auswahlregeln:

$$\Delta I = 1, \quad \Delta m = 0, \pm 1.$$

Die magnetische Dipolwechselwirkung läßt sich mit folgendem Hamiltonoperator beschreiben:

$$\hat{H}_m = -g_N m_N \hat{I} \cdot \underline{H}. \quad (2.14)$$

m_N ist das Kernmagneton, $H = (0, 0, H_0)$. Die Eigenwerte sind:

$$E_m = -g_N m_N \mu_N H_0 m_l \quad (2.15)$$

Die Aufspaltung der Kernniveaus aufgrund der drei beschriebenen Wechselwirkungen zeigt Abb. 2.3 am Beispiel für ^{57}Fe .

2.3 Aussagen von Feinstrukturen in den Mössbauerspektren

Aussagen aus Hochtemperatur in-situ Messungen mit Hilfe der Mössbauerspektroskopie stützen sich hauptsächlich auf die Isomerieverschiebung und die Quadrupolaufspaltung. Aufgrund der bei Oxiduntersuchungen notwendigen hohen Temperaturen existieren keine magnetisch ferngeordneten Strukturen mehr (wie zum Beispiel in Ferriten unterhalb der magnetischen Umwandlungstemperaturen), so daß magnetische Hyperfeinaufspaltungen nicht auftreten. Lediglich bei Messungen an Reaktionsprodukten bei Raumtemperatur kann die Hyperfeinaufspaltung ergänzende Informationen über den erfolgten Reaktionsablauf vermitteln.

Die Isomerieverschiebung vermag insbesondere Aussagen über den Ladungszustand eines Eisenatoms zu treffen. Abb. 2.4 zeigt eine systematische Zusammenstellung von Eisen-Sauerstoffverbindungen [2.6]. Die Verbindungen sind eingeteilt in Gruppen, in denen Eisen in gleicher Oxidationsstufe vorliegt. Erkennbar ist eine zunehmende Isomerieverschiebung in Richtung kleinerer Geschwindigkeiten mit zunehmender Oxidationszahl. Innerhalb der Gruppen existiert ein Trend hin zu größeren Geschwindigkeiten mit zunehmender Koordination der Anionen, aus dem vielfach ergänzende Informationen zur Lage eines Eisenatoms in einem Anionengitter erhalten werden können. Weiterhin können Aussagen darüber getroffen werden, inwiefern eine Bindung mehr ionischen oder kovalenten Charakter besitzt, da infolge kovalenter Bindung eine Verringerung der Abschirmung der s-Elektronen und damit eine Erhöhung von $|\psi(0)|^2$ auftreten kann.

Die Quadrupolaufspaltung kann häufig Auskunft über die lokale Symmetrie der Umgebung eines Mössbaueratoms geben. Auch sind Symmetriestörungen wie zum Beispiel assoziierte Leerstellen oder lokale Verzerrungen um das Mössbaueratom herum öfters Ursache für das Auftreten einer Quadrupolaufspaltung. Häufig sind Linienbreiten zu beobachten, die deutlich über die natürliche Linienbreite hinausgehen. Ursache hierfür kann eine Überlagerung von Quadrupoldubletts mit unterschiedlicher Aufspaltung und ähnlicher Isomerieverschiebung sein. Ein Grund hierfür besteht häufig in einer Verteilung unterschiedlicher Umgebungen eines Mössbaueratoms auf einer bestimmten Punktlage.

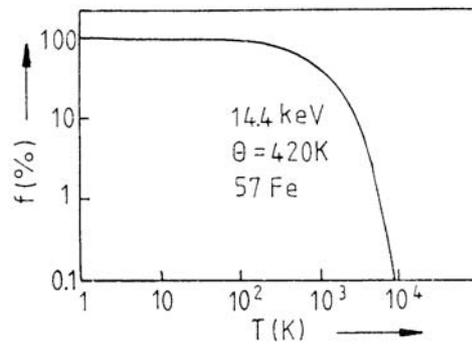


Abb. 2.1. Debye-Waller-Faktor für den 14.4 keV Übergang von ^{57}Fe .

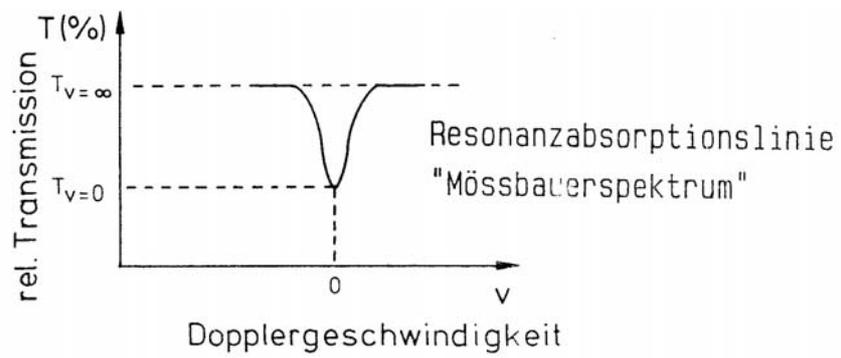
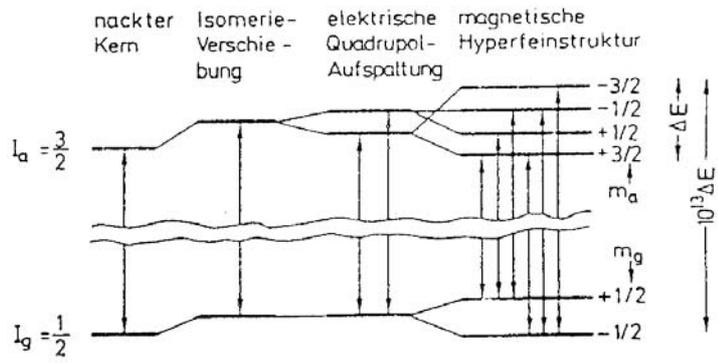
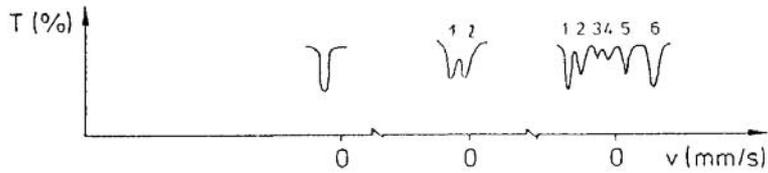


Abb. 2.2. Schematisches Mössbauerspektrum.

Kernenergieniveaus in ^{57}Fe



zugehörige Mössbauerspektren



Auswahlregeln: $\Delta m_I = 0, \pm 1$

Isomershift: $\delta = \Delta E_A - \Delta E_S = \frac{2}{3} \pi Z e^2 (|\psi_0|_A^2 - |\psi_0|_S^2) (r_a^2 - r_g^2)$

Quadrupolaufspaltung: $\Delta E_Q = \frac{1}{2} e Q V_{ZZ}$

$$V_{ZZ} = \left(\frac{d^2 V}{d z^2} \right)$$

Abb. 2.3. Hyperfeinaufspaltungen für ^{57}Fe .

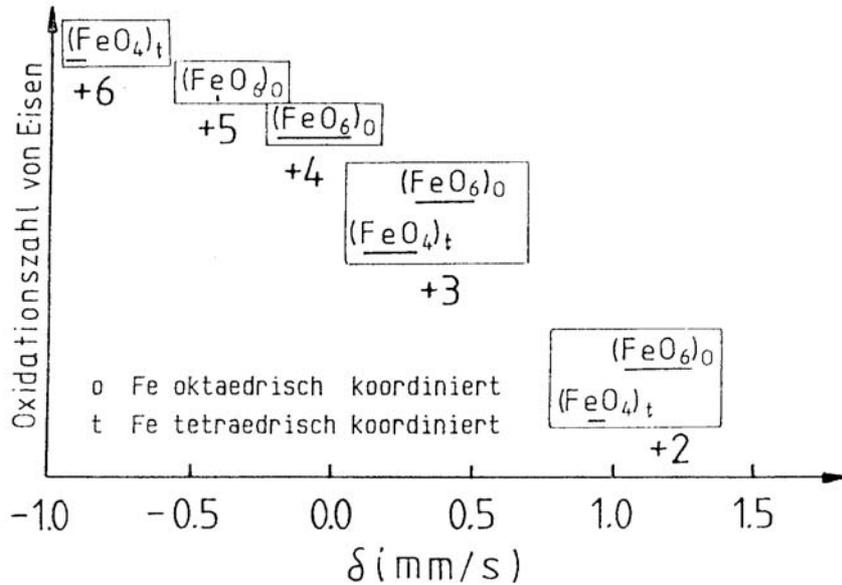


Abb. 2.4. Systematische Trends der Isomerieverschiebung für Eisen.

3 Struktur und Thermodynamik der untersuchten Systeme

3.1 Das System Mg-Fe-O

3.1.1 Phasendiagramm und Thermodynamik

Im System Mg-Fe-O existieren im wesentlichen die Einphasengebiete Magnesiowüstit ($Mg_{1-x}Fe_xO$) (MW) und Magnesioferrit $MgFe_2O_4$ (MF), sowie die Zweiphasengebiete (MW + MF) sowie (MW + Fe). Umfangreiche Arbeiten zum Phasendiagramm finden sich z.B. in [3.1-6].

Abb. 3.1 zeigt ein Phasendiagramm zweiter Art von Mg-Fe-O, das die Stabilitätsfelder in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Sauerstoffaktivität bei $1000^{\circ}C$ darstellt. Bei geringen Eisenkonzentrationen tritt eine Verbreiterung des MW-Feldes auf. Bei höheren Sauerstoffaktivitäten wird das MW-Feld durch das MW + MF-Feld begrenzt. Niedrige Sauerstoffaktivitäten führen zu einer Ausscheidung von metallischem Eisen (MW + Fe).

Für eine Abschätzung des Stabilitätsbereichs von Magnesiowüstit bei geringer Eisenkonzentration wurden die Phasengrenzen MW | MW + MF, sowie MW | MW + Fe bei gegebener Zusammensetzung berechnet. Die Bestimmung der Reaktionskonstanten erfolgte unter Verwendung thermodynamischer Daten aus dem Tabellenwerk von Barin und Knacke [3.7]. Ergebnisse für $x = 0.01$ und $x = 0.05$ sind in Abb. 3.2 zusammenfassend dargestellt. Die Sauerstoffaktivitäten an den Phasengrenzen resultieren nach den folgenden Ausdrücken:

1) Oxidation von Magnesiowüstit

Phasengrenze MW | MW + MF



$$K_{Ox} = \frac{a(MgFe_2O_4)}{a(FeO)^2 \cdot a(MgO) \cdot a(O_2)^{1/2}} \approx \frac{a(MgFe_2O_4)}{x(FeO)^2 \cdot x(MgO) \cdot a(O_2)^{1/2}}$$

$$\log K_{Ox} = 38310 / T - 17.44$$

$$\log a(O_2) = -2 \log x(MgO) - 4 \log x(FeO) - 2 \log K_{Ox}$$

Da auf der eisenarmen Seite des Mg-Fe-O-Systems keine verlässlichen Daten für die Aktivität von FeO existieren, wird angenommen, daß $a(MgO) = x(MgO)$ und $a(FeO) = x(FeO)$.

2) Reduktion von Magnesiowüstit

Phasengrenze MW | MW + Fe



$$K_{Red} = \frac{a(Fe) \cdot a(O_2)^{1/2}}{a(FeO)} \approx \frac{a(O_2)^{1/2}}{0.864 x(FeO)^{0.411}}$$

$$\log K_{\text{Red}} - 31814 / T + 7.849$$

$$\log a(\text{O}_2) = 2 \log a(\text{FeO}) + 2 \log K_{\text{Red}}$$

Dabei wird angenommen, daß $a(\text{Fe}) = 1$. Der Ausdruck für $a(\text{FeO})$ wurde der Literatur [3.3] entnommen.

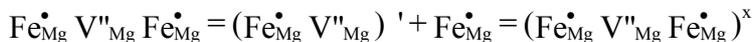
Die Diagramme (Abb. 3.2), die nach diesen Ausdrücken für $\log a(\text{O}_2)$ berechnet wurden, sagen Stabilität von MW bis an Luft für beispielsweise folgende Eisenkonzentrationen und Temperaturen voraus: $x(\text{FeO}) = 0.01$ ab etwa 1150°C und $x(\text{FeO}) = 0.05$ ab etwa 1300°C . Diese Vorhersagen decken sich für $x = 0.01$ in etwa mit experimentellen Ergebnissen von Phillips et. al. [3.1] (Abb. 3.1a).

3.1.2 Struktur und Fehlordnung von Magnesiowüstit

Die Struktur von Magnesiowüstit kann im wesentlichen beschrieben werden durch ein kubisch flächenzentriertes Gitter (fcc) aus O^{2-} -Ionen, dessen oktaedrische Lücken von Mg^{2+} - und Fe^{2+} -Ionen besetzt sind. Die Gitterkonstante variiert zwischen 4.21 \AA und 4.29 \AA (25°C) mit zunehmendem Anteil von FeO [3.8]. Temperatur und Sauerstoffaktivität bestimmen den Oxidationsgrad des Eisens und die Löslichkeit von Fe^{3+} in Magnesiowüstit. Zur Wahrung der Elektroneutralität resultiert für jeweils zwei Fe^{3+} eine Leerstelle V^{\bullet} . Da der Diffusionskoeffizient für Sauerstoff im Vergleich zu den Kationen-Diffusionskoeffizienten klein ist [3.9], ist es plausibel, von einem statischen Sauerstoffteilgitter auszugehen. In Kröger-Vink-Notation, (siehe Anhang A6), läßt sich die Substitution von Fe^{3+} in das MgO-Gitter folgendermaßen beschreiben [3.10]:



Aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen wird die Bildung von Assoziaten aus $\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet}$ und V_{Mg}^{\bullet} angenommen [3.2, 3.10-11].



Weiter wird angenommen, daß keine Strukturelemente mit tetraedrischer Koordination auftreten [3.2].

Bei kleinen Eisenkonzentrationen ($x_{\text{Fe}} < 0.2$) werden keine Wechselwirkungen zwischen den Assoziaten angenommen [3.11], da die Abstände zwischen den Assoziaten vergleichsweise groß sind. Im Fall höherer Eisenkonzentrationen ($x_{\text{Fe}} > 0.2$) und damit höherer Assoziatkonzentration wird davon ausgegangen, daß die Assoziatenelemente miteinander in Wechselwirkung stehen [3.2] und komplexere Strukturen bilden. Hierauf wird jedoch nicht weiter eingegangen. Unter Annahme elektroneutraler Assoziatenelemente wird im folgenden ein Modell zur Eisenoxidation in Magnesiowüstit mit kleiner Eisenkonzentration beschrieben.

3.1.3 Modell der Eisenoxidation in Magnesiowüstit

Um Informationen über Leerstellenkonzentrationen in Magnesiowüstit im Gleichgewicht mit Magnesioferrit zu bekommen, ist Kenntnis über den Oxidationsgrad von Eisen in MW an der Phasengrenze zu MW + MF notwendig. Die Oxidation von Eisen in MW kann wie folgt formuliert werden [3.11]:



Im folgenden werden mit N die Gitterplatzmolenbrüche der Kationen, der Leerstellen und der Assoziate $(\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet} \text{V}_{\text{Mg}}^{\prime\prime} \text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet})^x$ bezeichnet. Weiter bedeutet n die Molzahl der im Index angegebenen Kationensorten. Die Gleichgewichtskonstante von Gl. 3.3 lautet:

$$K = \frac{N_{\text{Fe}^{\bullet}} \cdot \text{V}_{\text{Fe}^{\bullet}}^n}{N_{\text{Fe}^x}^2 \cdot a_{\text{O}_2}^{1/2}}, \quad (3.4)$$

bzw. mit $N_{\text{Fe}^{\bullet}} \cdot \text{V}_{\text{Fe}^{\bullet}}^n = N_{\text{V}^n}$

$$a_{\text{O}_2}^{1/2} K = \frac{N_{\text{V}^n}}{N_{\text{Fe}^x}^2} \quad (3.5)$$

oder

$$a_{\text{O}_2}^{1/2} K' = \frac{b(2 + 2B + b)}{(1 - b)^2} \quad (3.6)$$

mit $K' = 4K$. Dabei werden die folgenden Abkürzungen benutzt:

$$B = \frac{n_{\text{Mg}^{2+}}}{n_{\text{Fe}^{2+}} + n_{\text{Fe}^{3+}}}, \quad b = \frac{n_{\text{Fe}^{3+}}}{n_{\text{Fe}^{2+}} + n_{\text{Fe}^{3+}}},$$

$$\sum n^+ = n_{\text{Fe}^{2+}} + n_{\text{Fe}^{3+}} + n_{\text{Mg}^{2+}} + n_{\text{V}^n},$$

$$N_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{\sum n^+} = \frac{2b}{(2 + 2B + b)}, \quad (3.7)$$

$$N_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{n_{\text{Fe}^{3+}}}{\sum n^+} = \frac{2(1-b)}{(2 + 2B + b)}, \quad (3.8)$$

$$N_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{n_{\text{Mg}^{2+}}}{\sum n^+} = \frac{2B}{(2 + 2B + b)}, \quad (3.9)$$

$$N_{\text{V}^n} = \frac{n_{\text{V}^n}}{\sum n^+} = \frac{b}{(2 + 2B + b)}. \quad (3.10)$$

Valet et. al. haben unter Benutzung dieses Modells für x_{Fe} die Gleichgewichtskonstante K' bestimmt und finden [3.11]:

$$\log K' = \frac{10754}{T} - 2.951 \quad , \quad (3.11)$$

bzw.

$$\Delta G^0 = -205950 + 56.6 T \quad (\text{Joule})$$

als Gibbsenergieänderung für einen Formelumsatz nach Reaktionsgleichung 3.3. Dies ist vergleichbar mit Daten, die von Gourdin et. al. [3.12], basierend auf thermogravimetrischen Daten von Soong und Cutler [3.19], angegeben werden. $\log K' = 11100 / T - 3.3$.

Abweichungen dieses Modells von experimentellen Daten wurden von den Autoren [3.11] für hohe Sauerstoffaktivitäten beobachtet. In diesem Fall gibt das Modell einen zu niedrigen Oxidationsgrad an, als experimentell gefunden wird. Der Grund in dieser Abweichung wird in einer Zunahme der Tetraederplatzbesetzung (Zwischengitterplätze in der NaCl-Struktur - als Vorstufe der Spinellausscheidung) vermutet [3.13]. Abb 3.3 zeigt den nach dem Modell berechneten Oxidationsgrad α des Eisens in $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ als Funktion der Sauerstoffaktivität für einen Temperaturbereich von 1000°C bis 1300°C und $x = 0.01$ bzw. $x = 0.05$. Man erkennt: je geringer die Eisenkonzentration bei gleicher Temperatur und Sauerstoffaktivität ist, desto kleiner sind die Oxidationsgrade.

3.2 Das Olivinsystem $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$

3.2.1 Phasendiagramm und Thermodynamik

Das Olivinsystem wird durch eine lückenlose Mischkristallreihe der Endglieder Forsterit (Fo), Mg_2SiO_4 , und Fayalit (Fa), Fe_2SiO_4 , gebildet. Üblicherweise wird bei einem Mischkristall der Fayalit-Anteil angegeben. Fa_{10} bezeichnet zum Beispiel einen Olivin mit einem Anteil von 10% Fayalit. Das Stabilitätsfeld von Olivin bezüglich Sauerstoffaktivität, Temperatur und Zusammensetzung wurde von Nitsan [3.16] ausführlich untersucht.

Hierauf basiert das in Abb. 3.4 gezeigte Phasendiagramm, das für Fa_{10} sowohl das Stabilitätsfeld bezüglich Temperatur und Sauerstoffaktivität als auch die Nachbarphasen zeigt [3.17]. Dieser Zusammensetzung entsprechen die hier untersuchten Olivin-Einkristalle aus San Carlos. Aus dem Phasendiagramm geht hervor, daß mit zunehmender Sauerstoffaktivität unterhalb von 1300°C ein relativ schmales Feld mit den Phasen Olivin, Pyroxen und Magnetit angrenzt. Mit weiter ansteigender Sauerstoffaktivität schließt sich ein Bereich mit den Phasen Olivin, Pyroxen und Hämatit an. Der Olivin in diesen Nachbarbereichen ist im Gegensatz zum Olivin im Einphasengebiet eisenverarmt. Die Anwesenheit von Pyroxen wird in der Literatur unterschiedlich diskutiert. Viele Autoren geben unter Hinweis auf ihre Analysen an Stelle der zu Olivin siliziumreicheren Pyroxenphase SiO_2 als Nachbarphase an. In dieser Studie wird ebenfalls von dieser Annahme ausgegangen. Eine Diskussion über diese Problematik findet im Kapitel 6.5 statt.

Das Stabilitätsfeld von Olivin bezüglich Oxidation und Reduktion läßt sich mit Hilfe von Reaktionskonstanten aus der Literatur [3.18] berechnen. Für die folgende Rechnung ist anzumerken, daß der Olivin in den Reaktionsformeln mit $\text{FeSi}_{1/2}\text{O}_2$ angegeben wird, da sich die Gleichgewichtskonstanten aus der Literatur auf diese Form beziehen. Weiterhin wird von idealer Mischbarkeit der Randkomponenten Forsterit und Fayalit ausgegangen.

1) Oxidation von Olivin

Phasengrenze Olivin | Magnetit + SiO_2

Reaktion: $6 \text{FeSi}_{1/2}\text{O}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{SiO}_2$

$$K_{\text{Ox}} = \frac{a(\text{Fe}_3\text{O}_4)^2 \cdot a(\text{SiO}_2)^3}{a(\text{FeSi}_{1/2}\text{O}_2)^6 \cdot a(\text{O}_2)} \approx \frac{1}{a(\text{FeSi}_{1/2}\text{O}_2)^6 \cdot a(\text{O}_2)}$$

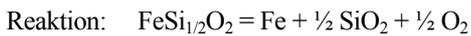
$$\log K_{\text{Ox}} = 25738 / T - 9.00$$

Hier wird angenommen, daß $a(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 1$ und $a(\text{SiO}_2) = 1$. Dann ist

$$\log a(\text{O}_2) = -6 \log a(\text{FeSi}_{1/2}\text{O}_2) - \log K_{\text{Ox}}$$

2) Reduktion von Olivin:

Phasengrenze Olivin | Eisen + SiO₂



$$K_{\text{Red}} = \frac{a(\text{Fe})^2 \cdot a(\text{SiO}_2) \cdot a(\text{O}_2)}{a(\text{FeSi}_{1/2}\text{O}_2)^2} \approx \frac{a(\text{O}_2)}{a(\text{FeSi}_{1/2}\text{O}_2)^2}$$

$$\log K_{\text{Red}} = -26524 / T + 5.54$$

mit $a(\text{Fe}) = 1$ und $a(\text{SiO}_2) = 1$. Dann ist

$$\log a(\text{O}_2) = \log K_{\text{Red}} + \log a(\text{FeSi}_{1/2}\text{O}_2)$$

Abb. 3.5 zeigt die grafische Darstellung des nach diesen Rechnungen resultierenden Stabilitätsfeldes für Fa₁₀ in einem Temperaturbereich von 700°C und 1200°C. Für die Berechnungen wurde für $a(\text{FeSi}_{1/2}\text{O}_2)$ ein Wert von 0.1 benutzt, der dem Fayalitanteil der hier untersuchten Olivine entspricht.

3.2.2 Struktur von Olivin

Olivin (Mg,Fe)₂SiO₄ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnma. Die Struktur kann näherungsweise durch ein verzerrt hexagonal dicht gepacktes Sauerstoffgitter parallel zu (100) beschrieben werden, dessen Oktaederlücken zwei Punktlagen unterschiedlicher Größe bilden, die zur Hälfte von Mg²⁺- und Fe²⁺-Kationen besetzt sind. Die kleinere Punktlage (Punktsymmetrie $\bar{1}$) wird mit M1 und die größere (Punktsymmetrie m) mit M2 bezeichnet. Die Si⁴⁺-Ionen besetzen 1/8 der Tetraederlücken. Die Elementarzelle wird aus 4 Formeleinheiten aufgebaut und hat für einen Olivin mit 10% Fayalitanteil folgende Gitterkonstanten: $a = 4.755 \text{ \AA}$, $b = 10.21 \text{ \AA}$ und $c = 5.985 \text{ \AA}$ [3.14]. Abb. 3.6a zeigt eine Elementarzelle mit den beiden unterschiedlichen Punktlagen M1 und M2 eingezeichnet, die von den zweiwertigen Kationen besetzt werden. Die M1-Kationen bilden nahezu lineare Ketten parallel zu (100), während die M2-Kationen Zickzacklinien folgen (Abb. 3.6b). Die Atomlagen sind der Literatur [3.15] entnommen.

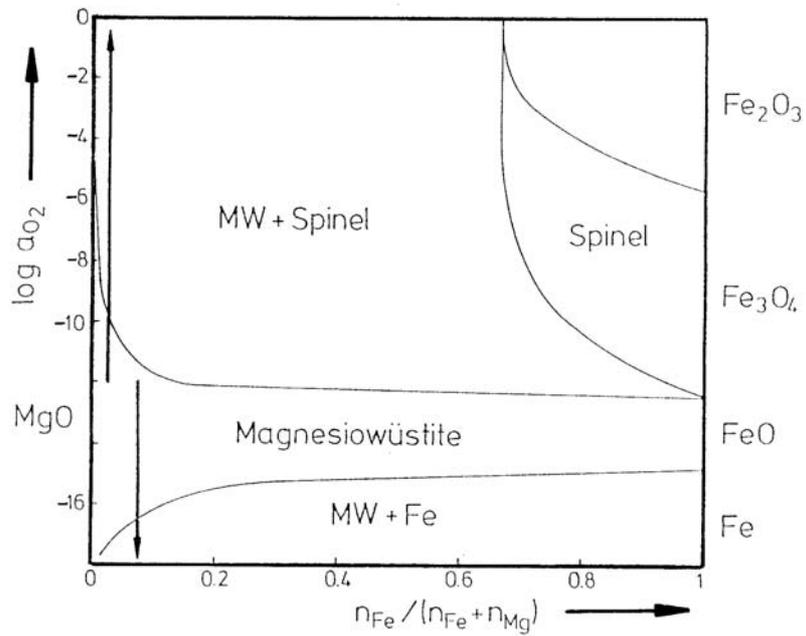
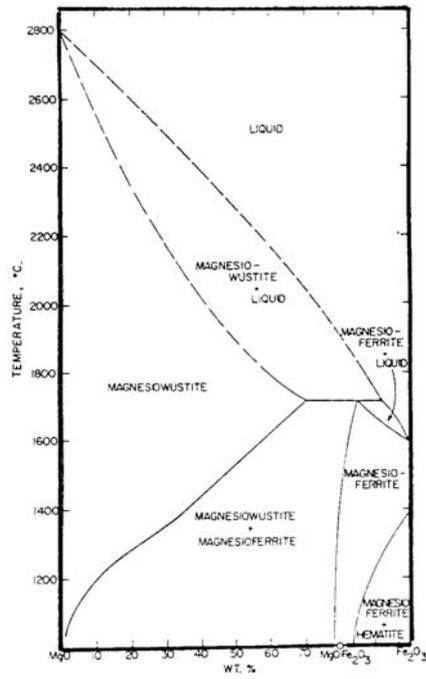


Abb. 3.1. Phasendiagramme von Mg-Fe-O

- 1) Phasendiagramm des Systems MgO-Fe₂O₃ an Luft. (Nach Phillips et al. [3.1].)
- 2) Phasendiagramm zweiter Art für das System Mg-Fe-O bei 1000°C mit eingezeichneten Aktivitätssprüngen. (Nach Zalazinskii et al. [3.4].)

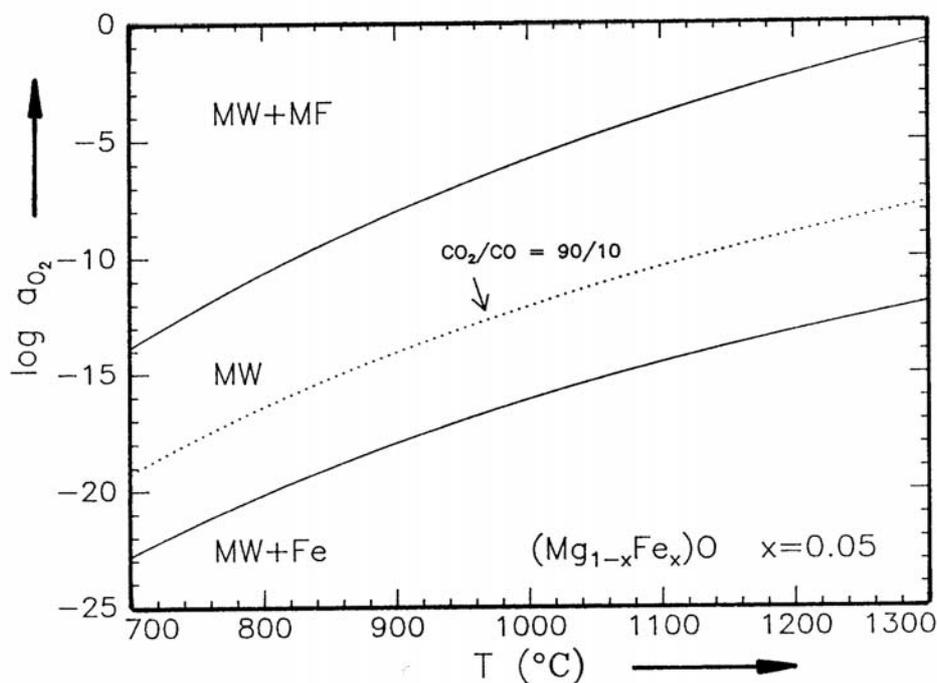
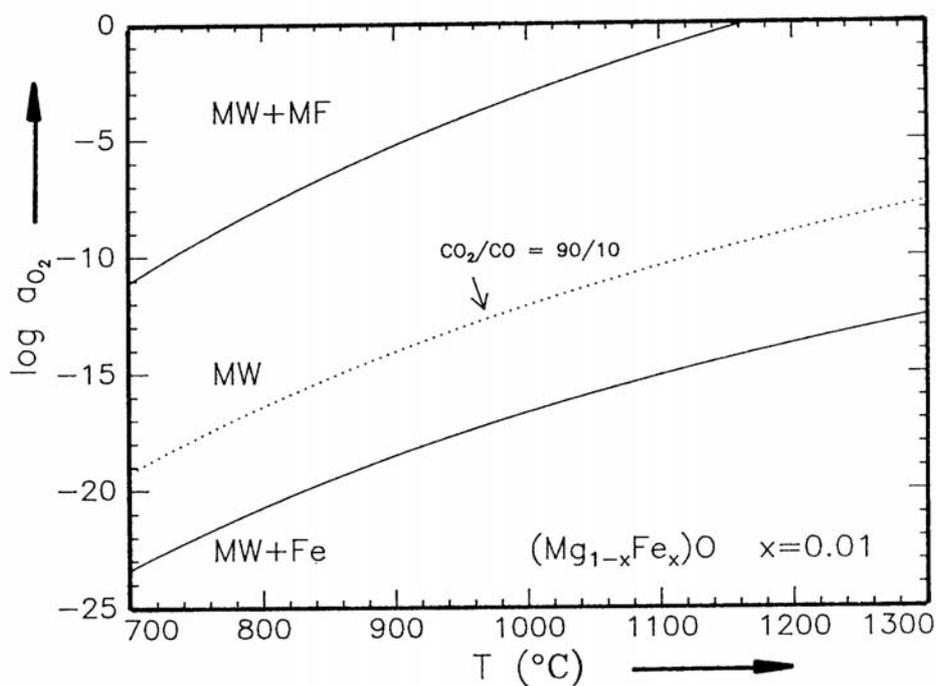


Abb. 3.2. Stabilitätsbereiche von Magnesiowüstit. Die punktierten Linien geben die Sauerstoffaktivität eines CO_2/CO -Gasgemisches von 90 / 10 an.

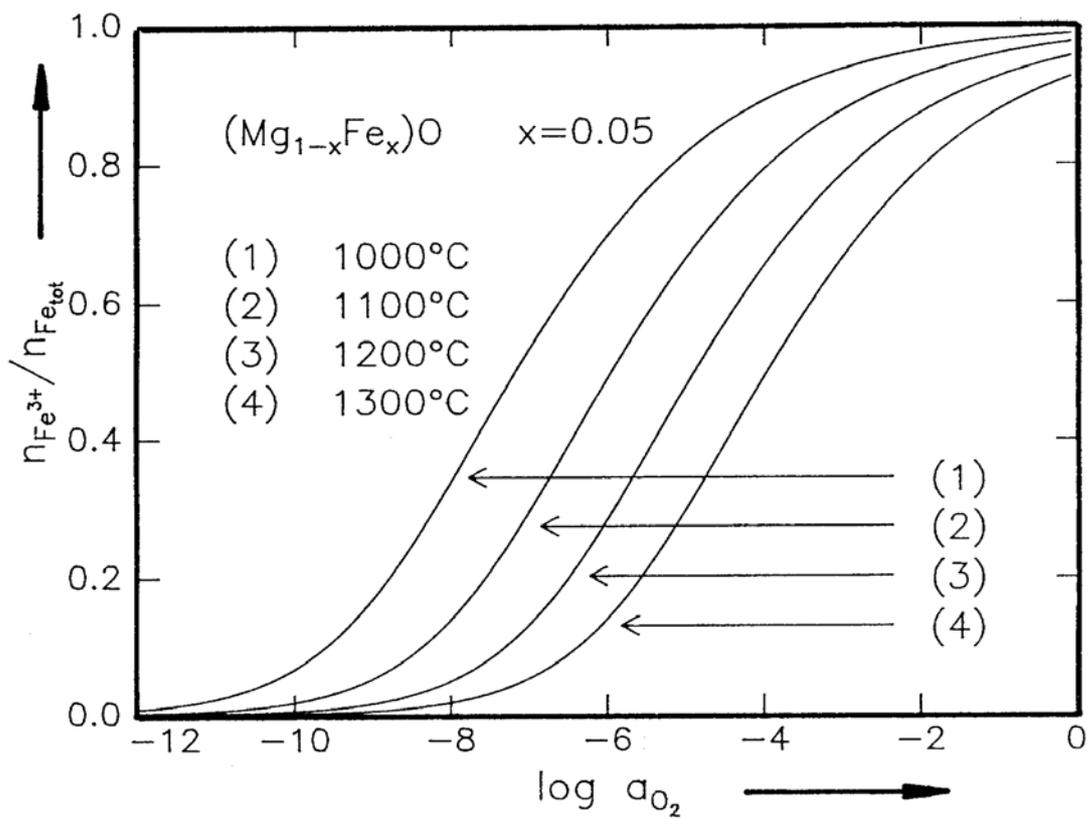
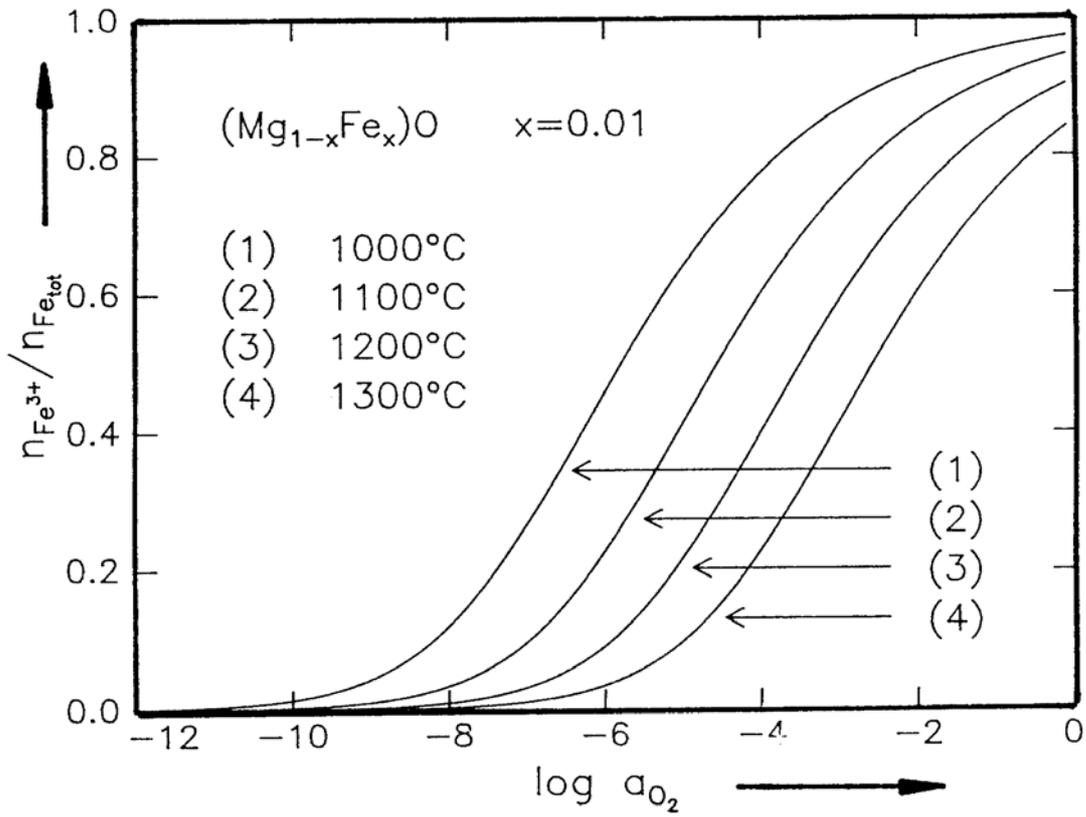


Abb. 3.3. Oxidationsgrad von Eisen in Magnesiowüstite in Abhängigkeit von der Sauerstoffaktivität nach einer Modellrechnung mit statistischer Verteilung von $(Fe_{Mg}^{\bullet} V_{Mg}'' Fe_{Mg}^{\bullet})^x$, Fe_{Mg}^x und Mg_{Mg}^x Strukturelementen. (Nach Gl. 3.6 berechnet.)

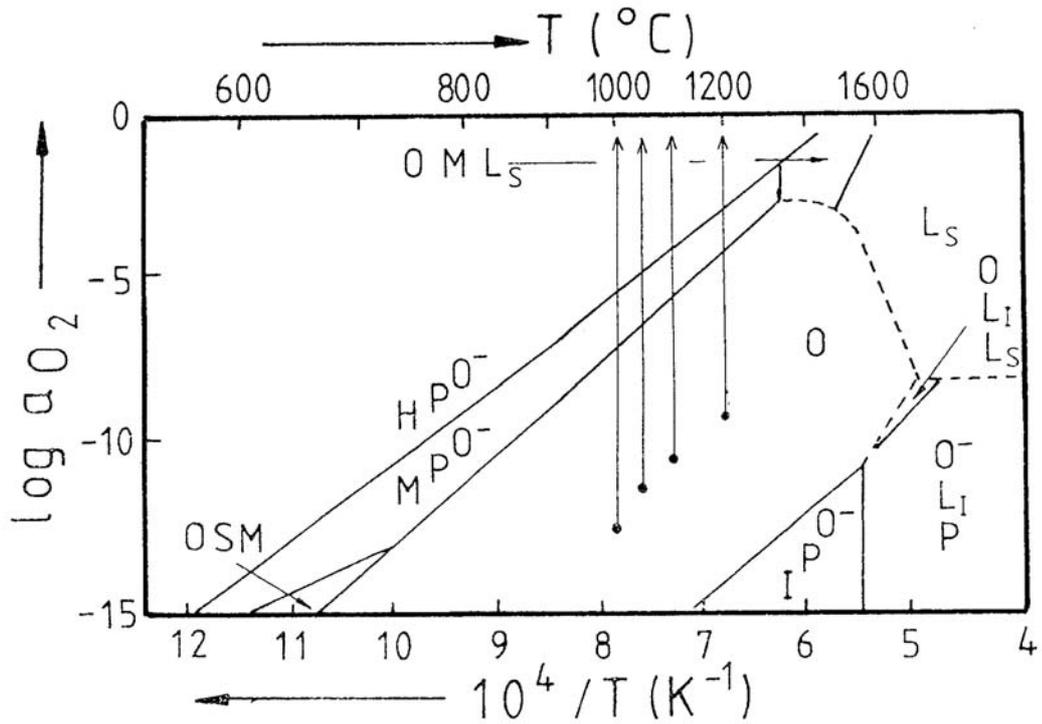


Abb. 3.4. Phasendiagramm für Olivin Fa₁₀ und Nachbarphasen mit eingezeichneten Aktivitätssprüngen. O = Olivin, O⁻ = eisenverarmter Olivin, P = Pyroxen, M = Magnetit, H = Hämatit, L_s = Silikatschmelze, SiO₂, I = Eisen. (Nach Nitsan, [3.16].)

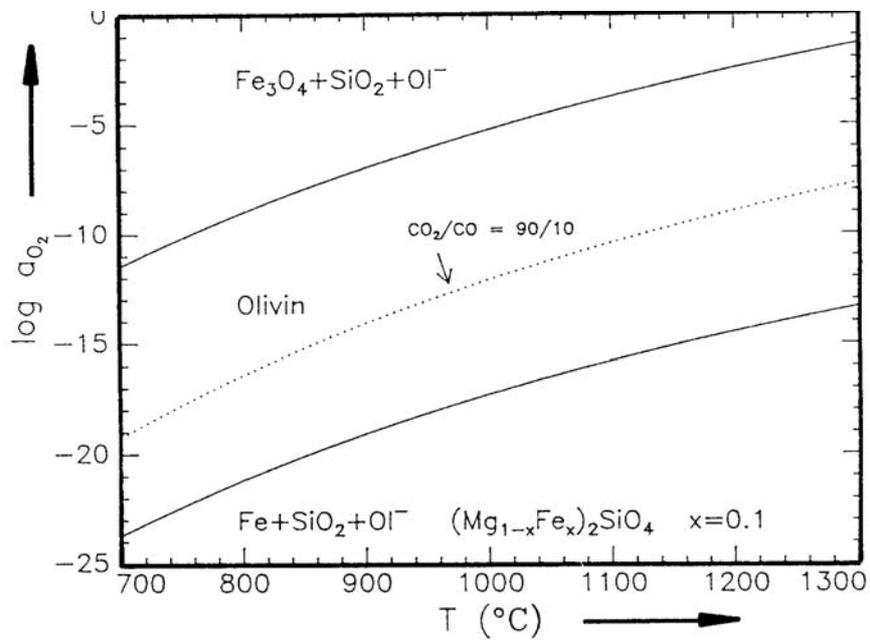


Abb. 3.5. Berechnetes Stabilitätsfeld von Olivin Fa₁₀. (Nach Williams, [3.18].)

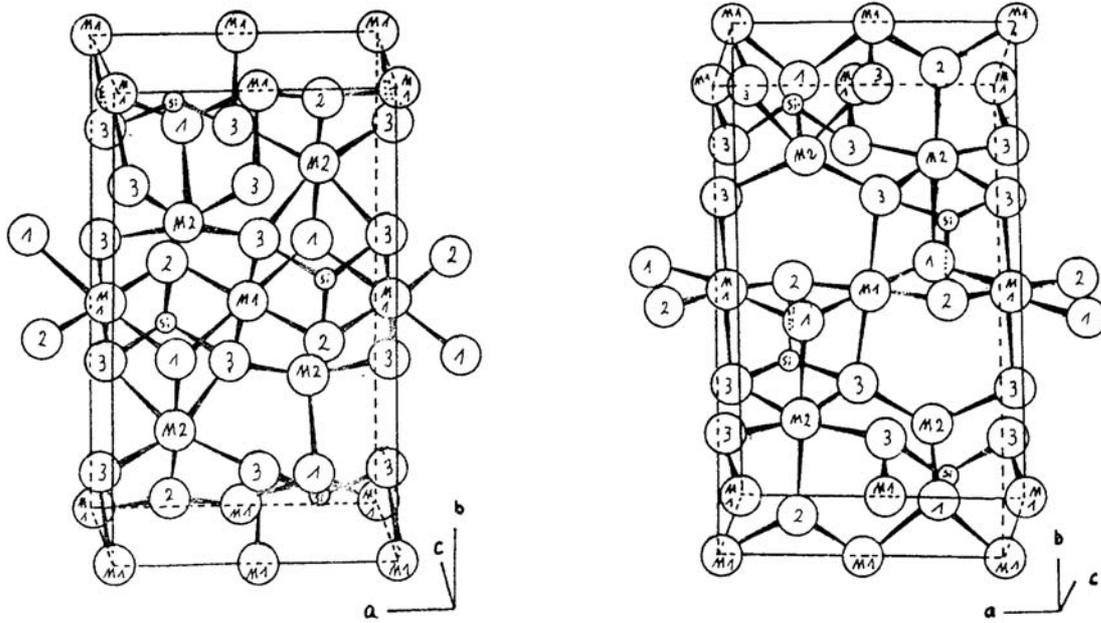


Abb. 3.6a. Elementarzelle von Olivin mit eingezeichneten M1 - und M2 - Oktaedern.

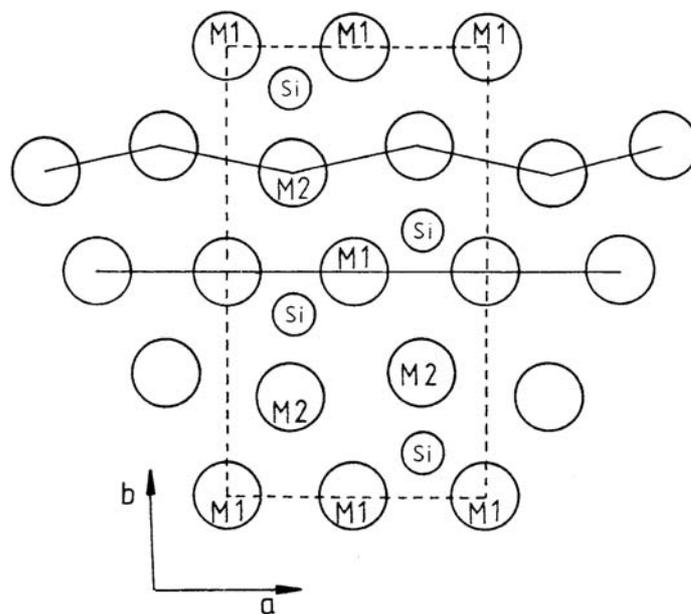


Abb. 3.6b. Darstellung der linearen M1-Ketten und der M2-Zickzacklinien in der Olivinstruktur.

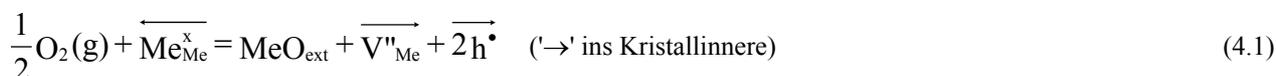
4 Theorie der inneren Redox-Reaktionen in Mischkristalloxiden

Schmalzried hat in einer grundlegenden Arbeit [1.7] sowohl die Bedingungen für das Auftreten innerer Reaktionen in oxidischen Mischkristallen als auch die Kinetik des Reaktionsablaufs innerer Oxidationen quantitativ formuliert. Für das Verständnis der hier beschriebenen Experimente wird im folgenden Abschnitt eine zusammenfassende Übersicht gegeben.

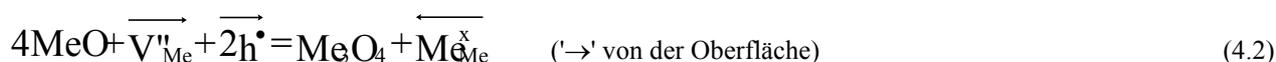
4.1 Innere Oxidation

Die Theorie der inneren Oxidation soll hier am Beispiel der Oxidation von Magnesiowüstit ($\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ (MW)) zu Magnesioferrit MgFe_2O_4 (MF) erläutert werden. Die schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse ist in Abb. 4.1 zusammengefaßt. Für die Beschreibung der Defektreaktionen wird die Notation nach Kröger und Vink benutzt, (siehe Anhang A6).

Die innere Oxidation beginnt an der durch die umgebende Luft und dem Oxid gebildeten Grenzfläche ξ_0 , wo die Sauerstoffaktivität hoch ist und schreitet in das Kristallinnere voran, wo die Sauerstoffaktivität niedrig ist. An der Oberfläche bildet sich gemäß



eine Deckschicht aus $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$, deren Dicke sich von 0 bis ξ' erstreckt. Me steht für Mg oder Fe. Magnesiowüstit ist ein p-Halbleiter, so daß die Majoritätsdefekte durch Kationenleerstellen V'' und Defektelektronen h^{\bullet} gebildet werden. Während die Sauerstoffaktivität an der Oberfläche ξ' durch die umgebende Atmosphäre fixiert ist, wird die Sauerstoffaktivität an der Reaktionsfront ξ'' durch das Phasengleichgewicht $\text{MW} \mid \text{MW} + \text{MF}$ bestimmt. Dadurch resultiert ein Gradient in der Sauerstoffaktivität und somit ein Gradient der Fehlstellenkonzentration zwischen ξ' und ξ'' . Die Struktur des Sauerstoffuntergitters wird bei den hier beschriebenen Transportprozessen als unverändert angesehen, da $D_{\text{Me}} \gg D_{\text{O}}$ in MgO ist [3.9]. Die Kationenleerstellen und Defektelektronen bewegen sich infolge ihres eigenen Konzentrationsgradienten durch die oxidierte Schicht zur Reaktionsfront ξ'' , wo unter Annahme lokalen thermodynamischen Gleichgewichts die zweiwertigen Eisenionen von den Defektelektronen oxidiert werden. Dabei verringert sich die Fe^{2+} -Konzentration, so daß sich ein neuer (kleinerer) Gleichgewichtswert einstellt. Die Leerstellen und die Fe^{3+} -Ionen werden bei der Bildung von Spinell nach folgender Defektreaktion verbraucht:



Aus Gründen der Platzbilanz wandern die $\text{Me}_{\text{Me}}^{\times}$ -Ionen dem Leerstellenstrom entgegen zur Oberfläche, wo sie gemäß Reaktion (4.1) die Oberflächen-Deckschicht $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ aufbauen.

Die Reaktionen (4.1) und (4.2) sind gekoppelt über die Defekt- und Kationenflüsse und ergeben zusammen die Spinell-Bildungsreaktion



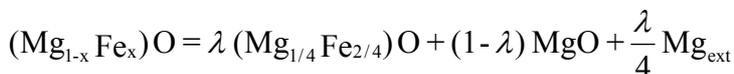
Bei der Spinellbildung in $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ bleibt die fcc-Struktur des Sauerstoffteilgitters nahezu unverändert. Im Kationenteilgitter findet eine lokale Umordnung statt. Die Kationenverteilung von MgFe_2O_4 ist partiell invers, so daß sich ein Teil der Kationen von oktaedrischer auf tetraedrische Zwischenlage bewegen. Da für die molaren Volumina von MW und MF näherungsweise $V_m^{\text{MF}} = 4V_m^{\text{MW}}$ gilt (Zahlenwerte hierzu finden sich im Anhang A5), das Verhältnis von Kationen zu Anionen in MW bzw. MF jedoch 1:1 bzw. 3:4 beträgt, muß pro Formeleinheit MF ein Kation zur Oberfläche wandern. Diese Kationen werden durch den Leerstellenfluß zur Oberfläche transportiert, wo sie gemäß Reaktion (4.1) verbraucht werden.

Der zeitliche Fortschritt der Reaktionsfronten ξ' und ξ'' kann näherungsweise über den Leerstellenfluß j_v beschrieben werden. Dabei werden folgende Annahmen gemacht.

- Die Diffusionskoeffizienten der Kationen und Leerstellen sind konzentrationsunabhängig.
- Die Molvolumina von MF und MW verhalten sich wie 4 zu 1, unabhängig von der aktuellen Eisenkonzentration der Phasen.
- Bei der Oxidation von $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ reagiert das gesamte Eisen in den Spinell, so daß als Matrixmaterial reines MgO übrig bleibt.

Wenn 1 mol $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ oxidiert wird, entstehen λ mol $(\text{Mg}_{1/4}\text{Fe}_{2/4})\text{O}$ ($\text{MF}_{1/4}$). Die Spinellformel ist hier auf ein Sauerstoff normiert. λ ist natürlich abhängig von der Anfangszusammensetzung von $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$. Im oxidierten Bereich bleiben dann $(1-\lambda)$ mol MgO zurück.

Da $V_m^{\text{MF}_{1/4}} = V_m^{\text{MW}}$ und eine Formeleinheit $\text{MF}_{1/4}$ ein Mg-Ion weniger enthält als eine Formeleinheit MW, werden bei der Oxidation von 1 mol $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ $\lambda/4$ mol Mg freigesetzt, die mit äußerem Sauerstoff die MW-Deckschicht¹ an der Oberfläche aufbauen. Der Transport nach außen erfolgt über die Leerstellen, die nach innen fließen. Damit ergibt sich folgende Bilanzgleichung:



Aus der Eisenbilanz folgt: $\lambda = 2 \cdot x$. Für die innere Reaktionsfront ξ'' ist

$$j_v = \frac{\lambda}{V_m^{\text{MF}}} \cdot \frac{\partial \xi''}{\partial t} = \frac{\lambda}{4V_m^{\text{MW}}} \cdot \frac{\partial \xi''}{\partial t} \rightarrow \frac{\partial \xi''}{\partial t} = \frac{4V_m^{\text{MW}}}{\lambda} \cdot j_v \quad (4.4)$$

λ ist der Volumenbruchteil von Magnesioferrit in dem Volumen, in dem Magnesioferrit entsteht.

Ist $\text{div } j_v = 0$, und die Leerstellenkonzentration, c_v , klein, so läßt sich für den Leerstellenfluß das erste Fick'sche Gesetz anwenden:

$$j_v = -\tilde{D}_v \cdot \frac{dc_v}{d\xi} \approx -\frac{\tilde{D}_v}{V_m^{\text{MW}}} \cdot \frac{x'_v - x''_v}{\Delta \xi} \approx -\frac{\tilde{D}_v}{V_m^{\text{MW}}} \cdot \frac{x'_v}{\Delta \xi} \quad (4.5)$$

¹Trotz der Annahme, daß die Deckschicht eisenfrei ist, wird die Bezeichnung MW benutzt, da das Molvolumen von MW näherungsweise unabhängig von der Zusammensetzung ist.



\tilde{D}_V ist der chemische Diffusionskoeffizient der Leerstellen, x'_v und x''_v sind die Leerstellenkonzentrationen an der Oberfläche bzw. an der Reaktionsfront. Hierbei wird angenommen, daß die Leerstellenkonzentration an der Grenze ξ'' viel kleiner ist als an der Oberfläche ξ' . Der oxidierte Bereich wächst in zwei Richtungen: zum einen in das Kristallinnere (Bildung von MF)

$$\frac{d\xi''}{dt} = j_v \frac{V_m^{MF}}{\lambda} = j_v \frac{4 V_m^{MW}}{\lambda} \quad (4.6)$$

zum anderen entsteht eine Deckschicht MW mit der folgenden Geschwindigkeit:

$$\frac{d\xi'}{dt} = -j_v V_m^{MW} \quad (4.7)$$

Somit wächst die gesamte Reaktionszone mit der Geschwindigkeit

$$\frac{d\Delta\xi}{dt} = \frac{d\xi''}{dt} - \frac{d\xi'}{dt} = j_v V_m^{MW} \left(\frac{4 + \lambda}{\lambda} \right) \quad (4.8)$$

Setzt man in diese Gleichung den Ausdruck für den Leerstellenfluß (4.5) ein, erhält man mit $\tilde{D}_V = z D_V$:

$$\frac{d\Delta\xi}{dt} = z D_V x'_v \frac{1}{\Delta\xi} \frac{2 + x}{x} \quad (4.9)$$

Dabei wird angenommen, daß in der Reaktionsfront das gesamte Eisen in den Spinell reagiert, d.h. $\lambda = 2x$ (x Kationenmolenbruch Eisen im nicht reagierten Magnesiowüstit). z ist der sogenannte Beschleunigungsfaktor, der in Halbleitern durch das Diffusionspotential, welches durch die elektronischen Ladungsträger gebildet wird, zustande kommt. Der Wert ist $n+1$, wenn n die effektive Ladung der Leerstelle ist. (Hier ist $z = 3$.)

$D_V x'_v$ ist proportional zum Selbstdiffusionskoeffizienten der Kationen, die zur Oberfläche wandern (hier Mg^{2+}), solange der Spinell bei hoher Sauerstoffaktivität mit nahezu reinem MgO im Gleichgewicht steht. Integration von (4.9) ergibt:

$$\frac{1}{2} \Delta\xi^2 = k_p \cdot t, \quad k_p = \left(\frac{2 + x}{x} \right) z D_V x'_v \quad (4.10)$$

Gleichung (4.10) sagt aus, daß die Reaktionskonstante k_p proportional zum Produkt aus Leerstellen-Diffusionskoeffizienten und Leerstellenkonzentration in der MW-Matrix, sowie bei geringer Fe-Konzentration umgekehrt proportional zur Eisen-Ausgangskonzentration ist. Die Untersuchung dieser Proportionalitäten von k_p war eines der Hauptanliegen dieser Arbeit.

Die Frage nach dem Kriterium für das Auftreten innerer Oxidation wird in der bereits zitierten Arbeit von Schmalzried [1.7] ausführlich behandelt. Analog zu der Oxidation von Legierungen, bei denen innere Oxidation dann auftritt, wenn der Sauerstofffluß in das Innere der Legierung schneller ist als die Diffusion des unedleren Legierungsbestandteils, übernimmt bei der inneren Oxidation von (A,B)O-Systemen der Leerstellenfluß die Rolle des Sauerstoffs.

Sofern der Kationentransport im Mischkristalloxid über Leerstellen abläuft, muß der Leerstellenfluß in das Innere des Oxides schneller erfolgen, als der Teilchenfluß der unedleren Komponente B nach außen, das heißt:

$$D_B x_B < D_V x_V \quad \text{mit } x_B \gg 1 \quad . \quad (4.11)$$

4.2 Innere Reduktion

Während die formale Beschreibung der inneren Oxidation in oxidischen Festkörpern im Sinne von wohldefinierten Kationen- und Defektelektronenflüssen bei feststehendem Sauerstoffuntergitter keine prinzipiellen Probleme bereitet, ist die Situation im Fall der inneren Reduktion, bei der ein Übergangsmetallkation **Me** zu Metall reduziert wird, prinzipiell anders. Mögliche Mechanismen innerer Reduktionen sind von Ricoult und Schmalzried beschrieben worden [1.8-9]. Zum einen muß lokal Platz für die Metallausscheidungen geschaffen werden. Zum anderen muß der überschüssig gewordene Sauerstoff nach außen transportiert werden. Bulkdiffusion von Sauerstoff kann aufgrund der allgemein niedrigen Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff ausgeschlossen werden. Als Transportwege mögen im Fall niedriger Me-Konzentrationen Versetzungslinien dienen, die von Spannungen infolge der gebildeten Ausscheidungen herrühren. Ist die Me-Konzentrationen höher, so können die Ausscheidungen zusammenwachsen und entlang der Grenzen Oxid / Metall mehr oder weniger zusammenhängende Transportpfade für den Sauerstoff bilden. Solche Grenzen sollten Poren enthalten, da im allgemeinen das molare Volumen der Metallausscheidungen kleiner ist als das der Matrix.



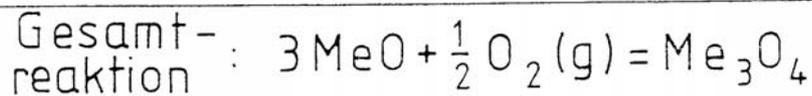
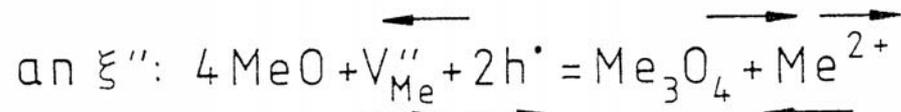
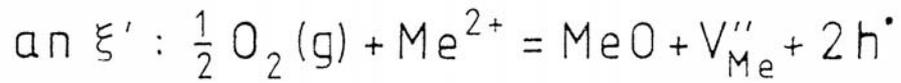
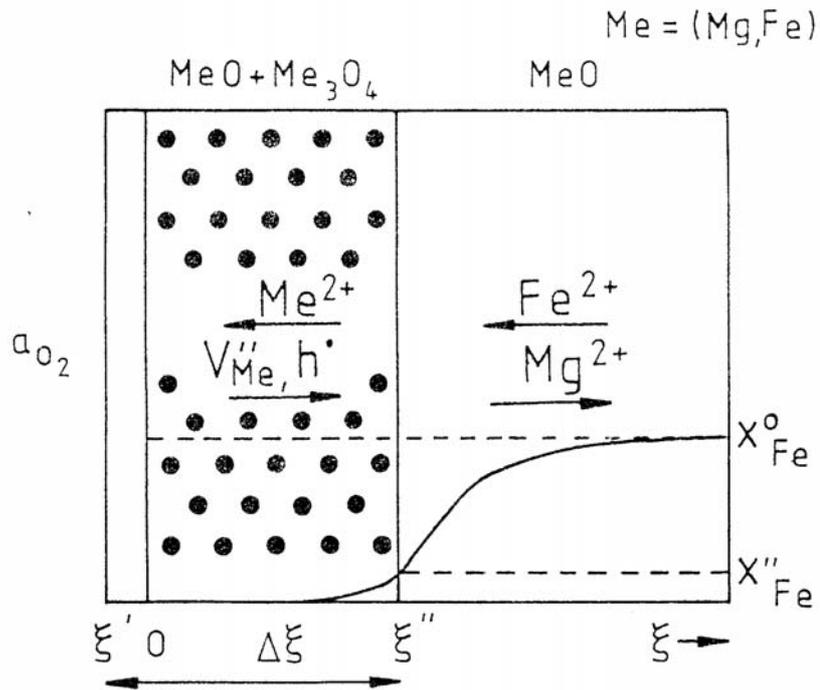


Abb. 4.1. Schematische Darstellung der inneren Oxidation.



5. Experimentelles

5.1 Mössbauerexperimente

5.1.1 Das Spektrometer

Bei dem in dieser Arbeit benutzten Mössbauerspektrometer handelt es sich um ein System, das nach dem Prinzip der konstanten Beschleunigung arbeitet. Abb. 5.1 zeigt ein Blockschaltbild der in Transmission verwendeten Anlage. Es wurden folgende kommerzielle Einzelkomponenten benutzt.

| | |
|--------------------------|---|
| Mössbauerantrieb: | HALDER MA 250 |
| Antriebssteuerung: | HALDER MR 350 |
| Funktionsgenerator: | HALDER FG 351 |
| Zählrohr: | REUTER-STOKES P3-1605-251 (Kr / CO ₂) |
| Hochspannungsversorgung: | HALDER HVS2 |
| Vorverstärker: | HALDER PCP5 |
| Spektroskopieverstärker: | HALDER AMP3 |
| Einkanalanalysator: | HALDER SCA 102 |
| AD-Wandler: | HALDER ADC 4075 |
| Vielkanalanalysator: | HALDER MCA 3/1 |
| Steuerrechner: | COMMODORE PC-40 |

Der Funktionsgenerator steuert über die Antriebssteuerung den Antrieb im Dreiecksmodus an. Die Geschwindigkeit / Zeit - Kurve bekommt dadurch die Form eines gleichschenkligen Dreiecks (Abb. 5.2). Der Antrieb arbeitet nach dem Prinzip zweier gekoppelter Lautsprecherspulen, wobei die Antriebsspule das Antriebsrohr bewegt und die mit dem Rohr starr verbundene Geschwindigkeitsmeßspule für eine möglichst genaue Übereinstimmung von Soll- und Istwert sorgt. Bei der häufig benutzten Geschwindigkeit von 2 mm/s betrug die Unsicherheit etwa 2%.

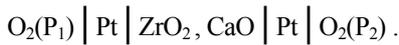
Für das Zählen der γ -Quanten dient ein mit Krypton gefülltes Proportionalzählrohr, das besonders zur Registrierung niederenergetischer Röntgenstrahlung geeignet ist. Die Spannungsimpulse werden von einem Vorverstärker und einem Spektroskopieverstärker zum Einkanalanalysator geführt. Der zuvor in einer Pulshöhenanalyse eingestellte Einkanalanalysator stellt fest, ob die Strahlung im Bereich des vorgegebenen Energiefensters um 14 keV liegt. Trifft das zu, so wird vom Einkanalanalysator ein Impuls auf den Vielkanalanalysator gegeben, der den Speicher des zur aktuellen Geschwindigkeit zugeordneten Kanals um eins hochzählt. Die 1024 Kanäle des Vielkanalanalysators sind über den Funktionsgenerator mit dem Antrieb synchronisiert. Die grafische Darstellung der 1024 Kanäle erfolgt auf dem Monitor des Spektrometers.

Die benutzte Strahlungsquelle war ⁵⁷Co in Rhodiummatrix mit einer Anfangsaktivität von 25 mCi. Die Halbwertszeit liegt bei 270 Tagen und läßt somit eine Meßzeit von etwa 2 Jahren zu. In Abb. 5.3 ist das vereinfachte Zerfallsschema dargestellt.

5.1.2 Erzeugung definierter Sauerstoffaktivitäten

Die gewünschten Sauerstoffaktivitäten wurden im allgemeinen mit strömenden Gasgemischen aus CO und CO₂ hergestellt, wobei das Gleichgewicht $\text{CO}_2 = \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ zugrunde liegt. Die Mischung der Gase erfolgte in Gasmischpumpen der Fa. WÖSTHOFF

(Bochum). Das gewünschte Mischungsverhältnis wurde durch entsprechende Zahnradpaare eingestellt. Die Kontrolle der Sauerstoffaktivität erfolgte durch Messung der Zellspannung einer galvanischen Festkörperkette mit kalziumstabilisiertem ZrO_2 als Festelektrolyt. Die Zelle hatte prinzipiell die Form



Dabei ist $\text{O}_2(\text{P}_1)$ das Gas mit dem zu bestimmenden Sauerstoffpartialdruck und $\text{O}_2(\text{P}_2)$ der als Referenz dienende Sauerstoff in der Luft ($a(\text{O}_2)_{\text{Luft}} = 0.21$). Die Sauerstoffaktivitäten wurden aus den gemessenen Zellspannungen unter Verwendung thermodynamischer Daten von Peters und Möbius berechnet [5.1]. Zur Erzeugung sehr niedriger Sauerstoffaktivitäten wurden Gemische aus Argon und 5% H_2 eingesetzt. Wasserstoff in dieser Konzentration kann mit Sauerstoff keine explosionsfähigen Gemische mehr bilden.

5.1.3 Die Hochtemperaturmeßzelle

Zur Durchführung von in-situ Messungen reagierender Oxidsysteme bei hohen Temperaturen war die Entwicklung einer Meßzelle notwendig, die den spezifischen Erfordernissen solcher Messungen Rechnung trägt. Diese bestanden in einer hohen Zeitauflösung (typischerweise 1 Stunde) sowie einer möglichst guten Temperaturstabilität bei hohen Temperaturen über lange Zeiten hinweg (bis zu 150 Stunden). Die erforderlichen Temperaturen (bis zu 1200°C) führten dazu, daß die Heizelemente in der Regel bis zur Grenze der Belastbarkeit betrieben wurden und daher öfters ausgewechselt werden mußten. Diese Voraussetzungen führten zur Realisierung einer Meßzelle, wie sie in Abb. 5.5 dargestellt ist.

Kernstück der Zelle ist ein doppellagiges Heizelementsystem, das von einem wassergekühlten Messingblock umgeben ist. Die zur Erzielung einer möglichst guten Statistik erforderliche kurze Bauweise in Strahlrichtung machte eine Strahlführung senkrecht zur Längsachse des Heizrohres erforderlich, wodurch die relativ großen Löcher in der Rohrmitte resultieren.

Das 18 cm lange äußere Heizsystem wurde mit geregelter Wechselstrom beheizt und bei etwa 700°C betrieben. Es diente zur Stützung des inneren Systems sowie zur Aufheizung der strömenden Gasatmosphäre. Als Heizdraht diente Kanthaldraht in einer Stärke von 1 mm Durchmesser.

Die erforderlichen Reaktionstemperaturen wurden von dem inneren Heizelement erzeugt, für das je nach erforderlicher Temperatur Kanthaldraht bzw. Platin / Rhodium-Draht (ZrO_2 -dispersionsgehärtet, [5.2]) in einer Stärke von 0.3 mm benutzt wurde. Wegen der aus der Kompaktheit resultierenden niedrigen Wärmekapazität des inneren Heizsystems erwies sich hier eine Gleichstromregelung als vorteilhaft, mit der auch bei 1200°C Zelltemperatur eine Temperaturkonstanz von besser als 1°C erzielt wurde.

Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines gekapselten Pt / PtRh 10-Thermoelements. Die Kapselung war wegen der öfters benutzten wasserstoffhaltigen Gase notwendig.

Die Ausführung der Heizdrähte erfolgte durch angekuppelte niederohmige Drähte über gasdichte Stecker durch die Flanschenden des Messingblocks nach außen. Bei dem äußeren Heizsystem wurde dicker Kupferdraht benutzt, der über Edelstahlklemmen mit dem Heizdraht verbunden war. Der Platinheizdraht wurde über angeschweißte Nickeldrähte nach außen geführt. Als Trägermaterial für die Heizdrähte wurde Al_2O_3 -Sintermaterial eingesetzt. Zur Wärmeisolierung gegen das gekühlte Messing diente ein Rohr aus Silimanit.

Für die doppellagigen Strahlenfenster auf beiden Seiten der Meßzelle dienten hochreine Aluminiumfolien (Dicke $20 \mu\text{m}$, Reinheit 99.999, Bezug: GOODFELLOW). Der Eisengehalt der Folien betrug maximal 2.5 ppm. Um eventuelle Undichtigkeiten abzupuffern, wurde der Raum zwischen den äußeren und inneren Fenstern mit dem gleichen Gas gespült, das auch für die Gasatmosphäre im Probenraum benutzt wurde.

Als Probenhalter diente eine 3 mm dicke Al₂O₃-Keramikplatte (10 mm · 5 mm) mit dünnen Platindrähten, die ein senkrechtes Fixieren der meistens scheibenförmigen Absorber ermöglichten. Wegen der für Mössbaueruntersuchungen schädlichen Streustrahlung von Platin und der Fähigkeit, Eisen aus den Proben herauszulösen, hatten die Drähte nur punktuellen Kontakt mit den Absorbern und lagen nicht nennenswert im Strahlenweg.

5.1.4 Durchführung und Auswertung der Messungen

Bei den Aktivitätssprung-Relaxationsexperimenten wurde die Redoxreaktion bei währender Temperatur durch schnelle Änderung der Sauerstoffaktivität induziert und der Reaktionsfortschritt mossbauerspektroskopisch verfolgt. Die Wahl der Temperatur und der Sauerstoffaktivitäten für die Aktivitatssprunge ergab sich aus Berechnungen zur Stabilität der betreffenden Start- und Zielphasen. Die Absorber wurden vor Ausführung des Aktivitatssprungs in der Meßzelle unter den Startbedingungen (Temperatur und Sauerstoffpartialdruck) in thermodynamisches Gleichgewicht gebracht. Die Einstellung definierter Sauerstoffaktivitäten erfolgte mit Hilfe strömender Gasgemische aus CO / CO₂; für extreme Reduktionen wurde ein Gasgemisch aus Argon und 5% Wasserstoff eingesetzt. Die Aktivitatssprunge wurden innerhalb von Sekunden durch Wechseln der Gasgemische bewirkt. Der Gasstrom hatte zusätzlich einen positiven Einfluß auf die Temperaturhomogenität des Absorbers.

Das Auftreten des Reaktionsproduktes wurde in möglichst kleinen Zeitintervallen (30 Minuten bis 4 Stunden) spektroskopisch verfolgt. Das Mengenverhältnis der zur jeweils definierten Zeit vorhandenen Phasen wurde aus dem Intensitätsverhältnissen der einzelnen Liniensysteme bestimmt. Zur Verifizierung der Zuordnung dienten Vergleichsspektren, die an phasenreinen Absorbern unter den gleichen thermodynamischen Bedingungen gewonnen wurden, unter denen auch die Kinetikspektren aufgenommen wurden. Für die zeitliche Steuerung des Spektrometers wurde ein spezielles Meß- und Steuerprogramm entwickelt, mit dessen Hilfe es möglich war, unter Vorgabe eines definierten Zeitprofils ein Langzeit-Kinetikexperiment in unbedientem Betrieb durchzuführen.

Die Eichung der Geschwindigkeitsskala am Spektrometer geschah durch Aufnahme eines Spektrums von α-Fe und Auswertung des Abstands der inneren beiden Linien. Die Geschwindigkeitsskala aller hier gezeigten Spektren sind bezüglich Eisen in Rhodium angegeben. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Hilfe von erweiterten Versionen der Programme MOSFUN [5.3] sowie SIRIUS [5.4]. Die grundlegende Arbeitsweise dieser Programme ist, daß die Parameter für die Linienformen solange variiert werden, bis die Summe der Fehlerquadrate, χ², zwischen den experimentellen und den zugehörigen theoretisch berechneten Werten ein absolutes Minimum ergibt.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} (Y_i^{\text{theo}} - Y_i^{\text{exp}})^2 = ! \text{Minimum} \quad . \quad (5.1)$$

σ² ist das Quadrat der statistischen Schwankung der Zählrate im Kanal i des Vielkanalanalysators (Dopplergeschwindigkeit v_i bis v_i + Δv_i). In den meisten Fällen wurde angenommen, daß die Linienform durch eine Überlagerungen von Lorentzlinien gebildet wird, d.h.

$$Y_i^{\text{theo}} = Y_{v=\infty}^{\text{theo}} - \sum_{j=1}^k \frac{I_j}{\left[E_j - \left(\frac{v_i}{c} \right) E_0 \right]^2 + \left(\frac{\Gamma_j}{2} \right)^2} \quad (5.2)$$

mit $y_{v=\infty}^{\text{theo}}$ = Basislinie

| | |
|----------|-------------------------|
| I | = Intensität der Linie |
| E_0 | = Schwerpunkt der Linie |
| Γ | = Halbwertsbreite. |

5.1.5 Vorgehensweise bei der Spektrenanalyse

Aufgrund der relativ kurzen Meßzeiten war es häufig nicht möglich, ein gutes Signal / Rausch-Verhältnis zu erreichen. Erschwerend kam hinzu, daß die Struktur der Linienformen nicht immer eine eindeutige Zuordnung der berechneten Linienparameter zuließ, wenn man alle Größen variabel ließ. Als günstig hat sich die folgende Vorgehensweise bei der Auswertung der Spektrenfolgen erwiesen.

Zunächst wurde das während der Equilibrierung gemessene Spektrum ausgewertet. Dieses Spektrum zeigte in den meisten Fällen eine einfache Struktur, so daß Isomershift und Linienbreite des Signals der Ausgangsphase in der Regel eindeutig bestimmt werden konnten. Danach erfolgte die Auswertung des letzten Spektrums aus dem Kinetikexperiment. Da sich mit fortschreitender Reaktionszeit die Linienform immer langsamer änderte, waren in der Schlußphase längere Meßzeiten möglich. Dadurch, daß die Parameter der Ausgangsphase beim Fitten jetzt konstant gehalten wurden, konnten die Linienparameter der Produktphase relativ sicher ermittelt werden. Für das Fitten der einzelnen Zwischenspektren wurden die Parameter für Isomershift und Linienbreite sowohl der Ausgangs- als auch der Produktphase festgehalten, und nur die Linienintensitäten variiert.

Diese Vorgehensweise erwies sich als zuverlässig, da bei Kontrollfits, in denen alle Parameter variabel gelassen wurden, keine signifikanten Abweichungen von den vorgegebenen Werten auftraten.

5.1.6 Herstellung der Absorber

Wie in Kap. 3.1 bemerkt, erstreckt sich die Gültigkeit der Theorie zur inneren Oxidation nur über einen Mischkristallbereich mit kleiner Eisenkonzentration (max. ca. 5% Fe). Somit bestand häufig die Notwendigkeit, die Untersuchungen an Proben mit angereichertem ^{57}Fe durchzuführen. Versuche, MgO-Einkristalle durch Interdiffusion mit Eisen anzureichern, ergaben nicht die für die Untersuchungen notwendige Homogenität. Da die kommerziell erhältlichen Einkristalle maximale Eisenkonzentrationen von ca. 1% Fe aufwiesen, schloß sich deren Einsatz für die Kinetikexperimente aus.

Die Magnesium-Eisen-Mischoxide wurden nach üblichen Sinterverfahren hergestellt. Die Ausgangssubstanzen (99.999 reines MgO-Pulver, sowie 99.99 reines Fe_2O_3) wurden vorweg 4 Stunden in einer Achat-Kugelmühle zerrieben und dann stöchiometrisch so eingewogen, daß Mischungen mit der gewünschten Eisenkonzentration resultierten. Proben mit Eisenkationenanteil bis 2% wurden mit an ^{57}Fe angereichertem Eisen hergestellt. (Isotopenreinheit 95.2%). Weiteres Zermahlen der Oxidgemische sorgte für eine homogene Durchmischung. Durch isostatisches Pressen unter 1400 atm Druck wurde das Material zu zylinderförmigen Körpern kompaktiert. Die so erhaltenen Proben wurden daraufhin 70 Stunden bei 2000 K unter reduzierender Atmosphäre gesintert ($\text{CO}_2 / \text{CO} = 80 / 20$). Durch die Gasatmosphäre wurde sichergestellt, daß phasenreines Magnesiowüstit mit vernachlässigbar kleinem Anteil Fe^{3+} entstand. Während des Sinterns fand eine Verringerung des Volumen um etwa 50% statt. Eine Abschätzung der Dichte ergab etwa 90% des theoretisch erreichbaren Wertes. Die Korngrößen bewegten sich im Bereich von 100 bis 500 μm . Anschließende Mössbauermessungen an dem so gewonnenen Material bestätigten die Phasenreinheit und die Zweiwertigkeit des Eisens. Die Herstellung der Absorber erfolgte durch Herausschneiden dünner Scheiben ($d = 600\mu\text{m}$, $\varnothing = 8\text{mm}$).

Das Ausgangsmaterial des für Vergleichsmessungen notwendigen Magnesioferrits (MgFe_2O_4) wurde nach der gleichen Methode hergestellt und 70 Stunden bei 1400°C an Luft gesintert.

Die Olivinmessungen wurden an natürlichen Einkristallen vorgenommen. Die Kristalle hatten eine grünliche Eigenfarbe und stammten aus der Gegend von San Carlos, Arizona, USA. Lichtmikroskopische Untersuchungen zeigten keine Einschlüsse von Fremdphasen. Typische Dimensionen der benutzten Absorber waren $5 \cdot 5 \cdot 0.55 \text{ mm}^3$. Der Fayalitanteil betrug etwa 10 mol%. Analysen der benutzten Absorber finden sich im Anhang A7.

5.1.7 Bestimmung der Reaktionskonstanten

Die Reaktionskonstanten aus den experimentellen Daten wurden folgendermaßen bestimmt:

Da die Korndurchmesser in den Sinterproben größenordnungsmäßig dem Absorberdurchmesser (ca. 0.6 mm) entsprachen und der Porenanteil gering war, wurde angenommen, daß die Reaktionsfront parallel zu den Stirnseiten des Absorbers **beidseitig** in das Kristallinnere läuft, wie es Abb. 5.4 zeigt. Weiter wurde angenommen, daß sich das gesamte oxidierte (oder reduzierte) Eisen im reagierten Bereich befindet.

In den meisten Fällen konnten die Liniensysteme, die von Fe^{2+} bzw. Fe^{3+} herrühren, hinreichend gut aufgelöst werden. Deshalb kann man deren Intensitätsverhältnis wie folgt mit dem aktuellen Ort der Reaktionsfronten in Zusammenhang bringen.

$V(t)$ beschreibe den reagierten Volumenanteil. Im Falle der Oxidation entspricht $V(t)$ der Intensität, die vom dreiwertigen Eisen herrührt, $I(\text{Fe}^{3+})$. $V(\text{ges}) - V(t)$ beschreibt dann den nichtreagierten Volumenanteil, dies entspricht bei der Oxidation $I(\text{Fe}^{2+})$, der vom zweiwertigen Eisen herrührenden Intensität. Damit ist

$$\frac{I_{\text{Fe}^{2+}}}{I_{\text{ges}}} = \frac{V_{\text{ges}} - V(t)}{V_{\text{ges}}} = \frac{V_{\text{ges}} - 2F \Delta x}{Fd} = 1 - \frac{2\Delta x}{d} = 1 - 2 \frac{\sqrt{2k_p}}{d} \sqrt{t} \quad ,$$

wobei $\Delta x = \sqrt{2k_p t}$.

F = Absorberfläche, Δx = Tiefe der Reaktionsfront (einseitig), V_{ges} = Gesamtvolumen des Absorbers, d = Dicke des Absorbers, k_p = parabolische Wachstums-konstante.

Der Faktor vor \sqrt{t} wird α genannt und man erhält für k_p :

$$\alpha = \frac{2\sqrt{2k_p}}{d} \Rightarrow k_p = \frac{\alpha^2 d^2}{8} \quad .$$

5.2 Elektrische Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einem HEWLETT-PACKARD HP 4192A LF Impedance-Analyser durchgeführt. Die Steuerung des Analysers erfolgte über einen Meßplatzrechner (COMMODORE PC 10). Die Probe bestand aus einem mit 8300 ppm Fe dotiertem (Mg,Fe)O-Einkristall (Bezug: W. & C. Spicer LTD). Der Kristall hatte die folgenden Maße: Länge = 6.62 mm,

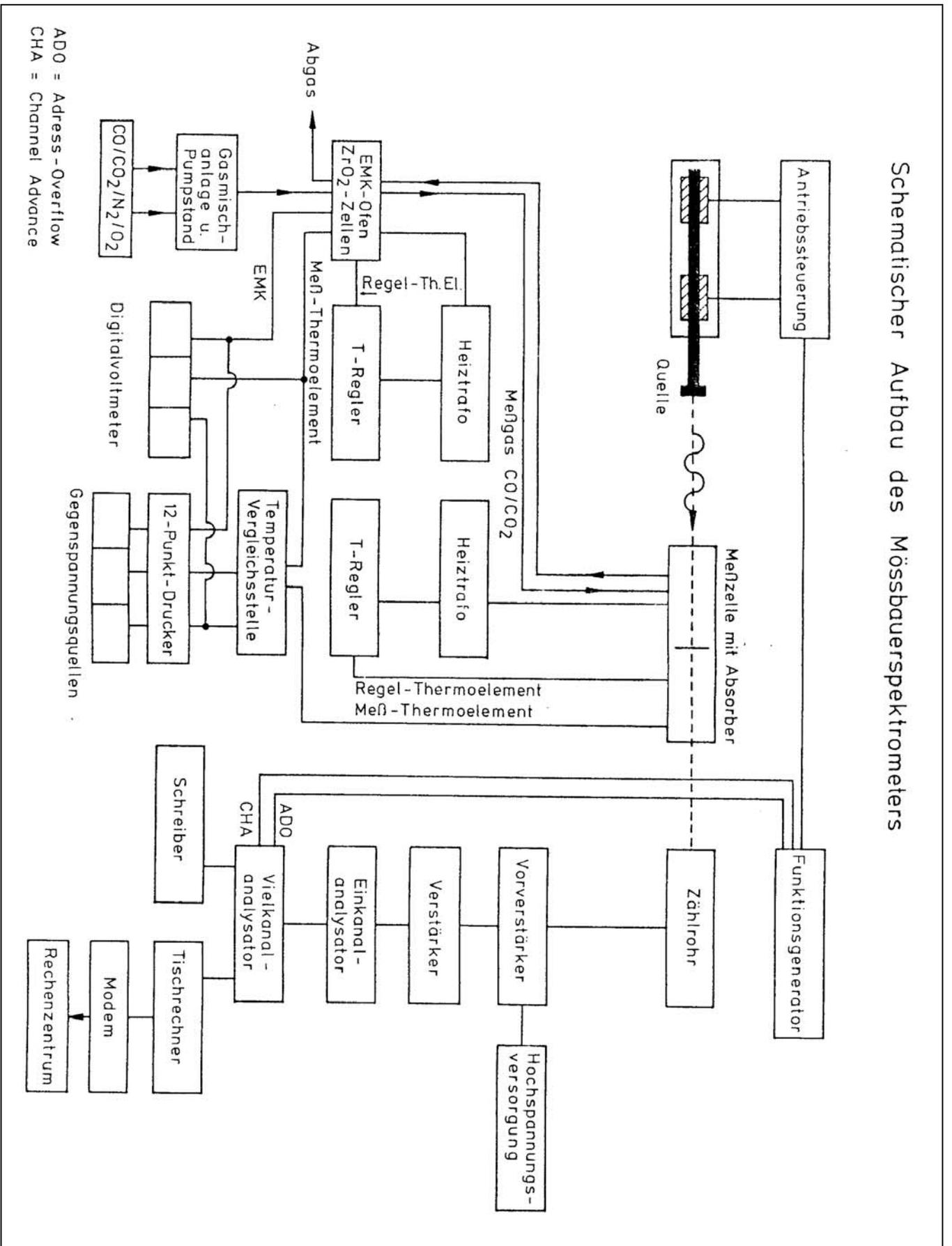
Breite = 3.11 mm, Dicke = 0.75 mm. Die großen Flächen des Kristalls wurden zur Erzeugung einer Äquipotentialschicht mit einer homogenen Schicht Leitplatin überzogen, die bei 1100°C unter reduzierender Atmosphäre eingesintert wurde. Als Probenhalter diente ein Al₂O₃-Keramikträger, in dem Platinelektroden auf Al₂O₃-Einkristallen eingearbeitet waren. Dadurch wurde sichergestellt, daß die Eigenleitfähigkeit des Probenhalters vernachlässigt werden konnte.

Die Messungen wurden in einem horizontalen Röhrenofen mit Siliziumcarbidheizelement ($T_{\max} = 1400^{\circ}\text{C}$), in dem definierte Sauerstoffaktivitäten erzeugt werden konnten, durchgeführt. Vor den Aktivitätssprüngen wurde die Probe solange unter den Startbedingungen equilibriert, bis sich die Leitfähigkeit nicht mehr signifikant änderte. Die Zeiten für die Gleichgewichtseinstellungen betragen etwa 24 Stunden. Die Aktivitätssprünge wurden wie bei den Mössbauermessungen innerhalb von Sekunden durch Wechseln der Gasmischungen (CO₂/CO und Luft) durchgeführt. Zur Vermeidung von Materietransport infolge des elektrischen Potentials wurden die Messungen mit niederfrequentem Wechselstrom ($\nu = 100 \text{ Hz}$) vorgenommen. Die Amplitudenspannung betrug 0.1 V. Die Leitfähigkeit während der Relaxation wurde zeitaufgelöst in Intervallen von 60 min verfolgt.

5.3 Probenanalytik

Die Elementanalysen und die fotografischen Abbildungen wurden mit Hilfe einer Elektronenstrahl-Mikrosonde (Cameca Camebax) durchgeführt. Die Analytik wurde im BSE-Betrieb (reflektierte Elektronen) durchgeführt. Die Auflösungsgrenze des Elektronenstrahls lag im Bereich von 0.1 und 1 µm.

Schematischer Aufbau des Mössbauerspektrometers



ADO = Address-Overflow
CHA = Channel Advance

Abb. 5.1. Bockschaltbild des Mössbauerspektrometers.

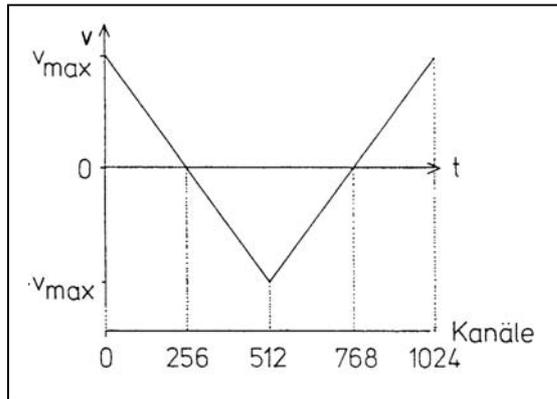


Abb. 5.2. Quellengeschwindigkeit als Funktion der Zeit mit zugehörigen Kanälen des Vielkanalanalysators.

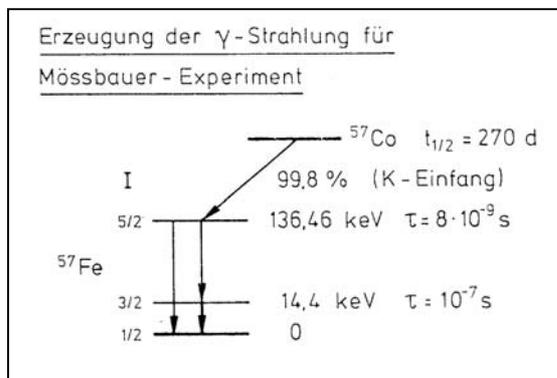


Abb. 5.3. Zerfallsschema von ^{57}Fe .

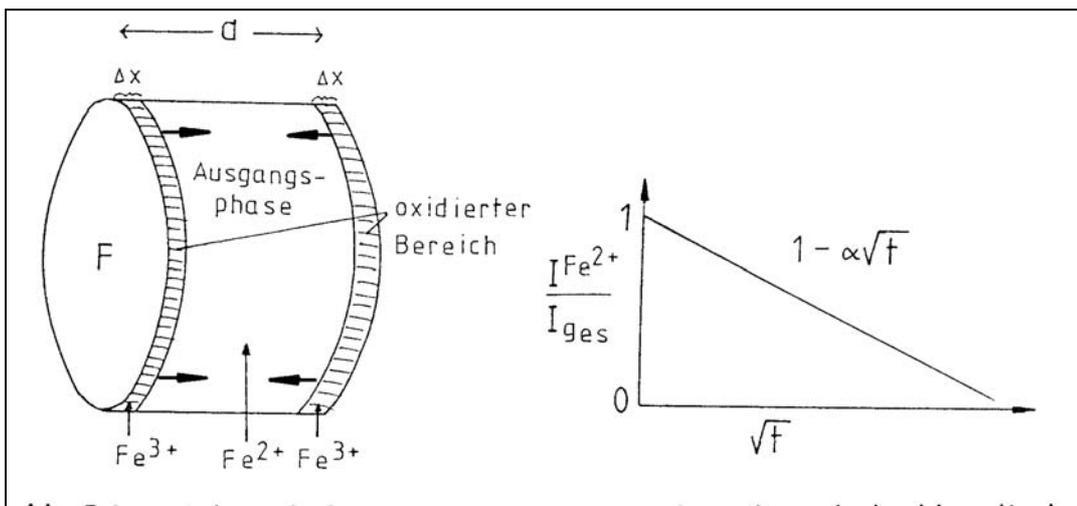
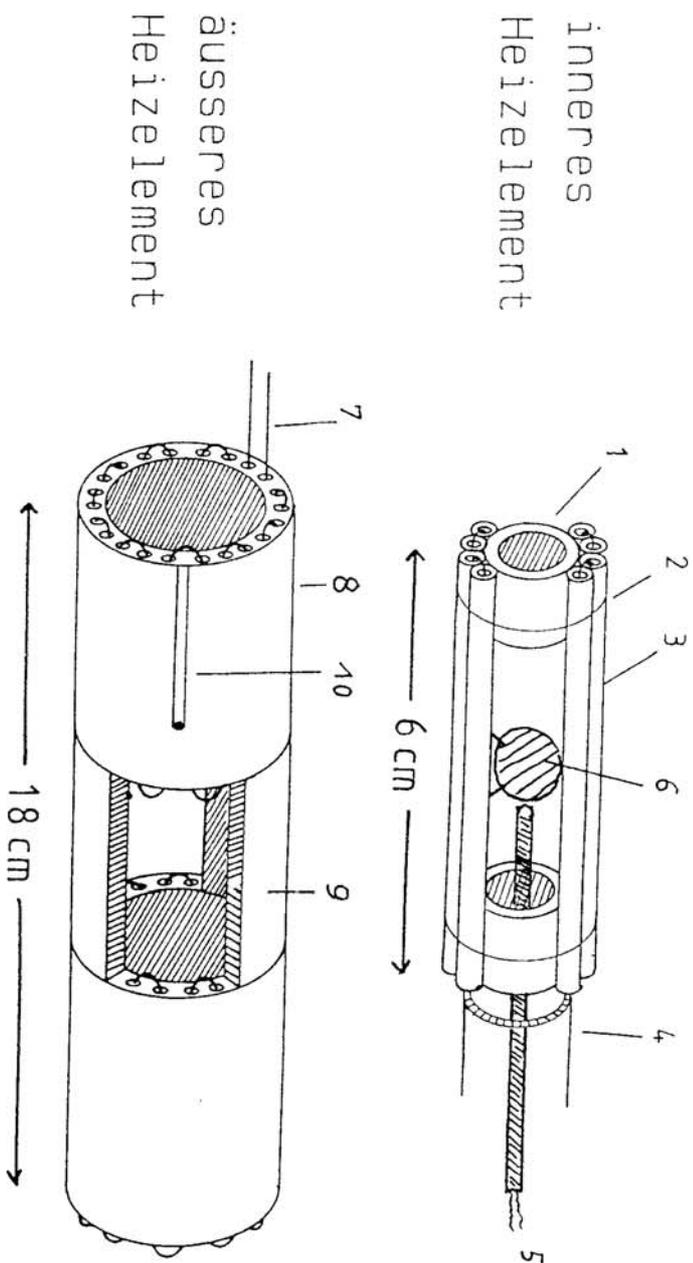


Abb. 5.4. Schematische Darstellung der reagierenden Mischoxide.

Messzelle zur Untersuchung von Reaktionen in oxidischen Festkörpern



Daten zur Spektroskopie-Messzelle

doppeltes Heizelementsystem
inneres Heizsystem gleichstromgeregelt
maximale Arbeitstemperatur: 1200°C
Langzeitkonstanz der Temp. < 1°C bei 1200°C
Standzeit etwa 7 Tage bei 1200°C
Baulänge in Strahlrichtung: 8 cm
Verschleiß nur bei den Heizdrähten

- 1) Distanzrohr aus Keramik
- 2) Platinschelle
- 3) Heizdrahtummantelung aus Keramik
- 4) Heizdraht (Platin/Rhodium $\varnothing=0.3$ mm, ZrO₂-dispersionsgehärtet)
- 5) gekapseltes Probenthermoelement + Regelelement
- 6) Probe auf Keramikständer mit Platinhalterung
- 7) Heizdraht (Kanthal A $\varnothing=1$ mm)
- 8) Heizrohr aus Keramik mit Löchern in Längsrichtung
- 9) Heizrohrsegmente aus Keramik mit Löchern in Längsrichtung
- 10) Regelthermoelement für das äußere Heizsystem

Abb. 5.5. Heizelemente der Hochtemperaturmesszelle.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Innere Oxidation von Magnesiowüstit

6.1.1 Diskussion der Oxidationskinetik von Magnesiowüstit

Vorbemerkung: Die Linienparameter zu den gezeigten Spektren sind im Anhang A3 zusammengefaßt.

Thermodynamischer Startzustand der untersuchten Proben ist ein Punkt im Homogenitätsbereich von $(Mg_{1-x}Fe_x)O$, der bei gegebener Zusammensetzung durch Temperatur und Sauerstoffaktivität eindeutig charakterisiert ist. Der Sauerstoffpartialdruck wurde vor dem Aktivitätssprung in der Regel so niedrig eingestellt, daß anhand von Mössbauerspektren kein dreiwertiges Eisen feststellbar war. Erhöht man isotherm die Sauerstoffaktivität, so resultiert hieraus ein Anwachsen des Fe^{3+} / Fe^{2+} -Verhältnisses. Wird bei einem solchen Aktivitätssprung die Phasengrenze überschritten, so stellt sich ein Gleichgewicht aus eisenverarmter $(Mg_{1-x}Fe_x)O$ -Matrix und $(Mg_{1-y}Fe_y)_3O_4$ -Mischphase mit Spinellstruktur ein. Im Phasendiagramm (Abb 3.1) wird ein solcher Sprung durch den nach oben gerichteten Pfeil angedeutet. In der folgenden Diskussion wird angenommen, daß die Restmatrix nahezu frei von Eisen ist und der Spinell stöchiometrische Zusammensetzung hat. Mikrosondenanalysen an oxidierten Proben bestätigen, daß diese Annahmen in guter Näherung zutreffen.

Abb. 6.1 zeigt eine Spektrenfolge von $(Mg_{0.98}Fe_{0.02})O$, die während einer Relaxation nach oxidierendem Aktivitätssprung bei $1000^\circ C$ aufgenommen wurde. Das erste Spektrum der Serie zeigt den Kristall nach der Gleichgewichtseinstellung unter reduzierender Atmosphäre ($\log a(O_2) = -12.10$). Das Spektrum wird gut durch ein einfaches Lorentz-Singulett beschrieben, das eine typische Linienform für zweiwertiges oktaedrisch koordiniertes Eisen in Magnesiowüstit ist, solange die Eisenkonzentration klein ist ($x_{Fe} \leq 0.01$). Mit zunehmender Oxidationszeit erscheint ein zusätzliches Dublett. Dieses Dublett hat Linienparameter, wie sie für ein $1000^\circ C$ -Spektrum von Magnesioferrit charakteristisch sind. Zur Identifizierung der Spinellkomponente zeigt Abb. 6.1 im unteren Bild ein Mössbauerspektrum von phasenreinem $MgFe_2O_4$ bei $1000^\circ C$. Während für die Beurteilung der Oxidationskinetik nur die Gesamtsignalkomponente des Spinells von Interesse ist, wurde das Spinellspektrum mit zwei Dubletts gefittet, womit die partiell inverse Kationenverteilung in Magnesioferrit berücksichtigt wird. Eine Diskussion hierüber findet im Kapitel 6.3 statt.

Für die Interpretation des Reaktionsablaufs wird angenommen, daß das gesamte dreiwertige Eisen in den Spinell reagiert. Die Auswertung der Spektren besteht in der Bestimmung des Flächenverhältnisses

$$R = \frac{A_{MW}}{A_{MW} + A_{MF}} = \frac{n(MW_{MW}^{2+})}{n(Fe_{tot})} \quad (6.1)$$

R entspricht dem Anteil von Fe^{2+} am gesamten Eisen. Abb. 6.2 und 6.3 zeigen die zeitliche Entwicklung von R im Bereich von $1000^\circ C$ bis $1100^\circ C$ für Mischkristalle mit $x_{Fe} = 0.01$ und $x_{Fe} = 0.02$ gegen \sqrt{t} aufgetragen. Die Berechnung der Punkte auf den einzelnen Zeitabschnitten wird im Anhang A3 erläutert. Aus dem linearen Verlauf von R(t) geht hervor, daß der Abbau zweiwertigen Eisens einem parabolischen Zeitgesetz folgt. Gemäß dem in 5.1.7 beschriebenen Zusammenhang zwischen Eisenoxidation und Schichtwachstum kann hieraus auf ein parabolisches Wachsen der reagierten Schicht geschlossen werden. Abb. 6.4 zeigt parabolische Wachstumskonstanten, wie sie aus den in-situ Mössbauerexperimenten für verschiedene Temperaturen und Eisenkonzentrationen bestimmt wurden. (Die numerischen Daten sind im Anhang A2 tabelliert).

Bei der Ableitung der Reaktionskonstanten wurde davon ausgegangen, daß die Proben so dicht waren, daß nur deren geometrische Oberfläche im Kontakt mit der äußeren Gasatmosphäre stand. Diese Annahme wird gerechtfertigt durch die gute Übereinstimmung der hier gewonnenen in-situ Konstanten für $x_{Fe} = 0.01$ mit den Daten von Luecke und Kohlstedt [1.12] sowie von Ricoult und Schmalzried

[1.8]. Luecke und Kohlstedt messen im Unterschied zu dieser Studie das Wachsen der äußeren Reaktionsfront ex-situ mit RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) an abgeschreckten Einkristallen und berechnen daraus unter Verwendung der Schmalzried'schen Modellvorstellungen die Wachstumskinetik der inneren Reaktionsschicht. Ricoult und Schmalzried benutzen elektronenmikroskopische Verfahren zum Ausmessen der inneren Reaktionsfront an Kristallen, die von 900°C abgeschreckt wurden.

Die in dieser Studie gewonnenen Daten liefern eine Bestätigung der in Gl. 4.10 vorhergesagten inversen Abhängigkeit der parabolischen Reaktionskonstanten von der Anfangs-Eisenkonzentration in Magnesiowüstit. Hierzu wurden die Reaktionskonstanten durch den Faktor $z \cdot (2 + x) / x$ (vergl. Gl. 4.10) dividiert und die Ergebnisse in Abb. 6.5 grafisch zusammengefaßt. Anhand der grafischen Darstellung erkennt man, daß nahezu alle Punkte entlang einer Geraden liegen. Dieses Ergebnis stellt somit einen ersten umfangreichen Test der Schmalzried'schen Theorie zur inneren Oxidation dar.

Eine weitere wichtige Möglichkeit, die Modellvorstellungen zur inneren Oxidation zu testen, besteht in einem Vergleich des Produktes von Leerstellendiffusionskoeffizient und Leerstellenkonzentration $D_V x'_V$ aus den Experimenten mit einer theoretischen Berechnung dieser Größe. Dieser Vergleich ist in Abb. 6.5 wiedergegeben. Der Bestimmung von $D_V x'_V$ (durchgezogene Linie in Abb. 6.5) liegen Berechnungen für x'_V zugrunde (siehe Anhang A4). Für den Leerstellen-Diffusionskoeffizient D_V wurde ein der Literatur entnommener Wert von

$$D_V = 0.38 \cdot e^{\frac{-2.3\text{eV}}{k_B T}} \quad (\text{cm}^2/\text{s})$$

benutzt [6.1]. Zur Ermittlung der Leerstellenkonzentration ist die Kenntnis über die Zusammensetzung der $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ -Phase notwendig, die unter den oxidierenden Bedingungen, hier die umgebende Luft, mit der Spinellphase im Gleichgewicht steht. Die hierzu notwendigen Berechnungen des Oxidationsgrades der Eisenionen lassen sich nach dem in Kap. 3.1.3 beschriebenen defektthermodynamischen Modell durchführen. Unter der Annahme, daß die Leerstellenkonzentration durch die Konzentration der Fe^{3+} -Ionen bestimmt ist, erhält man (siehe Anhang A4):

$$x_{V'} = 3.5 \cdot e^{\frac{-1.6\text{eV}}{k_B T}} .$$

Die Gesamtaktivierungsenergie für $D_V x_{V'}$ ergibt sich somit zu 3.9 eV. Wie Abb. 6.5 zeigt, stimmen die aus den theoretischen Berechnungen gewonnenen Werte bemerkenswert gut mit den aus den Reaktionskonstanten ermittelten Daten überein. Das ist umso erstaunlicher, wenn man bedenkt, daß in die Berechnung von $D_V x_{V'}$ drei unabhängige Größen eingehen:

Die nach thermodynamischen Daten berechnete Phasengrenze Magnesiowüstit | Magnesioferrit,

- das defektthermodynamische Modell zur Berechnung des Oxidationsgrades von Eisen in Magnesiowüstit an der Phasengrenze zu Magnesiowüstit und
- ein aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmter Leerstellen-Diffusionskoeffizient (eigene Messungen und [6.1]).

Der hier aufgezeigte Weg stellt somit eine Möglichkeit dar, mit wenig experimentellen Informationen Reaktionskonstanten für Festkörperreaktionen zu berechnen und somit deren Kinetik für unterschiedliche thermodynamische Bedingungen vorherzusagen.

6.1.2 Morphologische Aspekte

Wie bereits erwähnt, bleibt bei der Oxidation von Magnesiowüstit zu Magnesioferrit die fcc-Struktur des Sauerstoffuntergitters erhalten. Auf die Frage, ob bei der Phasenneubildung Verzerrungen größeren Ausmaßes eine Rolle spielen, kann ein Blick auf die Gitterkonstanten der beteiligten Phasen Auskunft geben. Die Gitterkonstante von MW beträgt mit zunehmendem Eisengehalt 4.21 Å bis 4.29 Å [3.8], die von Magnesioferrit 8.39 Å (25°C) [6.2], was relativ genau dem doppelten Wert von eisenarmen MW entspricht. Beide Phasen kristallisieren kubisch, so daß zu erwarten ist, daß der Einfluß von Verzerrungen hier von untergeordneter Bedeutung ist, jedoch die kubische MW-Matrix prägend auf die Morphologie der Ausscheidungen wirkt.

Abb. 6.6 zeigt MF-Ausscheidungen in einem $(\text{Mg}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}$ -Einkristall, wie sie während einer Oxidation bei 1000°C (70 Stunden) und anschließender Reifung bei 800°C (100 Stunden) auftreten. Es handelt sich dabei um eine Aufsicht in [100]-Richtung, so daß die beiden 90°-Richtungen in der Bildebene liegen. Die auf der Abbildung erkennbaren Kreuze und Rechtecke sind Anschnitte dreidimensionaler Strukturen, wie sie Abb. 6.7 schematisch zeigt. Aufgrund der kubischen Symmetrie ist keine der drei Richtungen bezüglich des Wachstums der Ausscheidungen bevorzugt. Eine ausführliche Behandlung der Morphologie der Reaktionsprodukte in Magnesiowüstit findet sich z.B. in [1.5].

Da die Untersuchungen in dieser Arbeit in erster Linie an polykristallinen Proben durchgeführt wurden, sollte Klarheit darüber geschaffen werden, inwiefern die hier gewonnenen Daten dem Vergleich mit Ergebnissen von Einkristallen standhalten können. Neben der guten Übereinstimmung der parabolischen Wachstumskonstante bei 1% Eisen sollten auch bildgebende Methoden das Auftreten innerer Ausscheidungen bestätigen.

Abb. 6.8 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen von $(\text{Mg}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}$ nach einem Oxidationsexperiment bei 1200°C an Luft (Dauer: 60 Stunden) und anschließender Reifung bei etwa 800°C (60 Stunden). Ein Vergleich mit dem Einkristallbild kann nur qualitativ erfolgen, da die Kristallorientierung im Polykristall statistisch ist. Dies führt dazu, daß die Ausscheidungen keine einheitliche Orientierung besitzen. Wie aus Abb. 6.8b zu ersehen ist, treten die Ausscheidungen (helle Strukturen mit unterschiedlicher Morphologie) ausschließlich innerhalb der Kristallite auf. Mikrosondenanalysen an genügend großen Ausscheidungen ergeben in guter Näherung eine stöchiometrische Spinell-Zusammensetzung. Die hellen Säume an den Korngrenzen, (Dicke der Säume in der Größenordnung von 1 µm), geben zwar einen Hinweis darauf, daß neben der inneren Oxidation auch Korngrenzendekoration auftritt, aber in Betracht der Kristallitgröße von bis zu 300 µm, (das entspricht in etwa der halben Probendicke), kann der Einfluß solcher Dekorationen als untergeordnet betrachtet werden.

6.2 Innere Reduktion von Magnesiowüstit

Wie aus dem Phasendiagramm (Abb. 3.1) zu ersehen ist, ist es möglich, mit Hilfe einer geeignet niedrigen Sauerstoffaktivität eine Reduktion des im Magnesiowüstit gelösten zweiwertigen Eisens zu Metall zu erzwingen (angedeutet durch den nach unten gerichteten Pfeil). Die Existenz innerer Ausscheidung bei Reduktions-Experimenten am System Mg-Fe-O ist von Ricoult und Schmalzried nachgewiesen worden [1.8]. Die prinzipiellen Unterschiede zwischen innerer Oxidation und innerer Reduktion in Mischkristalloxiden sind im Kapitel 4 behandelt.

Abb. 6.9 zeigt eine Folge von Mössbauerspektren während eines Relaxationsexperimentes nach reduzierendem Aktivitätssprung. Das Ausgangsspektrum ist wieder ein Lorentzsingulett (MW). Mit fortschreitender Zeit tritt eine zusätzliche Signalkomponente auf, die aufgrund ihrer Isomerieverschiebung metallischem Eisen zugeordnet werden kann. Zum Vergleich hierzu zeigt Abb. 6.9 im unteren Bild ein Spektrum von metallischem Eisen bei 1000°C.

Auffallend ist, das die Linienbreite dieses Singuletts mit $0.55 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ deutlich größer ist, als die in einem reinem Eisenabsorber bei 1000°C beobachtete von $0.28 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ [6.3]. Weiterhin auffällig ist die schon im Frühstadium der Reaktion erkennbare Verbreiterung

der Fe^{2+} -Komponente im Liniensystem. Ursache hierfür ist höchst wahrscheinlich eine Überlagerung von nicht aufgelösten Quadrupoldubletts. Sowohl in den Ausscheidungen als auch in der Matrix ist die Umgebung der Mössbaueratome als Folge des lokalen Umbaus des Anionengitters so stark gestört, daß die kubische Symmetrie um die Mössbaueratome in den nominell kubischen Ausgangs- und Produktphasen zerstört wird.

Für die Bildung der Eisenausscheidungen in einer $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ -Probe mit $x = 0.15$ wird bei 1000°C ein parabolisches Zeitgesetz mit einer Reaktionskonstanten von $7.2 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ gefunden. Abb. 6.10 zeigt die experimentell ermittelte Abnahme von $n(\text{Fe}_{\text{MW}}^{2+}) / n(\text{Fe}_{\text{tot}})$ als Funktion von \sqrt{t} . Die Bestimmung der Reaktionskonstanten erfolgt in analoger Weise zu der in Kapitel 5.1.7 beschriebenen Vorgehensweise.

6.3 Elektrische Leitfähigkeitsmessungen an Magnesiowüstit

Die elektrische Leitfähigkeit in $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ wird in erster Linie durch die Höhe der Eisenkonzentration bestimmt. Ein Beitrag der MgO-Matrix kann aufgrund der Größe der Bandlücke von MgO ausgeschlossen werden; sie beträgt etwa 5eV [6.9]. Bei hoher Sauerstoffaktivität liegt aufgrund des oxidierten Eisens eine größere Leerstellen-Loch-Konzentration vor, die zu einer erhöhten Leitfähigkeit führt.

Im Falle der Oxidation eines scheibenförmigen $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ -Kristalls und der Reduktion des oxidierten Kristalls kann eine in-situ Messung der Leitfähigkeit somit Hinweise bezüglich der Kinetik der Redoxvorgänge liefern. Weiterhin ist es möglich, mit Hilfe von Modellrechnungen die orts- und zeitabhängige Ladungsträgerkonzentration $c(x,t)$ zu beschreiben. Der Vergleich solcher Rechnungen mit dem experimentell erhaltenen Zeitverhalten der Eisenoxidation ermöglicht eine Abschätzung des Ladungsträger-Diffusionskoeffizienten (Gl. 6.2).

Hierzu wurde ein $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ -Einkristall mit $x_{\text{Fe}} \approx 0.01$ bei $T = 1300^\circ\text{C}$ an Luft oxidiert und anschließend wieder reduziert. Die zeitabhängig gemessenen Leitfähigkeiten sind in Abb. 6.11a in einer Auftragung σ vs \sqrt{t} zusammengefaßt. Zu erkennen ist ein linearer Anstieg von σ während der Oxidation und eine Abnahme bei der Reduktion in einer Anfangsphase von ca. 4 Stunden. Die Steigungen verhalten sich in etwa wie 1 (Oxidation) zu 0.6 (Reduktion), d.h. die Oxidation läuft in der Anfangsphase deutlich schneller ab als die Reduktion.

Die Sauerstoffaktivität vor der Oxidation wurde so niedrig eingestellt, daß nahezu das gesamte Eisen zweiwertig war. Die Berechnungen des Oxidationsgrades ergeben etwa 5% dreiwertiges Eisen bei $\log a(\text{O}_2) = -6$, $x = 0.01$ und $T = 1300^\circ\text{C}$ (Abb.3.3). Im Fall des oxidierten Kristalls ist das Eisen den Berechnungen zufolge zu etwa 80% im dreiwertigen Zustand. Abb. 6.11a zeigt weiterhin, daß der Kristall nach 1600 min nahezu durchoxidiert ist.

Der spezifische Widerstand eines Volumenelementes im Kristall ist proportional zur Konzentration der Elektronenlöcher und somit zur Leerstellenkonzentration. Als Ersatzschaltbild kann man den Kristall als eine Serienschaltung einzelner ohmscher Widerstände betrachten. Die gemessene Gesamtleitfähigkeit resultiert dann aus der Kehrwertsumme der Einzelwiderstände. Die orts- und zeitabhängige Ladungsträgerkonzentration läßt sich mit

$$c(x, t) = c_\infty + \frac{4}{\pi} (c_0 - c_\infty) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)} \sin\left(\frac{2n-1}{2L} \pi x\right) e^{-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D t}{4L^2}} \quad (6.2)$$

beschreiben [6.12]. Diese Gleichung ergibt sich als Lösung des entsprechenden Diffusionsproblems. Darin ist c_0 bzw. c_∞ die Ladungsträgerkonzentration im Gleichgewicht vor bzw. nach der Oxidation. Das entspricht der jeweiligen Fe^{3+} -Konzentration. L ist die Strecke von der Oberfläche bis zur Mitte des Kristalls, d.h. die halbe Dicke, und D der Ladungsträger-Diffusionskoeffizient.

Mit Gl. 6.2 wurden die $c(x,t)$ vs x -Diagramme in Abb. 11b für unterschiedliche Zeiten für 1300°C berechnet. Zu erkennen ist, wie vom Rand her mit zunehmender Zeit das Eisen im gesamten Kristall oxidiert wird. Für L wurde 0.075cm (halbe Kristalldicke), für D

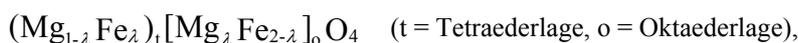
$$D_V = 0.38 \cdot e^{\frac{-2.3\text{eV}}{k_B T}} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (\text{vergl. Abschnitt 6.1.1})$$

benutzt. Die Diagramme zeigen, daß der Kristall nach diesem Modell nach etwa 1700 min nahezu durchoxidiert ist (markierte Kurve in Abb 11b). Diese Zeit stimmt gut mit der experimentell festgestellten Zeit (Abb. 6.11a) überein.

6.4 Kationenverteilung in Magnesioferrit

Magnesioferrit, MgFe_2O_4 , gehört zur Klasse der 2,3-Spinelle mit partiell inverser Verteilung der Kationen. Sowohl die Mg^{2+} - als auch die Fe^{3+} -Kationen besetzen sowohl tetraedrische als auch oktaedrische Lücken in dem kubisch dicht gepackten (fcc) Sauerstoffgitter. Die Kationenverteilung ist abhängig von der Temperatur. Es ist zu bemerken, daß die fcc-Struktur des Sauerstoffuntergitters in der Regel leicht verzerrt ist. Der Grad der Verzerrung wird allgemein durch einen Positionsparameter u angegeben, der im Idealfall (keine Verzerrung) einen Wert von 0.25 besitzt, wenn man den Ursprung der Elementarzelle in das Symmetriezentrum legt. Eine Vergrößerung von u bedeutet eine Verschiebung der Anionen in $[111]$ -Richtung derart, daß die Tetraederlücken auf Kosten der Oktaederlücken wachsen. Das ist leicht einzusehen, wenn man bedenkt, daß die Bindungsrichtungen der Kationen auf den Tetraederplätzen in den $[111]$ -Richtungen liegen. Für Magnesioferrit wird in der Literatur ein Wert für u von 0.257 [6.4] angegeben.

Mössbauerspektroskopisch lassen sich die tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Lagen von Fe^{3+} aufgrund der verschiedenen Isomerieverschiebungen unterscheiden. Die zum Vergleich mit dem Oxidationsprodukt von Magnesiowürst gemessenen Spektren an phasenreinen Spinell-Absorbern ermöglichen eine Bestimmung der temperaturabhängigen Verteilung von Eisen in Magnesioferrit auf den beiden Punktlagen. Abb. 6.12 zeigt eine Serie Mössbauerspektren von stöchiometrisch eingewogenem Magnesioferrit, die an Luft im Temperaturbereich von 500°C und 1100°C aufgenommen wurden. Die hieraus bestimmten Eisenverteilungen sind in Abb. 6.13 zusammen mit bekannten Literaturdaten (Trestman-Matts et. al. [6.5]) dargestellt, und zeigen eine gute Übereinstimmung. Aus dieser Abbildung ist zu entnehmen, daß die Eisenverteilung auf den beiden Lagen nahezu temperaturunabhängig ist. Schreibt man Magnesioferrit formal mit dem Inversionsparameter λ als



wobei $\lambda = 0$ die normale und $\lambda = 1$ die inverse Kationenverteilung als Grenzwerte angibt, so kann man die Temperaturabhängigkeit der Verteilung mit

$$z = \frac{(1-\lambda)(2-2\lambda)}{2\lambda^2} = e^{\frac{E}{RT}} \quad (6.4)$$

beschreiben. E ist die für die Austauschreaktion $\text{Mg}_o + \text{Fe}_t = \text{Fe}_o + \text{Mg}_t$ notwendige Energie. Eine Arrhenius-Auswertung der gemessenen Eisenverteilung ergibt für E einen Wert von etwa 6 kJ/mol .



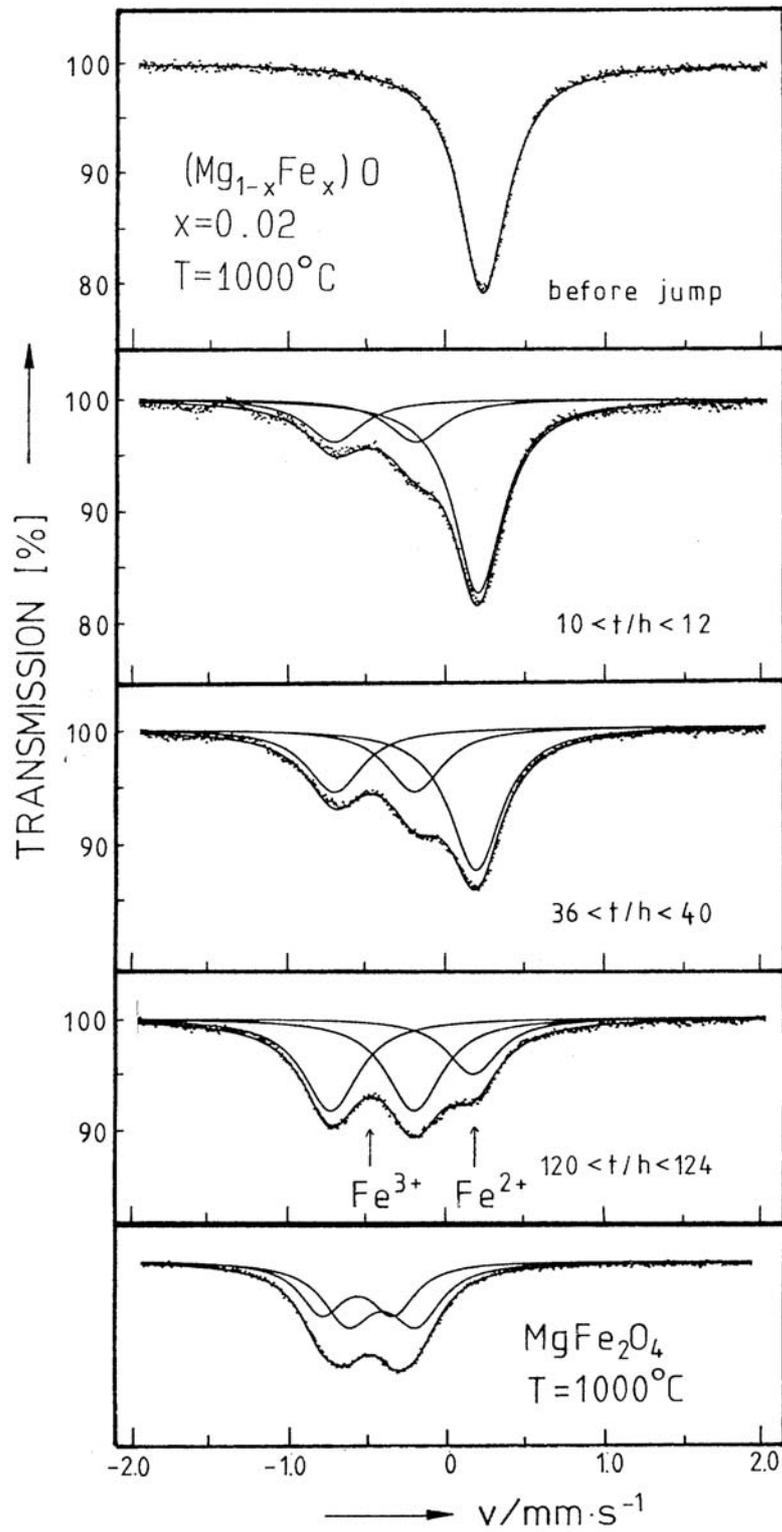


Abb. 6.1. In-situ Mössbauerspektren während einer inneren Oxidation von $(\text{Mg}_{0.98}\text{Fe}_{0.02})\text{O}$ mit Vergleichsspektrum von MgFe_2O_4 bei 1000°C .



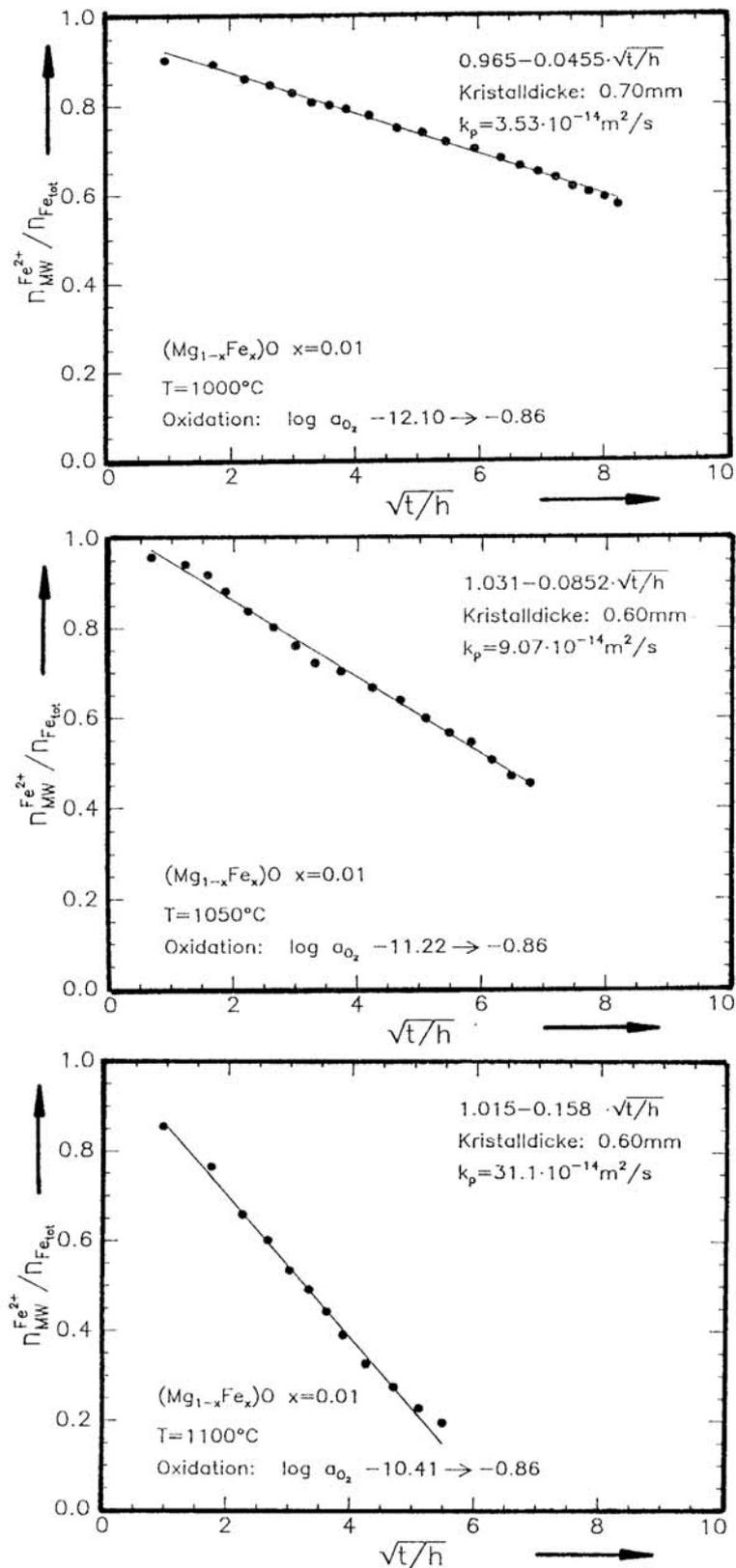


Abb. 6.2. Zeitliche Entwicklung von $R = \frac{n_{Fe^{2+}}^{MW}}{n_{Fe_{tot}}}$ bei innerer Oxidation von $(Mg_{0.99}Fe_{0.01})O$ bei 1000°C , 1050°C und 1100°C (siehe Text).

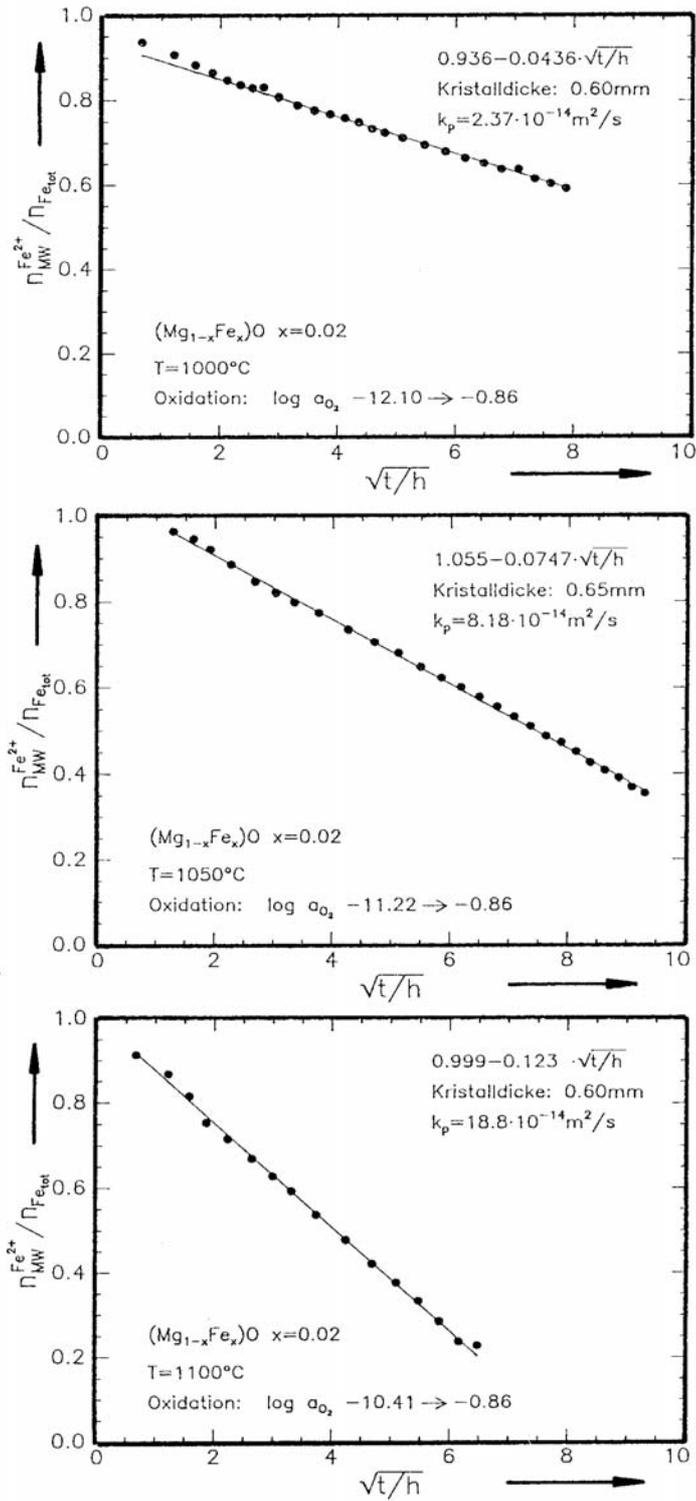


Abb. 6.3. Zeitliche Entwicklung von $R = \frac{n_{Fe^{2+}}^{MW}}{n_{Fe_{tot}}}$ bei innerer Oxidation von $(Mg_{0.98}Fe_{0.02})O$ bei 1000°C, 1050°C und 1100°C.

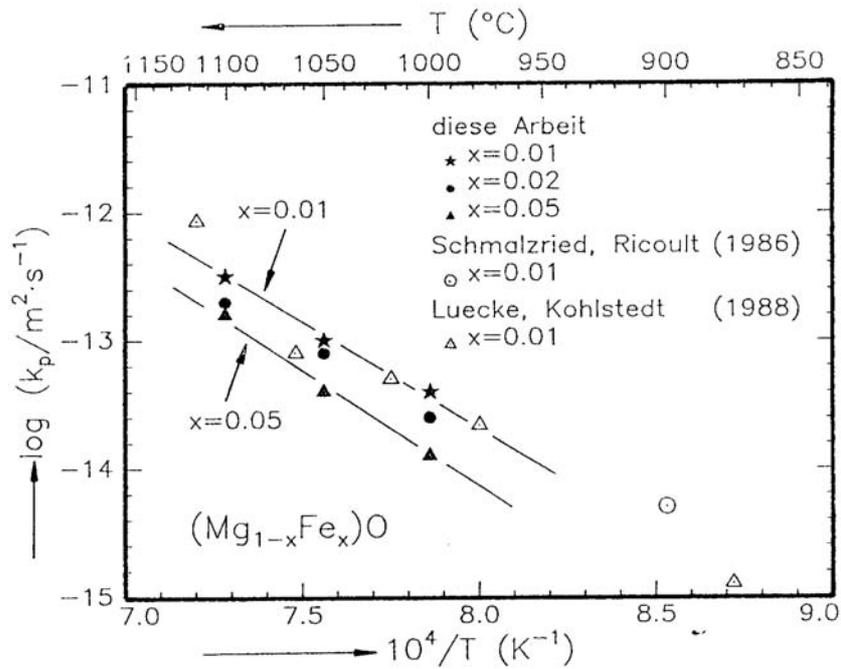


Abb. 6.4. Parabolische Wachstumskonstanten für die innere Oxidation von $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung.

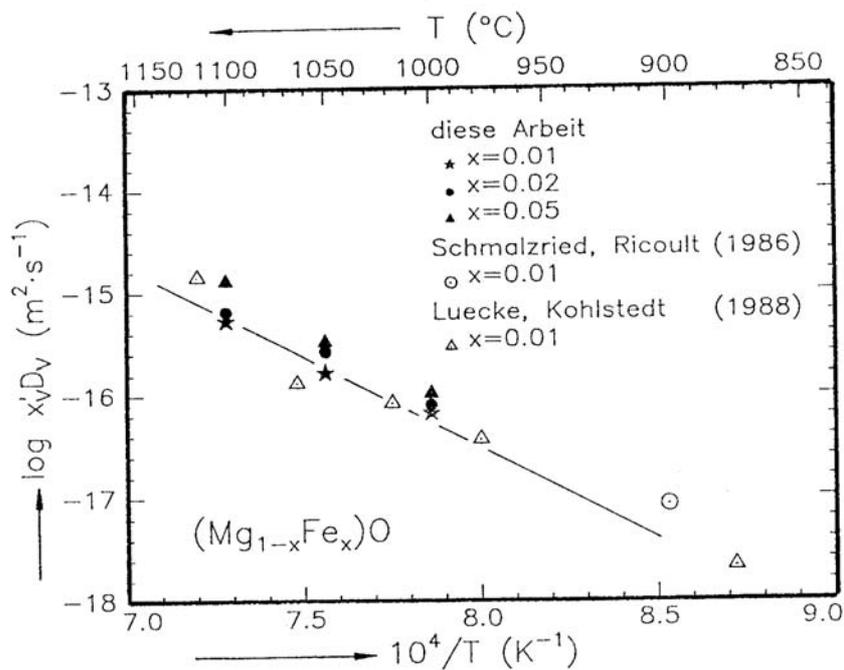


Abb. 6.5. Temperaturabhängigkeit von $x_v D_v$. Die Punkte sind nach Gl. 4.10 aus den k_p -Werten berechnet worden. Zur durchgezogenen Linie siehe Text.

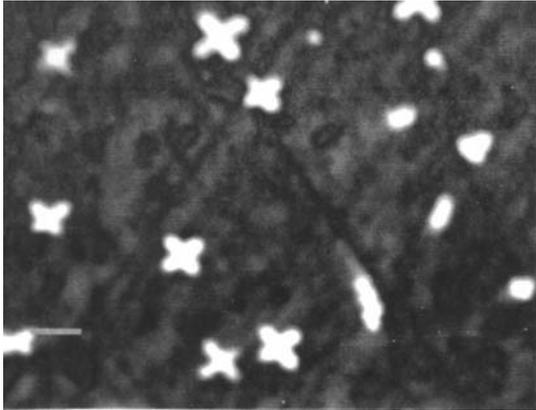


Abb. 6.6. Magnesioferrit Ausscheidungen in $(\text{Mg}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}$ - Einkristall. Länge des Balkens: $1\mu\text{m}$

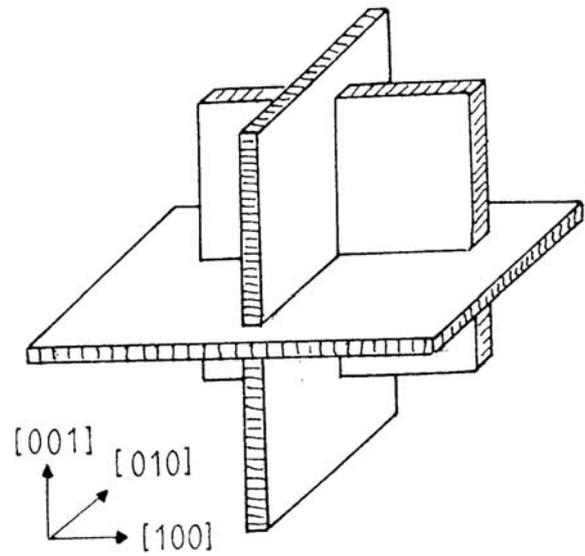


Abb. 6.7. Prinzipielle Struktur der Magnesioferrit Ausscheidungen.

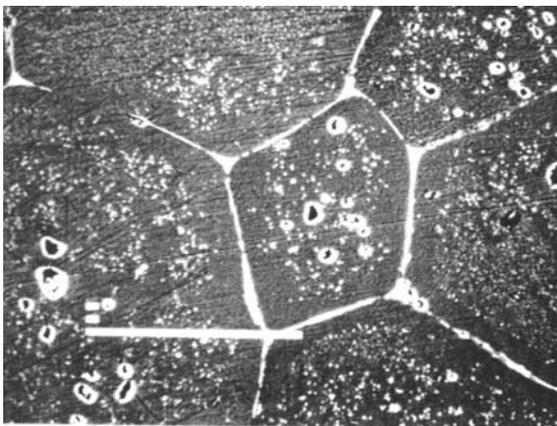
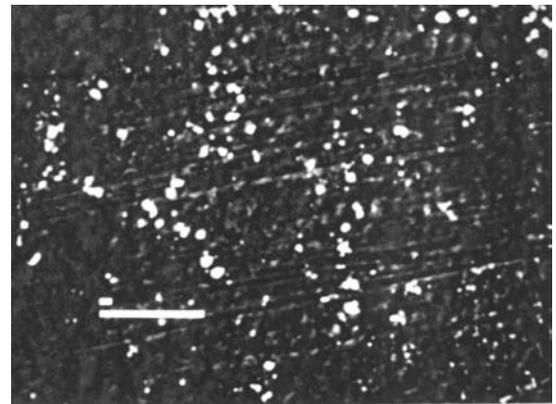


Abb. 6.8. Magnesioferrit Ausscheidungen in $(\text{Mg}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}$ - Polykristall. Länge der Balken: links $100\mu\text{m}$ rechts $10\mu\text{m}$.



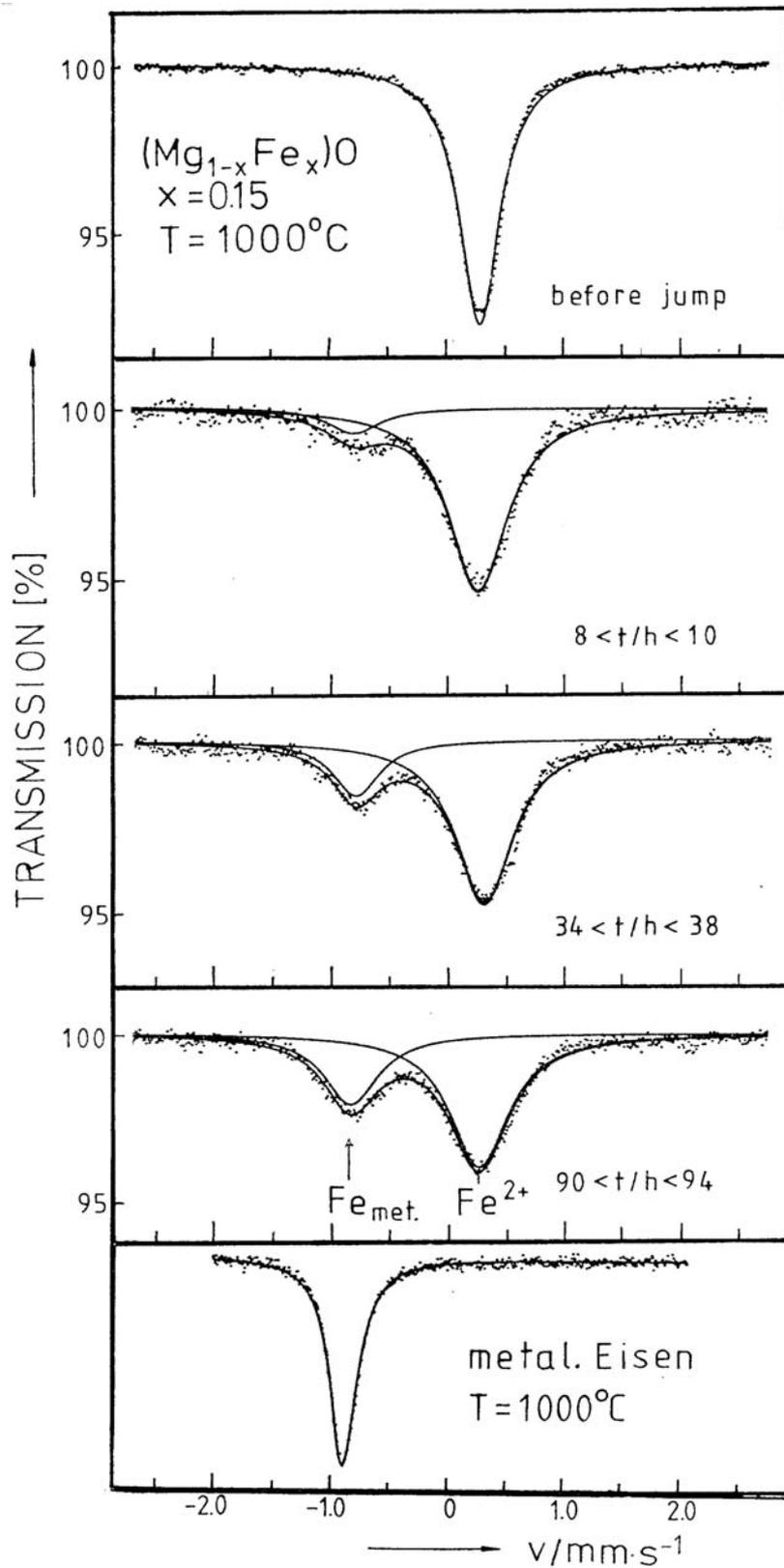


Abb. 6.9. In-situ Mössbauerspektren während einer inneren Reduktion von $(\text{Mg}_{0.85}\text{Fe}_{0.15})\text{O}$ mit Vergleichsspektrum von metallischem Eisen bei 1000°C .



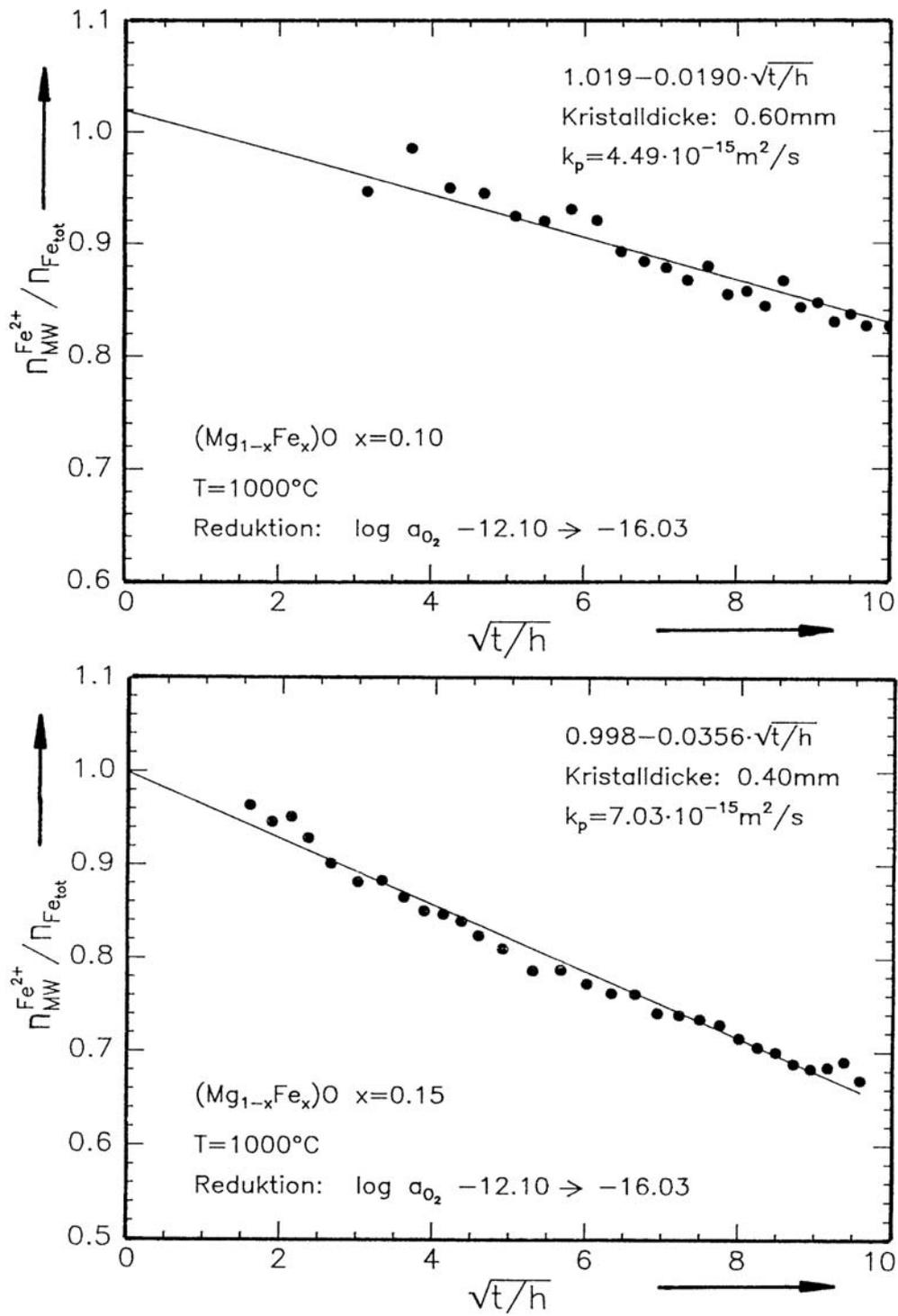


Abb. 6.10. Zeitliche Entwicklung von $R = \frac{n_{Fe^{2+}}^{MW}}{n_{Fe_{tot}}}$ bei innerer Reduktion von $(Mg_{1-x}Fe_x)O$ mit $x = 0.10$ und $x = 0.15$ bei 1000°C .

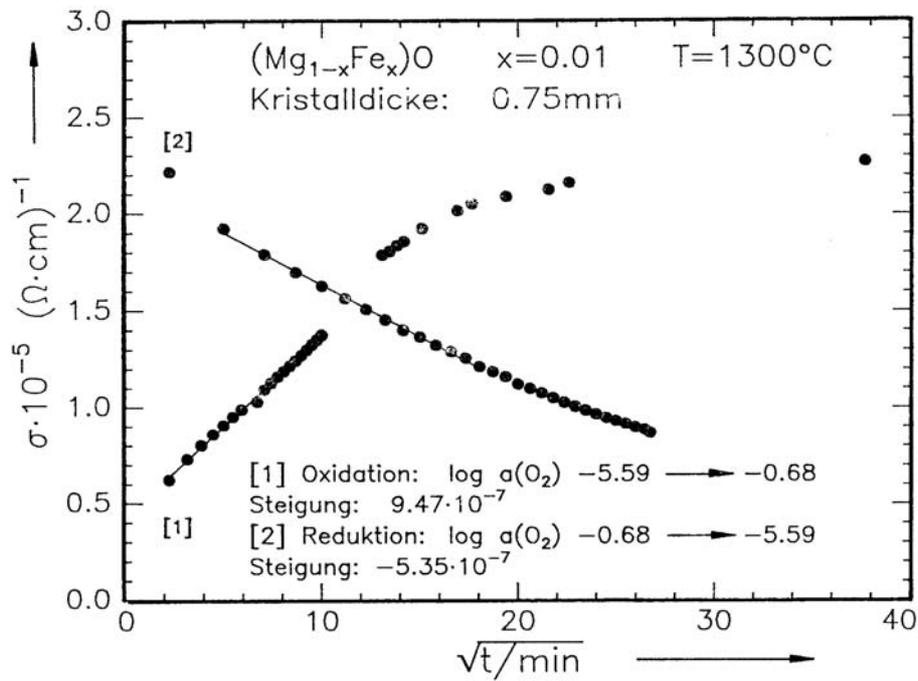


Abb. 6.11a. Elektrische Leitfähigkeit während einer Oxidation und anschließenden Reduktion von $(\text{Mg}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}$ bei 1300°C .

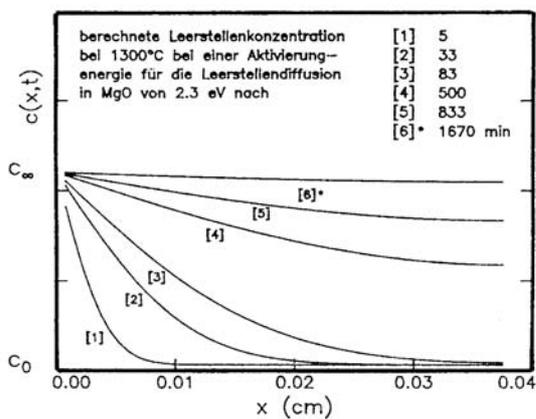


Abb. 6.11b. Berechnete Leerstellenkonzentrationen in $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ nach verschiedenen Zeiten.

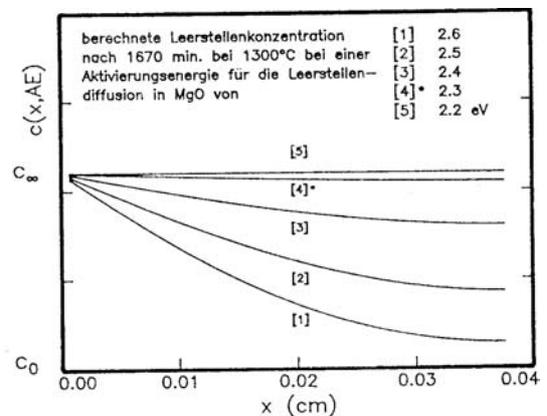


Abb. 6.11c. Berechnete Leerstellenkonzentrationen in $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ für unterschiedliche Diffusionskoeffizienten.

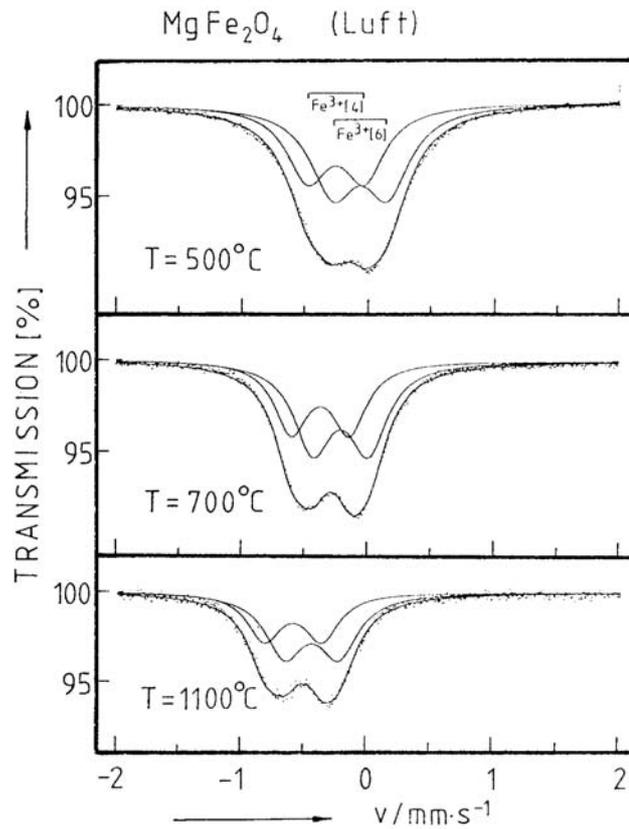


Abb. 6.12. Mössbauerspektren von stöchiometrischem MgFe_2O_4 bei hohen Temperaturen mit eingezeichneten Punktlagen der Fe^{3+} -Kationen.

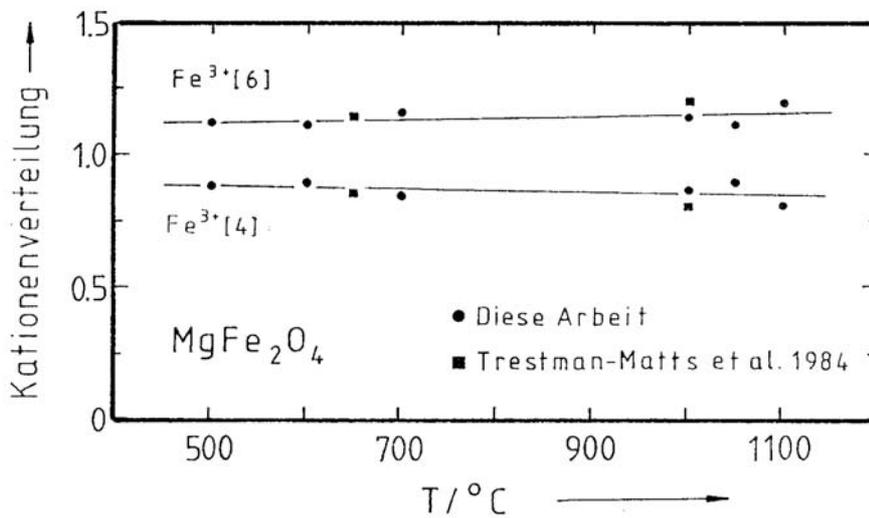


Abb. 6.13. Verteilung von Eisen auf oktaedrisch und tetraedrisch koordinierten Plätzen in Magnesioferrit und Vergleich mit Literaturdaten [6.5].

6.5 Oxidation von Olivin

6.5.1 Hochtemperaturspektren von Olivin

Wie bereits erwähnt wurde, existieren in der Olivinstruktur zwei unterschiedliche Punktlagen M1 und M2, die von den zweiwertigen Kationen besetzt sind. Im Mössbauerspektrum bedeutet das infolge von Quadrupolwechselwirkungen die Existenz zweier Dubletts, die erst bei höherer Temperatur (ab etwa 700°C) für eine Analyse der Eisenverteilung genügend voneinander aufgelöst sind.

Abb. 6.14 und 6.15 zeigen Gleichgewichts-Mössbauerspektren eines Fa_{10} -Einkristalls bei unterschiedlichen Temperaturen und die Temperaturabhängigkeit der Linienparameter. Hieraus geht hervor, wie sich die Aufspaltungen unterschiedlich mit steigender Temperatur ändern. Aus der Literatur ist bekannt, daß Eisen auf der M2-Position bei hoher Temperatur zu einer größeren Quadrupol-aufspaltung führt als Eisen auf der M1-Position [6.8].

Anzumerken ist, daß bei der Beschreibung der Spektren von symmetrischen Dubletts ausgegangen wurde. Prinzipiell muß eine solche Interpretation bei der orthorhombischen Olivinstruktur aufgrund der Richtungsabhängigkeit des Feldgradienten kritisch hinterfragt werden. Im folgenden wird jedoch gezeigt, daß diese Problematik bei der Analyse der Kinetikspektren aus den Oxidationsexperimenten keine Rolle spielt.

6.5.2 Kinetikspektren der Olivinoxidation

Um die Aussagefähigkeit und auch die Grenzen der Mössbauerspektroskopie bei der Untersuchung der Oxidationskinetik im Olivin zu demonstrieren, soll zunächst eine Spektrenfolge aus einem Oxidationsexperiment diskutiert werden (Abb. 6.16).

Das erste Spektrum zeigt den Kristall nach der Gleichgewichtseinstellung bei 1050°C und einer Start-Sauerstoffaktivität von $\log a(\text{O}_2) = -11.22$. Der Fit besteht, wie in Kap. 6.5.1 beschrieben, aus zwei voneinander aufgelösten Dubletts. Diese beiden Liniensysteme werden im folgenden wie eine zusammenhängende Spektrenkomponente mit festem Linienprofil, d.h. konstant gehaltenen Linienparametern und einer sich zeitlich verändernden Amplitude behandelt. Damit ist die Frage, inwieweit die einzelnen Dubletts infolge der nicht kubischen Kristallstruktur asymmetrisch sind, nicht mehr von Bedeutung. Die folgenden Spektren zeigen die Veränderungen in dem Kristall während der Relaxation nach dem oxidierenden $a(\text{O}_2)$ -Sprung. Das rechte, abnehmende Liniensystem (das sind die rechten Hälften der beiden Olivindubletts) läßt sich gut mit dem konstantgehaltenen Linienprofil beschreiben.

Weiterhin erkennt man ein neues, mit der Zeit an Fläche zunehmendes Dublett, das die linke Spektrenhälfte vom Olivin überlagert. Gleichartige Experimente, die bei höheren Temperaturen durchgeführt wurden, lassen zusätzlich erkennen, daß die Aufspaltung dieses Dubletts mit steigender Temperatur kleiner wird und bei dem 1200°C-Spektrum nicht mehr aufgelöst ist. Zur Illustration hierzu sind in Abb. 6.18 die jeweils letzten Spektren bei Reaktionstemperatur aus den Spektrenfolgen zusammengefaßt. In der Diskussion der Ergebnisse im Zusammenhang mit den Modellvorstellungen zur Oxidation wird auf die Problematik der Zuordnung der Signalkomponenten zu den Phasen eingegangen.

Wie beim Magnesiowüstit wird während der Oxidation der zeitliche Abbau des zweiwertigen Eisens verfolgt. Die Annahme dabei ist, daß zweiwertiges Eisen nur in der Ausgangsphase Olivin vorliegt, während das entstehende dreiwertige Eisen in eisenhaltige Produktphasen eingebaut wird.

Abb. 6.17 zeigt den Fe^{2+} -Abbau in Abhängigkeit von \sqrt{t} zwischen 1000°C und 1200°C. In allen Fällen wird während der Anfangsphase der Oxidation (etwa 20 Stunden) eine parabolische Kinetik beobachtet. Ab 1050°C zeigen die Diagramme, daß nach einer Anfangszeit eine Verlangsamung der parabolischen Abbaukinetik eintritt.

Im folgenden Kapitel wird auf die angedeuteten Probleme eingegangen und die hier gefundenen Ergebnisse anhand der Modellvorstellungen zur inneren Oxidation diskutiert.

6.5.3 Diskussion der Oxidationskinetik von Olivin

Für die Diskussion der Olivinoxidation ist es notwendig, sich zunächst mit zwei Gruppen von Fragestellungen zu beschäftigen.

1. Welches sind die Produktphasen, in die das oxidierte Eisen eingebaut wird? Inwieweit ist eine Zuordnung der Liniensysteme in den Mössbauerspektren zu den vorliegenden Phasen möglich?
2. Welches sind die Transportwege für die Kationen und für die Fehlstellen? Wieweit spielen innere Oberflächen wie z.B. Versetzungen für die Kinetik der Oxidation eine Rolle? Welches sind die mobilen Spezies?

Die Situation ist beim Olivin im Gegensatz zum Mg-Fe-O-System deutlich komplexer. Daher werden zur Klärung der Fragen ergänzend Informationen aus bildgebenden Analysen hinzugezogen.

Zu 1.: Das Phasendiagramm von Fa_{10} (Abb 3.5) sagt für die Olivinoxidation an Luft die Produktphasen Hämatit und Pyroxen neben eisenverarmtem Olivin (H / P / O) voraus. Zwischen diesem Feld und dem reinen Olivinfeld (O) liegt ein Bereich mit den Phasen Magnetit, Pyroxen und eisenverarmten Olivin (M / P / O), der eine relativ geringe Existenzbreite besitzt. Dieses Feld erstreckt sich bei Temperaturen ab 1200°C bis nahe an Luft.

Aus dem Phasendiagramm geht allerdings nicht die Existenz der Deckschicht hervor, die bei der Oxidation an der Kristalloberfläche entsteht (Abb. 6.24). Diese Deckschicht konnte bei allen durchgeführten Experimenten beobachtet und mit der Mikrosonde hinreichend zuverlässig analysiert werden. Die Analysen der eisenhaltigen Bereiche in den Deckschichten deutet in allen Fällen auf MgO und Magnesioferrit hin. Eisen und Magnesium sind größenordnungsmäßig in gleichen Mengen in der Deckschicht vertreten.

Hämatit und Magnesioferrit können bei hohen Temperaturen mössbauerspektroskopisch nicht zuverlässig voneinander unterschieden werden, da sowohl Isomershift als auch Linienbreite und Aufspaltung zu ähnlich sind. Abb. 6.19 zeigt anhand von Spektren phasenreinen Hämatits und Magnesioferrits die Ähnlichkeit der Linienformen. Bei Raumtemperatur treten bei beiden Phasen magnetische Aufspaltungen auf, die prinzipiell unterscheidbar sind (Abb. 6.20) und für eine qualitative Abschätzung des Mengenverhältnisses geeignet sind.

Als weitere mögliche eisenhaltige Phase ist Pyroxen in Betracht zu ziehen. Pyroxen ist im Vergleich zu Olivin siliziumreicher und eine Nachbarphase zu Olivin. Es ist allerdings unwahrscheinlich, daß Pyroxen mit merklichem Gehalt an dreiwertigem Eisen entsteht. Analog zu den Olivinen existiert bei den Orthopyroxenen eine vollständige Mischreihe aus den Endkomponenten Enstatit (En), MgSiO_3 und Ferrosilit (Fs), FeSiO_3 . Eisen liegt in der Pyroxenstruktur wie Magnesium zweiwertig vor. Mössbaueruntersuchungen an natürlichem Enstatit mit etwa 10% Ferrosilitanteil bei 1000°C (Abb. 6.21) zeigen, daß eisenhaltiger Pyroxen an Luft instabil ist. Das Eisen wird unter diesen Bedingungen nahezu vollständig oxidiert. Nach 5 Tagen Oxidation bei 1000°C an Luft zeigt das Spektrum des oxidierten Pyroxens (Abb. 6.21c) einen Rest des Pyroxensignals von etwa 7%.

Ein weiteres Argument für den Ausschluß von eisenhaltigem Pyroxen als Produktphase zeigt der Vergleich von oxidiertem Olivin mit nicht oxidiertem Pyroxen bei jeweils 1000°C (Abb. 6.22). Käme Pyroxen als Produktphase in Betracht, sollte die linke Spektrenhälfte des Pyroxens (unteres Bild) als Signalkomponente im Spektrum des oxidierten Olivins (oberes Bild) deutlich in der markierten Flanke auffallen. Aufgrund des Fehlens dieser Komponente läßt sich mit hoher Sicherheit feststellen, daß eisenhaltiger Pyroxen keine Produktphase bei der Olivinoxidation darstellt. Die Frage, inwieweit bei der Oxidation Enstatit oder SiO_2 als siliziumreiche Phasen entstehen, läßt sich anhand der Spektren nicht beantworten.

Ein weiterer Punkt, der aus dem Phasendiagramm nicht hervorgeht, ist die Frage, ob in dem untersuchten Temperaturbereich die Produktphase Hämatit mit zunehmender Temperatur durch Magnetit ersetzt wird. Wie schon erwähnt, zeigt das Produktsignal im Spektrum nach der 1200°C-Oxidation keine Aufspaltung mehr. Ein Vergleich des Produktsignals mit einem Spektrum von reinem Magnetit (Abb. 6.19) zeigt eine qualitativ gute Übereinstimmung der verbreiterten Linienform. Ergänzend hierzu muß erwähnt werden, daß das Produktspektrum wiederum von der Magnesioferrit-Komponente in der Deckschicht überlagert wird.

Die Mikrosondenanalysen zeigen zusätzlich noch Phasen an, die im Gegensatz zum Olivin siliziumreicher sind. Ob es sich dabei um SiO₂- oder eisenarme Pyroxenphasen handelt, kann auf Grund der Inhomogenität der Ausscheidungen nicht entschieden werden. Sowohl die Mössbauerspektroskopie als auch die Mikrosondenanalytik zeigen, daß nach langer Oxidationszeit (14 Tage bei 1100°C) ein Rest des Eisens im Olivin zurückbleibt (etwa 20% der Fayalit-Anfangsmenge). Aufgrund dieser Beobachtungen läßt sich die Frage nach den Phasenverhältnissen qualitativ wie folgt zusammenfassen:

Bei allen Temperaturen (1000°C - 1200°C) entsteht eine äußere siliziumfreie Deckschicht mit einer Zusammensetzung aus MgO und MgFe₂O₄.

- Im Kristallinneren wird das Eisen von den Defekten (h[•]) oxidiert und es entsteht Hämatit, bei höherer Temperatur (ab etwa 1050°C) zunehmend Magnetit.
- Die Mössbauerspektren geben keinen Hinweis darauf, daß bei der Oxidation eisenhaltiger Pyroxen entsteht. Die Mikrosondenanalyse deutet jedoch auf die Existenz siliziumreicher Phasen hin (SiO₂ oder Pyroxen, der vermutlich nahezu eisenfrei ist).
- Ein erheblicher Teil des Eisens bleibt im Olivin zurück.

Die Interpretation zum Verbleib des Pyroxens wird durch die Literatur gestützt. Haggerty und Barker [6.11] berichten aufgrund von Röntgenuntersuchungen an Fa₂₀-Einkristallen, daß bei der Oxidation im Temperaturbereich von 600°C und 1000°C als Oxidationsprodukte neben Hämatit auch Magnetit und Pyroxen entstehen, wobei der Pyroxen nach weiterem Tempern bei 950°C zu Forsterit und SiO₂ zerfällt.

Zu 2.: Silizium und Sauerstoff haben im Vergleich zu Magnesium und Eisen vergleichsweise kleine Diffusionskoeffizienten in Olivin, so daß Bulkdiffusion von Si⁴⁺ und O²⁻ nicht zu erwarten ist. Für Silizium wird diese Erwartung durch seine Abwesenheit in der Deckschicht unterstrichen. Für die Verlangsamung der parabolischen Abbaukinetik, die die R vs \sqrt{t} - Diagramme in Abb 6.17 für den Abbau von Fe²⁺ nach fortgeschrittener Zeit zeigen, erscheint die folgende Interpretation plausibel. Denkbar ist, daß zwei Mechanismen mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten parallel ablaufen. Für die hier untersuchten Olivine wird in der Literatur eine Versetzungsdichte von etwa 10⁵ cm⁻² angegeben [6.7]. Diese Versetzungen bilden innere Oberflächen im Kristall. Aus der Literatur ist die Möglichkeit bekannt, diese Oberflächen durch Anoxidieren des Kristalls zu dekorieren [6.10]. Stellt man sich den Kristall aus einzelnen Kristalliten aufgebaut vor und nimmt man an, daß die Korngrenzen schnelle Transportwege für das "Oxidationsmittel" V^{••} und h[•] in das Kristallinnere zur Verfügung stellen, so kann man die Olivinoxidation in zwei Phasen einteilen. Zunächst erfolgt ein relativ schneller Antransport von V^{••} und h[•] entlang der inneren Oberflächen in den Kristall hinein. Damit beginnt auf einer zunehmend größeren Fläche oberflächennahe Eisenoxidation. Das "Volllaufen" des Kristalls mit den Defekten bestimmt die Anfangskinetik der Oxidation. Sind die Korngrenzen mit Sauerstoff gesättigt, überwiegt die langsamere Kinetik der Bulk-Oxidation innerhalb der Kristallite, wie sie schon beim Magnesioferrit beschrieben wurde. Ein Bild von den Oxidationsprodukten in der Deckschicht und im Kristallinneren von Olivin gibt Abb. 6.24.

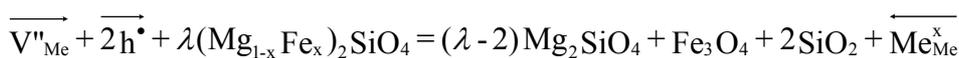
In der Deckschicht fallen innerhalb der hellen Bereiche (Magnesioferrit) dunkle Zonen auf, die nahezu eisenfreies MgO darstellen. Im Inneren des Kristalls wird deutlich, wie sich die Oxidationsprodukte Hämatit bzw. Magnetit entlang der Versetzungslinien gebildet haben. Die dunklen Bereiche stellen die Olivin-Restmatrix mit etwa 3% Fayalitanteil dar.

An dieser Stelle soll die Möglichkeit erwähnt werden, daß die Versetzungen mögliche Transportwege für das Eisen an die Oberfläche bilden. So ließe sich der hohe Eisenanteil in der Deckschicht erklären, der sonst aufgrund der unterschiedlichen Bulk-Diffusionskoeffizienten von Mg^{2+} und Fe^{2+} unverständlich bliebe ($D_{Fe} \approx 3.5D_{Mg}$, [6.13]).

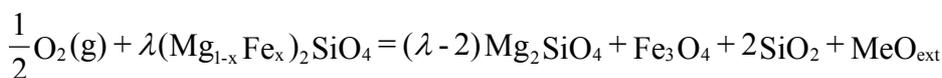
Eine quantitative Diskussion der Olivinoxidation nach dem Modell von Schmalzried läßt sich unter den folgenden Annahmen führen. Auf einige Probleme, die in den Annahmen stecken, wird im Anschluß eingegangen.

- Da D_{Si} und $D_O \ll D_{Mg}$ und D_{Fe} , wird die Kinetik der Oxidation durch den Fluß von Kationenleerstellen in den Kristall und dem damit gekoppelten Fluß der Fe^{2+} - und Mg^{2+} -Kationen aus dem Kristall bestimmt. Das Silizium-Sauerstoffgitter wird als statisch angenommen. Die Transporteigenschaften der zweiwertigen Kationen sind unabhängig von der aktuellen Zusammensetzung und Menge der Olivinphase.
- Als Produktphasen entstehen im Kristallinneren Magnetit und SiO_2 , und es bleibt eisenfreier Olivin zurück.

Da die Prozesse im wesentlichen analog zu der Magnesiowürst-Oxidation ablaufen, werden die Teilschritte hier nur kurz angedeutet. Die Oxidation beginnt an der Oberfläche (0) mit der Oxidation von Me ($Me = Mg, Fe$) zu MeO. MeO wird als Deckschicht an die Kristalloberfläche eingebaut. Die dabei entstehenden Leerstellen V'' und Elektronenlöcher h^\bullet wandern infolge ihres Konzentrationsgradienten in den Kristall, wo Olivin von den h^\bullet oxidiert und zu Magnetit, SiO_2 und Me^{2+} abgebaut wird. Me^{2+} fließt über die Leerstellen zur Kristalloberfläche und baut mit dem Luftsauerstoff die äußere Deckschicht auf. Analog zur Magnesiowürst-Oxidation entsteht eine Deckschicht, die sich von 0 bis ξ' erstreckt und eine intern oxidierte Schicht von 0 bis ξ'' , deren Wachstumskinetik über die Teilchen- und Defektflüsse gekoppelt ist. Dabei laufen die folgenden Teilreaktionen an der Oberfläche und im Kristallinneren ab:



(\rightarrow in den Kristall, \leftarrow an die Oberfläche.) Die Summenreaktion ist:



Aus der Eisenbilanz ergibt sich $\lambda = 3 / (2 \cdot x)$. Ein wenig genauer wird die Bilanz, wenn man auch das Eisen in der externen Schicht berücksichtigt. Mit $MeO_{ext} = (Mg_{1-y} Fe_y)O_{ext}$ wird $\lambda' = (3 + y) / (2 \cdot x)$. Nimmt man an, daß Eisen und Magnesium in gleicher Menge in der Deckschicht vorliegen, wie es in etwa die Mikrosondenanalyse zeigt, d.h. $y = 0.5$, erhält man für $x = 0.1$ (Fa₁₀-Olivin): $\lambda = 15$ und $\lambda' = 17.5$. An dieser Stelle sollen auch die Werte für λ erwähnt werden, die sie ergäben, wenn anstelle von Magnetit Hämatit als Produktphase angenommen wird. Dann ist $\lambda = 10$ und $\lambda' = 12.5$.

Als eine erste, einfache Möglichkeit, aus der gemessenen Oxidationskinetik Reaktionskonstanten für den Olivinabbau zu bestimmen, bietet sich das im Abschnitt 5.1.7 beschriebene Verfahren an, aus der Menge des dreiwertigen Eisens unter den gleichen Annahmen, wie sie bei Magnesiowüstit-Oxidation getroffen wurden, die Dicke der oxidierten Schicht zu berechnen.

$$k_p = \frac{\alpha^2 d^2}{8}, \quad \alpha = \text{Steigung}, d = \text{Kristalldicke.} \quad (6.8)$$

Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abb. 6.23 zusammengefaßt. Es sollte gleich erwähnt werden, daß diese Modellvorstellung die Realität nicht vollständig beschreibt, da die Versetzungen im Olivinkristall nicht berücksichtigt werden. Nimmt man für den Kristall ein Netzwerk aus solchen Versetzungen an, so ist das im Modell an zwei Stellen zu berücksichtigen.

Die Berechnung der Reaktionskonstanten ist mit der kleineren Steigung aus den R vs \sqrt{t} - Diagrammen (verlangsamte Oxidationskinetik) vorzunehmen, da wahrscheinlich erst ab dieser Zeit die Bulkoxidation überwiegt, wie in der Diskussion oben dargelegt wurde.

- Für den Kristallitdurchmesser d müßte ein mittlerer Korndurchmesser anstelle der Dicke des Gesamtkristalls treten. Die Bestimmung solcher mittleren Kristallitgrößen müßte anhand einer ausführlichen statistischen Analyse von Oxidationsbildern, wie in Abb. 6.24 gezeigt, erfolgen.

Beide Korrekturen führen zu kleineren α - und d -Werten, wodurch kleinere Reaktionskonstanten resultieren. Die im ersten Punkt erwähnte Korrektur ist für die Oxidationsmessungen bei 1050, 1100 und 1200°C durchgeführt worden, wobei als Dicke weiterhin der Durchmesser des gesamten Kristalls zugrunde gelegt wurde. Diese Modifikation führt, wie Abb 6.23 zeigt, zu kleineren k_p -Werten, jedoch ist die Änderung nicht systematisch. Um zu verlässlicheren Daten zu kommen, müssen mit Sicherheit auch die individuellen Korndurchmesser berücksichtigt werden. Auf eine quantitative Behandlung wird hier jedoch nicht weiter eingegangen.

Ein Vergleich mit existierenden Literaturdaten (Wu und Kohlstedt [6.6]) ist nur qualitativ möglich, da diese Autoren Reaktionskonstanten messen, die eine andere Bedeutung haben. Wu und Kohlstedt benutzen RBS zur Messung des **äußeren** Schichtwachstums an abgeschreckten Fa_{10} -Einkristallen und finden anhand der gemessenen Flächendichten $\rho_{\text{Fl}}^{\text{Mg}}$ von Mg^{2+} eine parabolische Wachstumskinetik der Deckschicht. Ein formeller Vergleich der Reaktionskonstanten aus den RBS-Messungen und aus den hier durchgeführten in-situ Experimenten ist über die oben angenommenen Reaktionsgleichung 6.7 möglich. Wu und Kohlstedt geben für das Wachstum der inneren Schicht den folgenden Ausdruck an:

$$\Delta \xi = \frac{\rho_{\text{Fl}}^{\text{Mg}}}{1-y} \lambda V_m^{\text{Ol}} \quad (6.9)$$

y und λ sind die stöchiometrischen Koeffizienten aus Gl. 6.7. V_m^{Ol} ist das Molvolumen von Olivin. Der Vergleich mit den hier bestimmten Reaktionskonstanten für das Wachstum der **inneren** Schicht erfolgt mit

$$\Delta \xi = \sqrt{2 k_p t} \quad .$$

Die Reaktionskonstanten, die man so aus den RBS-Daten erhält, sind in Abb. 6.23 ergänzend zu den hier gefundenen in-situ Werten

dargestellt. Bei dem Vergleich fällt auf, daß die RBS-Reaktionskonstanten um etwa 2 Größenordnungen niedriger liegen als die in-situ Werte. Dieser Unterschied ist im Rahmen der unterschiedlichen Prozesse, die beide Methoden jeweils sehen, zu interpretieren.

Die RBS-Methode sieht in der Deckschicht die Anzahl der Mg-Ionen, die aufgrund der intern ablaufenden Reaktionen frei werden. Die Folgerung auf die Oxidationskinetik des Olivins erfolgt über die angenommene Reaktionsgleichung 5.7. Diese Gleichung berücksichtigt jedoch nicht, daß ein Teil des Magnesiums in interne Oxidationsprodukte wie z.B. eisenfreier Enstatit eingebaut werden kann. Das bedeutet, daß möglicherweise nur ein Teil des Magnesiums in der Deckschicht erscheint. Auf dieser Basis würden sich dann zu niedrige Reaktionskonstanten für die Olivinoxidation ergeben.

Mit der in-situ Mössbauermethode mißt man dagegen die Oxidation des Eisens im Olivin. Die Bestimmung von Reaktionskonstanten ist an keine Reaktionsgleichung gebunden, sondern unterliegt nur den schwer überschaubaren Einflüssen des Versetzungsnetzwerkes. Das ist jedoch ein Problem, mit dem beide Methoden zu kämpfen haben.



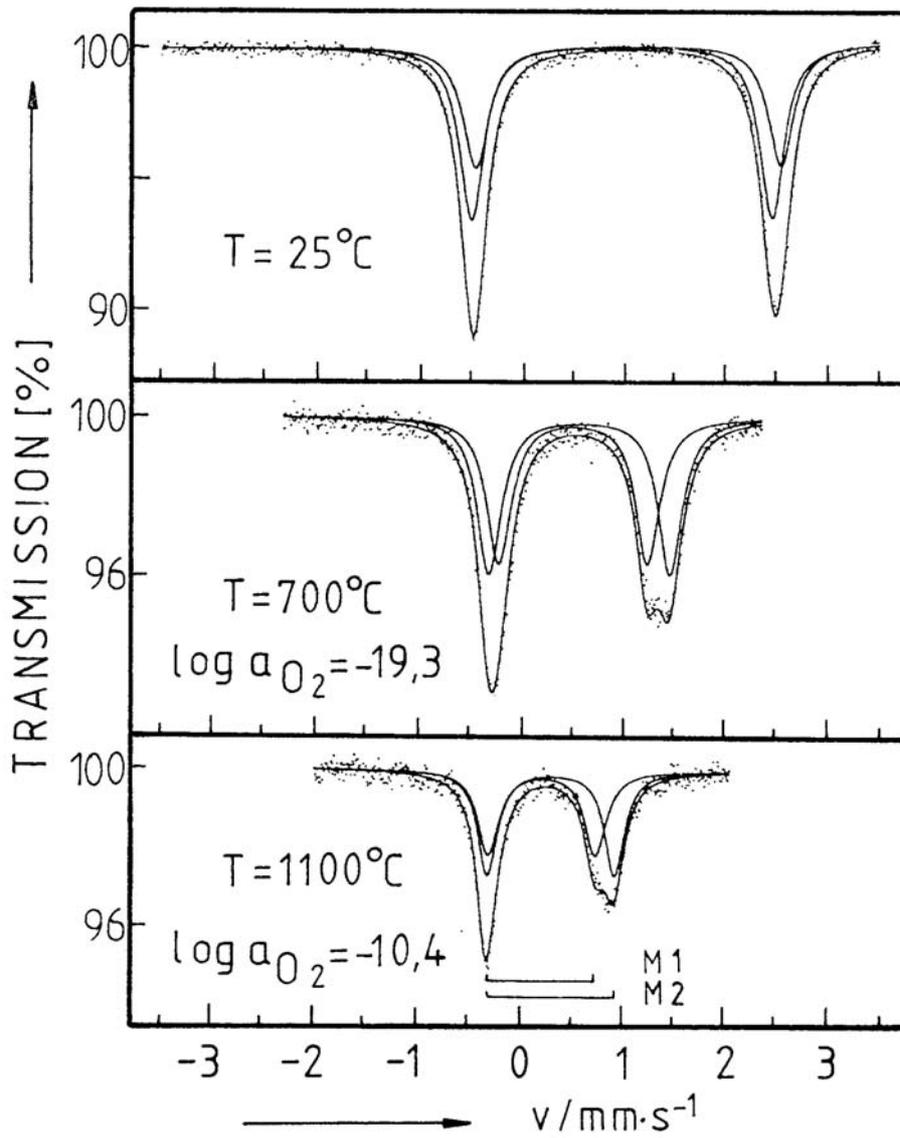
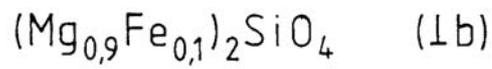


Abb. 6.14. Hochtemperatur Mössbauerspektren von Olivin Fa_{10} .

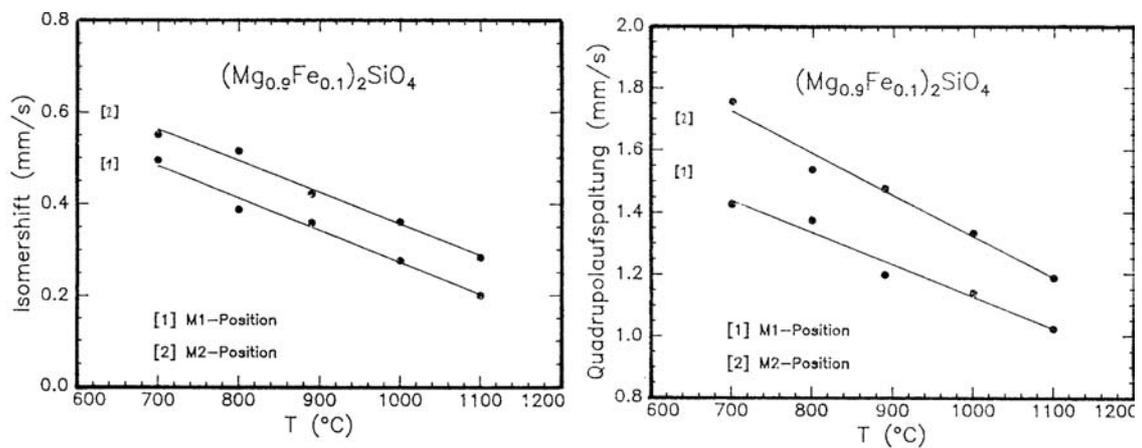


Abb. 6.15. Temperaturabhängigkeit der Linienparameter der Fa_{10} -Spektren.

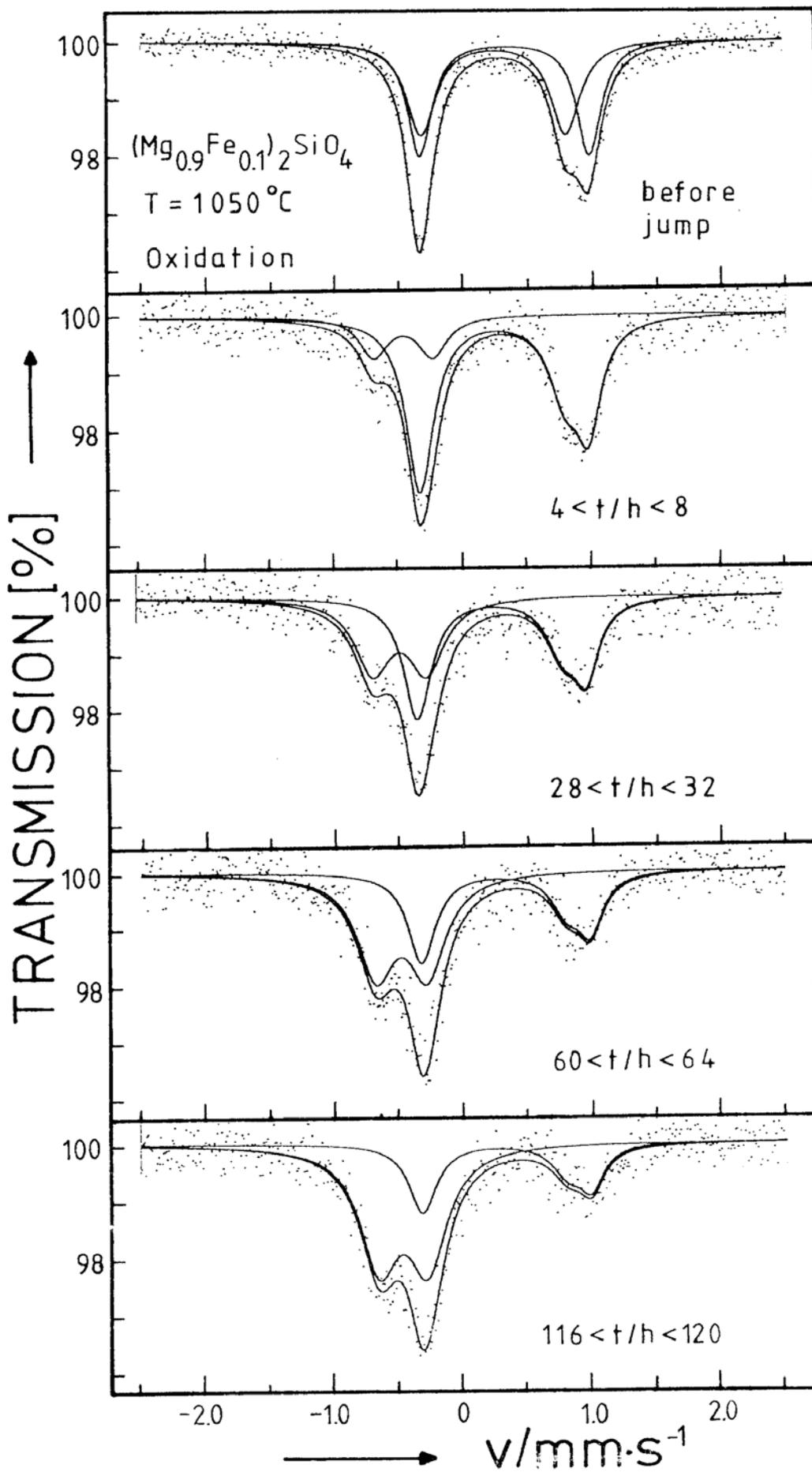


Abb. 6.16. In-situ Mössbauerspektren während einer Oxidation von Fa_{10} bei 1050°C .

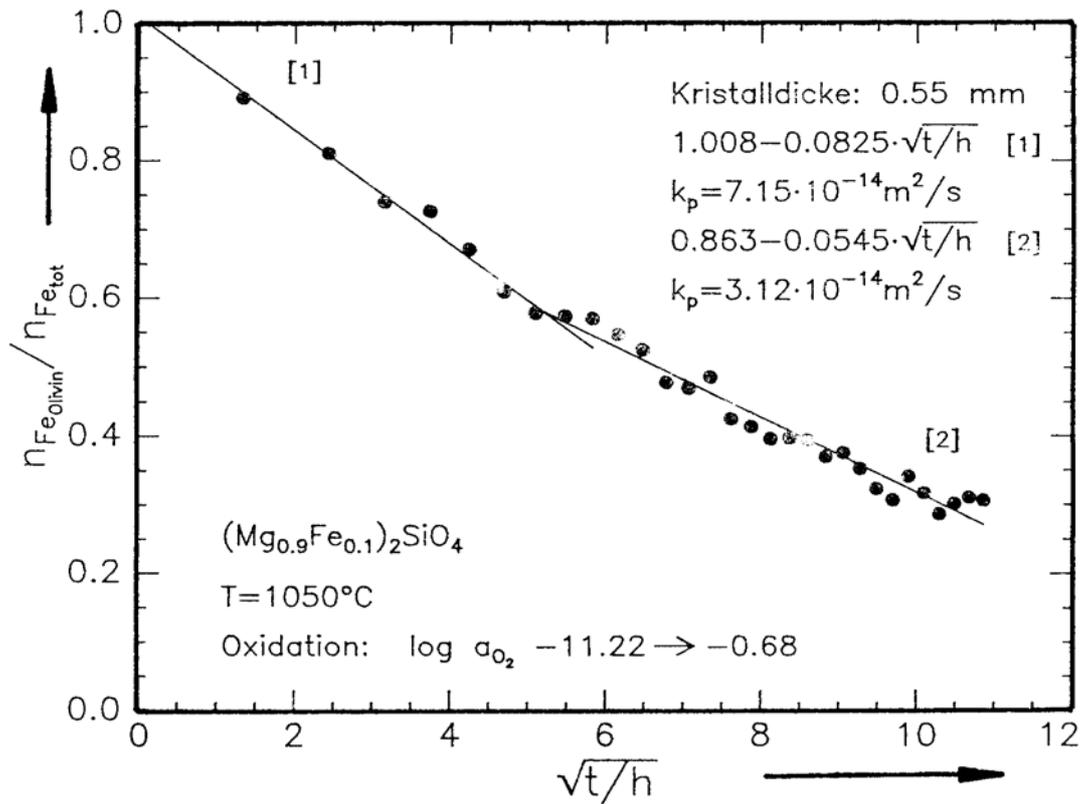
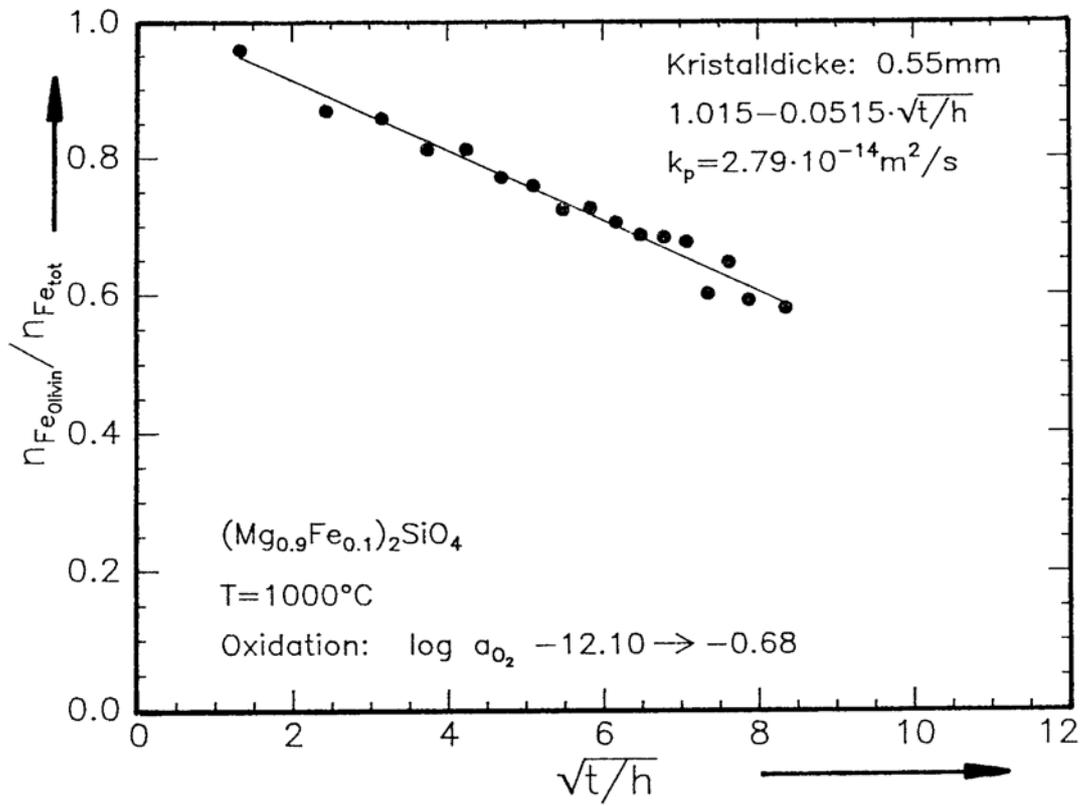


Abb. 6.17a. Zeitliche Entwicklung des Abbaus von Fa_{10} während der Oxidation bei 1000°C und 1050°C .

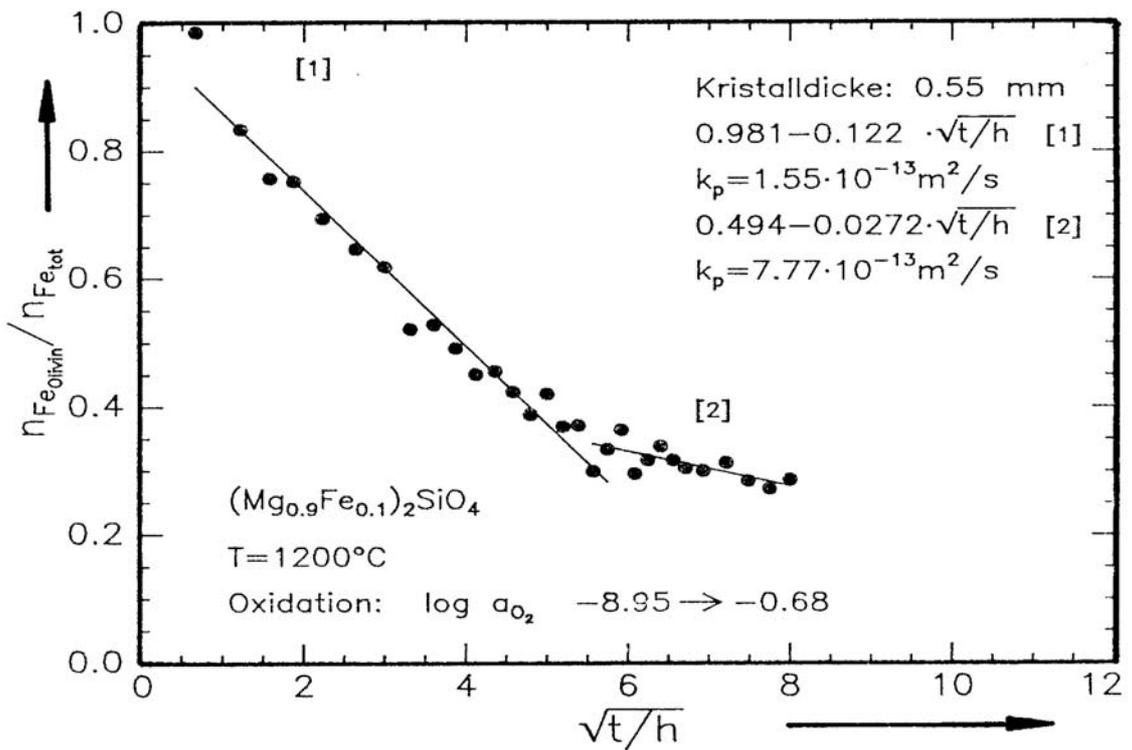
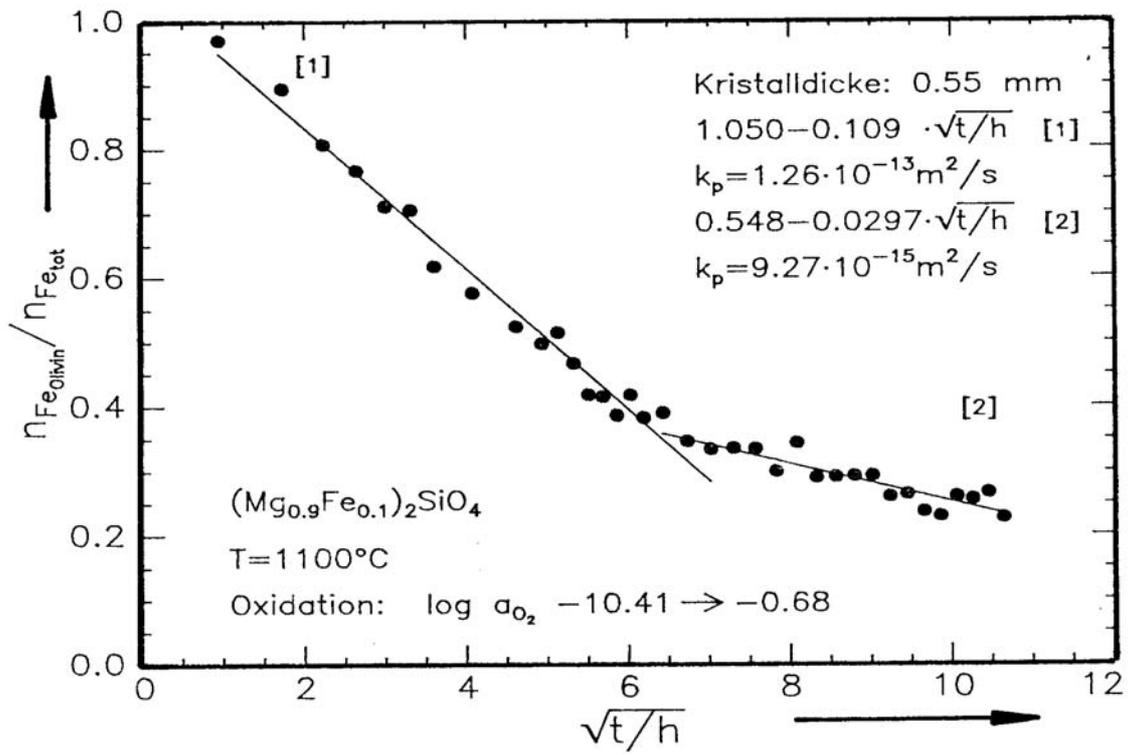


Abb. 6.17b. Zeitliche Entwicklung des Abbaus von Fa_{10} während der Oxidation bei 1100°C und 1200°C .

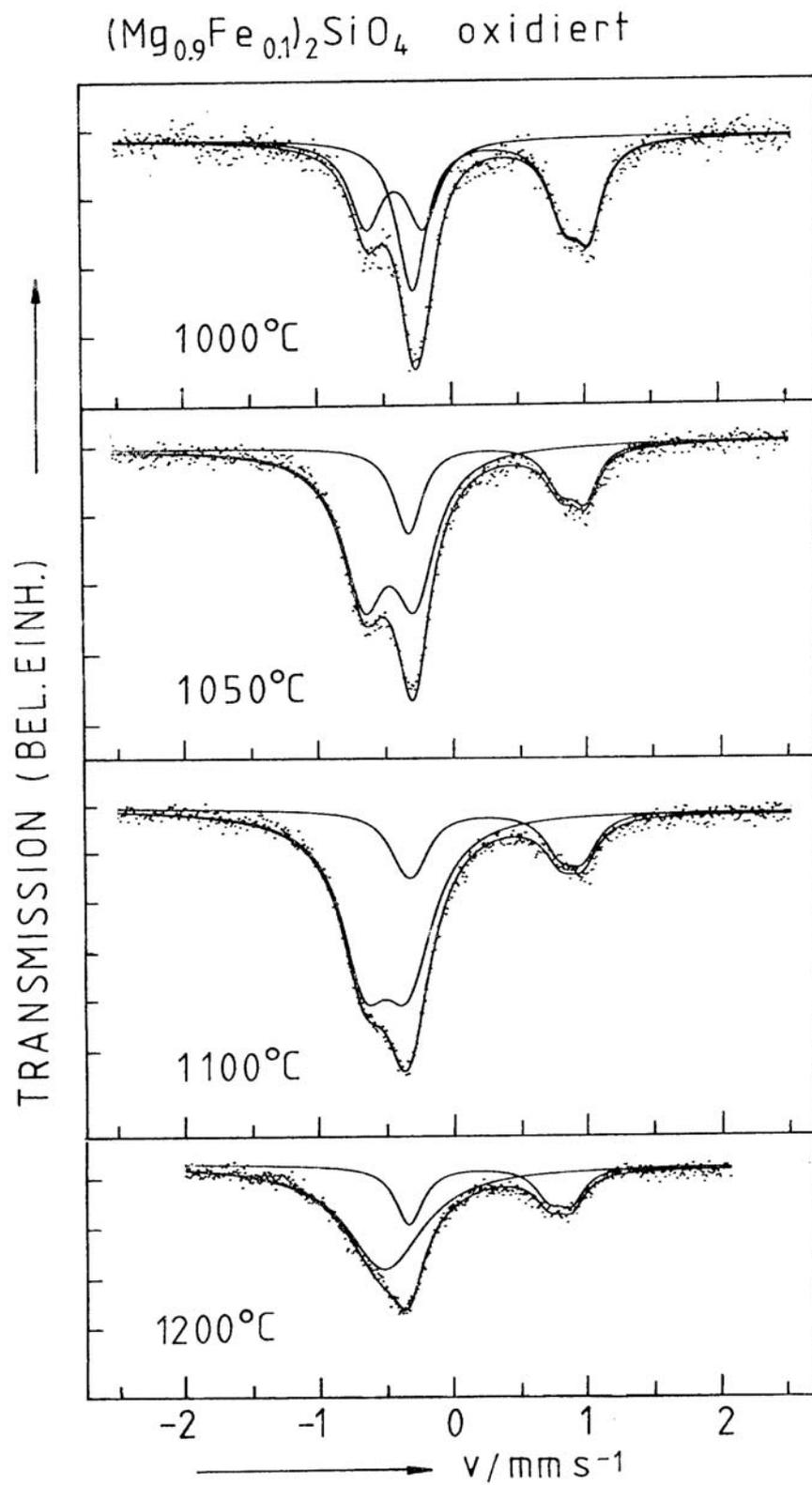


Abb. 6.18. Schlußspektren aus den Spektrenfolgen der Fa_{10} -Oxidation bei Reaktionstemperatur. Bei zunehmender Reaktionstemperatur verschwindet die Aufspaltung des Produktdubletts.

Vergleichsspektren

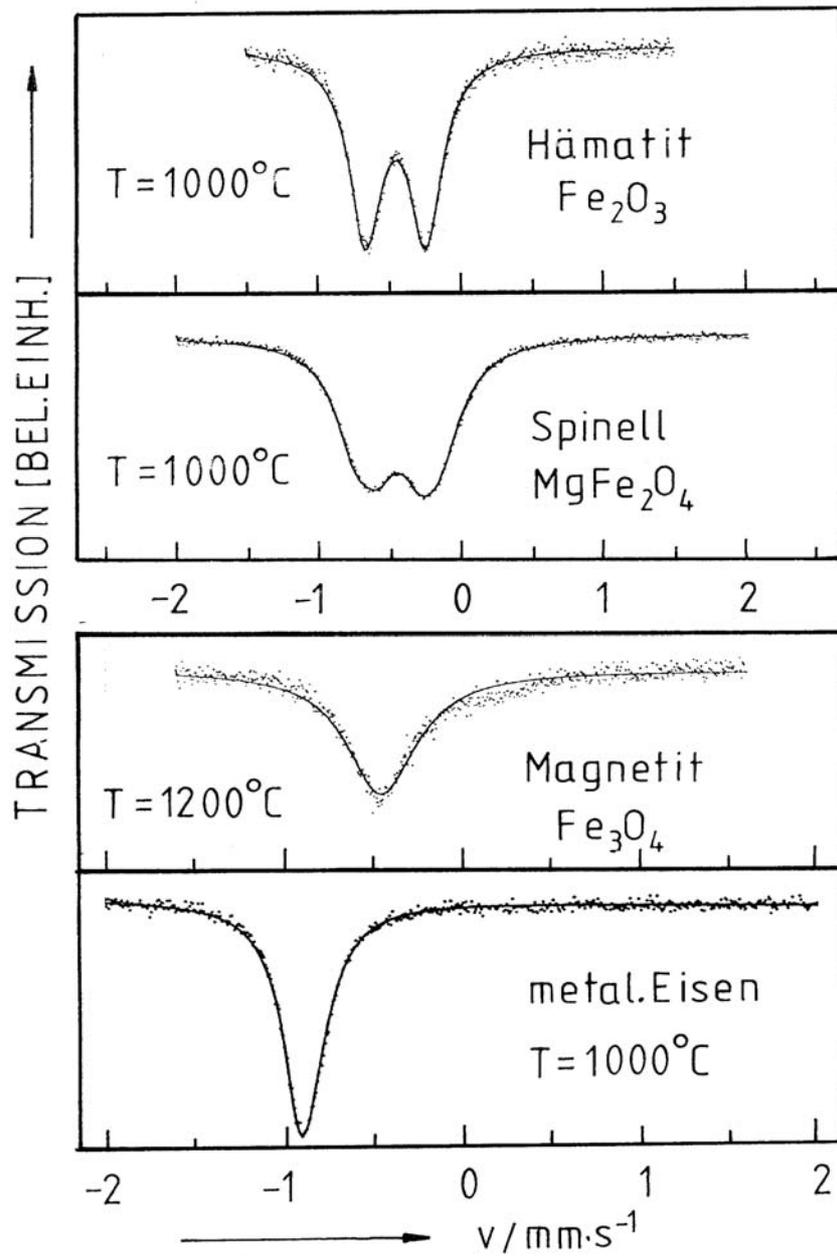


Abb. 6.19. Hochtemperatur Vergleichsspektren von phasenreinen Hämatit, Magnesioferrit, Magnetit und metallischem Eisen.

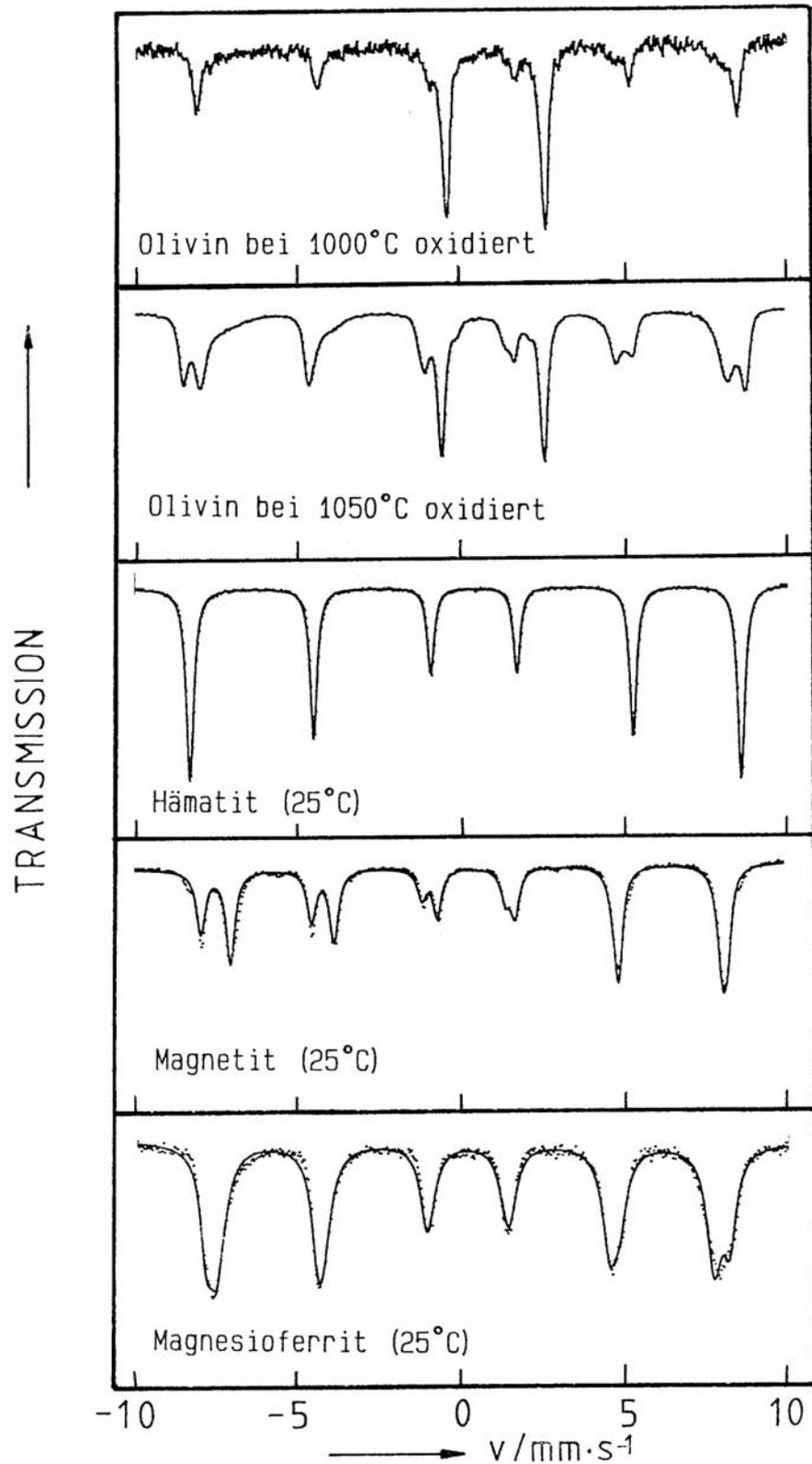


Abb. 6.20. Raumtemperaturspektrum von Fa_{10} nach Oxidation bei 1000°C und 1050°C an Luft bei Raumtemperatur und Vergleichsspektren von phasenreinem Magnetit, Hämatit und Magnesioferrit bei Raumtemperatur (siehe Text).

Pyroxen ($\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{SiO}_3$)

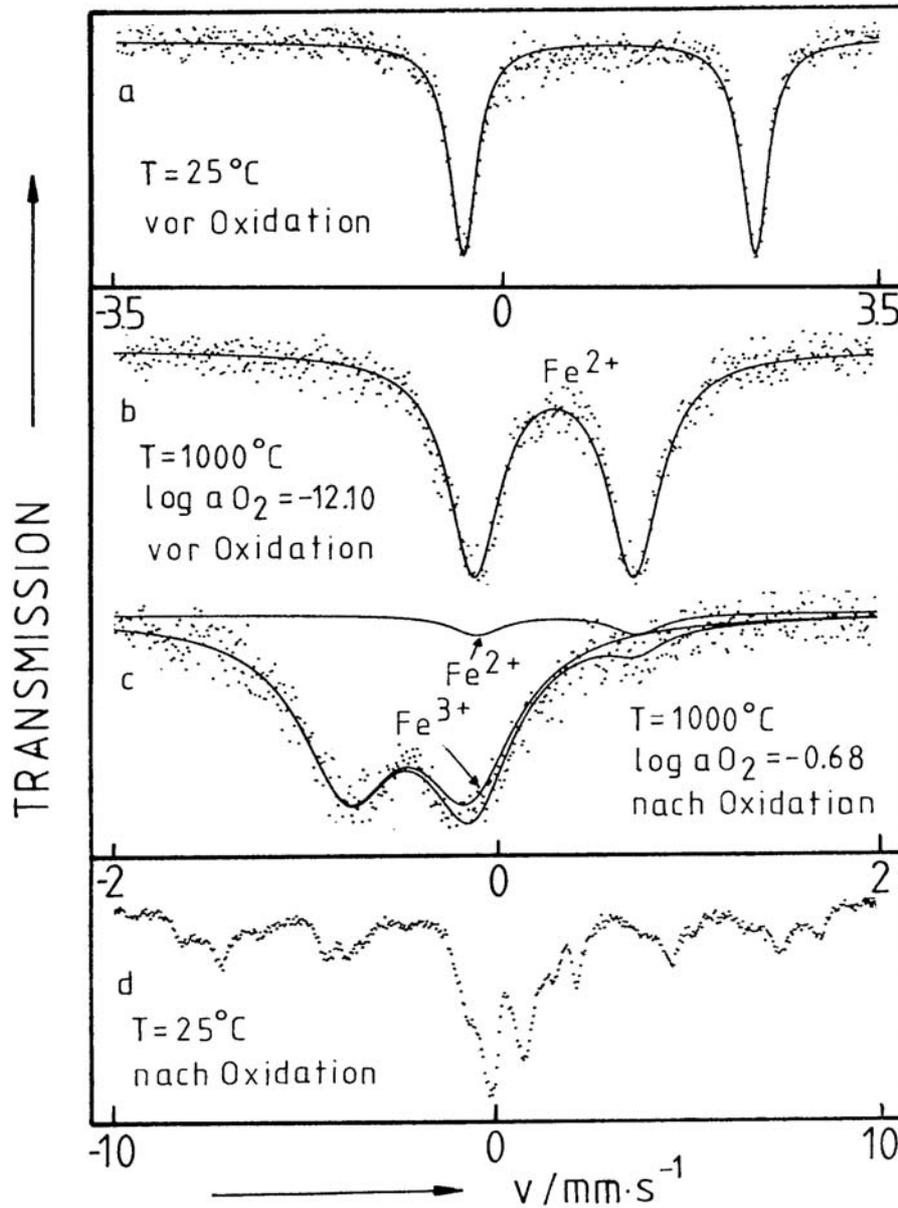


Abb. 6.21. Mössbauerspektren von natürlichem Enstatit mit 10% Ferrosillit vor und nach der Oxidation.



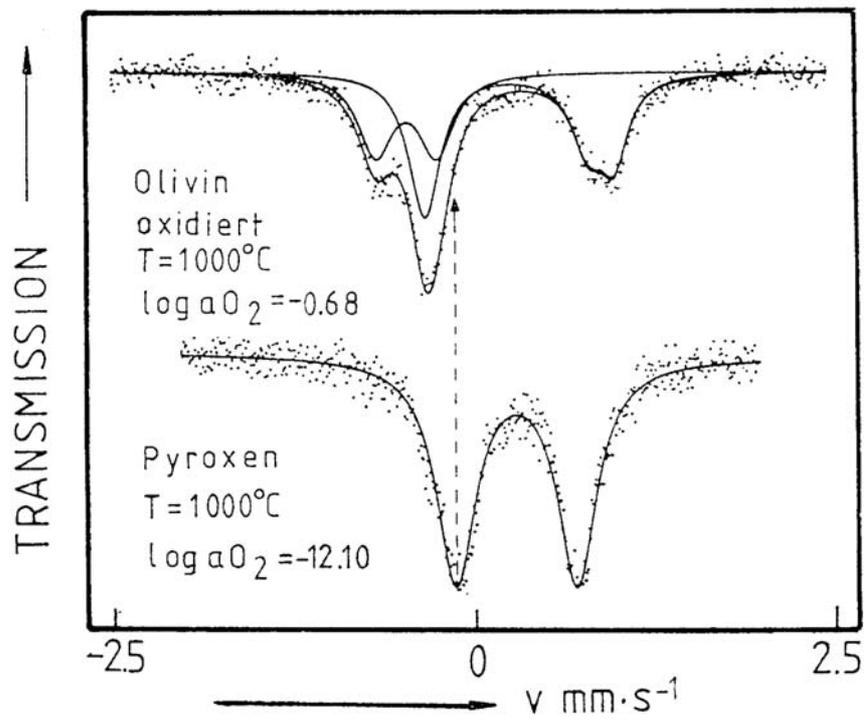


Abb. 6.22. Vergleich von oxidiertem Olivin und nicht oxidiertem Pyroxen bei 1000°C.

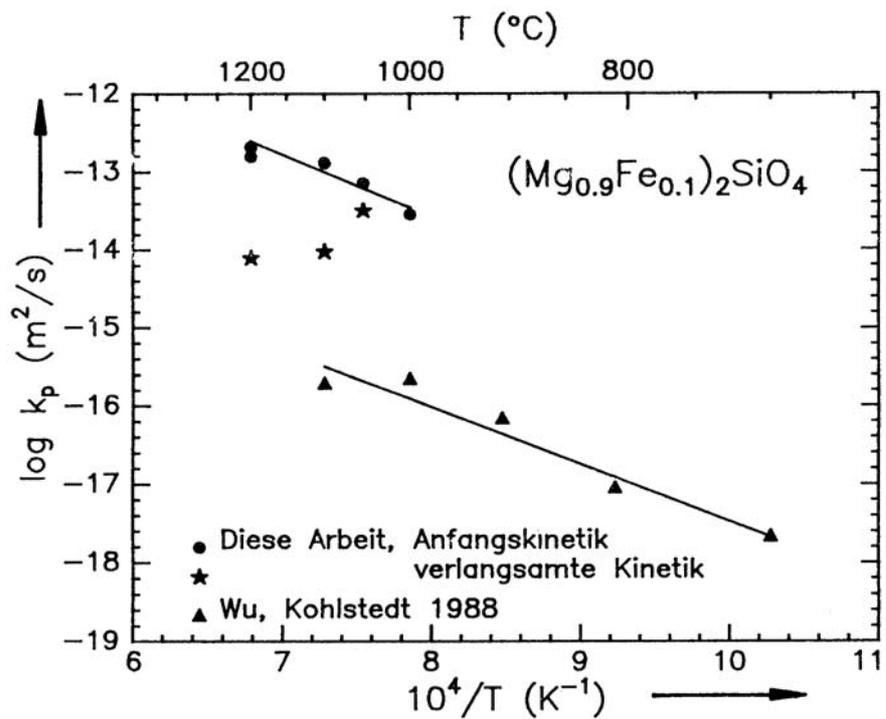


Abb. 6.23. Parabolische Wachstumskonstanten für die Oxidation von Fa₁₀ in Abhängigkeit von der Temperatur und Vergleich mit Literaturdaten [6.6].



Abb. 6.24. Eisenhaltige Ausscheidungen im oxidierten Olivin $(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2\text{SiO}_4$ nach einer Oxidation bei 1200°C an Luft. Die Deckschicht (links) besteht aus MgO und Magnesioferrit. Im Inneren des Kristalls haben sich an den Versetzungslinien Hämatit bzw. Magnetit gebildet. Länge der Balken: oben $100\ \mu\text{m}$, unten $10\ \mu\text{m}$

Anhang

A1 Linienparameter zu den gezeigten Spektren

(IS = Isomerieverschiebung, Γ = Linienbreite, EQ = Quadrupolaufspaltung. Alle Angaben in mm/s.)

Zu Abb 6.1. (Oxidation von Magnesiowüstit bei 1000°C.)

| IS_{MW} | Γ_{MW} | IS_{MF} | Γ_{MF} | EQ_{MF} |
|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|
| 0.23 | 0.32 | -0.48 | 0.41 | 0.51 |

Zu Abb. 6.1. (Magnesioferrit bei 1000°C.)

| IS | Γ | EQ |
|-------|----------|------|
| -0.44 | 0.45 | 0.43 |

Zu Abb. 6.9. (Reduktion von Magnesiowüstit bei 1000°C.)

| IS_{MW} | Γ_{MW} | IS_{Fe} | Γ_{Fe} |
|-----------|---------------|-----------|---------------|
| 0.25 | 0.60 | -0.84 | 0.58 |

Zu Abb. 6.11. (Kationenverteilung in Magnesioferrit.)

| $T(^{\circ}C)$ | IS_{okt} | Γ_{okt} | EQ_{okt} | IS_{tet} | Γ_{tet} | EQ_{tet} | $\frac{n_{Fe}[okt]}{n_{Fe}[tetr]}$ |
|----------------|------------|----------------|------------|------------|----------------|------------|------------------------------------|
| 500 | -0.047 | 0.435 | 0.432 | -0.240 | 0.402 | 0.449 | 1.12 / 0.89 |
| 600 | -0.117 | 0.415 | 0.428 | -0.302 | 0.389 | 0.448 | 1.11 / 0.89 |
| 700 | -0.197 | 0.370 | 0.439 | -0.358 | 0.330 | 0.459 | 1.16 / 0.84 |
| 1000 | -0.367 | 0.378 | 0.432 | -0.522 | 0.338 | 0.451 | 1.14 / 0.86 |
| 1050 | -0.395 | 0.371 | 0.431 | -0.547 | 0.337 | 0.453 | 1.11 / 0.89 |
| 1100 | -0.435 | 0.376 | 0.426 | -0.583 | 0.328 | 0.456 | 1.19 / 0.81 |

Bei der Berechnung der Besetzungszahlen des Eisens auf Oktaeder- bzw. Tetraederpositionen in Magnesioferrit wurde von stöchiometrischer Zusammensetzung MgFe_2O_4 ausgegangen. Die Besetzungszahlen $n_{\text{Fe}}[\text{okt}]$ und $n_{\text{Fe}}[\text{tetr}]$ berechnen sich aus den Intensitäten $I_{\text{Fe}}[\text{okt}]$ und $I_{\text{Fe}}[\text{tetr}]$ wie folgt:

$$n_{\text{Fe}}[\text{tetr}] = \frac{1}{2} \cdot \frac{I_{\text{Fe}}[\text{okt}]}{I_{\text{Fe}}[\text{tetr}]} \quad \text{und} \quad n_{\text{Fe}}[\text{okt}] = 2 - n_{\text{Fe}}[\text{tetr}]$$

Zu Abb. 6.14. (Temperaturabhängige Olivinspektren.)

| T(°C) | IS _{M1} | Γ _{M1} ^(†) | EQ _{M1} | IS _{M2} | Γ _{M2} ^(†) | EQ _{M2} | $\frac{I_{M1}}{I_{M2}}$ |
|-------------------|------------------|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------|
| 25 ^(‡) | 0.97 | 0.26 | 2.91 | 1.05 | 0.26 | 2.95 | |
| 700 | 0.49 | 0.26 | 1.42 | 0.55 | 0.26 | 1.76 | 1.08 |
| 800 | 0.39 | 0.26 | 1.37 | 0.52 | 0.26 | 1.54 | 1.07 |
| 890 | 0.36 | 0.26 | 1.20 | 0.42 | 0.26 | 1.48 | 1.08 |
| 1000 | 0.28 | 0.26 | 1.40 | 0.36 | 0.26 | 1.33 | 1.25 |
| 1100 | 0.20 | 0.24 | 1.02 | 0.28 | 0.24 | 1.19 | 1.43 |

† Die Linienbreiten wurden beim Fitten konstant gehalten.

‡ Das 25°C-Spektrum ließ sich nicht eindeutig fitten.

Zu Abb. 6.19. (Hochtemperatur-Vergleichsspektren von phasenreinen Kristallen.)

Magnesioferrit (MgFe_2O_4), 1000°C, $\log a(\text{O}_2) = -0.68$

| IS _{okt} | Γ _{okt} | EQ _{okt} | IS _{tetr} | Γ _{tetr} | EQ _{tetr} |
|-------------------|------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| -0.367 | 0.378 | 0.432 | -0.522 | 0.338 | 0.451 |

Hämatit (Fe_2O_3), 1000°C, $\log a(\text{O}_2) = -0.68$

| IS | Γ | EQ |
|--------|-------|-------|
| -0.441 | 0.281 | 0.420 |

Magnetit (Fe_3O_4), 1200°C , $\log a(\text{O}_2) = -0.296$

| | |
|--------|----------|
| IS | Γ |
| -0.438 | 0.483 |

Metallisches Eisen, 1000°C , $\log a(\text{O}_2) = -17.0$

| | |
|--------|----------|
| IS | Γ |
| -0.873 | 0.275 |

Zu Abb. 6.16. (Oxidation von Olivin an Luft.)

(1) Linienparameter der Ausgangsphase

| $T(^{\circ}\text{C})$ | IS_{M1} | Γ_{M1} | EQ_{M1} | IS_{M2} | Γ_{M2} | EQ_{M2} | $\log a(\text{O}_2)$ |
|-----------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|
| 1000 | 0.273 | 0.279 | 1.115 | 0.357 | 0.244 | 1.308 | -12.10 |
| 1050 | 0.248 | 0.276 | 1.114 | 0.333 | 0.230 | 1.305 | -11.17 |
| 1100 | 0.203 | 0.278 | 1.154 | 0.333 | 0.271 | 1.227 | -10.41 |
| 1200 | 0.155 | 0.258 | 1.028 | 0.242 | 0.250 | 1.184 | -8.95 |

(2) Linienparameter der Produktphasen, $\log a(\text{O}_2) = -0.68$

| $T(^{\circ}\text{C})$ | IS | Γ | EQ |
|-----------------------|--------|---------------|-------------|
| 1000 | -0.420 | 0.281 | 0.430 |
| 1050 | -0.458 | 0.389 | 0.374 |
| 1100 | -0.483 | 0.441 | 0.322 |
| 1200 | -0.53 | ≈ 0.7 | ≈ 0 |

A2 Reaktionskonstanten der (Mg_{1-x}Fe_x)O-Oxidation / Reduktion und der Olivinoxidation

Magnesiowüstit, (Mg_{1-x}Fe_x)O Oxidation und Reduktion

| x _{Fe} | T(°C) | α (h ^{-1/2}) (†) | k _p (m ² /s) ·10 ⁻¹⁴ | Log (k _p / m ² /s) | d(mm) (‡) | log a (O ₂) (§) |
|-----------------|-------|--------------------------------------|--|--|--------------|--------------------------------|
| 0.01 Ox. | 1000 | 0.0455 | 3.53 | -13.4 | 0.70 | -12.10 |
| | 1050 | 0.0852 | 9.07 | -13.0 | 0.60 | -11.22 |
| | 1100 | 0.158 | 31.1 | -12.5 | 0.60 | -10.41 |
| 0.02 Ox. | 1000 | 0.0436 | 2.37 | -13.6 | 0.60 | -12.10 |
| | 1050 | 0.0747 | 8.18 | -13.1 | 0.65 | -11.22 |
| | 1100 | 0.123 | 18.8 | -12.7 | 0.60 | -10.41 |
| 0.05 Ox. | 1000 | 0.0363 | 1.14 | -13.9 | 0.50 | -12.10 |
| | 1050 | 0.101 | 6.29 | -13.2 | 0.45 | -11.22 |
| | 1100 | 0.150 | 17.8 | -12.8 | 0.55 | -10.41 |
| 0.10 | 1000 | 0.019 | 0.449 | -14.4 | 0.60 | -12.1 |
| 0.15 Red. | 1000 | 0.036 | 0.703 | -14.2 | 0.40 | -12.1 |

Olivin Fa₁₀, (Mg_{0.9}Fe_{0.1})₂SiO₄ Oxidation (Anfangskinetik)

| | T(°C) | α (h ^{-1/2}) (†) | k _p (m ² /s) ·10 ⁻¹⁴ | log (k _p / m ² /s) | d(mm) (‡) | log a (O ₂) (§) |
|--|-------|--------------------------------------|--|--|--------------|--------------------------------|
| | 1000 | 0.0515 | 2.79 | -13.6 | 0.55 | -12.10 |
| | 1050 | 0.0825 | 7.15 | -13.2 | 0.55 | -11.22 |
| | 1100 | 0.109 | 12.6 | -12.9 | 0.55 | -10.41 |
| | 1200 | 0.122 | 15.6 | -12.8 | 0.55 | - 8.95 |
| | 1200 | 0.135 | 20.6 | -12.7 | 0.57 | - 8.95 |

Anmerkungen:

(†) 1 - α ist die Steigung von $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{Fe}_{\text{tot}})$ vs \sqrt{t} (vergl. Abb. 5.4).

(‡) d ist die Probendicke, die in die Berechnung von k_p eingeht.

(§) log a (O₂) ist die Sauerstoffaktivität, von der aus die Sprünge stattfanden.

Sprungziel war log a (O₂) = -0.68 bei der Oxidation und log a (O₂) = -16.03 bei der Reduktion.

A3 Bestimmung der Punkte auf den Geraden R vs. \sqrt{t}

Die Mössbauerspektroskopie ist eine zeitintegrierende Methode. Daher ist es bei der Verfolgung einer Reaktion, bei der sich die Intensitäten von Ausgangs- und Produktphasen zeitlich ändern, im Prinzip nicht möglich, das Intensitätsverhältnis zu einer aktuellen Zeit anzugeben. Statt dessen wird über ein bestimmtes Zeitintervall $\Delta t = t_{\text{Ende}} - t_{\text{Start}}$ gemessen. Das gemessene Intensitätsverhältnis wird dann für den Zeitmittelwert \bar{t} angegeben.

Bei den hier beschriebenen Experimenten nimmt die Ausgangsphase allgemein nach einem parabolischen Zeitgesetz der Form

$$\frac{I_{\text{Fe}^{2+}}}{I_{\text{ges}}} = 1 - \alpha \sqrt{t} \quad \text{ab.}$$

Der zeitliche Mittelwert \bar{t} lässt sich mit Hilfe des Mittelwertsatzes der Integralrechnung wie folgt berechnen:

$$\bar{t} = \frac{\int_{t_{\text{Start}}}^{t_{\text{Ende}}} (1 - \alpha t^{1/2}) dt}{t_{\text{Ende}} - t_{\text{Start}}} = \frac{(t_{\text{Ende}} - t_{\text{Start}}) - 1/2 \cdot \alpha (t_{\text{Ende}}^{3/2} - t_{\text{Start}}^{3/2})}{t_{\text{Ende}} - t_{\text{Start}}}$$

A4 Berechnung der Leerstellenkonzentration x'_v in Magnesiowüstit

Die temperaturabhängigen x'_v -Werte wurden wie folgt berechnet:

- Iterative Berechnung des Fe-Kationenmolenbruchs x_{Fe} in $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$, bei dem die Phasengrenze $\text{MW} \mid \text{MW} + \text{MF}$ bei gegebener Temperatur T^* bei $\log a(\text{O}_2) = -0.68$ (Luft) liegt. Hiefür wurde der in Kap. 3.1.1 hergeleitete Ausdruck für die Phasengrenze $\text{MF} \mid \text{MW} + \text{MF}$ benutzt.
- Berechnung des Oxidationsgrades α des Eisens bei T^* , $\log a(\text{O}_2) = -0.68$ und des oben berechneten Kationenmolenbruchs x_{Fe} unter Verwendung des defektt thermodynamischen Modells zur Eisenoxidation in MW (Kap. 3.1.3). Das Produkt $x_{\text{Fe}} \cdot \alpha$ ergibt den Kationenmolenbruch des dreiwertigen Eisens an der Phasengrenze. Die Anzahl der Leerstellen entspricht dann der halben Anzahl von Fe^{3+} . Für die Temperaturabhängigkeit des Leerstellenmolenbruchs resultiert:

$$\log x_v'' = 3.554 - 0.8237 \cdot \frac{10^4 \text{K}}{T}$$

A5 Kristallografische Daten einiger Kristalle

Bem.: FE bedeutet im folgenden Formeleinheit

- **Magnesiowüstit** $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$, $x \approx 0.01$ (kubisch)
Gitterkonstante $a = 4.21 \text{ \AA}$ [6.2]
Molvolumen: $V_m = 4.49 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$

- **Magnesioferrit** MgFe_2O_4 (kubisch)
Gitterkonstante: $a = 8.39 \text{ \AA}$ [6.3] (4 FE)
Molvolumen: $V_m = 1.78 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$

- **Olivin** Fa_{10} (orthorhombisch), $(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2\text{SiO}_4$
Gitterkonstanten: $a = 4.755 \text{ \AA}$, $b = 10.21 \text{ \AA}$, $c = 5.985$ [3.14]
(4 FE $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$)
Volumen $V = 290.6 \text{ \AA}^3$ (4 FE), $V = 72.6 \text{ \AA}^3$ (1 FE)
Molvolumen: $V_m = 4.37 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$
Dichte: $\rho = 3.25 \text{ g/cm}^3$ [A.1]

- **Pyroxen** Fs_{10} (orthorhombisch), $(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{SiO}_3$
Enstatit (En) mit ca 10% Ferrosilit-Anteil (Fs)
Gitterkonstanten: En: $a = 18.216 \text{ \AA}$, $b = 8.813 \text{ \AA}$, $c = 5.179 \text{ \AA}$
Fs: $a = 18.418 \text{ \AA}$, $b = 9.078 \text{ \AA}$, $c = 5.237 \text{ \AA}$ [A.2]
(8 FE $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$)
Volumen: $V(\text{Fs}_{10}) = 836 \text{ \AA}^3$ (linear interpoliert zwischen
 $V_{\text{En}} = 831.4 \text{ \AA}^3$ und $V_{\text{Fs}} = 875.6 \text{ \AA}^3$)
Molvolumen: $V_m = 6.29 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ (bezogen auf 1 Si)
Dichte: $\rho = 1.62 \text{ g/cm}^3$ [A.1] (bezogen auf 1 Si)

A6 Kröger-Vink-Notation

Die Symbole, mit denen die Defektreaktionen beschrieben werden, haben folgende Bedeutung:

- negative relative Ladung
- positive relative Ladung
- x relativ ungeladen
- h[•] Defektelektron
- V^{◦◦} zweifach negativ geladene Leerstelle

A7 Analysen der benutzten Substanzen

In der Liste sind nur die Verunreinigungen aufgeführt. Alle Angaben in ppm, beim Olivin bezogen auf 4 Sauerstoff

- **MgO**-Pulver, 99.999% (Herstellerangaben)
Ca 10, Fe 1, Pb 3, Mn 3, Si 1, Cu,Ag,Na < 1
- **Al**-Folie, 99.999% (Herstellerangaben)
Fe 2.5 Cu 1 Mg 3, Mn 0.2 Si 3
- **Olivin** Fa₁₀-Einkristalle (Mikrosondenanalyse)
Ca 0.004, Ni 0.008, Mn 0.004 Ti 0.002

A8 Liste der verbrauchten Chemikalien

Neben MgO- und Olivineinkristallen wurden folgende Chemikalien verbraucht:

- 200g MgO-Pulver
- 100g Fe₂O₃-Pulver
- 100g Al₂O₃-Pulver
- 1 Liter Aceton
- 0.5 Liter Glycerin

Literatur

- 1.1 P. Haasen,
Physikalische Metallkunde, Kap. 9 und 14,
Springer Verlag 1984.
- 1.2 G.E. Dieter,
Mechanical Metallurgy, Kap 6,
McGraw Hill, New York 1976.
- 1.3 C. Wagner,
Reaktionstypen bei der Oxidation von Legierungen,
Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chemie, **63**, 772 (1959).
- 1.4 G.W. Groves und M.E. Fine,
Solid Solution and Precipitation Hardening in Mg-Fe-O Alloys,
J. Appl. Phys., **35**, 3587 (1964).
- 1.5 W. Hüter und B. Reppich,
*Order Hardening of MgO by Large Precipitated Volume Fractions of
Spinel Particles*,
Mater. Sci. Eng., **39**, 247 (1979).
- 1.6 J. Narayan und Y. Chen,
Physical Properties of Oxides containing Metal Precipitates. Part II,
Philos. Mag., **A49**, 475 (1984).
- 1.7 H. Schmalzried,
Internal and External Oxidation of Nonmetallic Compounds and Solid Solutions,
Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chemie, **87**, 551 (1983).
- 1.8 D.L. Ricoult und H. Schmalzried,
Internal Reactions in the (Mg,Me)O System,
J. Mat. Sci., **22**, 2257 (1987).
- 1.9 D.L. Ricoult und H. Schmalzried,
Internal Reduction of (Mg,Ni)O: Effect of a NiO-Concentration Gradient,
Phys. Chem. Min., **14**, 238 (1987).
- 1.10 D.L. Ricoult und H. Schmalzried,
Electrical Conductivity of Iron-Doped NiO [Nickel Oxide] Single Crystal

at Equilibrium and during Internal Oxidation,

J. Am. Ceram. Soc., **70**, 669 (1987).

- 1.11 H. Falke,
Dissertation, Universität Hannover (1987).
- 1.12 W. Luecke und D.L. Kohlstedt,
Kinetics of Internal Oxidation of (Mg,Fe)O Solid Solution,
J. Am. Ceram. Soc., **71**, 189 (1988).
- 2.1 W.E. Lamb jr.,
Capture of Neutrons by Atoms in a Crystal,
Phys. Rev., **55**, 190 (1933).
- 2.2 P. Gütlich, R. Link und A. Trautwein,
Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry,
Vol.3, Springer Verlag, Berlin, 103 (1978).
- 2.3 V. Weisskopf und E. Wigner,
Berechnung der natürlichen Linienbreite aufgrund der Dirac'schen Lichttheorie,
Z. Physik, **63**, 54 (1930).
- 2.4 V. Weisskopf und E. Wigner,
Über die natürliche Linienbreite in der Strahlung des harmonischen Oszillators,
Z. Physik, **65**, 18 (1930).
- 2.5 A. Abragam,
The Principles of Nuclear Magnetism,
Oxford University Press, Clarendon, S. 161 (1961).
- 2.6 F. Menil,
Systematic Trends of the ⁵⁷Fe Mössbauer Isomer Shifts in (FeO_n) and (FeS_n) Polyheder,
J. Phys. Chem. Sol., **46**, 763 (1985).
- 2.7 K. Siegbahn (Hrsg.),
Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy, Vol 2,
Amsterdam 1965.
- 3.1 B. Phillips, S. Sömiya und A. Muan,
Melting Relations of Magnesium Oxide - Iron Oxide Mixtures in Air,
J. Am. Ceram. Soc., **44**, 167 (1961).

- 3.2 J. Brynstad and H. Flood,
The Redox Equilibrium in Wüstite and Solid Solutions of Wüstite and Magnesium Oxide,
Z. Elektrochemie, **62**, 953 (1958).
- 3.3 H.S. Roberts und H.E. Merwin,
The System MgO-FeO-Fe₂O₃ in Air at one Atmosphere,
Am. J. Sci., **21**, 145 (1931).
- 3.4 A.G. Zalazinskii, V.F. Balakirev, V.P. Barkhatov und G.I. Chufarov,
The Oxygen-Pressure-Composition Diagram for the Mg-Fe-O System,
Russ. J. Phys. Chem., **49**, 914 (1975).
- 3.5 A.E. Paladino,
Phase Equilibria in the Ferrite Region of the System FeO-MgO-Fe₂O₃,
J. Am. Ceram. Soc., **43**, 183 (1960).
- 3.6 P. Reijnen,
Phase Equilibria in the System MgO-FeO-Fe₂O₃,
Phillips Res. Repts., **23**, 151 (1968).
- 3.7 I. Barin, O. Knacke, O. Kabaschewski,
Thermochemical Properties of Inorganic Substances,
Springer, New York, Heidelberg, Berlin 1973.
- 3.8 V.V. Kurash, V.I. Gol'danskii, T.V. Malysheva, V.S. Usarov,
L.M. Kuznetsov und L.A. Moskovskina,
Mössbauer-Effect Study of the Solid Solution MgO-Fe_{1-x}O,
Translated from Izv. Akad. Nauk SSSR, **9**, 1574 (1971).
- 3.9 J.M. Vieira und R.J. Brook,
Lattice-, Grain Boundary-, Surface-, and Gas-Diffusion Constants in Magnesium Oxide,
In W.D. Kingery, *Structures and Properties of MgO and Al₂O₃ Ceramics*,
Am. Ceram. Soc. 1984.
- 3.10 T.A. Yager und W.D. Kingery,
The Equilibrium Defect Structure of Iron-doped MgO in the Range of 600-1200°C,
J. Mater. Sci., **16**, 489 (1981).

- 3.11 P.M. Valet, W. Pluschkell und H.J. Engell,
Equilibria between MgO-FeO-Fe₂O₃ Solid Solution and Oxygen,
Arch. Eisenhüttenwesen, **46**, 383 (1975).
- 3.12 W.H. Gourdin, W.D. Kingery und J. Driear,
*The Defect Structure of MgO containing Trivalent Cation Solutes:
the Oxidation-Reduction Behaviour of Iron,*
J. Mat. Sci., **14**, 2074 (1979).
- 3.13 G.G. Libowitz,
in: *Mass Transport in Oxides,*
Ed. by J.B. Watchman and A.D. Franklin,
Washington 1968 (National Bureau of Standards. Spec. publ. 296) S. 109.
- 3.14 W.L. Bragg und G.B. Brown,
Die Struktur des Olivins,
Z. Kristallogr., **63**, 538 (1926).
- 3.15 C. Riekel,
*Zur Strukturchemie der im Olivintyp kristallisierenden Orthosilikate
Me₂SiO₄ (Me = Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni),*
Dissertation München (1973).
- 3.16 U. Nitsan,
Stability Field of Olivin with Respect to Oxidation and Reduktion,
J. Geophys. Res., **79**, 706 (1974).
- 3.17 O. Jaoul, B. Houlrier, M. Cheraghmakini, R. Pichon und R.C. Liebermann,
*Surface Destabilization and Laboratory-Induced Non-Stoichiometry in
San Carlos Olivine,*
Phys. Chem. Min., **15**, 41 (1987).
- 3.18 R.J. Williams,
*Reaction Constants in the System Fe-MgO-SiO₂-O₂ at 1 atm between 900°
and 1300°C,*
Amer. J. of Sci., **270**, 334 (1971).
- 3.19 J.C. Soong und I.B. Cuttler
Diffusion in Polycrystalline Magnesiowustite Determined by Reduction,
J. Sol. State Chem., **3**, 134 (1971).
- 5.1 H. Peters und H.H. Möbius,
Elektrochemische Untersuchungen der Gleichgewichte $CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$

und $C + CO_2 = 2CO$,

Z. Phys. Chem., **209**, 298 (1958).

- 5.2 D. Schwahn und G. Hammer,
Neutronenkleinwinkelstreuung an ZrO_2 -Teilchen in Platin-10 Rhodium,
Z. Metallk., **74**, 598 (1983).
- 5.3 R. Grimm und W. Müller,
Laborbericht 1 / 76,
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Johannes-Gutenberg-
Universität Mainz (1976).
- 5.4 L. Bottyan, G. Fodor, K. Kulscar und D.L. Nagy,
SIRIUS Mössbauer Least Squares Fit Program,
Central Research Institute for Physics, Budapest (1988).
- 6.1 D.R. Sempolinski und W.D. Kingery,
Ionic Conductivity and Magnesium Vacancy Mobility in Magnesium Oxide,
J. Am. Cer. Soc., **63**, 664 (1980).
- 6.2 N.G. Schmahl, B. Frisch und G. Stock,
Gleichgewichtsuntersuchungen an Magnesiowüstiten und Magnesioferriten,
Arch. Eisenhüttenwesen, **32**, 1 (1961).
- 6.3 R.S. Preston, S.S. Hanna und J. Heberle,
Mössbauer Effect in Metallic Iron,
Phys. Rev., **128**, 2207 (1962).
- 6.4 R.J. Hill, J.R. Craig und G.V. Gibbs,
Systematics of the Spinel Structure Type,
Phys. Chem. Min., **4**, 317 (1979).
- 6.5 A. Trestman-Matts, S.E. Dorris und T.O. Mason,
Thermoelectric Determination of Cation Distribution in Fe_3O_4 - $MgFe_2O_4$,
J. Am. Ceram. Soc., **67**, 69 (1984).
- 6.6 T. Wu und D.L. Kohlstedt,
*Rutherford Backscattering Spectroscopy of the Kinetics of Oxidation of
 $(Mg,Fe)_2SiO_4$* ,
J. Am. Ceram. Soc., **71**, 540 (1988).

- 6.7 D.L. Kohlstedt und C. Goetze,
Low-Stress High-Temperature Creep in Olivine Single Crystals,
J. Geophys. Res., **79**, 2045 (1974).
- 6.8 L.W. Finger und D. Virgo,
Confirmation of Fe / Mg Ordering in Olivines,
Carnegie Inst. Washington Yearb, **70**, 221 (1971).
- 6.9 S.P. Mitoff,
Bulk Versus Surface Conductivity of MgO Crystals,
J. Chem. Phys., **31**, 1251 (1959).
- 6.10 D.L. Kohlstedt, C. Goete, W.B. Durham und J.B. Vander Sande,
New Technique for Decorating Dislocations in Olivine,
Science, **191**, 1045 (1976).
- 6.11 S.E. Haggerty und I. Barker,
The Alteration of Olivine in Basaltic and Associated Lavas. Part 1.
High-Temperature Alteration,
Contr. Min. Petr., **16**, 233 (1967).
- 6.12 K.D. Becker,
Persönliche Mitteilung.
- 6.13 J. Hermeling und H. Schmalzried,
Tracer Diffusion of the Fe-Cation in Olivin ($Fe_xMg_{1-x})_2SiO_4$ (III),
Phys. Chem. Min., **10**, 27 (1983).
- A.1 W.A. Deer, R.A. Howie und J. Zussman,
An Introduction to the Rock-forming Minerals,
Seiten 6, 105, Longman 1982.
- A.2 M. Cameron und J.J. Papike,
Crystal Chemistry of Silicate Pyroxenes,
in C.T. Prewitt, (Hrsg.),
Reviews in Mineralogy, Vol 7, *Pyroxenes*,
Mineralogical Society of America, 56 (1980).

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-------------------|---|----|
| Abb. 2.1. | Debye-Waller-Faktor für den 14.4 keV Übergang von ^{57}Fe . | 11 |
| Abb. 2.2. | Schematisches Mössbauerspektrum. | 11 |
| Abb. 2.3. | Hyperfeinaufspaltungen für ^{57}Fe . | 12 |
| Abb. 2.4. | Systematische Trends der Isomerieverschiebung für Eisen. | 12 |
| Abb. 3.1. | Phasendiagramme von Mg-Fe-O | 18 |
| Abb. 3.2. | Stabilitätsbereiche von Magnesiowüstit. | 19 |
| Abb. 3.3. | Oxidationsgrad von Eisen in Magnesiowüstit. | 20 |
| Abb. 3.4. | Phasendiagramm für Olivin Fa_{10} und Nachbarphasen. | 21 |
| Abb. 3.5. | Berechnetes Stabilitätsfeld von Olivin Fa_{10} . | 21 |
| Abb. 3.6a. | Elementarzelle von Olivin. | 22 |
| Abb. 3.6b. | Darstellung der linearen M1-Ketten und der M2-Zickzacklinien in der Olivinstruktur. | 22 |
| Abb. 4.1. | Schematische Darstellung der inneren Oxidation. | 27 |
| Abb. 5.1. | Blockschaltbild des Mössbauerspektrometers. | 34 |
| Abb. 5.2. | Quellengeschwindigkeit als Funktion der Zeit mit zugehörigen Kanälen des Vielkanalanalysators. | 35 |
| Abb. 5.3. | Zerfallsschema von ^{57}Fe . | 35 |
| Abb. 5.4. | Schematische Darstellung der reagierenden Mischoxide. | 35 |
| Abb. 5.5. | Heizelemente der Hochtemperaturmeßzelle. | 36 |
| Abb. 6.1. | In-situ Mössbauerspektren während einer inneren Oxidation von $(\text{Mg}_{0,98}\text{Fe}_{0,02})\text{O}$ mit Vergleichsspektrum von MgFe_2O_4 bei 1000°C . | 42 |
| Abb. 6.2. | Zeitliche Entwicklung von $R = \frac{n_{\text{MW}}^{\text{Fe}^{2+}}}{n_{\text{Fe}_{\text{tot}}}}$ bei innerer Oxidation von $(\text{Mg}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})\text{O}$ bei 1000°C , 1050°C und 1100°C . | 43 |
| Abb. 6.3. | Zeitliche Entwicklung von $R = \frac{n_{\text{MW}}^{\text{Fe}^{2+}}}{n_{\text{Fe}_{\text{tot}}}}$ bei innerer Oxidation von $(\text{Mg}_{0,98}\text{Fe}_{0,02})\text{O}$ bei 1000°C , 1050°C und 1100°C . | 44 |
| Abb. 6.4. | Parabolische Wachstumskonstanten für die innere Oxidation von $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$. | 45 |
| Abb. 6.5. | Temperaturabhängigkeit von $x_V D_V$. | 45 |
| Abb. 6.6. | Magnesioferrit Ausscheidungen in $(\text{Mg}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})\text{O}$ - Einkristall. | 46 |
| Abb. 6.7. | Prinzipielle Struktur der Magnesioferrit Ausscheidungen. | 46 |
| Abb. 6.8. | Magnesioferrit Ausscheidungen in $(\text{Mg}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})\text{O}$ - Polykristall. | 46 |
| Abb. 6.9. | In-situ Mössbauerspektren während einer inneren Reduktion von $(\text{Mg}_{0,85}\text{Fe}_{0,15})\text{O}$ mit Vergleichsspektrum von metallischem Eisen bei 1000°C . | 47 |
| Abb. 6.10. | Zeitliche Entwicklung von $R = \frac{n_{\text{MW}}^{\text{Fe}^{2+}}}{n_{\text{Fe}_{\text{tot}}}}$ bei innerer | 48 |

| | | |
|--------------------|--|----|
| | Reduktion von $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ mit $x=0.10$ und $x=0.15$ bei 1000°C . | |
| Abb. 6.11a. | Elektrische Leitfähigkeit während einer Oxidation und anschließenden Reduktion von $(\text{Mg}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}$ bei 1300°C . | 49 |
| Abb. 6.11b. | Berechnete Leerstellenkonzentrationen in $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ nach verschiedenen Zeiten. | 49 |
| Abb. 6.11c. | Berechnete Leerstellenkonzentrationen in $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ für unterschiedliche Diffusionskoeffizienten. | 49 |
| Abb. 6.12. | Mössbauerspektren von stöchiometrischem MgFe_2O_4 bei hohen Temperaturen. | 50 |
| Abb. 6.13. | Verteilung von Eisen auf oktaedrisch und tetraedrisch koordinierten Plätzen in Magnesioferrit. | 50 |
| Abb. 6.14. | Hochtemperatur Mössbauerspektren von Olivin Fa_{10} . | 57 |
| Abb. 6.15. | Temperaturabhängigkeit der Linienparameter der Fa_{10} -Spektren. | 57 |
| Abb. 6.16. | In-situ Mössbauerspektren während einer Oxidation von Fa_{10} bei 1050°C . | 57 |
| Abb. 6.17a. | Zeitliche Entwicklung des Abbaus von Fa_{10} während der Oxidation bei 1000°C und 1050°C . | 59 |
| Abb. 6.17b. | Zeitliche Entwicklung des Abbaus von Fa_{10} während der Oxidation bei 1100°C und 1200°C . | 60 |
| Abb. 6.18. | Schlußspektren aus den Spektrenfolgen der Fa_{10} -Oxidation bei Reaktionstemperatur. | 61 |
| Abb. 6.19. | Hochtemperatur Vergleichsspektren von phasenreinen Hämatit, Magnesioferrit, Magnetit und Eisen. | 62 |
| Abb. 6.20. | Raumtemperaturspektrum von Fa_{10} nach Oxidation bei 1000°C und 1050°C an Luft bei Raumtemperatur. | 63 |
| Abb. 6.21. | Mössbauerspektren von natürlichem Enstatit mit 10% Ferrosillit vor und nach der Oxidation. | 64 |
| Abb. 6.22. | Vergleich von oxidiertem Olivin und nicht oxidiertem Pyroxen bei 1000°C . | 65 |
| Abb. 6.23. | Parabolische Wachstumskonstanten für die Oxidation von Fa_{10} in Abhängigkeit von der Temperatur. | 65 |
| Abb. 6.24. | Eisenhaltige Ausscheidungen im oxidierten Olivin $(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2\text{SiO}_4$ nach einer Oxidation bei 1200°C . | 66 |