

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 defekttthermodynamischer 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 $a(\text{O}_2)$ -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, Vergleichspektren 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.