

## V. PUNKTFEHLORDNUNG UND DIFFUSION IM EISENOXID MAGNETIT ( $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ )

### V.1. Vorbemerkungen

Vom technologischen Standpunkt her gesehen ist das Eisenoxid Magnetit ( $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ ) als Eisenerz, das z.B. als Ausgangsmaterial bei der Direktreduktion eingesetzt werden kann, als auch für die Herstellung von Ferriten für die Elektronikindustrie von Interesse. Wie im folgenden gezeigt wird, ist Magnetit darüber hinaus aber auch ein sehr interessantes Material für die Grundlagenforschung über Punktfehlstellen und deren Beweglichkeiten.

Magnetit kristallisiert in einer Spinellstruktur, die eine kubisch dichteste Packung von Sauerstoffionen besitzt. Die Elementarzelle enthält acht  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Moleküle. Von den darin vorhandenen 32 Oktaederlücken ist die Hälfte und von den 64 Tetraederlücken ein achtel mit Eisenionen besetzt. Durch Röntgenintensitätsmessungen ist von Schmalzried [257] gezeigt worden, daß bei Raumtemperatur eine inverse Kationenverteilung vorliegt. Dies bedeutet, daß sämtliche tetraedrisch koordinierten Eisenionen als  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen und jeweils die Hälfte der oktaedrisch koordinierten Ionen als  $\text{Fe}^{2+}$ - bzw.  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen vorliegen. Mit wachsender Temperatur wird diese inverse Kationenverteilung zunehmend gestört und geht schließlich bei sehr hohen Temperaturen in eine statistische Kationenverteilung über [258,259]. Die Kationenverteilung im Magnetit wird beschrieben durch das Gleichgewicht:



Genauere Informationen zur Temperaturabhängigkeit dieser

Kationenverteilung im Magnetit sind kürzlich aus den Ergebnissen von Messungen zum Seebeck-Koeffizienten an stöchiometrischem Magnetit von Wu und Mason [258] abgeleitet worden. Von Navrotsky [259] wird aufgrund dieser Meßwerte für die Gleichgewichtskonstante der Kationenverteilungsreaktion folgender Ausdruck angegeben:

$$\log K_{OT} = \log \frac{[\text{Fe}_O^{2+}] \cdot [\text{Fe}_T^{3+}]}{[\text{Fe}_T^{2+}] \cdot [\text{Fe}_O^{3+}]} = \frac{1235}{T} - 0,723 \quad (182)$$

Die hierin enthaltenen Eisenionenkonzentrationen beziehen sich jeweils auf ein Gittermolekül und sind in Abbildung 24 für den Temperaturbereich von 600 bis 1400 °C dargestellt.

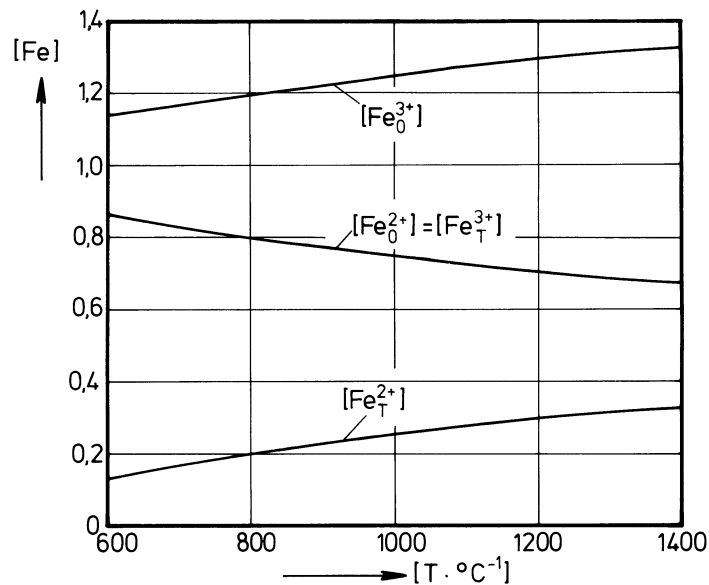


Fig. 24: Konzentrationen von verschieden koordinierten Fe<sup>2+</sup>- und Fe<sup>3+</sup>-Ionen in stöchiometrischem Magnetit ( $\delta = 0$ ).

Wie diesem Bild zu entnehmen ist, wird eine statistische Kationenverteilung erst bei etwa 1400 °C erreicht.

Zum Zeitpunkt des Beginns eigener Untersuchungen am Magne-

tit waren, wie später noch im Detail berichtet wird, nahezu keine Daten in der Literatur vorhanden, die eine quantitative Analyse der Punktfehlordnung und der davon bestimmten Transporteigenschaften erlaubt hätten. Experimentell war derzeit nur abgesichert, daß bei hohen Sauerstoffaktivitäten im Existenzbereich des Magnetits Kationenleerstellen die dominierenden Punktfehlstellen sind. Davon ausgehend wurden in den letzten Jahren, etwa in der angegebenen Reihenfolge, eigene experimentelle Untersuchungen zur Tracerdiffusion von Eisen-, Kobalt- und Chromionen im Magnetit, zur Bildung von Magnetit bei der Oxidation von Wüstit in CO/CO<sub>2</sub>-Gemischen und bei der Festkörperreaktion zwischen Wüstit (Fe<sub>1-Δ</sub>O) und Hämatit (Fe<sub>2+ε</sub>O<sub>3</sub>), sowie zur elektrischen Leitfähigkeit des Magnetits durchgeführt. Noch nicht völlig abgeschlossen sind Messungen zur Punktfehlstellenrelaxation im Magnetit. Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen sind zum Teil in bereits publizierten oder in Arbeiten, die sich noch im Druck befinden, zusammenfaßt [141,195,260—269]. Ausführliche Publikationen zur Fehlstellenrelaxation [270] und zur Magnetitbildung bei der Festkörperreaktion zwischen Wüstit und Hämatit [271] sind in Vorbereitung und eine Arbeit über die elektrische Leitfähigkeit des Magnetits [272] wird in Kürze zur Veröffentlichung eingereicht werden.

In den folgenden Abschnitten soll jetzt auf der Grundlage von Literaturdaten und eigenen Ergebnissen eine ausführliche Diskussion der Punktfehlordnung im Magnetit und damit zusammenhängender Größen bzw. Reaktionen erfolgen. Begonnen wird hierbei mit der Besprechung der Punktfehlstellengleichgewichte im Magnetit.

## V.2. Punktfehlordnung und Nichtstöchiometrie

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Nichtstöchiometrie des Magnetits bei konstantem Druck eine Funktion

von Temperatur und Sauerstoffpotential. Hierzu ist aus der Literatur eine größere Anzahl von Daten [200,273—288] bekannt. Zu ihrer Bestimmung sind insgesamt sechs verschiedene Methoden angewandt worden. Bei den meisten der durchgeführten Untersuchungen erfolgte eine isotherme Zersetzung von Hämatit ( $\text{Fe}_{2+\epsilon}\text{O}_3$ ) [273,276,279,282,284,286,287]. Dabei wurde stufenweise der Sauerstoffpartialdruck erniedrigt und die Änderung der Oxidzusammensetzung nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung über eine Massenbilanz ermittelt. In einem Falle wurde auch eine Zersetzung unter nicht isothermen Bedingungen durchgeführt [282]. Eine andere wichtige Methode, die zur Bestimmung von Stöchiometrieabweichungen im Magnetit angewendet worden ist, ist die chemische Analyse von Proben, die unter genau definierten Bedingungen ( $T, \mu_{\text{O}_2}$ ) genügend lange getempert und anschließend abgeschreckt worden sind [274,278,280,281,285]. In einer Arbeit [277] wurde auch die Zusammensetzung einer sich mit einer Probe bekannter Zusammensetzung im Gleichgewicht befindlichen Gasphase bestimmt. Weiterhin sind auch Resultate von coulometrischen [200] und thermogravimetrischen [275,285,288] Untersuchungen bekannt.

Die von den verschiedenen Autoren angegebenen Daten unterscheiden sich teilweise recht erheblich. Werden die in den einzelnen Arbeiten mitgeteilten experimentellen Einzelheiten (Proben, Probenhalterung, Methode, etc.) einer kritischen Analyse unterzogen, so lassen sich die in der Literatur vorhandenen Daten zur Nichtstöchiometrie des Magnetits in mehr und weniger vertrauenswürdige Ergebnisse aufteilen. Eine eingehende Diskussion hierzu, die hier nicht wiederholt werden soll, ist in [262] wiedergegeben. Weiterhin beschränken sich nahezu alle Angaben zur Nichtstöchiometrie des Magnetits auf hohe Sauerstoffaktivitäten innerhalb dessen Stabilitätsbereiches.

Um angesichts dieser Datenlage die Punktfehlordnung des

Magnetits quantitativ analysieren zu können, war es notwendig, neue, präzisere Messungen zur Nichtstöchiometrie, die sich über den gesamten Stabilitätsbereich des Magnetits erstrecken, durchzuführen. Hierzu wurde als Methode die Thermogravimetrie ausgewählt und damit Messungen im Temperaturbereich zwischen 900 und 1400 °C ausgeführt. Um mögliche Einflüsse von Korngrenzen auf die Meßergebnisse von vornherein auszuschließen, mußten dichte Proben mit möglichst wenigen Körnern verwendet werden. Es gelang durch Schmelzen fast einkristallinen Magnetit herzustellen, so daß Probekörper mit einem Durchmesser von ca. 8 mm und einer Dicke von ca. 2 mm üblicherweise nur ein bis fünf Kristalle enthielten. Die für die Messungen verwendete Thermowaage wurde auf der Basis einer kommerziellen Mikrowaage selbst aufgebaut. Als Besonderheiten sind zu nennen, daß der gesamte Versuchsaufbau vollkommen symmetrisch ist, daß in der Versuchsanordnung direkt im Probenraum eine Sauerstoffaktivitätsmessung mittels eingebauter elektrochemischer Zellen möglich ist und schließlich noch, daß die Auflösung und das Rauschsignal der Waage bei Temperaturen zwischen 900 und 1400 °C und bei strömenden Gasen in der Größenordnung von 1 µg liegen. Die aus den Meßergebnissen zur Nichtstöchiometrie des  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  abgeleiteten  $\delta$ -Werte sind als Isothermen in den Abbildungen 25a — 25f wiedergegeben. Wie diese Absolutwerte für  $\delta$  aus den experimentell ermittelten Stöchiometrieänderungen abgeleitet worden sind, wird später erläutert. Die Präzision der in den Abbildungen 25 a—f gezeigten Daten zur Nichtstöchiometrie des Magnetits ist besser als  $\pm 10\%$ , so daß diese für die in den nächsten Abschnitten erfolgende quantitative Diskussion der Punktfehlordnung im Magnetit bestens geeignet sind.

Bei großen Sauerstoffaktivitäten sind Kationenleerstellen die dominierenden Punktfehlstellen im Magnetit und bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten Eisenionen auf Zwischengitterpositionen. Weitere Fehlstellen spielen

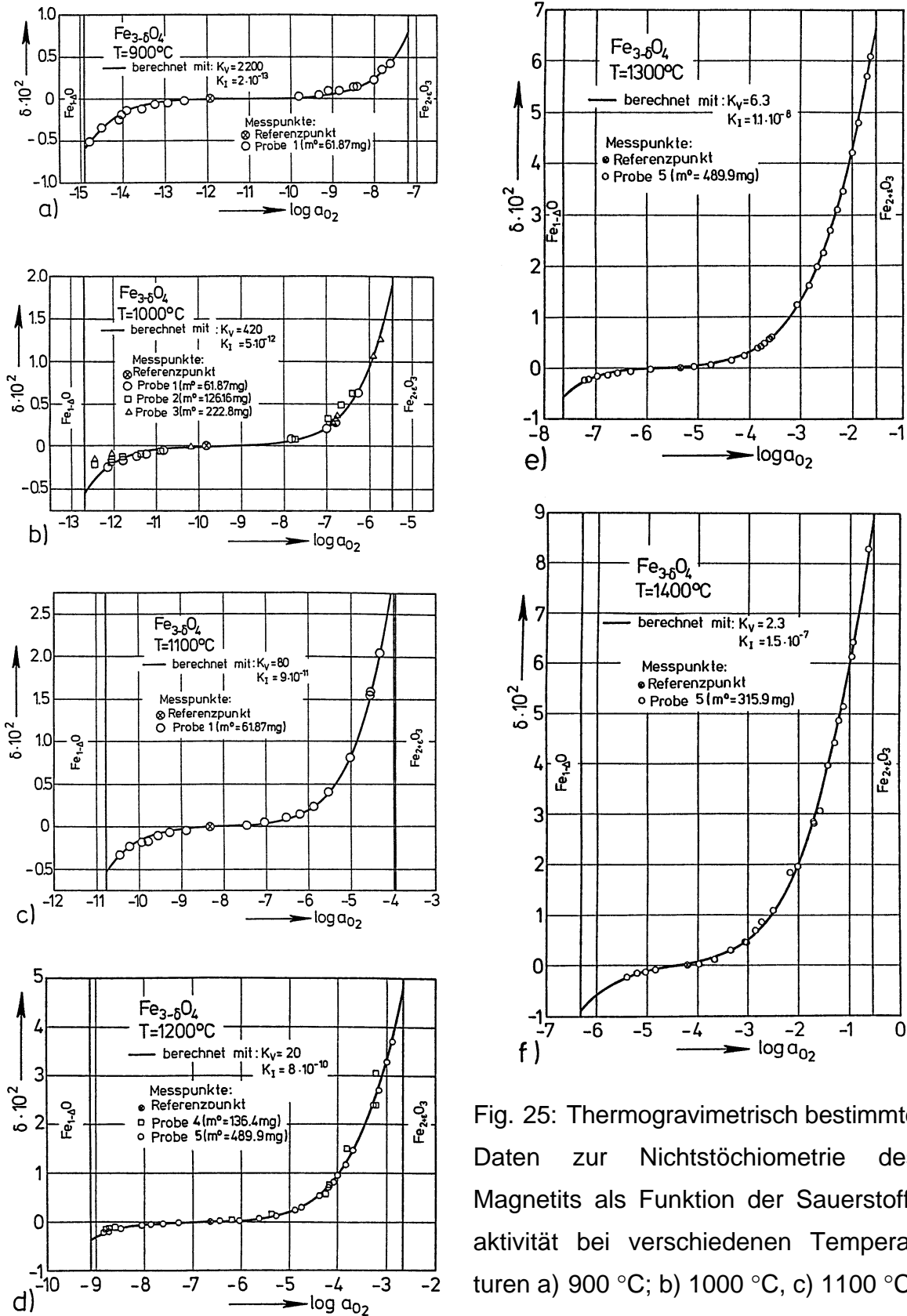


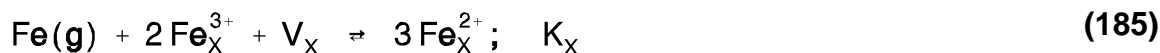
Fig. 25: Thermogravimetrisch bestimmte Daten zur Nichtstöchiometrie des Magnetits als Funktion der Sauerstoffaktivität bei verschiedenen Temperaturen a)  $900^\circ C$ ; b)  $1000^\circ C$ , c)  $1100^\circ C$ , d)  $1200^\circ C$ , e)  $1300^\circ C$  und f)  $1400^\circ C$ .

für die Nichtstöchiometrie und für die Transporteigenschaften von Magnetit keine Rolle und werden daher im folgenden nicht weiter berücksichtigt. Kationenleerstellen können in oktaedrischer und tetraedrischer Koordination auftreten, während für Eisenionen im Zwischengitter eine oktaedrische und zwei verschiedene tetraedrische Koordinationen möglich sind. Da Eisen im Magnetit in Form von  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen vorliegt, ist damit zwischen acht verschiedenen Arten von Punktfehlstellen zu unterscheiden. Dies sind Kationenleerstellen im Oktaeder- und im Tetraederteilgitter und  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen auf drei verschiedenen koordinierten Zwischengitterpositionen:  $V_{\text{O}}$ ,  $V_{\text{T}}$ ,  $\text{Fe}_{\text{I}(\text{O})}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{I}(\text{T}1)}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{I}(\text{T}2)}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{I}(\text{O})}^{3+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{I}(\text{T}1)}^{3+}$  und  $\text{Fe}_{\text{I}(\text{T}2)}^{3+}$ . Die Größe der Stöchiometrieabweichung  $\delta$  in  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  wird durch die Differenz zwischen den Summen der auf ein Gittermolekül bezogenen Konzentrationen von Kationenleerstellen und Eisenionen im Zwischengitter bestimmt:

$$\delta = \sum [V_{\text{Fe}}] - \sum [\text{Fe}_i^{n+}] \quad (183a)$$

$$\begin{aligned} \delta = & [V_{\text{O}}] + [V_{\text{T}}] - [\text{Fe}_{\text{I}(\text{O})}^{2+}] - [\text{Fe}_{\text{I}(\text{T}1)}^{2+}] - [\text{Fe}_{\text{I}(\text{T}2)}^{2+}] \\ & - [\text{Fe}_{\text{I}(\text{O})}^{3+}] - [\text{Fe}_{\text{I}(\text{T}1)}^{3+}] - [\text{Fe}_{\text{I}(\text{T}2)}^{3+}] \end{aligned} \quad (183b)$$

Nach den Erläuterungen im Kapitel II.1.3. sind zur quantitativen Behandlung der Nichtstöchiometrie und den damit zusammenhängenden Punktfehlstellenkonzentrationen einerseits die Gleichgewichte zwischen Eisenatomen, Sauerstoffmolekülen und Magnetit und den Strukturelementen in den verschiedenen Teilgittern des Magnetits und andererseits die Austauschgleichgewichte zwischen den verschiedenen Untergittern zu analysieren. Die entsprechenden Reaktionsgleichungen hierfür sind:



Die Indizes X und Y hierin bezeichnen die verschiedenen normalen oder Zwischengitterplätze (X, Y = O, T, I(O), I(T1) oder I(T2)). Das Kationenverteilungsgleichgewicht zwischen dem Oktaeder- und dem Tetraederteilgitter des Magnetits, das bereits früher besprochen wurde (siehe Gleichung (181)) ist ein Spezialfall von Gleichung (187).

Durch die Kombination der Gleichungen (184) und (185), sowie unter Verwendung des Konzeptes der Punktfehlstellenthermodynamik und der Annahme, daß Punktfehlstellen in den verschiedenen Teilgittern des Magnetits als ideal gelöst anzusehen sind, läßt sich die Leerstellenkonzentration in einem Teilgitter X wie folgt anschreiben:

$$\begin{aligned} [V_X] &= \frac{[\text{Fe}_X^{2+}]^3}{[\text{Fe}_X^{3+}]^2} \cdot \frac{K_M}{K_X} \cdot a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{-1/3} \cdot a_{\text{O}_2}^{2/3} \\ &= \frac{[\text{Fe}_X^{2+}]^3}{[\text{Fe}_X^{3+}]^2} \cdot K_{V(X)} \cdot a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{-1/3} \cdot a_{\text{O}_2}^{2/3} \end{aligned} \quad (188)$$

Die Konzentrationen von Zwischengitterionen der Koordination Z lassen sich ausgehend von Gleichung (187) ableiten. Unter Verwendung von mit  $K_{n(Z)}$  bezeichneten Gleichgewichtskonstanten ergibt sich hierfür als Funktion der Konzentrationen von Kationen und Leerstellen im Oktaeder-



teilgitter die Relation:

$$[\text{Fe}_{\text{I}(Z)}^{n+}] = K_{n(Z)} \cdot \frac{[\text{Fe}_\text{O}^{n+}]}{[\text{V}_\text{O}]} \quad (189)$$

In der Gleichgewichtskonstanten  $K_{n(Z)}$  ist die Konzentration unbesetzter Zwischengitterplätze der Koordination Z enthalten, die wegen der nur kleinen Zwischengitterionenkonzentrationen in guter Näherung als konstant angesehen werden kann. Unter Verwendung der folgenden Abkürzungen:

$$\sum K_2 = K_{2(\text{O})} + K_{2(\text{T}1)} + K_{2(\text{T}2)} \quad (190a)$$

und

$$\sum K_3 = K_{3(\text{O})} + K_{3(\text{T}1)} + K_{3(\text{T}2)} \quad (190a)$$

ergibt sich dann für die Stöchiometrieabweichung  $\delta$ :

$$\delta = \left[ \frac{[\text{Fe}_\text{O}^{2+}]^3}{[\text{Fe}_\text{O}^{3+}]^2} \cdot K_{\text{V}(\text{O})} + \frac{[\text{Fe}_\text{T}^{2+}]^3}{[\text{Fe}_\text{T}^{3+}]^2} \cdot K_{\text{V}(\text{T})} \right] \cdot a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{-1/3} \cdot a_{\text{O}_2}^{2/3} \quad (191)$$

$$- \left[ \frac{[\text{Fe}_\text{O}^{3+}]^2}{[\text{Fe}_\text{O}^{2+}]^2} \cdot \sum K_2 + \frac{[\text{Fe}_\text{O}^{3+}]^3}{[\text{Fe}_\text{O}^{2+}]^3} \cdot \sum K_3 \right] \cdot K_{\text{V}(\text{O})}^{-1} \cdot a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{1/3} \cdot a_{\text{O}_2}^{-2/3}$$

Unter Anwendung der Gleichgewichtsthermodynamik auf die Austauschreaktionen nach den Gleichungen (181), (186) und (187) können die Beziehungen zwischen den Konzentrationen der verschiedenen Kationen und Punktfehlstellen abgeleitet werden. Die Resultate sind:

$$\frac{[\text{Fe}_\text{T}^{3+}]}{[\text{Fe}_\text{T}^{2+}]} = K_{\text{OT}} \cdot \frac{[\text{Fe}_\text{O}^{3+}]}{[\text{Fe}_\text{O}^{2+}]} = K_{\text{OI}(Z)} \cdot \frac{[\text{Fe}_{\text{I}(Z)}^{3+}]}{[\text{Fe}_{\text{I}(Z)}^{2+}]} \quad (192a)$$

bzw.

$$\frac{[\text{Fe}_\text{O}^{2+}]}{[\text{Fe}_\text{T}^{2+}]} = K_{\text{OT}} \cdot \frac{[\text{Fe}_\text{O}^{3+}]}{[\text{Fe}_\text{T}^{3+}]} = K_{\text{OV}_\text{T}} \cdot \frac{[\text{V}_\text{O}]}{[\text{V}_\text{T}]} = \alpha^{-1} \quad (192\text{b})$$

$\alpha$  ist ein Verteilungskoeffizient. Um Gleichung (191) weiter umzuformen, sind zunächst unter Berücksichtigung der Massen- und Ladungsbilanzen die Gesamtkonzentrationen der im Magnetit vorhandenen  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen zu ermitteln. Da Zwischengitterionen nur in sehr kleinen Konzentrationen auftreten, können sie, ohne einen größeren Fehler zu begehen, für die Formulierung der Beziehungen zwischen den Eisenionenkonzentrationen im Tetraeder- und im Oktaederteilgitter vernachlässigt werden. Die Gesamtkonzentrationen der  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen sind gegeben durch:

$$\sum [\text{Fe}_\text{X}^{2+}] = 1 - 3\delta \approx [\text{Fe}_\text{O}^{2+}] \cdot (1 + \alpha) = [\text{Fe}_\text{T}^{2+}] \cdot \frac{1 + \alpha}{\alpha} \quad (193\text{a})$$

$$\begin{aligned} \sum [\text{Fe}_\text{X}^{3+}] &= 2 + 2\delta \approx [\text{Fe}_\text{O}^{3+}] \cdot (1 + \alpha \cdot K_{\text{OT}}) \\ &= [\text{Fe}_\text{T}^{3+}] \cdot \frac{1 + \alpha \cdot K_{\text{OT}}}{\alpha \cdot K_{\text{OT}}} \end{aligned} \quad (193\text{b})$$

Damit kann Gleichung (191) umgeschrieben werden. Das Resultat ist:

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{(1 - 3\delta)^3}{(2 + 2\delta)^2} \cdot \frac{(1 + \alpha \cdot K_{\text{OT}})^2}{(1 + \alpha)^3} \cdot [K_{\text{V}(\text{O})} + \alpha \cdot K_{\text{OT}}^{-2} \cdot K_{\text{V}(\text{T})}] \cdot a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{-1/3} \cdot a_{\text{O}_2}^{2/3} \\ &\quad - \frac{(2 + 2\delta)^2}{(1 - 3\delta)^3} \cdot \frac{(1 + \alpha)^3}{(1 + \alpha \cdot K_{\text{OT}})^2} \cdot K_{\text{V}(\text{O})}^{-1} \\ &\quad \cdot \left[ \frac{1 - 3\delta}{1 - \alpha} \cdot \sum K_2 + \frac{2 + 2\delta}{1 + \alpha \cdot K_{\text{OT}}} \cdot \sum K_3 \right] \cdot a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{1/3} \cdot a_{\text{O}_2}^{-2/3} \end{aligned} \quad (194)$$

Bei hohen Sauerstoffaktivitäten dominiert der erste Teil in Gleichung (194) und entspricht Kationenleerstellen als Majoritätsfehlstellen. Bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten dagegen überwiegt der zweite Term; dies entspricht Eisenionen im Zwischengitter als Majoritätsfehlern. Für den durch Gleichung (192b) definierten Verteilungskoeffizienten  $\alpha$  wird angenommen, daß er näherungsweise unabhängig vom Wert der Stöchiometrieabweichung  $\delta$  ist. Er hängt mit der Gleichgewichtskonstanten  $K_{OT}$  für die Kationenverteilungsreaktion zwischen dem Oktaeder- und dem Tetraederteilgitter wie folgt zusammen:

$$\alpha = \left| \sqrt{\frac{1}{16} + \frac{1}{2 K_{OT}}} \right| - \frac{1}{4} \quad (195)$$

Zahlenwerte für OT wurden bereits durch Gleichung (182) angegeben, so daß die Größe von  $\alpha$  bekannt ist. Die Magnetitaktivität in Gleichung (194) ändert sich etwas mit der Stöchiometrieabweichung  $\delta$ . Wegen der Exponenten von 1/3 bzw. -1/3 ist der Einfluß dieser Abhängigkeit auf Gleichung (194) jedoch nur sehr gering und wird im folgenden vernachlässigt. Durch die Analyse von Isothermen für  $\delta$  als Funktion der Sauerstoffaktivität ist nach Gleichung (194) eine Unterscheidung zwischen oktaedrisch und tetraedrisch koordinierten Kationenleerstellen unmöglich. Prinzipiell möglich ist es dagegen, zwischen  $Fe^{2+}$ - und  $Fe^{3+}$ -Ionen im Zwischengitter zu unterscheiden. Da jedoch nur relativ geringe Zwischengitterionenkonzentrationen auftreten, könnte diese Unterscheidung nur auf der Basis spektroskopischer Daten oder außerordentlich präziser Messungen von  $\delta$  als Funktion der Sauerstoffaktivität vorgenommen werden. Solche Messungen sind in der Praxis heute jedoch noch nicht möglich. Um die in den Abbildungen 25a — 25f gezeigten Daten zu analysieren, wird aus den dargelegten Gründen Gleichung (194) in der folgenden, abgekürzten Form verwendet:

$$\delta = \frac{(1 - 3\delta)^3}{(2 + 2\delta)^2} \cdot K_V \cdot a_{O_2}^{2/3} - \frac{(2 + 2\delta)^2}{(1 - 3\delta)^3} \cdot K_I \cdot a_{O_2}^{-2/3} \quad (196)$$

Für kleine Punktfehlstellenkonzentrationen, d.h.  $\delta \rightarrow 0$ , läßt sich die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Stöchiometrieabweichung  $\delta$  auch unter Verwendung der Sinus-Hyperbolicus-Funktion angeben:

$$\delta = 2 \sqrt{K_V \cdot K_I} \cdot \sinh \left[ \frac{2}{3} \cdot \ln \frac{a_{O_2}}{a_{O_2}^*} \right] \quad (197)$$

$a_{O_2}^*$  ist die Sauerstoffaktivität, bei der Magnetit stöchiometrisch ist ( $\delta = 0$ ) und eine intrinsische Fehlordnung vom Frenkel-Typ besitzt. Der Wert dieser Sauerstoffaktivität hängt von den Konstanten  $K_I$  und  $K_V$  ab:

$$a_{O_2}^* = a_{O_2}(\delta = 0) = \left[ \frac{16 K_I}{K_V} \right]^{3/4} \quad (198)$$

In einigen Fällen, zum Beispiel bei Rechnungen zur Kinetik von Reaktionen, bei denen die Kationendiffusion im Magnetit eine bedeutende Rolle spielt, werden für die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten der Konzentrationen von Kationenleerstellen und Eisenionen im Zwischengitter einfache analytische Ausdrücke benötigt, die leicht integriert werden können. Da Eisenionen im Zwischengitter nur in kleinen Konzentrationen auftreten, ist für deren Konzentration folgende Näherung ausreichend:

$$\sum [Fe_{i(z)}^{n+}] = 4 K_I \cdot a_{O_2}^{-2/3} \quad (199a)$$

Für die Beschreibung der Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Konzentration von Kationenleerstellen bis zu den

höchsten (bis 1400 °C) vorkommenden Leerstellenkonzentrationen ist folgender Ausdruck eine gute Näherung:

$$\sum [V_{\text{Fe}}] = \frac{K_V}{4} \cdot a_{\text{O}_2}^{2/3} \cdot \frac{1}{2 + K_V \cdot a_{\text{O}_2}^{2/3}} \quad (199b)$$

Dies zeigen die in Abbildung 26 dargestellten Ergebnisse einer Modellrechnung hierzu.

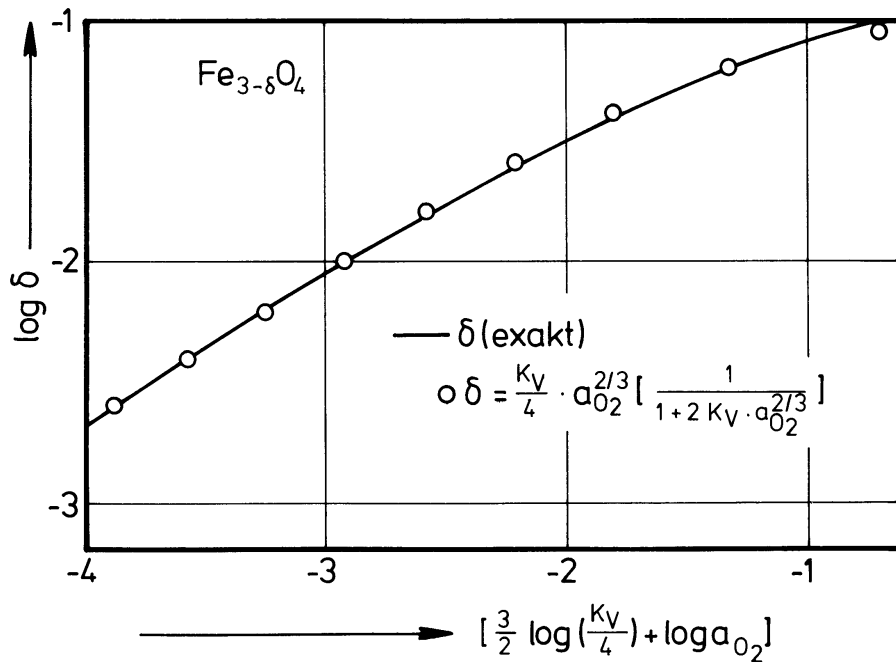


Fig. 26: Ergebnisse einer Modellrechnung zur näherungsweisen Beschreibung von  $\delta$  als  $f(a_{\text{O}_2})$  bei großen  $\delta$ -Werten.

Beim Vorliegen niedriger Punktfehlstellenkonzentrationen ergeben sich nach den Gleichungen (199a) und (199b) bei einer logarithmischen Auftragung der Fehlstellenkonzentrationen als Funktion des Logarithmus der Sauerstoffaktivität Geraden mit Steigungen von  $+2/3$  für Kationenleerstellen und von  $-2/3$  für Eisenionen im Zwischen-

gitter. Dies ist schematisch in Abbildung 27a gezeigt. Bei hohen Fehlstellenkonzentrationen treten, wie bereits vorher erläutert, Abweichungen von dieser Linearität auf. Der Schnittpunkt der beiden Geraden in Fig. 27a gibt die Sauerstoffaktivität  $a_{O_2}^*$  in Gleichung (198), bei der Magnetit stöchiometrisch zusammengesetzt ist. Wenn die logarithmische Skala der Ordinaten in Fig. 27a in eine lineare umgewandelt wird, die Fehlstellenkonzentrationen auf diejenigen für  $\delta = 0$  bezogen werden und die Konzentrationen von Kationenleerstellen und Zwischengitterionen in verschiedenen Richtungen aufgetragen werden, so folgt hieraus Fig. 27b und schließlich unter Beachtung von Gleichung (183a) für die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit von  $\delta$  Abbildung 27c.

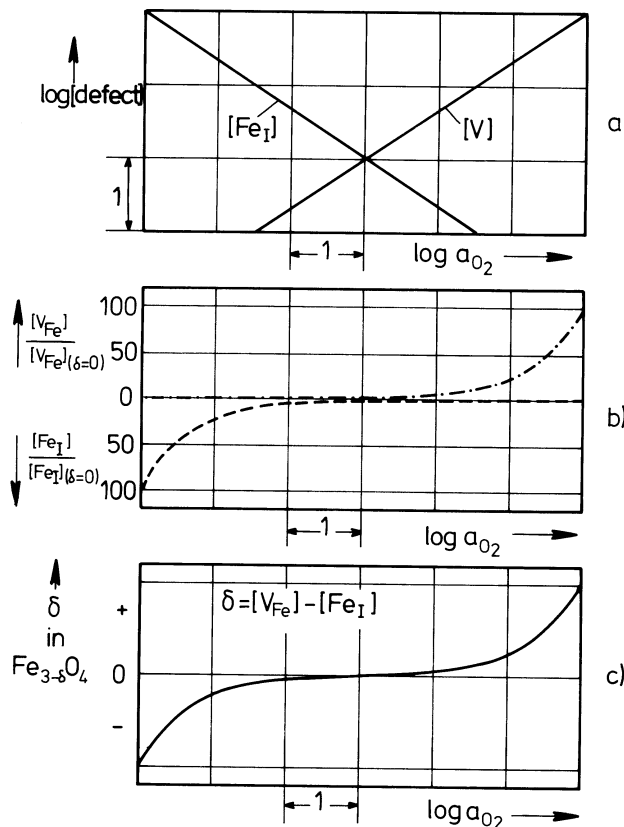


Fig. 27: Schematische Darstellung von Punktfehlstellenkonzentrationen und der Stöchiometrieabweichung  $\delta$  in  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  als Funktion der Sauerstoffaktivität bei konstanter Temperatur.

Diese Kurve ist analog einer Titrationskurve, die symmetrisch zu einem Wendepunkt bei  $\delta = 0$  verläuft. Dieses Symmetrieverhalten erlaubt es, von relativen Änderungen in der Stöchiometrieabweichung auf Absolutwerte für  $\delta$  zu schließen.

Für die experimentelle Ermittlung der Parameter für die Punktfehlordnung des Magnetits sind also Titrationskurven analog zu Abb. 27c auszumessen. Dies kann auf zwei grundsätzlich verschiedene Arten erfolgen: a) Der Sauerstoffgehalt einer Probe wird schrittweise verändert und die zu den verschiedenen Probenzusammensetzungen gehörigen Sauerstoffaktivitäten gemessen. Diese Vorgehensweise wurde beispielsweise von Sockel und Schmalzried [200] praktiziert. b) Die Sauerstoffaktivität in der Probenumgebung wird schrittweise variiert und die daraufhin stattfindenden Masseänderungen registriert. Wird der Verlauf der gesuchten Titrationskurve elektrochemisch bestimmt, so spricht man von einer coulometrischen Titration. Wird die Titrationskurve dagegen, wie bei den vorher diskutierten eigenen Messungen, auf gravimetrischem Wege ermittelt, so ist dieses Vorgehen als gravimetrische Titration zu bezeichnen.

Im folgenden sollen nun die bereits in den Abbildungen 25a — 25f vorgestellten, auf thermogravimetrischem Wege bestimmten Meßergebnisse zur Nichtstöchiometrie des Magnetits analysiert werden. Die experimentell für die Stöchiometrieabweichung  $\delta$  gefundenen Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten stimmen qualitativ mit dem der Abbildung 27c zugrundeliegenden Fehlordnungsmodell überein. Auch quantitativ gibt dieses die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten richtig wieder. Dies belegen die mit den jeweils angegebenen Werten von  $K_V$  und  $K_I$  berechneten, in den Abbildungen 25a — 25f eingezeichneten Kurven. Bei allen untersuchten Temperaturen wird, auch bei größeren Fehlstellenkonzentrationen, eine

gute Übereinstimmung erhalten. Dieses zeigt, daß die Annahme einer idealen Lösung von Punktfehlstellen im Kationenteilgitter des Magnetits zutreffend ist. Im Vergleich mit Resultaten zur Punktfehlordnung in anderen ionischen Kristallen, wie z.B. dem  $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ , ist es bemerkenswert, daß Punktfehlstellen im Kationenteilgitter des Magnetits bis zu den höchsten untersuchten Fehlstellenkonzentrationen von etwa  $9 \cdot 10^{-2}$  pro Gittermolekül als ideal gelöst erscheinen und daß keine Fehlstellenwechselwirkung zu beobachten ist. Dieses ideale Verhalten läßt sich durch die große Puffer- und Abschirmwirkung der  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen erklären, die im Magnetit in von der Größenordnung her vergleichbaren Konzentrationen vorliegen. Die gute Übereinstimmung zwischen den experimentell bestimmten Daten und den berechneten Kurven in Abb. 25 zeigt weiterhin, daß kein Einfluß möglicher Verunreinigungen auf die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten von  $\delta$  erkennbar ist. Auch hierfür kann die bereits erwähnte große Puffer- und Abschirmkapazität der  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen verantwortlich sein.

Aus der Literatur ist lediglich ein Datensatz für die Nichtstöchiometrie des Magnetits bekannt, der sich bei einer Temperatur über den gesamten Stabilitätsbereich des Magnetits erstreckt. Dieser ist durch coulometrische Titration von Sockel und Schmalzried [200] bestimmt worden. Bei der ursprünglich von diesen Autoren durchgeführten Versuchsauswertung zur Ermittlung von  $\delta$ -Werten wurde angenommen, daß  $\delta$  im Magnetit im Gleichgewicht mit Wüstit gleich null ist. Diese Annahme ist jedoch falsch. Daher wurde jetzt eine neue Auswertung der Meßergebnisse von Sockel und Schmalzried [200] vorgenommen. Die dabei erhaltene Isotherme für  $\delta$  als Funktion der Sauerstoffaktivität bei 1200 °C ist in Abbildung 28 wiedergegeben und stimmt gut mit der entsprechenden, aus thermogravimetrischen Messungen abgeleiteten  $\delta$ -Kurve in Abbildung 25d überein. Dies beweist die hohe Präzision dieser beiden unabhängigen Datensätze.



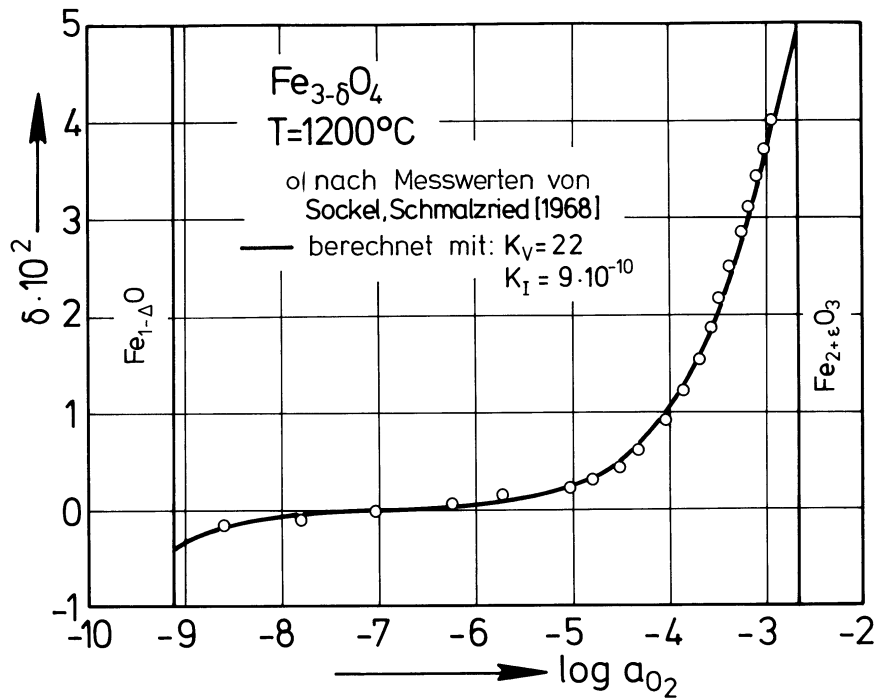


Fig. 28: Ergebnis einer Neuauswertung der durch coulometrische Titration bestimmten Meßwerte von Sockel und Schmalzried [200] zur Nichtstöchiometrie des Magnetits bei 1200 °C.

Bei der Anpassung der in Abbildung 25 gezeigten Kurven wurden Zahlenwerte für die zusammengefaßten Gleichgewichtskonstanten  $K_V$  und  $K_I$  als Anpaßparameter bestimmt. Um die Punktfehlstellengleichgewichte im Magnetit mehr im Detail diskutieren zu können, ist es notwendig die Temperaturabhängigkeit von  $K_V$  und  $K_I$  zu analysieren. Die Logarithmen der durch Anpassung ermittelten  $K_V$ -Werte sind als Funktion des Kehrwertes der Temperatur in Abbildung 29a dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Konstanten  $K_V$  entspricht einem Arrhenius-Ansatz und läßt sich wie folgt angeben

$$\log K_V = \frac{11800}{T} - 6,69 \quad (200)$$

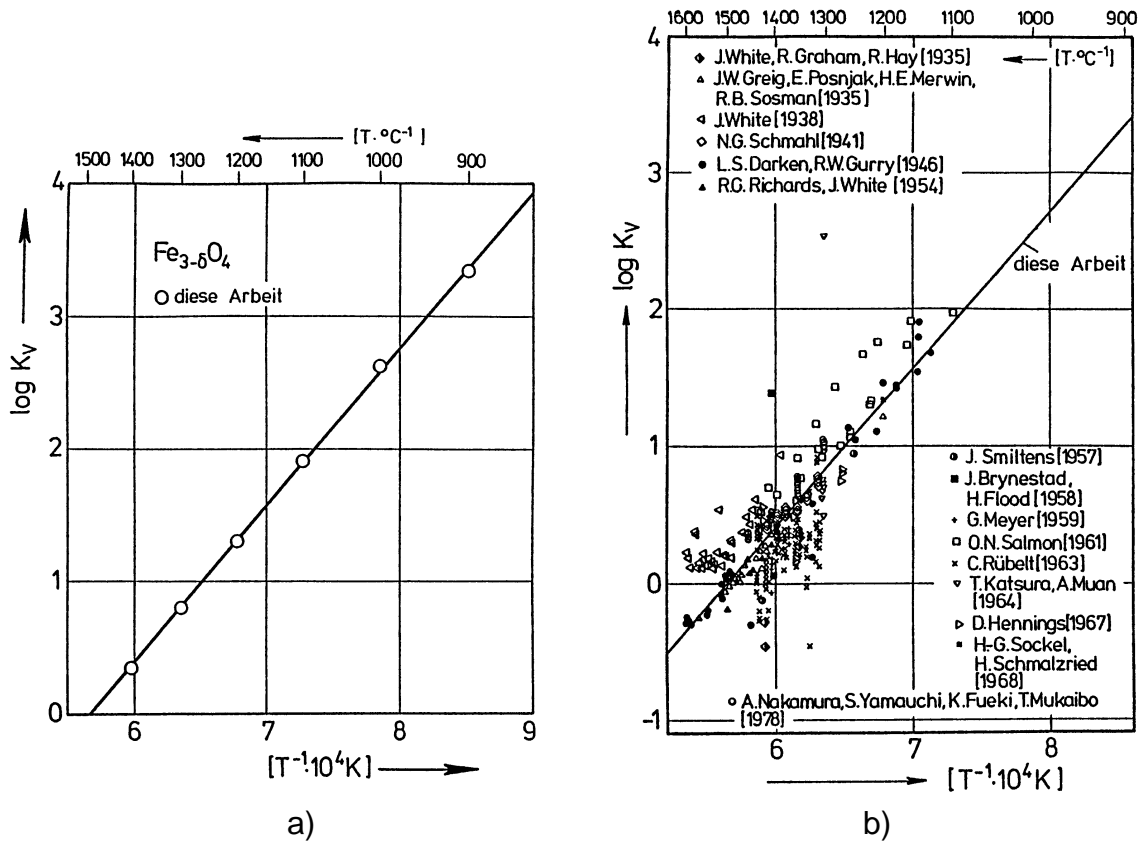


Fig. 29: Zusammenfassende Gleichgewichtskonstante  $K_V$  für die Bildung von Kationenleerstellen im Magnetit als Funktion der Temperatur.  
 a) Ergebnisse aus eigenen thermogravimetrischen Untersuchungen.  
 b) Vergleich mit Literaturdaten.

Abbildung 29b zeigt eine Zusammenstellung von  $K_V$ -Werten, die aufgrund nahezu aller verfügbaren Literaturdaten zur Nichtstöchiometrie des  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  [200,273—276,278—288] berechnet worden sind, im Vergleich mit den durch Gleichung (200) zusammengefaßten Resultaten dieser Arbeit. Aus dieser Darstellung geht hervor, daß zwischen den eigenen Daten und den meisten der aus den Quellen [200], [274], [276] und [278] errechneten  $K_V$ -Werte eine gute Übereinstimmung besteht. Diese eben zitierten Arbeiten wurden auch bei der bereits früher angesprochenen kritischen Analyse [262] der in der Literatur beschriebenen

Messungen zur Nichtstöchiometrie des  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  als wohl am zuverlässigsten eingestuft. Die Unterschiede zwischen den eigenen Resultaten für  $K_V$  und denen, die aus den vor wenigen Jahren von Nakamura et al. [288] veröffentlichten Meßdaten abgeleitet werden können, sind wahrscheinlich dadurch bedingt, daß bei den Experimenten von Nakamura eine Probenhalterung aus Platin (Masse ca. 0,7 g; Probenmasse ca. 1 g [289]) verwendet worden ist und die sauerstoffaktivitätsabhängige Löslichkeit von Eisen im Platin [290] bei der Versuchsauswertung nicht berücksichtigt wurde.

Um die Temperaturabhängigkeit von  $K_V$  zu analysieren, ist aufgrund der Gleichungen (194) und (196) folgender Ausdruck zu diskutieren:

$$K_V = \frac{(1 + \alpha \cdot K_{OT})^2}{(1 + \alpha)^3} \cdot [K_{V(O)} + \alpha \cdot K_{OT}^{-2} \cdot K_{V(T)}] \quad (201)$$

Die im Vorfaktor dieser Gleichung enthaltenen Größen  $\alpha$  und  $K_{OT}$  sind aufgrund der Beziehungen (182) und (195) bekannt; dieser Vorfaktor läßt sich in guter Näherung beschreiben durch

$$\log \frac{(1 + \alpha \cdot K_{OT})^2}{(1 + \alpha)^3} = \frac{1440}{T} - 1,16 \quad (202)$$

Eine Änderung der Koordination der Kationenleerstellen mit der Temperatur würde in der Regel zu einer Änderung der Steigung  $d(\log K_V)/d(1/T)$  in Abb. 29a führen. Dies läßt sich jedoch nicht beobachten. Daher kann geschlossen werden, daß im Temperaturbereich zwischen 900 und 1400 °C wahrscheinlich nur eine Art von Kationenleerstellen dominierend ist. Um Informationen zur Verteilung der Kationenleerstellen zwischen dem Oktaeder- und dem Tetraederteil-

gitter des Magnetits abzuleiten, sind von Daniels und Rosencwaig [291] Untersuchungen zum Mössbauer-Effekt an abgeschreckten Proben verschiedener Stöchiometrie durchgeführt worden. Aus ihren Ergebnissen schließen diese Autoren, daß Kationenleerstellen vorwiegend im Oktaederteilgitter lokalisiert sind. Wenn diese Aussage auch noch für höhere Temperaturen zutreffend ist, kann der Wert der Gleichgewichtskonstanten  $K_{V(O)}$  durch Kombination der Gleichungen (182), (195), (200) und (201) unter Vernachlässigung des zweiten Terms in Gleichung (201) bestimmt werden. In diesem Falle ergibt sich als Resultat:

$$\log K_{V(O)} = \log K_V - \log \frac{(1 + \alpha \cdot K_{OT})^2}{(1 + \alpha)^3} = \frac{10360}{T} - 5,53 \quad (203)$$

Um die durch Anpassung ermittelten  $K_I$ -Daten (siehe Fig. 25) zusammenfassen und analysieren zu können, wurden die Logarithmen von  $K_I$  als Funktion des Kehrwertes der Temperatur in Abbildung 30 aufgetragen. Während im Temperaturbereich zwischen 900 und 1200 °C eine Temperaturabhängigkeit vom Arrhenius-Typ beobachtet wird, ist bei höheren Temperaturen ein überexponentielles Anwachsen von  $K_I$  mit steigender Temperatur zu beobachten.  $K_I$  enthält nach Gleichung (194) verschiedene Gleichgewichtskonstanten, so daß eine einfache Temperaturabhängigkeit nur als Grenzfall zu erwarten ist. Die Temperaturabhängigkeit des Terms  $(1+\alpha)^3/[K_{V(O)} \cdot (1+\alpha \cdot K_{OT})^2] = K_V^{-1}$  in Gleichung (194) ist nach Gleichung (200) vom Arrhenius-Typ, wie im Temperaturbereich zwischen 900 und 1400 °C auch die Temperaturabhängigkeiten der Faktoren  $(1+\alpha)$  und  $(1+\alpha \cdot K_{OT})$ . Diese können daher nicht die für  $K_I$  beobachtete Temperaturabhängigkeit erklären. Eine mögliche Erklärung für den überexponentiellen Anstieg von  $K_I$  mit der Temperatur ist, daß sich die Ladung und/oder die Koordination für die dominierenden Zwischengitterionen mit der Temperatur

ändert. Dies ist jedoch nicht die einzig mögliche Deutung, wie andere Beispiele zeigen [292,293].

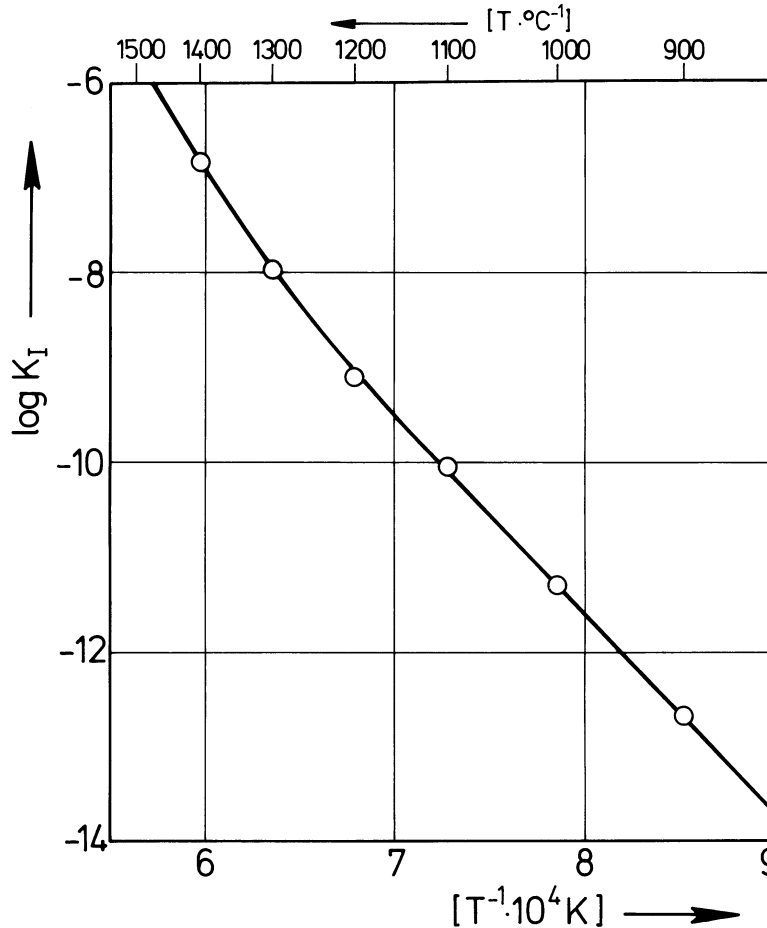


Fig. 30: Zusammenfassende Gleichgewichtskonstante  $K_I$  für die Bildung von Eisenionen im Zwischengitter als Funktion der Temperatur.

Ein überexponentieller Anstieg von Punktfehlstellenkonzentrationen kann auch durch die Abhängigkeit der Fehlstellenbildungsenthalpie und -entropie vom Molvolumen des Kristalls bedingt sein. Die vorliegenden Daten erlauben es nicht zu entscheiden, welche dieser möglichen Erklärungen wahrscheinlicher ist. Formal läßt sich die Temperaturabhängigkeit von durch die Summe von zwei Konstanten beschreiben, die ihrerseits eine Temperaturabhängigkeit vom Arrhenius-Typ besitzen. Die entsprechenden Gleichungen sind:

$$K_I = K_I' + K_I'' \quad (204a)$$

$$\log K_I' = -\frac{21000}{T} + 5,2 \quad (204b)$$

$$\log K_I'' = -\frac{37650}{T} + 15,53 \quad (204c)$$

Unter Verwendung der Gleichungen (196), (198), (200) und (204a) — (204c) können jetzt die gleich großen Konzentrationen von Kationenleerstellen und Eisenionen im Zwischengitter in stöchiometrischem Magnetit als Funktion der Temperatur berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 31 dargestellt.

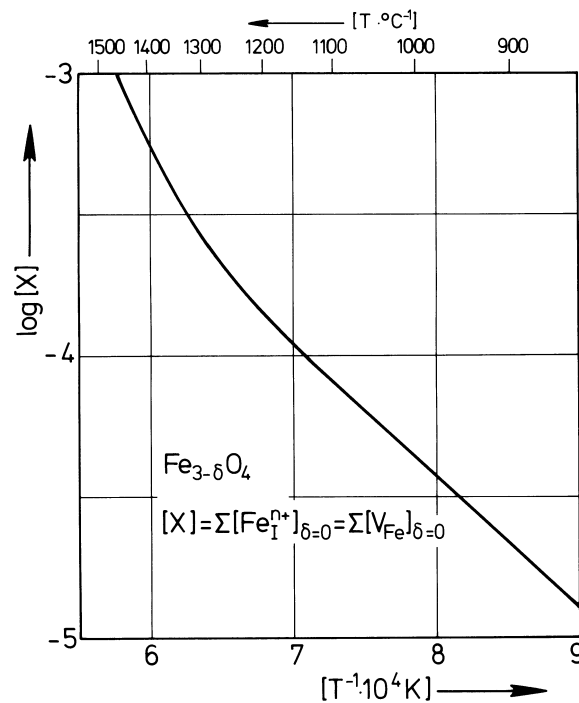


Fig. 31: Temperaturabhängigkeit der Konzentrationen von Kationenleerstellen und Eisenionen im Zwischengitter in stöchiometrisch zusammengesetztem Magnetit.

Die gezeigte Größe  $[X]$ , die mit den Konzentrationen von Kationenleerstellen und Zwischengitterionen in stöchiometrischem Magnetit identisch ist, ist proportional zur Quadratwurzel der Gleichgewichtskonstanten für ein Frenkel-Fehlordnungsgleichgewicht. Die genauen Werte dieser Konstanten können explizit nicht angegeben werden, da die Koordination und die Ladung der Eisenionen im Zwischengitter unbekannt sind.

Hinsichtlich des Phasendiagrammes für das System Eisen-Sauerstoff im Existenzbereich des Magnetits ist es aufgrund der ermittelten Fehlordnungsdaten möglich anzugeben, bei welcher Sauerstoffaktivität innerhalb des Stabilitätsbereiches des  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  stöchiometrischer Magnetit vorliegt. Diese Sauerstoffaktivität ist als Funktion der Temperatur in Abbildung 32 wiedergegeben.

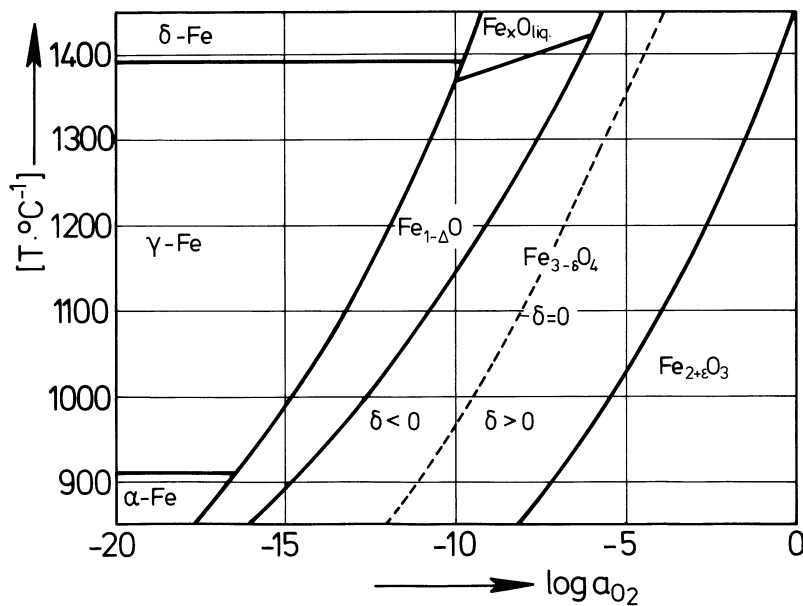


Fig. 32: Teil des Zustandsdiagrammes Eisen-Sauerstoff in einer  $T/\log a_{\text{O}_2}$ -Darstellung mit der Zusatzinformation, bei welcher Sauerstoffaktivitäten Magnetit einen Kationenüberschuß ( $\delta > 0$ ) oder einen Kationenunterschluß ( $\delta < 0$ ) besitzt oder stöchiometrisch zusammengesetzt ist ( $\delta = 0$ ).

Schließlich können die angegebenen Beziehungen für  $K_V$  und  $K_I$  auch noch benutzt werden, um in Verbindung mit Sauerstoffaktivitätsangaben für die Phasengleichgewichte  $\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  und  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4/\text{Fe}_{2+\epsilon}\text{O}_3$  die Zusammensetzung des Magnetits bei diesen Gleichgewichten zu berechnen und auch, um Sauerstoff-Isoaktivitätslinien innerhalb des Stabilitätsbereichs des Magnetits zu bestimmen. Ergebnisse solcher Rechnungen unter Verwendung der in den Gleichungen (147a) und (147b) enthaltenen Sauerstoffaktivitätsangaben für die Lage des  $\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ - und des  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4/\text{Fe}_{2+\epsilon}\text{O}_3$ -Phasengleichgewichtes sind in Abbildung 33 dargestellt. Diesen Ergebnissen zufolge steigt der Sauerstoffgehalt des Magnetits im Gleichgewicht mit Hämatit kontinuierlich mit steigender Temperatur.

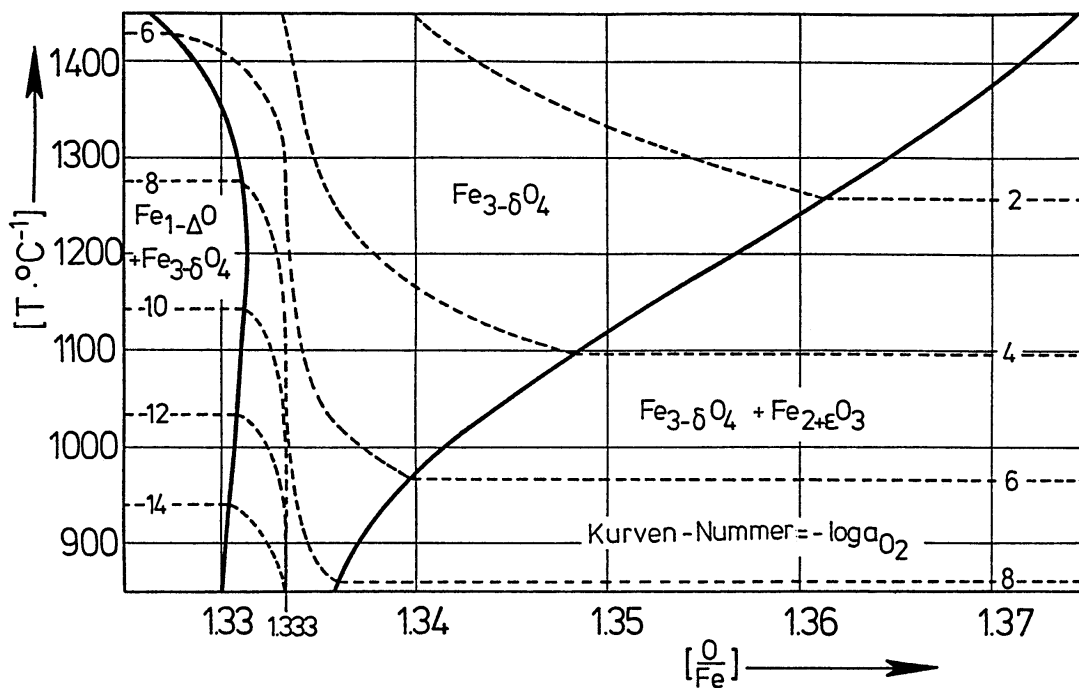


Fig. 33: Das Magnetit-Feld im Zustandsdiagramm Eisen-Sauerstoff bei hohen Temperaturen mit Sauerstoff-Isoaktivitätslinien.



Vorausgesetzt, daß die zur Rechnung für das Phasengleichgewicht Wüstit/Magnetit verwendeten Sauerstoffaktivitätswerte von Giddings und Gordon [190] bei allen Temperaturen korrekt sind, folgt, daß der Sauerstoffgehalt von Magnetit im Gleichgewicht mit Wüstit bis zu etwa 1200 °C ebenfalls ansteigt, dann aber, auch wegen des überexponentiellen Anstiegs von  $K_1$  wieder abnimmt. Aufgrund der im Abschnitt III.2. bereits angesprochenen eigenen Beobachtungen zur Lage des Phasengleichgewichtes  $\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  erfolgt das Absinken des Sauerstoffgehaltes bei sehr hohen Temperaturen wahrscheinlich weniger ausgeprägt, als in Abbildung 33 gezeigt, da die o.a. Sauerstoffaktivitätswerte von Giddings und Gordon [190], besonders bei sehr hohen Temperaturen, wahrscheinlich etwas zu niedrig liegen. Die Isoaktivitätslinien des Sauerstoffs in Abbildung 33 sind S-förmig und besitzen dort, wo Magnetit stöchiometrisch ist, einen Wendepunkt.

Zum Schluß dieses Abschnitts zur Fehlordnung im Magnetit sollen noch einige experimentelle Befunde kurz angesprochen werden, die darauf hinweisen, daß Korngrenzen und Oberflächen die Größe der meßbaren Stöchiometrieänderungen als Funktion der Sauerstoffaktivität mehr oder weniger stark beeinflussen können. Von Schmahl [276] wurden an verschiedenen präparierten Proben Messungen zur isothermen Zersetzung des Hämatits bei einer schrittweisen Erniedrigung der Sauerstoffaktivität durchgeführt, die sich bis in den Stabilitätsbereich des Magnetits hinein erstreckten. Aus diesen Experimenten abgeleitete  $\delta$ -Werte [262] sind in Abbildung 34 für Temperaturen zwischen 1310 und 1410 °C als Funktion der Sauerstoffaktivität wiedergegeben. Qualitativ ergibt sich aus den gezeigten Resultaten, daß mit sinkender Probedichte die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit von  $\delta$  abnimmt, während der Betrag von  $\delta$  zunimmt. Eigene, vorläufige Messungen bei 1000 und 1100 °C an polykristallinen, sehr porösen Proben bestätigen die in Abbildung 34 gezeigten Resultate jedoch nicht.

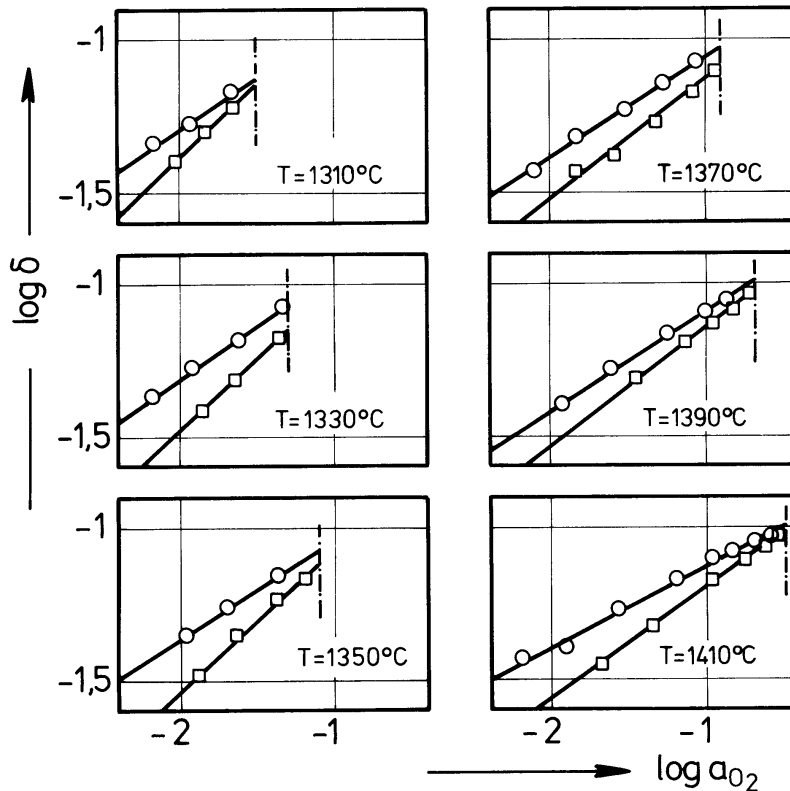


Fig. 34: Aus Resultaten von Messungen zur isothermen Zersetzung von Hämatit (Schmahl [276]) abgeleitete Werte für  $\delta$  in  $Fe_{3-\delta}O_4$  als Funktion der Sauerstoffaktivität für Temperaturen zwischen 1310 und 1410 °C. Verwendete Ausgangsmaterialien:

- O: gesinterte Pulver (Präparation:  $Fe_2O_3$ -Pulver bei 1000 °C und 1 bar  $O_2$  gesintert)
- : dichte Sinterproben (Präparation: Reduktion von  $Fe_2O_3$ -Pulver in  $H_2$ , dann Oxidation in  $O_2$ ).

Wie aus Abbildung 35 ersichtlich ist, werden bei den eigenen Messungen bei hohen Sauerstoffaktivitäten an polykristallinen und porösen Proben niedrigere  $\delta$ -Werte als für dichtes Material gefunden. Der bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten für dichtes Material bekannte Kationenunterschuss verschwindet beim porösen Material fast völlig.

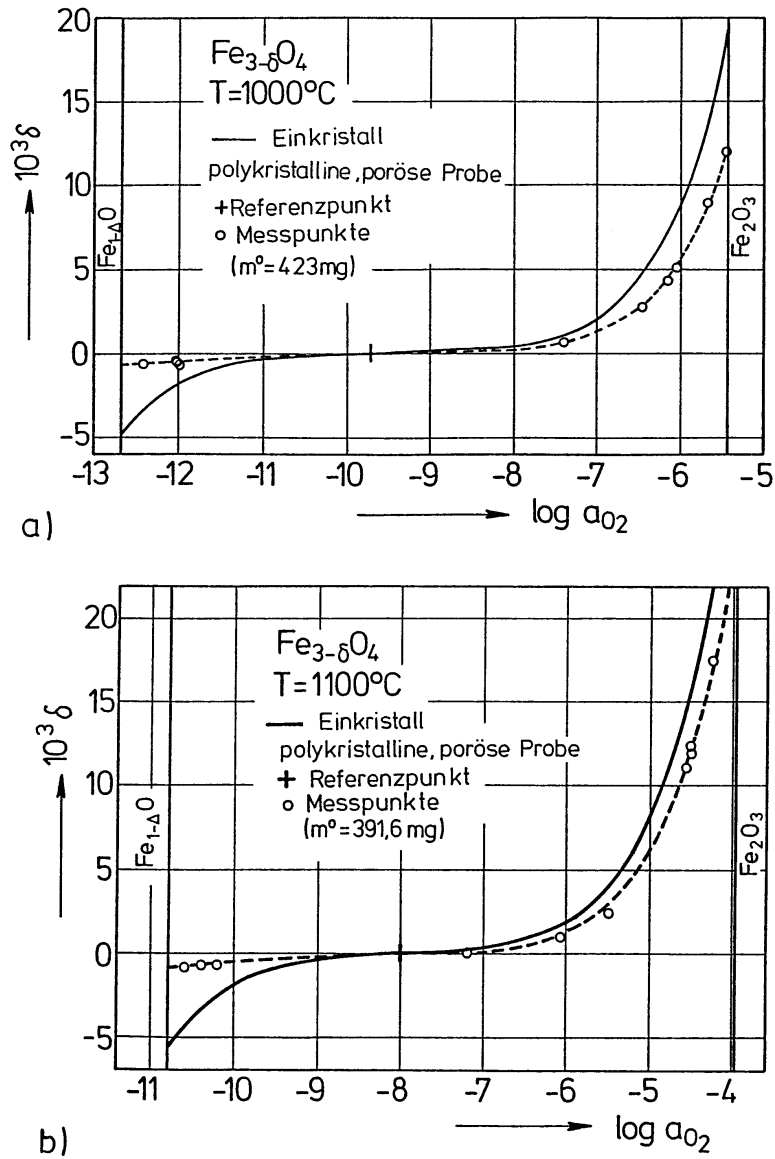


Fig. 35: Vergleich zwischen Meßergebnissen für die Stöchiometrieabweichung  $\delta$  in  $Fe_{3-\delta}O_4$  für einkristallines und polykristallines, poröses Probenmaterial a)  $T = 1000^\circ C$ ; b)  $T = 1100^\circ C$ .

Die beobachteten Änderungen der Stöchiometrieabweichung  $\delta$  beruhen offensichtlich auf den Einflüssen von Versetzungen, Korngrenzen und Oberflächen, die im einzelnen zur Zeit jedoch noch nicht verstanden sind.

### V.3. Kationentracerdiffusion im Magnetit

#### V.3.1. Eisenionentracerdiffusion

Bis auf eine Ausnahme [257] wurde bei allen aus der Literatur bekannten älteren Messungen zur Eisentracerdiffusion im Magnetit [257,294—297] nur die Temperatur systematisch variiert. Die jeweils eingestellte Sauerstoffaktivität bzw. die Zusammensetzung des Magnetits war nur ungenau oder aber überhaupt nicht bekannt. Daher sind die Ergebnisse dieser Arbeiten unbrauchbar, um hieraus Informationen hinsichtlich der Fehlordnung und der Transporteigenschaften des Magnetits abzuleiten. Die Ausnahme bildet eine Arbeit von Schmalzried [257] in der die Ergebnisse von Eisentracerdiffusionsmessungen als Funktion der Sauerstoffaktivität bei 1115 °C angegeben sind. Als Proben sind bei diesen Untersuchungen sehr feinkörnige, polykristalline Tabletten verwendet worden. Die hierbei ermittelten Tracerdiffusionskoeffizienten, die später noch diskutiert werden, erlauben allerdings ebenfalls keine Analyse zur Punktfehlordnung und den damit verknüpften Transporteigenschaften des Magnetits. Daher wurden eigene Eisentracerdiffusionsmessungen am Magnetit durchgeführt. Diese Messungen erstreckten sich bei Temperaturen zwischen 900 und 1400 °C über den gesamten Existenzbereich des Magnetits. Die experimentellen Einzelheiten sind in [261] ausführlich behandelt worden, so daß hier eine kurze Darstellung genügen soll.

Als Probenmaterial wurde einkristalliner, durch Schmelzen hergestellter Magnetit verwendet. Zur Sauerstoffaktivitätseinstellung dienten CO/CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Gemische. Die eingestellten Sauerstoffaktivitäten wurden mittels einer elektrochemischen Zelle direkt neben der Probe während der Versuche gemessen. Als Tracer wurde das radioaktive Isotop Fe-59 verwendet. Ausgewertet wurde nach einer Restaktivitätsmethode, wobei eine Präzision von besser als 10 % bezüglich der ermittelten Diffusions-

koeffizienten erreicht wurde. Diese Tracerdiffusionskoeffizienten, die hier später vorgestellt und diskutiert werden sollen, sind bereits publiziert worden [260,261]. Nach Erscheinen dieser Arbeiten sind inzwischen noch weitere, allerdings weniger ausführliche Messungen zur Eisentracerdiffusion in Magnetit bekannt geworden [89,298,299]. Von Halloran und Bowen [298,299] wurden Eisentracerdiffusionskoeffizienten bei 1380 °C als Funktion der Sauerstoffaktivität und bei einer Sauerstoffaktivität  $a_{\text{O}_2} = 10^{-6}$  als Funktion der Temperatur zwischen 1100 und 1380 °C bestimmt. Von Peterson, Chen und Wolf [89] wurde die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Eisentracerdiffusion bei 1200 °C nachgemessen. Die in den Arbeiten von Halloran und Bowen [298,299] und von Peterson et al. [89] ermittelten Daten stimmen mit dem eigenen, ausführlichen Datensatz recht gut überein.

Bevor Meßergebnisse zur Eisentracerdiffusion im einzelnen diskutiert werden, sollen zunächst die dazu benötigten Beziehungen angegeben werden. Aufgrund der vorausgegangenen Analyse zur Punktfehlordnung sind Eisenionen im Magnetit über Kationenleerstellen und mit Hilfe von Eisenionen im Zwischengitter beweglich. Wenn die Sprungsequenzen für die verschiedenen auftretenden Diffusionsmechanismen genügend lang sind, muß der Eisentracerdiffusionskoeffizient (unter Berücksichtigung der im Abschnitt II.2.2.4. erfolgten Diskussion zu den Zusammenhängen zwischen der Ionendiffusion und der Fehlordnung) folgende Form besitzen:

$$D_{\text{Fe}}^* = \sum_{\text{def}} \frac{[\text{def}]}{3} \cdot D_{\text{def}} \cdot f_{[\text{def}]} \quad (205)$$

Diese Summe ist über alle verschieden koordinierten Kationenleerstellen und Zwischengitterionen im Magnetit zu bilden. Für die Konzentrationen der verschiedenen

Kationenleerstellen und Zwischengitterionen gilt nach der durchgeführten Analyse zur Punktfehlordnung im  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  in guter Näherung:

$$[\text{V}_\text{O}] \propto [\text{V}_\text{T}] \propto \sum [\text{V}] = \frac{K_V}{4} \cdot \frac{1}{1 + 2 K_V \cdot a_{\text{O}_2}^{2/3}} \cdot a_{\text{O}_2}^{2/3} \quad (206a)$$

und

$$\begin{aligned} [\text{Fe}_{\text{(O)}}^{2+}] \propto [\text{Fe}_{\text{(T1)}}^{2+}] \propto [\text{Fe}_{\text{(T2)}}^{2+}] \propto [\text{Fe}_{\text{(O)}}^{3+}] \propto [\text{Fe}_{\text{(T1)}}^{3+}] \propto [\text{Fe}_{\text{(T2)}}^{3+}] \\ \propto \sum [\text{Fe}_\text{l}^{n+}] = 4 K_l \cdot a_{\text{O}_2}^{-2/3} \end{aligned} \quad (206b)$$

Wenn die Selbstdiffusionskoeffizienten der verschiedenen Leerstellen und Zwischengitterionen und die Korrelationsfaktoren für die Eisentracerdiffusion über diese Fehlstellen unabhängig von deren Konzentrationen sind, dann gilt für den Eisentracerdiffusionskoeffizienten als Funktion der Sauerstoffaktivität ein Ausdruck folgender Form:

$$D_{\text{Fe}}^* = D_{[\text{V}]}^{\circ} \cdot \frac{1}{1 + 2 K_V \cdot a_{\text{O}_2}^{2/3}} \cdot a_{\text{O}_2}^{2/3} + D_{[\text{I}]}^{\circ} \cdot a_{\text{O}_2}^{-2/3} \quad (207)$$

Die hierin enthaltenen Parameter  $D_{[\text{V}]}^{\circ}$  und  $D_{[\text{I}]}^{\circ}$  sind kompliziert zusammengesetzte Größen, die die Selbstdiffusionskoeffizienten der verschiedenen Punktfehlstellen, die Gleichgewichtskonstanten für deren Bildung und den Korrelationsfaktor  $f_{[\text{def}]}$  für die Tracerdiffusion über diese Fehlstellen enthalten. Dominiert nur eine Art jeweils von Kationenleerstellen und Zwischengitterionen, so gelten für  $D_{[\text{V}]}^{\circ}$  und  $D_{[\text{I}]}^{\circ}$

$$D_{[V]}^{\circ} = \frac{1}{12} \cdot K_V \cdot D_V \cdot f_{[V]} \quad (208a)$$

$$D_{[I]}^{\circ} = \frac{4}{3} \cdot K_I \cdot D_I \cdot f_{[I]} \quad (208a)$$

Nach Gleichung (207) kann der Eisentracerdiffusionskoeffizient als Funktion der Sauerstoffaktivität im Stabilitätsbereich des Magnetits abhängig von den Werten von  $D_{[V]}^{\circ}$  und  $D_{[I]}^{\circ}$  ein Minimum besitzen. Bei hohen Sauerstoffaktivitäten wird in diesem Fall der für eine Eisentracerdiffusion über Kationenleerstellen maßgebliche Term in Gleichung (207) überwiegen und bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten der entsprechende Term für eine Eisentracerdiffusion mittels Zwischengitterionen. Die entsprechenden Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten  $d \log D_{Fe}^* / d \log a_{O_2}$  sind dann etwa  $2/3$  bei hohen Sauerstoffaktivitäten und  $- 2/3$  bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten. Die Sauerstoffaktivität, bei der das Minimum von  $D_{Fe}^*$  auftritt, hängt in guter Näherung wie folgt mit den Parametern  $D_{[V]}^{\circ}$  und  $D_{[I]}^{\circ}$  zusammen:

$$\log a_{O_2} (D_{Fe}^* \rightarrow \text{Minimum}) = \frac{3}{4} \cdot [\log D_{[I]}^{\circ} - \log D_{[V]}^{\circ}] \quad (209)$$

Der Fehler bei der Bestimmung dieser Sauerstoffaktivität, der durch die Vernachlässigung des Terms  $1 / (1 + 2 K_V \cdot a_{O_2}^{2/3})$  bei der Ableitung von Gleichung (209) entsteht, ist im Temperaturbereich zwischen 900 und 1400 °C immer kleiner als 0,5 % und daher vernachlässigbar.

Die Diskussion der Eisentracerdiffusion wird begonnen mit Meßwerten für 1000 °C, die im Bild 36 unten als Funktion der Sauerstoffaktivität wiedergegeben sind. Zum Vergleich dazu sind im oberen Teilbild die Stöchiometrieabweichung  $\delta$  und im mittleren Teilbild die daraus

abgeleiteten Konzentrationen von Zwischengitterionen und Kationenleerstellen mit angegeben.

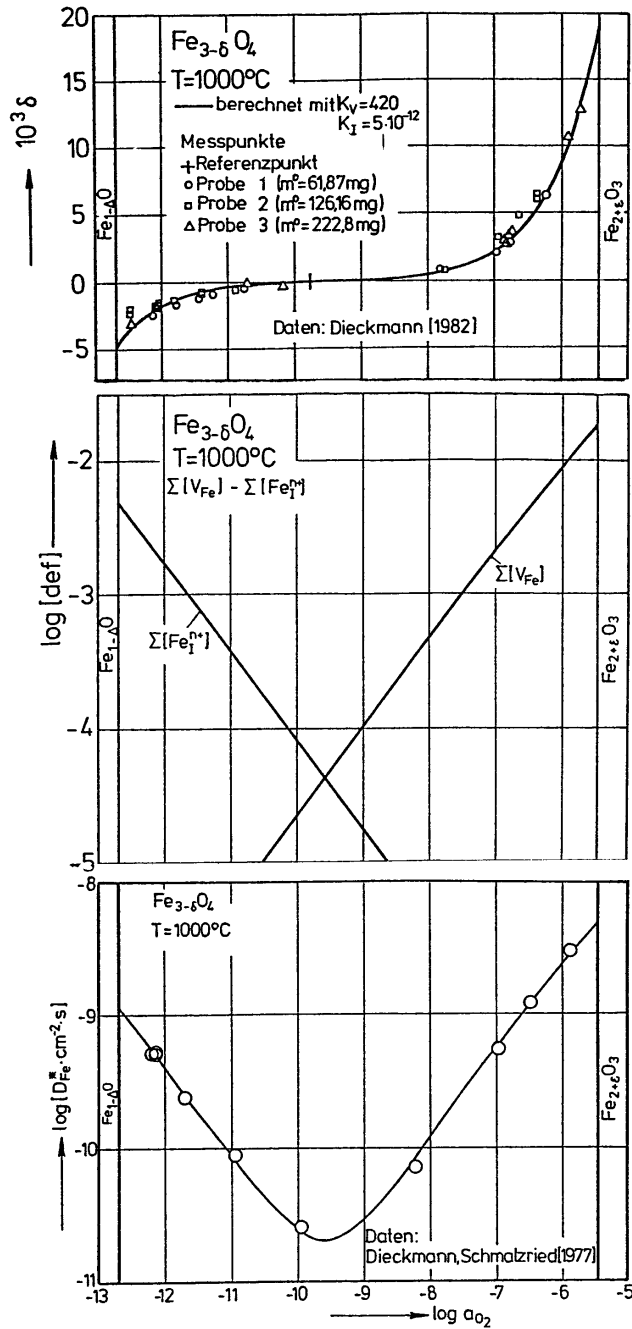


Fig. 36: Zusammenstellung von Daten zur Nichtstöchiometrie und zur Eisentracerdiffusion im Magnetit für 1000 °C.



Aus Abbildung 36 ist ersichtlich, daß, wie vorher diskutiert, bei 1000 °C tatsächlich ein Minimum des Eisentracerdiffusionskoeffizienten auftritt. Weiterhin werden auch die erwarteten Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten von etwa 2/3 bei hohen Sauerstoffaktivitäten und  $-2/3$  bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten beobachtet. Dies zeigt, daß bei hohen Sauerstoffaktivitäten Kationenleerstellen und bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten Eisenionen im Zwischengitter für die Eisentracerdiffusion im Magnetit dominierend sind. Eine Aussage, welcher Art diese Mechanismen sind, kann jedoch aufgrund dieser Daten allein nicht erfolgen. Mögliche Leerstellen- und Zwischengittermechanismen werden später im Zusammenhang mit der Punktfehlstellendiffusion und der Diffusionskorrelation behandelt. Der vollständige Satz der selbst ermittelten Isothermen für  $D_{\text{Fe}}^*$  als Funktion der Sauerstoffaktivität ist in Abbildung 37 dargestellt.

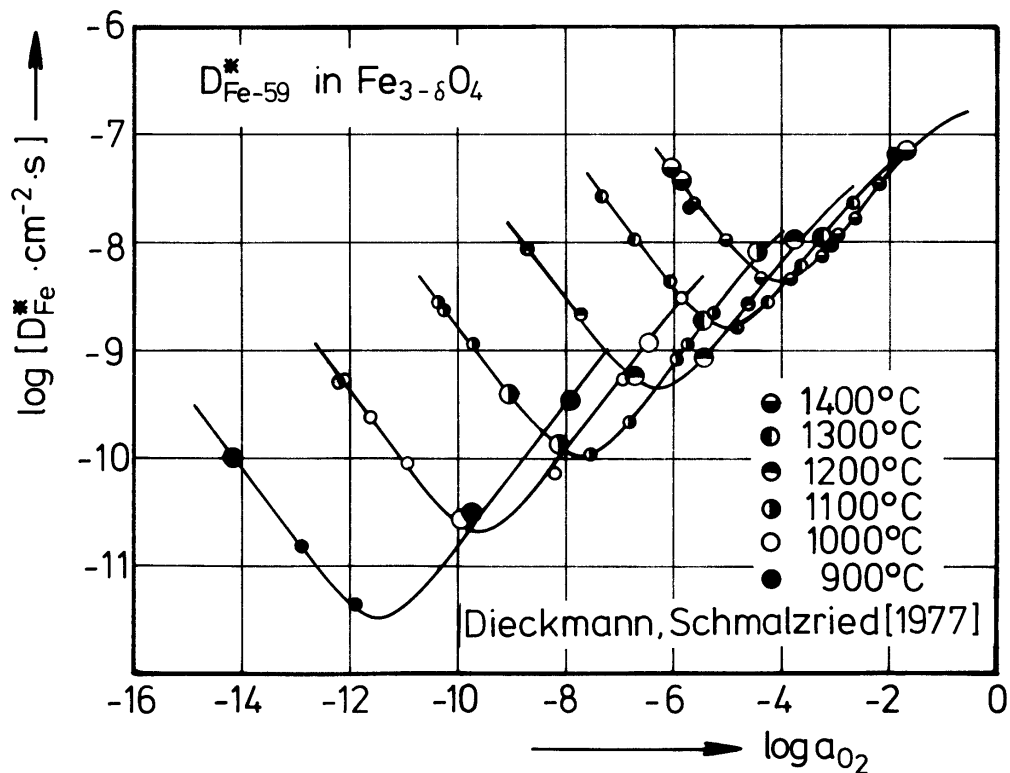


Fig. 37: Isothermen des Eisentracerdiffusionskoeffizienten in  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  als Funktion der Sauerstoffaktivität für Temperaturen zwischen 900 und 1400 °C.

Aus der Form der gezeigten Isothermen folgt, daß auch bei allen anderen Temperaturen zwischen 900 °C und 1400 °C ein Minimum von  $D_{\text{Fe}}^*$  im Magnetit als Funktion der Sauerstoffaktivität auftritt. Die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten von  $D_{\text{Fe}}^*$  sind wie bei 1000 °C auch bei allen anderen untersuchten Temperaturen etwa 2/3 bei hohen Sauerstoffaktivitäten bzw. – 2/3 bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten, entsprechend Kationenleerstellen bzw. Eisenionen im Zwischengitter als den für die Eisentracerdiffusion dominierenden Punktfehlern. Die gezeigten Isothermen lassen sich unter Verwendung von Gleichung (207) mit geeigneten Werten für  $D_{[\text{V}]}^{\circ}$  und  $D_{[\text{I}]}^{\circ}$  als Anpaßparameter quantitativ modellieren. Dies demonstrieren die in Abbildung 37 eingezeichneten berechneten Isothermen. Die für die Rechnung verwendeten Werte von  $D_{[\text{V}]}^{\circ}$  und  $D_{[\text{I}]}^{\circ}$  sind in Tabelle 4 wiedergegeben und weiterhin auch in Abbildung 38 als Funktion der Temperatur graphisch dargestellt.

T / [°C]	log [ $D_{[\text{V}]}^{\circ}$ / (cm <sup>2</sup> /s)]	log [ $D_{[\text{I}]}^{\circ}$ / (cm <sup>2</sup> /s)]
900	– 4,140	– 19,442
1000	– 4,584	– 17,387
1100	– 5,097	– 15,458
1200	– 5,464	– 13,866
1300	– 5,739	– 12,444
1400	– 5,943	– 11,357

Tabelle 4: Werte der in Gleichung (207) enthaltenen Parameter  $D_{[\text{V}]}^{\circ}$  und  $D_{[\text{I}]}^{\circ}$  für Temperaturen zwischen 900 und 1400 °C.

Wie aus diesem Bild ersichtlich ist, besitzen die Größen  $D_{[V]}^{\circ}$  und  $D_{[I]}^{\circ}$  exponentielle Temperaturabhängigkeiten, die formal durch folgende Gleichungen vom Arrhenius-Typ zusammengefaßt werden:

$$D_{[V]}^{\circ} = 4,429 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{139,4 \text{ (kJ/mol)}}{R \cdot T}\right) \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right] \quad (210a)$$

$$D_{[I]}^{\circ} = 7,74 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(-\frac{614,3 \text{ (kJ/mol)}}{R \cdot T}\right) \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right] \quad (210b)$$

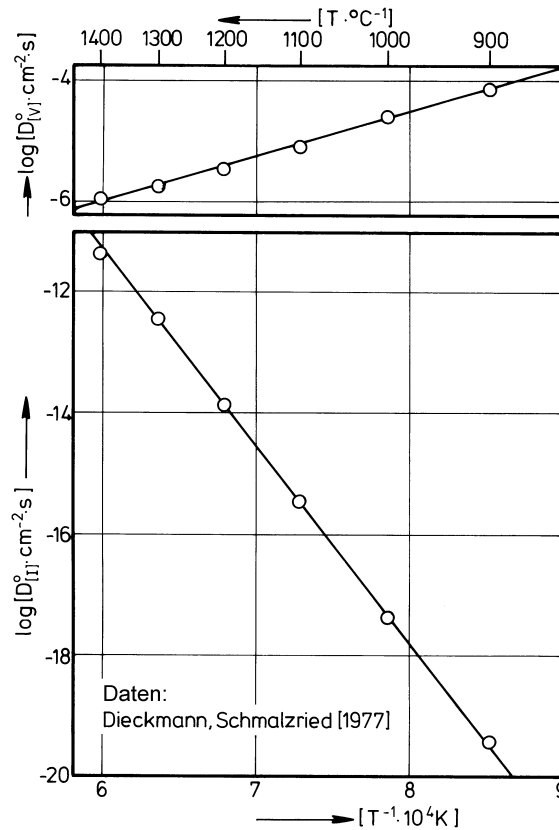


Fig. 38: Temperaturabhängigkeit der durch Gleichung (207) definierten und durch Anpassung bestimmten Parameter  $D_{[V]}^{\circ}$  und  $D_{[I]}^{\circ}$ .

Aus der Abbildung 37 ist weiterhin abzulesen, daß bei konstanter Sauerstoffaktivität mit steigender Temperatur ein Übergang von einer Eisentracerdiffusion über

Kationenleerstellen zu einem anderen Mechanismus hin erfolgt, für den Eisenionen im Zwischengitter die dominierenden Punktfehler sind. Dies verdeutlicht Abbildung 39, in der berechnete Werte für die Eisentracerdiffusionskoeffizienten für verschiedene Sauerstoffaktivitäten als Funktion der Temperatur gezeigt werden. Zur Rechnung wurden die Gleichungen (207) und (210) verwendet. Die Steigung der linearen Teile der Isoaktivitätslinien in Abb. 39 wurden durch die Temperaturabhängigkeiten der Parameter  $D_{[V]}^{\circ}$  und  $D_{[I]}^{\circ}$  bestimmt, so daß sich Diagramme wie Abbildung 39 prinzipiell zur Analyse dieser Temperaturabhängigkeiten eignen. Aus diesem Bild folgt aber auch, daß es zu solchen Analysen einer genügenden Anzahl von Meßpunkten bedarf, um nicht zu Fehlinterpretationen bei Extrapolationen und sogar auch bei Interpolationen zu gelangen.

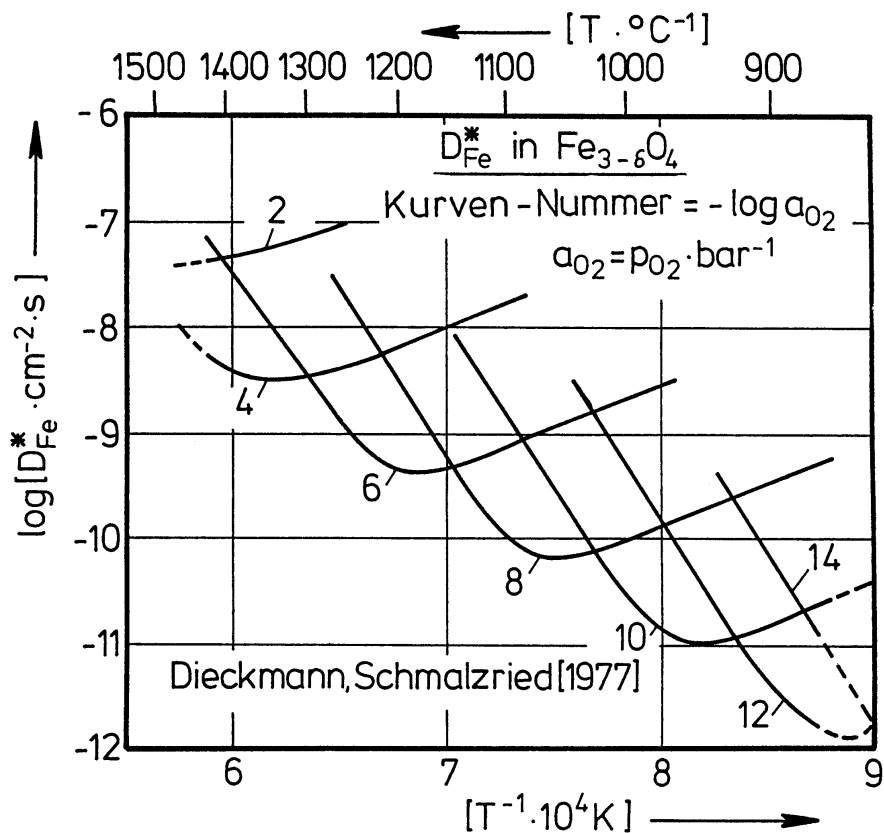


Fig. 39: Eisentracerdiffusionskoeffizienten für Magnetit bei verschiedenen Sauerstoffaktivitäten als Funktion der Temperatur.

Als nächstes soll die Lage der Minima in den Isothermen in Abbildung 37 analysiert werden. Hierzu wurden aufgrund der vorliegenden Nichtstöchiometrie- und Tracerdiffusionskoeffizienten zunächst die Sauerstoffaktivitätswerte ermittelt, bei denen Magnetit stöchiometrisch zusammengesetzt ist, bzw. die Isotherme des Eisentracerdiffusionskoeffizienten ein Minimum besitzt. Dazu wurden die Gleichungen (198) und (209), sowie Zahlenwerte aus Abbildung 25 und Tabelle 4 verwendet. Die abgeleiteten Sauerstoffaktivitätswerte sind in Abbildung 40 als Funktion der Temperatur gezeigt. Wie aus diesem Bild abzulesen ist, sind die Temperaturabhängigkeiten der beiden vorher erläuterten Sauerstoffaktivitäten etwas voneinander verschieden und sie überschneiden sich bei etwa 1000 °C. Ein Überschneiden bedeutet, daß das in Gleichung (208a) enthaltene Produkt  $D_V \cdot f_{[V]}$  gleich dem Produkt  $D_I \cdot f_{[I]}$  ist, das durch Gleichung (208b) definiert wird. Ist die Sauerstoffaktivität, bei der der Eisentracerdiffusionskoeffizient ein Minimum besitzt, größer als diejenige bei der  $\delta$  in  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  gleich null ist, so muß das Produkt  $D_I \cdot f_{[I]}$  größer als  $D_V \cdot f_{[V]}$  sein. Dies ist bei hohen Temperaturen der Fall. Bei Temperaturen unter 1000 °C tritt das Gegenteil ein. Quantitativ läßt sich aufgrund der Gleichungen (208a) und (208b) zeigen, daß für das Verhältnis dieser Produkte zueinander folgende Beziehung gilt:

$$\frac{D_I \cdot f_{[I]}}{D_V \cdot f_{[V]}} = \frac{1}{16} \cdot \frac{D_{[I]}^{\circ}}{D_{[V]}^{\circ}} \cdot \frac{K_V}{K_I} \quad (211)$$

Zahlenwerte für die Größe dieses Verhältnisses lassen sich zum einen unter Verwendung der vorher angegebenen zusammenfassenden Gleichungen für  $K_V$ ,  $K_I$ ,  $D_{[V]}^{\circ}$  und  $D_{[I]}^{\circ}$  ((200), (204), (210a) und (210b)) oder aber punktuell

aufgrund der Zahlenwerte für  $K_V$  und  $K_I$  in Abbildung 25 und für  $D_{[V]}^\circ$  und  $D_{[I]}^\circ$  in Tabelle 4 bestimmen. Auf letztere Art ermittelte Daten für das Verhältnis  $D_I \cdot f_{[I]} / D_V \cdot f_{[V]}$  sind in Abbildung 41 als Funktion der Temperatur zusammengestellt.

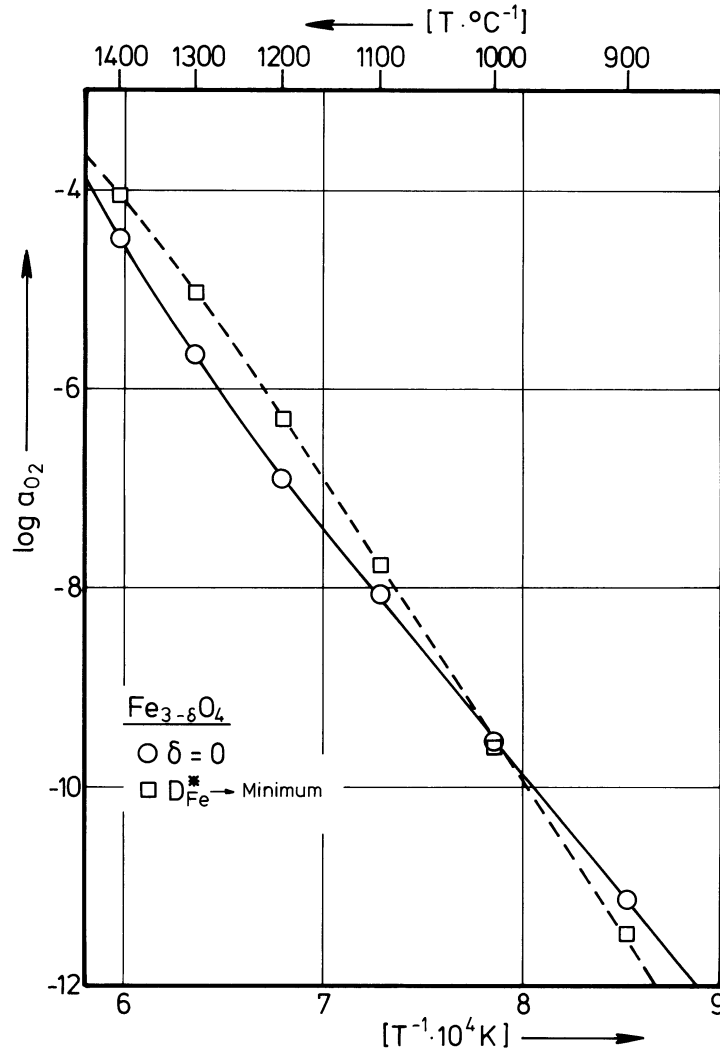


Fig. 40: Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffaktivitätswerte, für die Magnetit stöchiometrisch zusammengesetzt ist bzw. bei denen die Isotherme des Eisentracerdiffusionskoeffizienten ein Minimum besitzt.

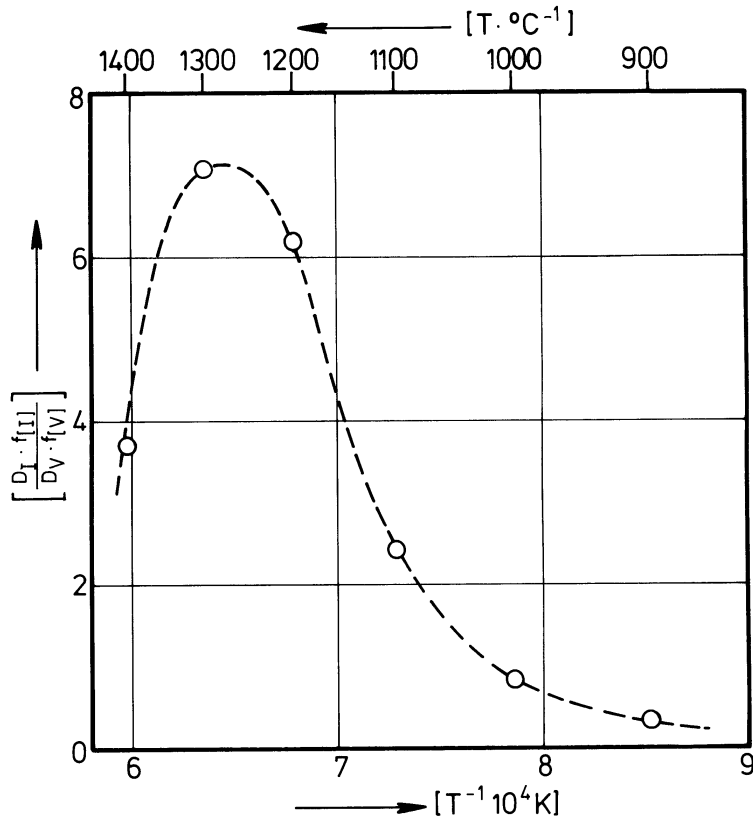


Fig. 41: Aus experimentellen Daten zur Nichtstöchiometrie und zur Eisen-tracerdiffusion abgeleitete Werte für das Verhältnis  $D_I \cdot f_{[I]} / D_V \cdot f_{[V]}$  (siehe Gleichung (211)).

Eine weitere Analyse dieser Daten erfordert Kenntnisse über die einzelnen darin enthaltenen Faktoren, die jedoch zur Zeit teilweise noch nicht genügend genau bekannt sind. Sie werden in einem späteren Abschnitt noch ausführlicher diskutiert.

Mach dieser Analyse der eigenen Tracerdiffusionsergebnisse, die an nahezu einkristallinem Magnetit ermittelt worden sind, sollen noch kurz die bereits angesprochenen, von Schmalzried [257] für  $1115^\circ\text{C}$  an feinkörnigem, polykristallinem Magnetit ermittelten Eisen-tracerdiffusionskoeffizienten diskutiert werden. Diese Daten sind in Abbildung 42 als Funktion der Sauerstoffaktivität dargestellt.

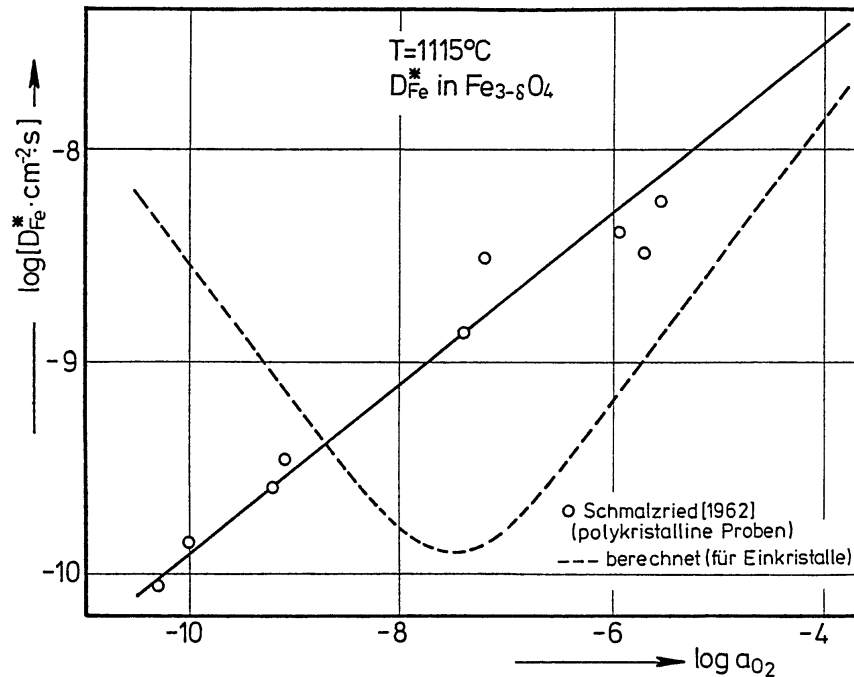


Fig. 42: Vergleich zwischen Eisentracerdiffusionskoeffizienten von polykristallinem Magnetit [257] und (interpolierten) Daten für Einkristalle als Funktion der Sauerstoffaktivität bei 1115 °C.

Ergänzend sind auf 1115 °C, unter Zugrundelegung der vorher diskutierten eigenen Daten, interpolierte Tracerdiffusionskoeffizienten mit eingezeichnet. Abbildung 42 zeigt, daß die Resultate für polykristallinen und einkristallinen Magnetit deutlich voneinander verschieden sind. Die zu beobachtende geringere Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit im Falle der Daten für polykristallinen Magnetit befindet sich tendenzmäßig im Einklang mit der in Abbildung 34 gezeigten Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Stöchiometrieabweichung in polykristallinem Fe<sub>3-δ</sub>O<sub>4</sub>. Wie anhand von Fig. 35 festgestellt wurde, sind in polykristallinen und porösen Fe<sub>3-δ</sub>O<sub>4</sub>-Proben bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten die Zwischengitterionenkonzentrationen wesentlich kleiner als in einkristallinem Fe<sub>3-δ</sub>O<sub>4</sub>. Dies könnte mit die Ursache dafür sein, daß von Schmalzried [257] ein Minimum für den Eisentracerdiffusionskoef-



fizienten als Funktion der Sauerstoffaktivität nicht beobachtet worden ist.

### V.3.2. Tracerdiffusion von Fremdkationen

Unter bestimmten Bedingungen können auch in den Sauerstoffaktivitäts- und Temperaturabhängigkeiten von Tracerdiffusionskoeffizienten von Fremdkationen Informationen zur Punktfehlordnung in Ionenkristallen enthalten sein. Daher wurde im Verlauf der Arbeiten zur Punktfehlordnung und zu den Transporteigenschaften des Magnetits, ergänzend zur Eisentracerdiffusion, auch die Tracerdiffusion von Co- und Cr-Ionen im Magnetit untersucht. Die Messungen hierzu erstreckten sich im Falle der Kobalttracerdiffusion auf den Temperaturbereich zwischen 906 und 1210 °C und im Falle der Chromtracerdiffusion auf den Bereich zwischen 1210 und 1410 °C, jeweils über den gesamten Existenzbereich des Magnetits. Die experimentellen Einzelheiten sind in [264] beschrieben und sollen hier nicht im Detail wiedergegeben werden. Sie entsprechen im wesentlichen denen für die Eisentracerdiffusion, die bereits kurz dargestellt worden sind. Bevor die Meßergebnisse vorgestellt und diskutiert werden, soll im folgenden Abschnitt zunächst erläutert werden, welche Ergebnisse für die Sauerstoffaktivitäts- und für die Temperaturabhängigkeiten von Fremdkationentracerdiffusionskoeffizienten zu erwarten sind.

Für die Ionen  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  ist bei deren Lösung im Magnetit davon auszugehen, daß sich ihre Ladungszahlen als Funktion der Sauerstoffaktivität innerhalb des  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ -Stabilitätsbereiches nicht ändern. Werden diese Ionen lediglich als Tracer, d.h. in extrem kleinen Konzentrationen im Magnetit aufgelöst, so findet keine nennenswerte Beeinflussung der darin eingestellten Fehlordnungsgleichgewichte statt. Dies wird im folgenden stets vorausgesetzt. Wenn die verschiedenen Koordina-

tionen der Zwischengitterplätze des Magnetits vernachlässigt werden, so sind zur Beschreibung der Verteilung von den im folgenden als  $A^{Z+}$ -Ionen bezeichneten  $Cr^{3+}$ -,  $Co^{2+}$ - oder  $Al^{3+}$ -Ionen zwischen regulären Oktaeder- und Tetraederplätzen und Zwischengitterpositionen zwei Gleichgewichte zu formulieren, wie z.B.:



Für das Verhältnis zwischen der Konzentration von  $A^{Z+}$ -Ionen im Zwischengitter und deren Gesamtkonzentration folgt daraus:

$$\frac{[A_I^{Z+}]}{\sum [A^{Z+}]} = \frac{1}{1 + \frac{[V_O]}{[V_I] \cdot K_{A(OI)}} \cdot \left( 1 + \frac{[Fe_T^{2+}]}{[Fe_O^{2+}]} \cdot K_{A(OT)} \right)} \quad (213a)$$

Da die Konzentration der unbesetzten Zwischengitterplätze  $[V_I]$  sich als Funktion der Sauerstoffaktivität nur vernachlässigbar gering ändert, wird sie mit der Gleichgewichtskonstanten  $K_{A(OI)}$  zu  $K'_{A(OI)}$  zusammengefaßt. Durch Umformen unter Berücksichtigung der Gleichungen (192b) und (199b) und unter Vernachlässigung des Korrekturterms  $1/(1 + 2 K_V \cdot a_{O_2}^{2/3})$  in (199b) geht Gleichung (213a) über in:

$$\frac{[A_I^{Z+}]}{\sum [A^{Z+}]} = \frac{K_A}{K_A + K_V \cdot a_{O_2}^{2/3}} \quad (213b)$$

mit

$$K_A = 4 K_{A(OI)}' \cdot \frac{1 + \alpha \cdot K_{OV_T}}{1 + \alpha \cdot K_{A(OT)}}$$

Ist der Anteil von  $A^{Z+}$ -Ionen im Zwischengitter genügend klein, so ist  $K_V \cdot a_{O_2}^{2/3}$  wesentlich größer als die zusammenfassende Konstante  $K_A$ . Da die in  $K_V$  enthaltenen Parameter von der Sauerstoffaktivität weitgehend unabhängig sind, folgt für diesen Grenzfall:

$$\frac{[A_I^{Z+}]}{\sum [A^{Z+}]} = \frac{K_A}{K_V} \cdot a_{O_2}^{-2/3} \quad (\ll 1) \quad (214)$$

Mit steigenden Anteilen von  $A^{Z+}$ -Ionen im Zwischengitter jedoch nimmt die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit ihrer Konzentration  $d \log [A_I^{Z+}] / d \log a_{O_2}$  ab, da dann  $K_A$  in Gleichung (213b) an Bedeutung gewinnt.

Für die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit des Tracerdiffusionskoeffizienten der Ionen  $A^{Z+}$  ergeben sich hieraus folgende Schlüsse:

- a) Liegt nur ein geringer Anteil der  $A^{Z+}$ -Ionen im Zwischengitter vor, so können sowohl Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten  $d \log D_A^* / d \log a_{O_2}$  von  $+ 2/3$  als auch von  $- 2/3$  beobachtet werden. Die Abhängigkeit von  $+ 2/3$  bedeutet dann, daß die Tracerdiffusion über die im Magnetit vorhandenen Kationenleerstellen dominiert. Wird dagegen die Abhängigkeit von  $- 2/3$  beobachtet, so liegt entweder ein (direkter) Zwischengittermechanismus oder aber ein Zwischengitterstoßmechanismus vor. Diese  $a_{O_2}^{-2/3}$ -Abhängigkeit resultiert aus Gleichung (214).

b) Befindet sich dagegen der Hauptanteil der  $A^{Z+}$ -Ionen im Zwischengitter, so ist zu erwarten, daß deren Tracerdiffusionskoeffizient nahezu sauerstoffaktivitätsunabhängig ist.

Die an Magnetit als Funktion von Sauerstoffaktivität und Temperatur ermittelten Kobalt- und Chromdiffusionskoeffizienten sind als Isothermen in den Abbildungen 43 und 44 dargestellt.

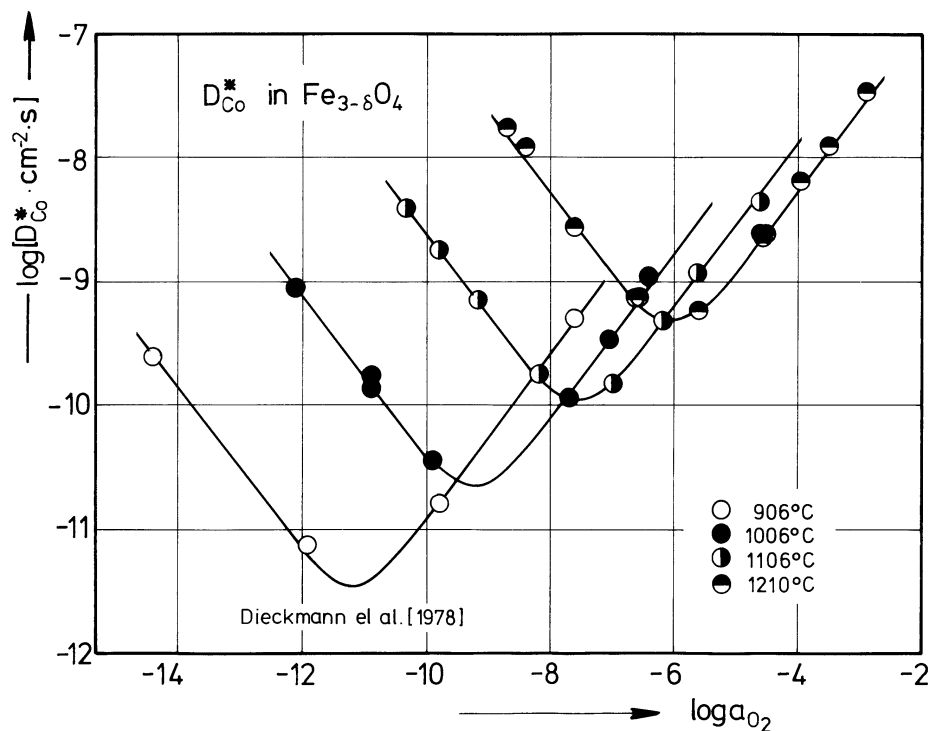


Fig. 43: Kobalttracerdiffusionskoeffizienten für Magnetit als Funktion der Sauerstoffaktivität bei Temperaturen zwischen 906 und 1210 °C.

Diese Daten sind in [264] und auszugsweise auch in [300] publiziert worden. Wie den gezeigten Isothermen zu entnehmen ist, werden bei allen untersuchten Temperaturen Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten von  $+ 2/3$  bei hohen Sauerstoffaktivitäten und von  $- 2/3$  bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten beobachtet.

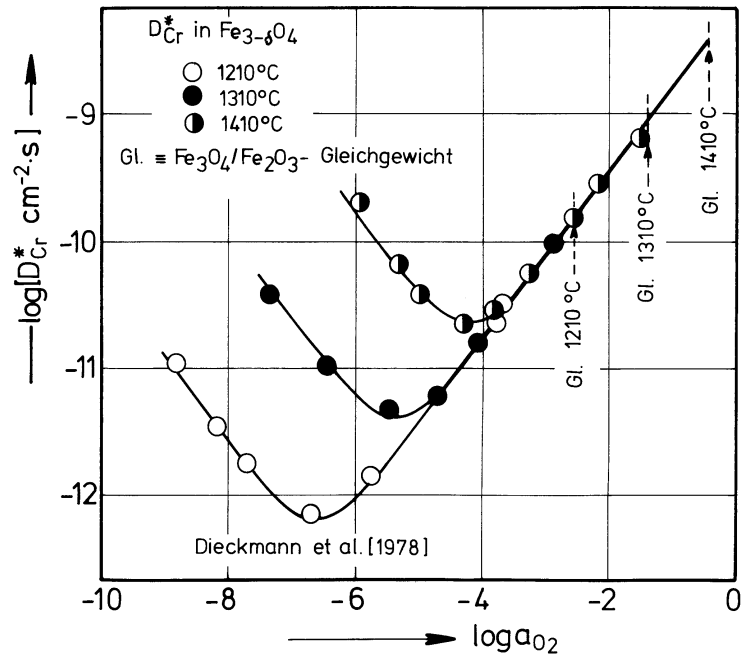


Fig. 44: Chromtracerdiffusionskoeffizienten für Magnetit als Funktion der Sauerstoffaktivität bei Temperaturen zwischen 1210 und 1410 °C.

Dieses Verhalten zeigen auch die Diffusionskoeffizienten für die Aluminiumdiffusion im Magnetit, die in Abbildung 45 dargestellt sind. Sie wurden durch eine Extrapolation von Interdiffusionsdaten für das System  $Fe_3O_4$ - $FeAl_2O_4$  [301] auf reinen Magnetit abgeleitet. Die zu beobachtenden Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten von  $\pm 2/3$  zeigen, 1) daß die Anteile von Kobalt-, Chrom- und Aluminiumionen im Zwischengitter sehr klein sein müssen, 2) daß die Diffusion aller dieser Ionen bei hohen Sauerstoffaktivitäten überwiegend mit Hilfe der im Magnetit vorhandenen Kationenleerstellen stattfindet, und 3) daß bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten ein direkter Zwischengitter- oder aber ein Zwischengitterstoßmechanismus für die Diffusion von Co-, Cr- und Al-Ionen dominierend ist.

Wie aus den Abbildungen 43 — 45 hervorgeht, lassen sich die ermittelten Diffusionskoeffizienten (unter Vernachlässigung des früher besprochenen Korrekturterms

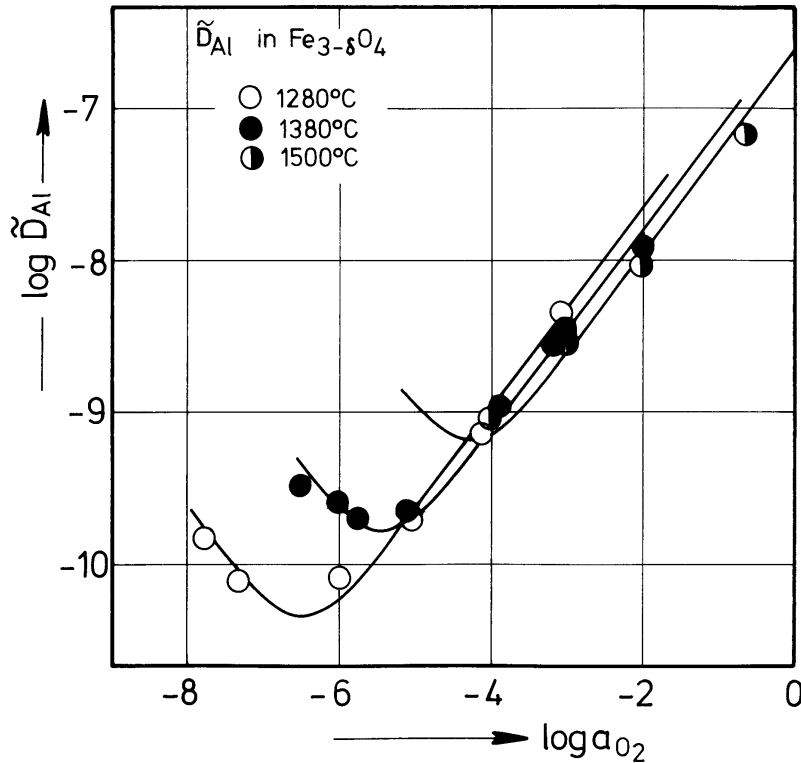


Fig. 45: Aus Interdiffusionskoeffizienten für das System  $Fe_3O_4$ - $FeAl_2O_4$  [301] durch Extrapolation auf reinen Magnetit abgeleitete Aluminiumdiffusionskoeffizienten als Funktion der Sauerstoffaktivität für Temperaturen zwischen 1280 und 1500 °C.

$1 / (1 + 2 K_V \cdot a_{O_2}^{2/3})$  durch Gleichungen der Art

$$D_A^* = D_{A[V]}^o \cdot a_{O_2}^{2/3} + D_{A[I]}^o \cdot a_{O_2}^{-2/3} \quad (215)$$

zusammenfassen. Die in den Abbildungen 43 — 45 eingezeichneten Kurven wurden mit Hilfe der in der Tabelle 5 angeführten Werte für die Parameter  $D_{A[V]}^o$  und  $D_{A[I]}^o$  modelliert. Diese Anpaßparameter sind in Abbildung 46 im Vergleich mit solchen für die Eisentracerdiffusion im Magnetit als Funktion der Temperatur wiedergegeben. Im Rahmen der Meßgenauigkeit werden für  $D_{A[V]}^o$  und  $D_{A[I]}^o$  für alle betrachteten Ionen Temperaturabhängigkeiten vom Arrhenius-Typ beobachtet, die durch folgende Gleichungen zusammengefaßt werden können:

A	T / [°C]	log [D <sub>A[V]</sub> <sup>o</sup> /(cm <sup>2</sup> /s)]	log [D <sub>A[I]</sub> <sup>o</sup> /(cm <sup>2</sup> /s)]
Co—60	906	- 4,260	- 19,20
	1006	- 4,775	- 17,10
	1106	- 5,230	- 15,27
	1210	- 5,61	- 13,61
Cr-51	1210*	- 8,08	- 16,89
	1310	- 8,09	- 15,26
	1410	- 8,10	- 13,75
Al**	1280	- 6,315	- 14,95
	1380	- 6,46	- 13,69
	1500	- 6,615	(- 12,33)

\* [300] (korrigiert)

\*\* aus  $\tilde{D}_{Al}$  [301], extrapoliert (siehe Text)

Tabelle 5: Zahlenwerte der Parameter  $D_{A[V]}^o$  und  $D_{A[I]}^o$  für A = Co, Cr und Al.

$$D_{Co[V]}^o = 1,420 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{17890}{T}\right) \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right] \quad (216a)$$

$$D_{Co[I]}^o = 1,192 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{74060}{T}\right) \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right] \quad (216b)$$

$$D_{Cr[V]}^o = 6,081 \cdot 10^{-9} \cdot \exp\left(\frac{200}{T}\right) \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right] \quad (216c)$$

$$D_{Cr[I]}^o = 4,647 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{39430}{T}\right) \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right] \quad (216d)$$

$$D_{Al[V]}^o = 1,754 \cdot 10^{-9} \cdot \exp\left(\frac{3800}{T}\right) \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right] \quad (216e)$$

$$D_{Al[l]}^{\circ} = 1,687 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{32900}{T}\right) \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right] \quad (216f)$$

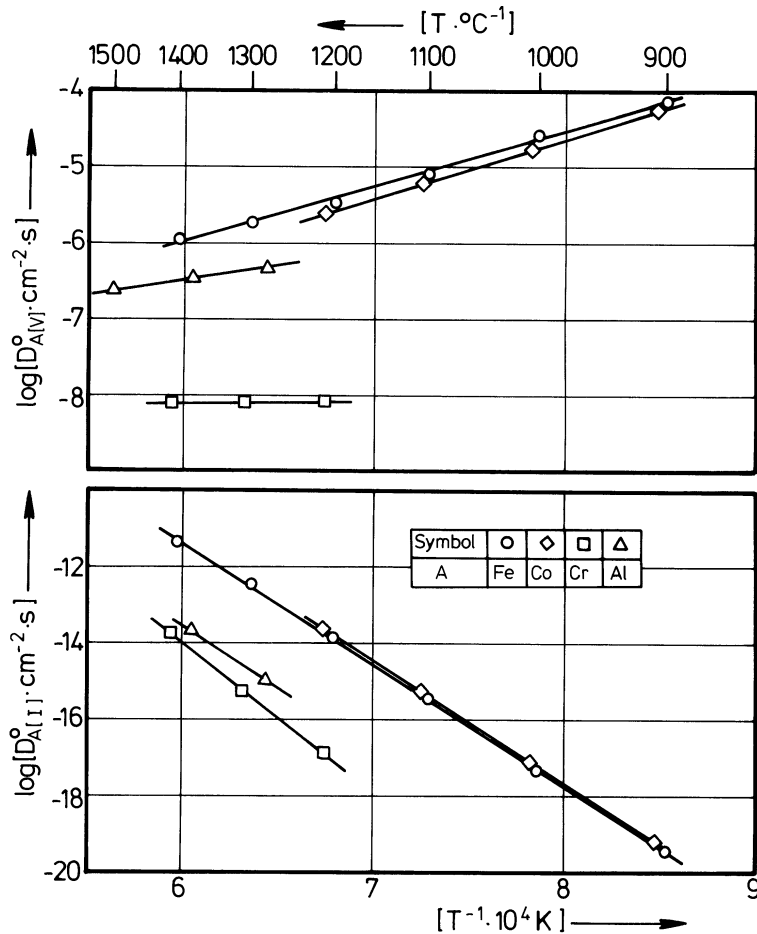


Fig. 46: Temperaturabhängigkeit der Parameter  $D_{A[V]}^{\circ}$  und  $D_{A[l]}^{\circ}$  in den Gleichungen (207) und (215) für  $A = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$  und  $\text{Al}$ .

Zu einer weitergehenden Analyse ist es notwendig, die Fremdionentracerdiffusion mittels Kationenleerstellen und Zwischengitterteilchen im einzelnen zu besprechen. Begonnen werden soll mit der Fremdionendiffusion über Kationenleerstellen. Zum Transport von  $A^{z+}$ -Ionen über Leerstellen ist es notwendig, daß zunächst eine Leerstelle in die Nachbarschaft von  $A^{z+}$  gelangt und somit ein Paar  $\{AV\}$  gebildet wird. Bei gegebenen Konzentrationen für



die Ionen  $A^{Z+}$  und die Kationenleerstellen hängt die Zahl solcher Paare von der Größe der zwischen den Ionen  $A^{Z+}$  und den Kationenleerstellen auftretenden Anziehungs- und Abstoßungskräften ab. Dieses berücksichtigt die thermodynamische Formulierung der Bildungsreaktion für Paare vom Typ  $\{AV\}$ :



$$\frac{[\{AV\}]}{[A^{Z+}]} = [V_{Fe}] \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{AV}}{R \cdot T}\right) = [V_{Fe}] \cdot K_{AV} \quad (217b)$$

Diese Gleichungen sind prinzipiell sowohl für das Oktaeder- als auch für das Tetraederteilgitter des Magnetits zu formulieren. Da dieses jedoch für die späteren Betrachtungen nicht wesentlich ist, wird hier der Einfachheit halber darauf verzichtet und nur die Gesamtheit des Kationengitters betrachtet. Die Konzentration  $[A^{Z+}]$  ist dann näherungsweise gleich der Gesamtkonzentration von A und daher unabhängig von der Leerstellenkonzentration. Die Konzentration  $[\{AV\}]$  bestimmt den Anteil der Ionen  $A^{Z+}$ , die beweglich sind. Wie z.B. von Howard und Lidiard [42] oder auch von Manning [23] diskutiert wurde, hängt der Korrelationsfaktor  $f_{A[V]}$  für die Tracerdiffusion von A über Kationenleerstellen, und damit auch die effektive Sprungfrequenz  $\Gamma_{A[V]}(\text{eff})$ , von der Größe der Sprungfrequenzen von Eisenionen und der Ionen  $A^{Z+}$  über Kationenleerstellen,  $\Gamma_{Fe[V]}$  und  $\Gamma_{A[V]}$ , ab. Diese individuellen Sprungfrequenzen von Kationen zu benachbarten Leerstellen sind jedoch unbekannt. Da die Gitterverzerrung um ein Ion  $A^{Z+}$  herum zu berücksichtigen ist, um  $\Gamma_{A[V]}(\text{eff})$  richtig zu formulieren, ist  $\Gamma_{Fe[V]}$  nicht mit dem Wert für  $\Gamma_{Fe[V]}$  identisch, der aus Eisentracerdiffusionsdaten für reinen Magnetit ermittelt werden kann. Allgemein läßt sich aber feststellen, daß bei nicht zu großen Fehlstellenkonzentrationen der Korrelationsfaktor  $f_{A[V]}$  kon-

stant sein muß. Ausgehend von der allgemeinen Formulierung

$$D_A^* = g \cdot a^2 \cdot \Gamma_{A[V]}(\text{eff}) \quad (218)$$

folgt, wenn sich die effektive Sprungfrequenz  $\Gamma_{A[V]}(\text{eff})$  aus dem Produkt zwischen der individuellen Frequenz  $\Gamma_{A[V]}$ , dem Anteil der beweglichen  $A^{z+}$ -Ionen  $(K_V/12) \cdot K_{AV} \cdot a_{O_2}^{2/3}$  und dem Korrelationsfaktor  $f_{A[V]}$  zusammensetzt:

$$D_{A[V]}^* = \frac{g_V \cdot a_V^2}{12} \cdot [\Gamma_{A[V]} \cdot f_{A[V]} \cdot K_V \cdot K_{AV}] \cdot a_{O_2}^{2/3} \quad (219)$$

Die Form von Gleichung (219) stimmt mit der des bei hohen Sauerstoffaktivitäten dominierenden Terms

$$D_{A[V]}^* = D_{A[V]}^o \cdot a_{O_2}^{2/3} \quad (220)$$

in der experimentell bestätigten Gleichung (215) überein. Jeder der in der Klammer von Gleichung (219) enthaltenen Parameter besitzt eine eigene Temperaturabhängigkeit. Bekannt ist diejenige von  $K_V$ , so daß die Temperaturabhängigkeit des Produktes  $\Gamma_{A[V]} \cdot f_{A[V]} \cdot K_{AV}$  unter Verwendung der vorher angegebenen Daten für  $D_{A[V]}^o$  bestimmt werden kann:

$$\begin{aligned} \frac{d(\log D_{A[V]}^* - \log K_V)}{d(1/T)} &= \frac{d(\log D_{A[V]}^o - \log K_V)}{d(1/T)} \\ &\approx \frac{d(\log \Gamma_{A[V]} + \log f_{A[V]} + \log K_{AV})}{d(1/T)} \end{aligned} \quad (221)$$

Erhalten wird dabei eine scheinbare Aktivierungsenthalpie für die Bewegung von  $A^{Z+}$ -Ionen, die aufgrund von Gleichung (221) eine komplexe Größe ist, da Sprungfrequenz, Korrelationsfaktor und Paarbildung hierzu beitragen. Eine Auftragung entsprechend Gleichung (221) ist in Abbildung 47 wiedergegeben.

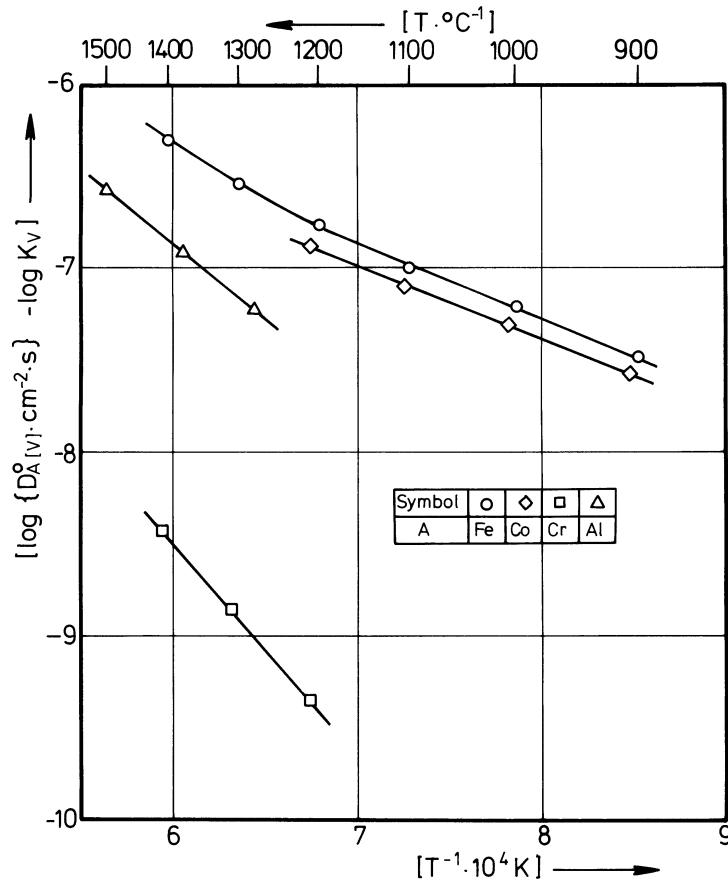


Fig. 47: Darstellung von  $[ \log D_{A[V]}^0 - \log K_V ]$  als Funktion des Kehrwertes der Temperatur für die Kationentracerdiffusion von Fe, Co, Cr und Al im Magnetit.

Dieser Abbildung ist zu entnehmen, daß im Falle der Kobalt-, Chrom- und der Aluminiumdiffusion für die jeweils untersuchten Temperaturbereiche Temperaturabhängigkeiten vom Arrhenius-Typ vorliegen, während im Falle der Eisentracerdiffusion eine überexponentielle Temperaturabhängigkeit zu beobachten ist, die in einem späteren

Abschnitt diskutiert werden soll. Eine weitere Analyse zu den in Abbildung 47 gezeigten Temperaturabhängigkeiten ist zur Zeit nicht möglich, da noch keine Kenntnisse über die individuellen Temperaturabhängigkeiten von  $\Gamma_{A[V]}$ ,  $f_{A[V]}$  und  $K_{AV}$  vorliegen.

Die Diskussion der Diffusion von  $A^{z+}$ -Tracerionen im Falle eines dominierenden Zwischengitter- oder Zwischengitterstoßmechanismus ist analog; die Formulierung einer Paarbildung entfällt jedoch. Für den partiellen Tracerdiffusionskoeffizienten  $D_{A[I]}^*$  gilt sowohl im Falle eines direkten Zwischengittermechanismus als auch im Falle eines Zwischengitterstoßmechanismus:

$$D_{A[I]}^* = g_I \cdot a_I^2 \cdot \left[ \Gamma_{A[I]} \cdot f_{A[I]} \cdot \frac{K_A}{K_V} \right] \cdot a_{O_2}^{-2/3} \quad (222)$$

Auch hier besitzen alle Parameter in der eckigen Klammer individuelle Temperaturabhängigkeiten, von denen nur die von  $K_V$  bekannt ist. Eine Analyse zur Temperaturabhängigkeit ist bei bekannten Daten für  $K_V$  und  $D_{A[I]}^*$  (bzw.  $D_{A[I]}^o$ ) also wie folgt möglich:

$$\begin{aligned} \frac{d(\log D_{A[I]}^* + \log K_V)}{d(1/T)} &= \frac{d(\log D_{A[I]}^o + \log K_V)}{d(1/T)} \\ &\approx \frac{d(\log \Gamma_{A[I]} + \log f_{A[I]} + \log K_A)}{d(1/T)} \end{aligned} \quad (223)$$

Hier enthält die rechte Seite von Gleichung (223) nicht nur eine scheinbare Aktivierungsenthalpie für die Diffusion, sondern auch noch die Reaktionsenthalpien von Verteilungsgleichgewichten. Eine Auftragung entsprechend

Gleichung (223) ist in Abbildung 48 wiedergegeben. Hieraus ist zu entnehmen, daß sich für alle betrachteten Ionen eine exponentielle Temperaturabhängigkeit für das Produkt  $\Gamma_{A[II]} \cdot f_{A[II]} \cdot K_A$  ergibt, die für die Fremdtracerdiffusion infolge fehlender Daten nicht weiter analysiert werden kann.

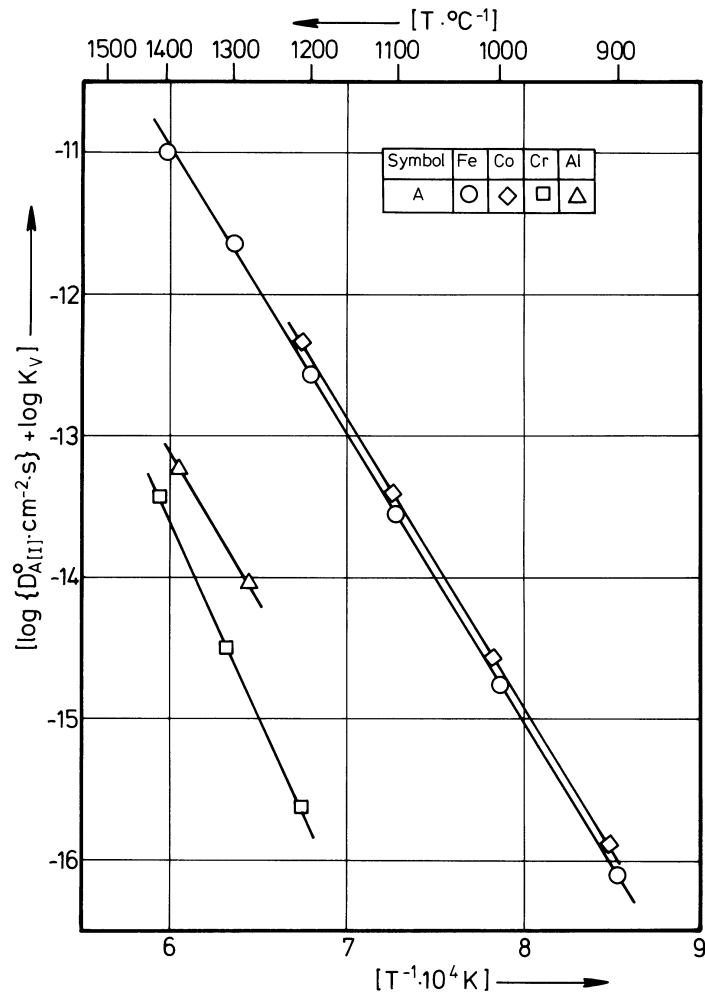


Fig. 48: Darstellung von  $[\log D_{A[II]}^{\circ} + \log K_V]$  als Funktion des Kehrwertes der Temperatur für die Kationentracerdiffusion von Fe, Co, Cr und Al im Magnetit.

Für den Fall, daß bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten ein Zwischengitterstoßmechanismus dominierend ist, kann für  $D_{A[II]}^*$  auch eine andere Formulierung, als in Gleichung (222)

angegeben, gewählt werden. Da die Konzentration von Eisenionen im Zwischengitter beim Tracerversuch wesentlich größer ist, als die von  $A^{Z+}$ -Ionen insgesamt, wird der Übergang von  $A^{Z+}$ -Ionen von regulären Gitterplätzen ins Zwischengitter durch Eisenionen im Zwischengitter induziert. Der Anteil der beweglichen  $A^{Z+}$ -Ionen entspricht dann dem von Paaren {Al} benachbarter  $A^{Z+}$ -Ionen auf normalen Gitterplätzen und  $Fe^{n+}$ -Ionen im Zwischengitter:



$$\frac{[\{Al\}]}{[A^{Z+}]} = [Fe_i^{n+}] \cdot K_{Al} = 4 K_1 \cdot K_{Al} \cdot a_{O_2}^{-2/3} \quad (224a)$$

Für  $D_{A[I]}^*$  folgt dann in Analogie zu Gleichung (219)

$$D_{A[I]}^* = \frac{4}{3} \cdot g_i \cdot a_i^2 \cdot [\Gamma'_{A[I]} \cdot f'_{A[I]} \cdot K_1 \cdot K_{Al}] \cdot a_{O_2}^{-2/3} \quad (225)$$

wobei anzumerken ist, daß  $\Gamma'_{A[I]}$  und  $f'_{A[I]}$  hier eine andere Bedeutung besitzen als  $\Gamma_{A[I]}$  und  $f_{A[I]}$  in Gleichung (222). Auch für diesen Ausdruck kann die Temperaturabhängigkeit unter Verwendung der bekannten Größe  $K_1$  untersucht werden. Da nicht bekannt ist, ob die früher besprochene überexponentielle Temperaturabhängigkeit von  $K_1$  auf zwei verschiedene Spezies von Zwischengitterionen zurückzuführen ist, oder nicht, wäre hierbei wieder zwischen verschiedenen Grenzfällen zu unterscheiden. In Anbetracht dieser ungeklärten Situation und der fehlenden Kenntnisse über die individuellen Temperaturabhängigkeiten der Größen  $\Gamma'_{A[I]}$ ,  $f'_{A[I]}$  und  $K_{Al}$  wären alle weiteren Interpretationen zur Temperaturabhängigkeit von  $D_{A[I]}^*$  jedoch nur mehr oder weniger spekulativ. Daher wird darauf verzichtet. Die einzige Temperatur, in deren Nähe

die Tracerdiffusionskoeffizienten sowohl von Kobalt und Chrom, als auch von Eisen ermittelt worden sind, liegt bei 1200 °C. Die dabei erhaltenen Isothermen für die verschiedenen Tracerdiffusionskoeffizienten als Funktion der Sauerstoffaktivität sind in Abbildung 49 zusammengefaßt. Zusätzlich ist die Sauerstoffaktivität vermerkt, bei der Magnetit bei 1200 °C stöchiometrisch zusammengesetzt ist. Zwei Dinge fallen auf: zum einen, daß alle Minima der eingezeichneten Isothermen etwa dort liegen, wo Magnetit stöchiometrisch zusammengesetzt ist und zum anderen, daß der Chromtracerdiffusionskoeffizient um fast drei Größenordnungen unter denen des Kobalts und des Eisens liegt.

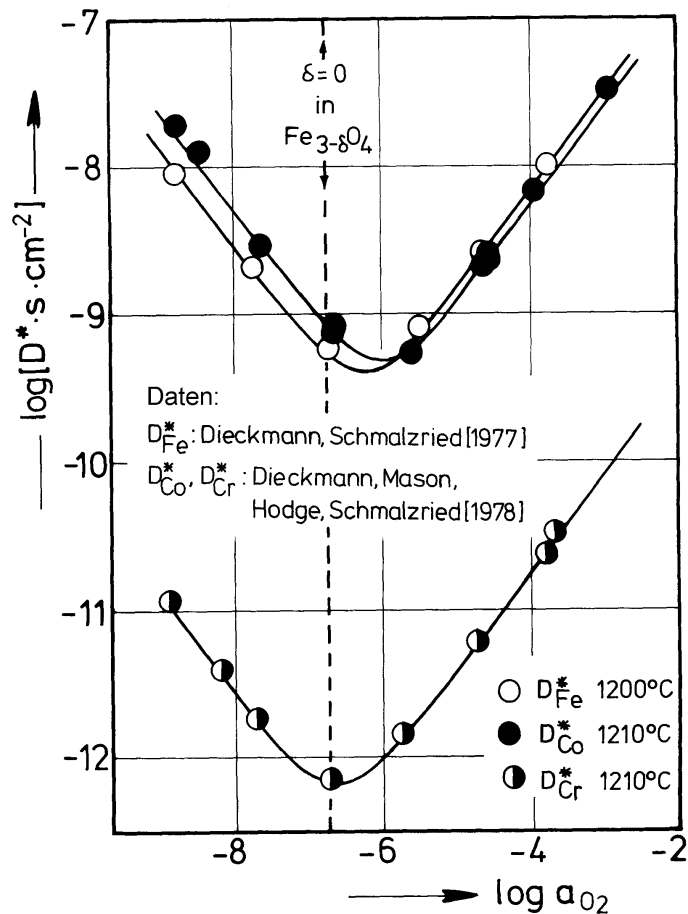


Fig. 49: Vergleich zwischen den Tracerdiffusionskoeffizienten von Eisen, Kobalt und Chrom im Magnetit als Funktion der Sauerstoffaktivität bei  $T \sim 1200$  °C.

Da die Ionenradien von Eisen, Kobalt und Chrom etwa die gleiche Größe besitzen und Kobalt im Magnetit aufgrund der Redox-Gleichgewichte nur in Form von  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen zu erwarten ist, deutet der beobachtete Unterschied zwischen den Diffusionskoeffizienten des Eisens und des Kobalts einerseits und denen des Chroms andererseits darauf hin, daß die Tracerdiffusion von Eisen im Magnetit im wesentlichen von  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen getragen wird. Das bereits angesprochene Zusammenfallen der Minima in Abbildung 49 gab Anlaß, eine Zusammenstellung der Sauerstoffaktivitätswerte für  $\delta = 0$  und die Lage der Minima der verschiedenen Tracerdiffusionskoeffizienten-Isothermen als Funktion der Temperatur vorzunehmen. Diese Zusammenstellung ist in Abbildung 50 wiedergegeben.

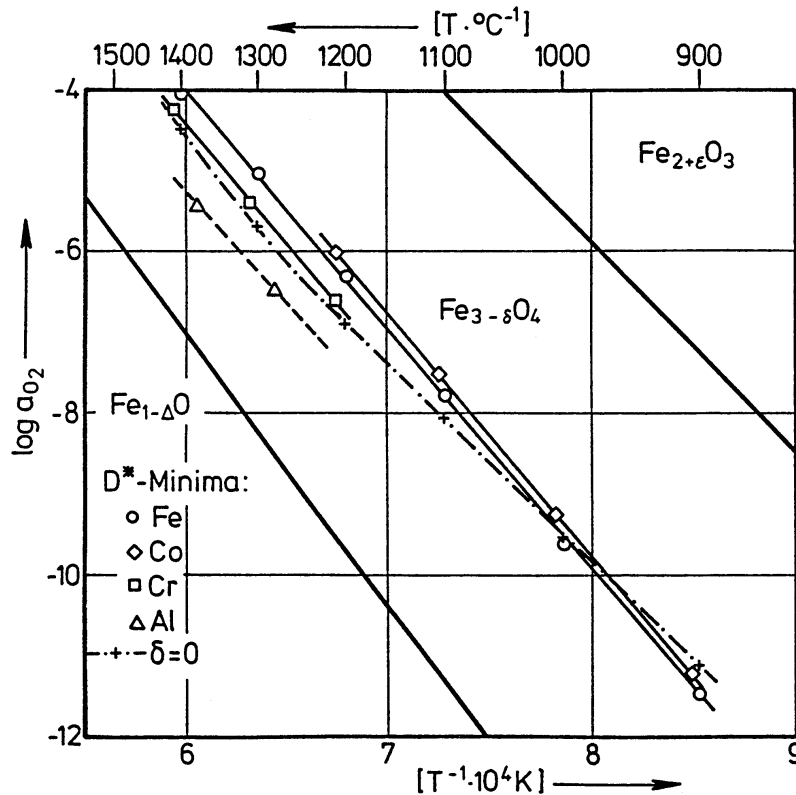


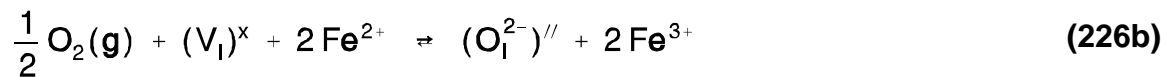
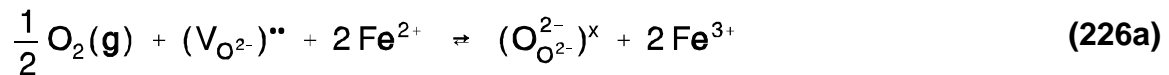
Fig. 50: Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffaktivitäten, bei denen die Isothermen der Tracerdiffusionskoeffizienten von Fe, Co, Cr oder Al ein Minimum besitzen bzw. bei denen Magnetit stöchiometrisch zusammengesetzt ist.



Hieraus folgt (von den lediglich durch Extrapolation ermittelten  $\tilde{D}_{Al}$ -Werten einmal abgesehen), daß auch bei allen anderen Temperaturen  $\delta = 0$  und die Minima in den  $D_A^*$ -Isothermen immer etwa bei gleichen Sauerstoffaktivitäten auftreten. Dieses kann beim Zutreffen bestimmter Voraussetzungen, die aufgrund der Gleichungen (219) und (225) formuliert werden können, aber zur Zeit noch nicht nachgeprüft bzw. noch nicht nachprüfbar sind, darauf hindeuten, daß bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten in allen Fällen ein Zwischengitterstoßmechanismus vorliegt [89].

#### V.4. Sauerstoffdiffusion im Magnetit

Bevor die einzigen hierzu bekannten Meßergebnisse von Castle und Surman [302,303] diskutiert werden, soll zunächst besprochen werden, welche Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten für die Sauerstoffdiffusion im Magnetit aufgrund von Fehlordnungsgleichgewichten zu erwarten sind. Sauerstoff aus der Gasphase kann entsprechend den Reaktionsgleichungen



entweder in Sauerstoffleerstellen oder aber, aus strukturellen Gründen jedoch wenig wahrscheinlich, auf Zwischengitterpositionen im Magnetit eingebaut werden. Wegen der Pufferkapazität des Kationenteilgitters, bedingt durch das etwa konstante  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ -Verhältnis, folgt für die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten der Sauerstoffleerstellen

$$[(V_{O^{2-}})^{\bullet\bullet}] \propto a_{O_2}^{-1/2} \quad (227a)$$

und für die von Sauerstoffionen auf Zwischengitterpositionen:

$$[(O_i^{2-})^{\prime\prime}] \propto a_{O_2}^{1/2} \quad (227b)$$

Für den Sauerstoffdiffusionskoeffizienten ist daraus zu schließen, daß seine Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit durch eine Gleichung folgender Form zu beschreiben sein sollte

$$D_O = D_{O[V]}^o \cdot a_{O_2}^{-1/2} + D_{O[I]}^o \cdot a_{O_2}^{1/2} \quad (228)$$

Bei den eingangs erwähnten Messungen von Castle und Surman [302,303] handelt es sich um Isotopenaustauschexperimente an Pulvern mit Korndurchmessern von in der Regel 0,3  $\mu\text{m}$ . Einige Diffusionskoeffizienten wurden auch bei Partikelgrößen von etwa 40  $\mu\text{m}$  ermittelt; diese liegen etwa um den Faktor 2 höher als die an kleineren Körnern bestimmten Werte. Die aufgrund von Gleichung (228) im Grenzfall zu erwartenden Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten von  $\pm 1/2$  werden nicht beobachtet, sondern eine Abhängigkeit  $d \log D_O / d \log a_{O_2}$  von  $-0,135$ , deren Ursachen unklar sind. Denkbar ist, daß bei den durchgeführten Isotopenaustauschmessungen auch Vorgänge an der Phasengrenze Oxid/Gas mit einer Rolle gespielt haben und nur scheinbare Sauerstoffdiffusionsdaten ermittelt worden sind. Die von Castle und Surman [303] für den Temperaturbereich zwischen ca. 300 und ca. 500  $^{\circ}\text{C}$  bei Korndurchmessern von etwa 0,3  $\mu\text{m}$  angegebenen Daten lassen sich durch folgende Beziehung zusammenfassen:

$$\log [D_{\text{O}} / (\text{cm}^2/\text{s})] = -11,943 - \frac{7226}{T} - 0,135 \cdot \log a_{\text{O}_2} \quad (229)$$

Werden diese Daten, obwohl ihre Richtigkeit etwas fraglich ist, in den Existenzbereich von Magnetit bei hohen Temperaturen hinein extrapoliert und dann mit den im Abschnitt V.3.1. vorgestellten Eisentracerdiffusionsdaten verglichen, so ergibt sich, daß die Sauerstoffdiffusion immer um mehrere Größenordnungen langsamer erfolgt als die Eisendiffusion. Sie spielt daher für die Transporteigenschaften des Magnetits bei hohen Temperaturen nur eine unwesentliche Rolle und kann daher bei deren Formulierung vernachlässigt werden.

#### V.5. Punktfehlstellendiffusion und Korrelationsfaktoren für die Eisentracerdiffusion im Magnetit

Nachdem die Konzentrationen von Kationenleerstellen und Zwischengitterionen und der Eisentracerdiffusionskoeffizient als Funktion von Temperatur und Sauerstoffaktivität bekannt sind, soll nun die diese Größen verbindende Punktfehlstellendiffusion im Magnetit besprochen werden. Bei der dabei erfolgenden quantitativen Verknüpfung von Fehlstellenkonzentrationen, Fehlstellendiffusionskoeffizienten und Eisentracerdiffusionskoeffizienten wird die Größe des Haven-Verhältnisses (siehe Gleichung (40)) eine wichtige Rolle spielen. Sie erlaubt Rückschlüsse auf die Art des dominierenden Diffusionsmechanismus.

Die experimentelle Bestimmung von Punktfehlstellendiffusionskoeffizienten im Magnetit erfolgt z.B. durch Messungen zur Fehlstellenrelaxation. Hierbei wird die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung nach einem Sprung im Sauerstoffpartialdruck, z.B. mit Hilfe einer Thermowaage, verfolgt und hieraus unter Verwendung einer geeigneten Lösung des 2. Fickschen Gesetzes ein chemischer Diffu-

sionskoeffizient bestimmt. Es wird dabei vorausgesetzt, daß die Geschwindigkeit der Austauschvorgänge an der Grenzfläche Magnetit/Gas genügend groß ist, um für die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung vernachlässigt werden zu können. Günstig für die Messungen am Magnetit ist dessen hohe, auf Elektronenleitung beruhende elektrische Leitfähigkeit, die nach neuesten Messungen an Einkristallen zwischen 900 und 1400 °C etwa  $200 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  beträgt. Diese werden später noch ausführlich besprochen. Für den Fluß der Elektronen bei der Fehlstellenrelaxation gilt:

$$j_{e'} = -L_{e'} \cdot \left( \frac{d\tilde{\mu}_{e'}}{dx} - F \cdot \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (230a)$$

Wegen der hohen elektrischen Leitfähigkeit ist  $L_{e'} \gg L_{\text{ion}}$  und es resultiert:

$$\frac{d\tilde{\mu}_{e'}}{dx} - F \cdot \frac{d\phi}{dx} \approx 0 \quad (230b)$$

Wird weiterhin die hohe, strukturell vorgegebene und näherungsweise potential-unabhängige Ladungsträgerkonzentration berücksichtigt, so folgt schließlich:

$$F \cdot \frac{d\phi}{dx} \approx \frac{d\tilde{\mu}_{e'}}{dx} \approx 0 \quad (230c)$$

Es tritt also bei der Fehlstellenrelaxation im Magnetit (als Sonderfall!) kein zusätzliches elektrisches Potential auf, das normalerweise als Diffusionspotential beim Transport von geladenen Punktfehlstellen zu berücksichtigen ist.

Wie bereits festgestellt wurde, ist für die Transport-

eigenschaften des Magnetits, und damit auch für die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung, nur die Kationendiffusion von Bedeutung. Der durch Relaxationsexperimente direkt meßbare chemische Diffusionskoeffizient  $\tilde{D}_{\text{Fe}}$  ist, wie früher bereits besprochen, durch das 1. Ficksche Gesetz definiert:

$$j_{\text{Fe}} = -\tilde{D}_{\text{Fe}} \cdot \frac{d c_{\text{Fe}}}{d x} = -\frac{\tilde{D}_{\text{Fe}} \cdot c_{\text{Fe}}}{R \cdot T} \cdot \frac{d \mu_{\text{Fe}}}{d x} \quad (231)$$

Bei der Fehlstellenrelaxation im Magnetit können Eisenionen prinzipiell sowohl über Leerstellen, als auch mit Hilfe von verschiedenen geladenen Zwischengitterionen transportiert werden. Leerstellen können in zwei und Zwischengitterionen in drei unterschiedlichen Koordinationen Z vorliegen. Der auftretende Fluß von Eisen ist dann unter Berücksichtigung von Gleichung (42):

$$j_{\text{Fe}} = - \left[ \sum_Z \frac{D_{V(Z)} \cdot c_{V(Z)}}{R \cdot T} + \sum_{n,Z} \frac{D_{\text{Fe}_{l(Z)}^{n+}} \cdot c_{\text{Fe}_{l(Z)}^{n+}}}{R \cdot T} \right] \cdot \frac{d \mu_{\text{Fe}}}{d x} \quad (232)$$

Mit  $D_{V(Z)}$  und  $D_{\text{Fe}_{l(Z)}^{n+}}$  werden die Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Fehlstellen und mit  $c_{V(Z)}$  und  $c_{\text{Fe}_{l(Z)}^{n+}}$  deren Konzentrationen bezeichnet. Wegen  $c_{\text{Fe}} = (3 - \Sigma[V_{\text{Fe}}] + \Sigma[\text{Fe}_{l(Z)}^{n+}])/V_m$  und  $d \mu_{\text{Fe}} = -2/3 d \mu_{\text{O}_2}$  folgt für den Gradienten des chemischen Potentials in Gleichung (232):

$$\frac{d \mu_{\text{Fe}}}{d x} = \frac{2}{3} \cdot \frac{R \cdot T \cdot V_m}{\sum_Z [V_Z] \cdot \frac{d \ln [V_Z]}{d \ln a_{\text{O}_2}} - \sum_{n,Z} [\text{Fe}_{l(Z)}^{n+}] \cdot \frac{d \ln [\text{Fe}_{l(Z)}^{n+}]}{d \ln a_{\text{O}_2}}} \cdot \frac{d c_{\text{Fe}}}{d x} \quad (233)$$

Hierbei wurde vorausgesetzt, daß das Molvolumen nicht merkbar von den Fehlstellenkonzentrationen abhängt. Für den chemischen Diffusionskoeffizienten folgt daher die komplizierte Endgleichung:

$$\tilde{D}_{\text{Fe}} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\sum_{\text{Z}} D_{\text{V}(\text{Z})} \cdot [\text{V}_{\text{Z}}] + \sum_{\text{n,Z}} D_{\text{Fe}_{\text{l}(\text{Z})}^{\text{n}+}} \cdot [\text{Fe}_{\text{l}(\text{Z})}^{\text{n}+}]}{\sum_{\text{Z}} [\text{V}_{\text{Z}}] \cdot \frac{d \ln [\text{V}_{\text{Z}}]}{d \ln a_{\text{O}_2}} - \sum_{\text{n,Z}} [\text{Fe}_{\text{l}(\text{Z})}^{\text{n}+}] \cdot \frac{d \ln [\text{Fe}_{\text{l}(\text{Z})}^{\text{n}+}]}{d \ln a_{\text{O}_2}}} \quad (234)$$

Je nach Sauerstoffaktivität ist zwischen zwei Grenzfällen zu unterscheiden: Bei hohen Sauerstoffaktivitäten dominiert der Kationentransport über Leerstellen, während bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten Eisenionen im Zwischengitter den Kationentransport bestimmen.

Im folgenden soll zunächst der Grenzfall, bei dem der Kationentransport über Leerstellen vorherrscht, besprochen werden. Diese Leerstellen können sowohl im Oktaederteilgitter als auch im Tetraederteilgitter des Magnetits angeordnet sein. Nach der im Abschnitt V.2. durchgeführten Analyse der Punktfehlstellengleichgewichte sind die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten der Konzentrationen  $[\text{V}_{\text{O}}]$  und  $[\text{V}_{\text{T}}]$  nahezu identisch, so daß die erste Summe im Nenner von Gleichung (234) zu einem einfachen Ausdruck zusammengefaßt werden kann. Der chemische Diffusionskoeffizient ergibt sich also für den Grenzfall des Kationentransports über Leerstellen zu

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{\text{Fe}} &= \frac{2}{3} \cdot \frac{d \ln a_{\text{O}_2}}{d \ln \sum [\text{V}_{\text{Fe}}]} \cdot [(1 - \eta) \cdot D_{\text{V}(\text{O})} + \eta \cdot D_{\text{V}(\text{T})}] \\ &= \frac{2}{3} \cdot \frac{d \ln a_{\text{O}_2}}{d \ln \sum [\text{V}_{\text{Fe}}]} \cdot D_{\text{V}} \end{aligned} \quad (235)$$

$\eta$  ( $= [V_T] / ([V_T] + [V_O])$ ) in Gleichung (235) bezeichnet den Anteil der Kationenleerstellen im Tetraederteilgitter und  $D_V$  ist der anteilig aus den Diffusionskoeffizienten der verschiedenen koordinierten Leerstellen zusammengesetzte Leerstellendiffusionskoeffizient. Dieser ist mit dem Eisentracerdiffusionskoeffizienten bei hohen Sauerstoffaktivitäten wie folgt verknüpft:

$$D_{Fe}^* = D_{Fe[V]}^* = D_{[V]}^0 \cdot \frac{1}{1 + 2 K_V \cdot a_{O_2}^{2/3}} \cdot a_{O_2}^{2/3} = \frac{\sum [V_{Fe}]}{3} \cdot D_V \cdot \bar{f}_{[V]} \quad (236)$$

$\bar{f}_{[V]}$  ist ein kompliziert zusammengesetzter Korrelationsfaktor. Wird jedoch, wie im folgenden, näherungsweise angenommen, daß die Länge der korrelierten Sprungsequenzen in den einzelnen Untergittern ausreichend lang ist, um Gleichung (236) unter Verwendung der Korrelationsfaktoren  $f_{[V_O]}$  und  $f_{[V_T]}$  für die Elementarprozesse in den beiden Kationenteilgittern umschreiben zu können, so ergibt sich:

$$D_{Fe[V]}^* = \frac{\sum [V_{Fe}]}{3} \cdot [\eta \cdot D_{V(T)} \cdot f_{[V_T]} + (1 - \eta) \cdot D_{V(O)} \cdot f_{[V_O]}] \quad (237)$$

Unter Verwendung der Gleichungen (199b), (236) und (237) ergeben sich dann die beiden folgenden, für die quantitative Modellierung der Leerstellendiffusion im Magnetit benötigten Beziehungen:

$$D_V \cdot \bar{f}_{[V]} = \frac{12 D_{[V]}^0}{K_V} = \eta \cdot D_{V(T)} \cdot f_{[V_T]} + (1 - \eta) \cdot D_{V(O)} \cdot f_{[V_O]} \quad (238a)$$

$$D_V = \tilde{D}_{Fe} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{d \ln \sum [V_{Fe}]}{d \ln a_{O_2}} = \eta \cdot D_{V(T)} + (1 - \eta) \cdot D_{V(O)} \quad (238b)$$

Für den Grenzfall des Kationentransports überwiegend mit Hilfe von Zwischengitterionen ergibt sich eine Komplikation dadurch, daß insgesamt zwischen sechs verschiedenen Spezies im Zwischengitter zu unterscheiden ist. Für den chemischen Diffusionskoeffizienten ist hier aufgrund von Gleichung (234) formal anzusetzen:

$$\tilde{D}_{\text{Fe}} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{d \ln a_{\text{O}_2}}{d \ln \sum_{n,Z} [\text{Fe}_{\text{I}(Z)}^{n+}]} \cdot \sum_{n,Z} \xi_{n,Z} \cdot D_{\text{Fe}_{\text{I}(Z)}^{n+}} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{d \ln a_{\text{O}_2}}{d \ln \sum_{n,Z} [\text{Fe}_{\text{I}(Z)}^{n+}]} \cdot D_{\text{I}} \quad (239)$$

Hierbei wurde bereits berücksichtigt, daß die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten aller Zwischengitterionenkonzentrationen nahezu identisch sind.  $\xi_{n,Z}$  gibt den Anteil der n-fach positiv geladenen Zwischengitterionen in der Koordination Z an der Gesamtkonzentration von Zwischengitterionen an und  $D_{\text{I}}$  ist der anteilig aus den Selbstdiffusionskoeffizienten der verschiedenen Zwischengitterteilchen zusammengefaßte Zwischengitterionendiffusionskoeffizient. Der Zusammenhang zwischen dem Eisentracerdiffusionskoeffizienten bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten und dem Zwischengitterionendiffusionskoeffizienten ist:

$$D_{\text{Fe}}^* = D_{\text{Fe}_{\text{I}}}^* = D_{\text{I}}^0 \cdot a_{\text{O}_2}^{-2/3} = \frac{\sum_{n,Z} [\text{Fe}_{\text{I}(Z)}^{n+}]}{3} \cdot D_{\text{I}} \cdot \bar{f}_{\text{I}} \quad (240)$$

Wird näherungsweise angenommen, daß die Sprungsequenzen für die Tracerdiffusion mit Hilfe der verschiedenen Zwischengitterteilchen nach einem Elementarmechanismus genügend lang sind, um den kompliziert zusammengesetzten Korrelationsfaktor  $\bar{f}_{\text{I}}$  durch die individuellen Korrelationsfaktoren  $f_{\text{I}(n,Z)}$  ersetzen zu können, so folgt aus Gleichung (240):



$$D_{\text{Fe}[\text{I}]}^* = \frac{\sum_{n,Z} [\text{Fe}_{\text{I}(Z)}^{n+}]}{3} \cdot \sum_{n,Z} \xi_{n,Z} \cdot D_{\text{Fe}_{\text{I}(Z)}^{n+}} \cdot f_{[\text{I}(n,Z)]} \quad (241)$$

Aufgrund der Gleichungen (199a), (240) und (241) sind die für eine mögliche quantitative Modellierung der Zwischengitterionendiffusion im Magnetit benötigten Beziehungen also:

$$D_{\text{I}} \cdot \bar{f}_{[\text{I}]} = \frac{3 D_{[\text{I}]}^0}{4 K_{\text{I}}} = \sum_{n,Z} \xi_{n,Z} \cdot D_{\text{Fe}_{\text{I}(Z)}^{n+}} \cdot f_{[\text{I}(n,Z)]} \quad (242a)$$

$$D_{\text{I}} = -\tilde{D}_{\text{Fe}} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{d \ln \sum_{n,Z} [\text{Fe}_{\text{I}(Z)}^{n+}]}{d \ln a_{\text{O}_2}} = \sum_{n,Z} \xi_{n,Z} \cdot D_{\text{Fe}_{\text{I}(Z)}^{n+}} \quad (242b)$$

Bei Kenntnis der Verteilung der Kationenleerstellen auf die beiden Kationenteilgitter und der Anteile der verschiedenen geladenen Eisenionen auf den unterschiedlich koordinierten Zwischengitterplätzen kann also, vorausgesetzt, daß nur eine Art von Kationenleerstellen oder Zwischengitterionen bei der Diffusion dominiert, deren Selbstdiffusionskoeffizient aus einem chemischen Diffusionskoeffizienten abgeleitet werden. Hierzu ist es notwendig die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten der Konzentrationen von Leerstellen und Zwischengitterionen zu kennen. Im Falle von Zwischengitterionen ergibt sich aufgrund von Gleichung (199a) bei allen vorkommenden Fehlstellenkonzentrationen immer  $d \ln \sum_{n,Z} [\text{Fe}_{\text{I}(Z)}^{n+}] / d \ln a_{\text{O}_2} = -2/3$ , so daß sich Gleichung (242b) wie folgt vereinfacht:

$$D_{\text{I}} = \tilde{D}_{\text{Fe}} = \sum_{n,Z} \xi_{n,Z} \cdot D_{\text{Fe}_{\text{I}(Z)}^{n+}} \quad (242c)$$

Im Falle von Kationenleerstellen folgt aufgrund von Gleichung (199b), daß  $d \ln \Sigma[V_{Fe}] / d \ln a_{O_2}$  nur bei sehr kleinen Leerstellenkonzentrationen den Wert von  $2/3$  annimmt, und bei höheren Leerstellenkonzentrationen Werte von kleiner als  $2/3$  erhalten werden. Dies verdeutlicht Abbildung 51.

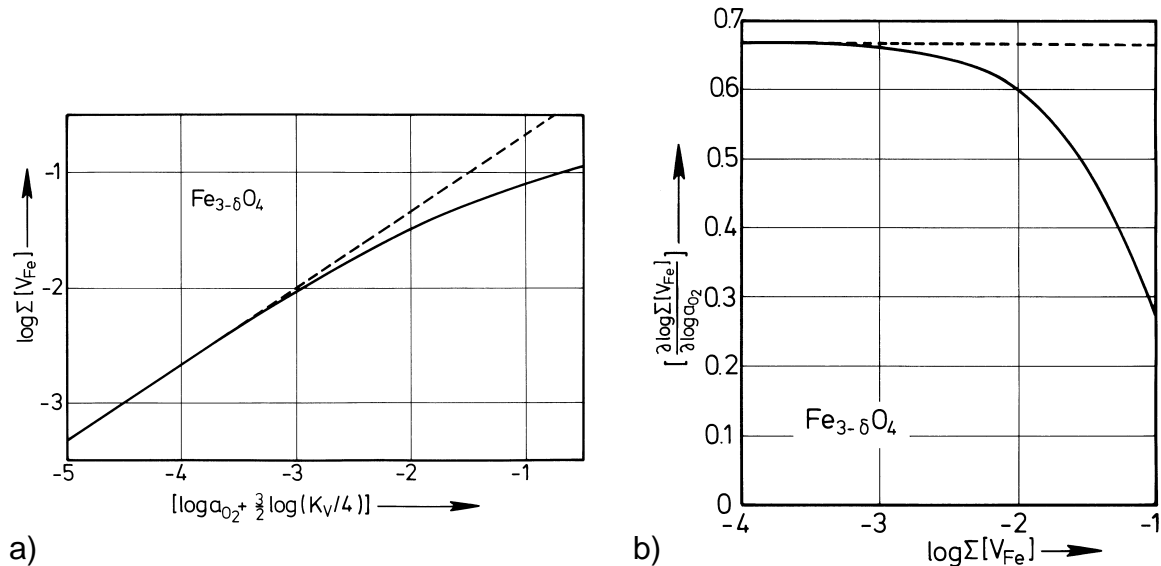


Fig. 51: Zur Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Leerstellenkonzentration im Magnetit:

- Leerstellenkonzentration als Funktion der (normierten) Sauerstoffaktivität in logarithmischer Darstellung
- Wert der Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit  $d \log \Sigma[V_{Fe}] / d \log a_{O_2}$  als Funktion der Leerstellenkonzentration.

Hieraus kann unter Benutzung der Angaben für die Konstante  $K_V$  in Gleichung (200) die Größe des bei der Ermittlung von Leerstellendiffusionskoeffizienten aus chemischen Diffusionskoeffizienten benötigten Parameters  $d \ln \Sigma[V_{Fe}] / d \ln a_{O_2}$  bestimmt werden.

Für die Analyse der Diffusion von Kationen und Fehlstellen im Magnetit ist es weiterhin wichtig, mögliche Werte für die in den Gleichungen (238a) und (242a) enthaltenen Korrelationsfaktoren zu kennen. Unter der Voraussetzung, daß die Sequenzen von korrelierten Sprüngen

unter Beteiligung von nur einer Fehlstellenart und nach einem einzigen Mechanismus genügend lang sind, lassen sich die Werte dieser Korrelationsfaktoren für verschiedene mögliche Diffusionsmechanismen mit Hilfe geometrischer Überlegungen berechnen. Solche Rechnungen sind von Peterson, Chen und Wolf [89] durchgeführt worden. Insgesamt wurden sieben verschiedene Zwischengitterstoßmechanismen und die Leerstellendiffusion im Oktaeder- und im Tetraederteilgitter behandelt. Berechnet wurden jeweils Werte für den Korrelationsfaktor  $f^*$  (siehe hierzu Gleichungen (38) — (40)). Eine Umrechnung auf Korrelationsfaktoren vom Typ  $f_{[\text{def}]}$ , also auf Haven-Verhältnisse, wurde aufgrund geometrischer Überlegungen selbst vorgenommen. Eine Zusammenstellung der Parameter  $f^*$  und  $f_{[\text{def}]}$  für verschiedene Mechanismen ist in Tabelle 6 enthalten.

- Mechanismus	Art	$f^*$	z	$f_a$	$f_{[\text{def}]} (= H_R)$
Leerstellen-	Oktaederteilgitter	0,56	1	1	0,56
	Tetraederteilgitter	0,50	1	1	0,50
Zwischengitter-		1	1	1	1
Zwischengitterstoß-	$\text{Fe}_{\text{I}(\text{O})} \rightarrow \text{Fe}_{\text{T}} \rightarrow \text{Fe}_{\text{I}(\text{O})}$	0,96	2	8/3	0,72
	$\text{Fe}_{\text{I}(\text{O})} \rightarrow \text{Fe}_{\text{O}} \rightarrow \text{Fe}_{\text{I}(\text{O})}$				
	kollinear	0,81	2	4	0,41
	nicht kollinear a)	0,93	2	3	0,62
	b)	0,90	2	3	0,60
	$\text{Fe}_{\text{I}(\text{T})} \rightarrow \text{Fe}_{\text{O}} \rightarrow \text{Fe}_{\text{I}(\text{T})}$				
	kollinear	0	2	4	0
	nicht kollinear a)	0	2	8/3	0
	b)	0,46	2	8/3	0,345

$f^*$ -Werte nach Peterson et al. [89]

Tabelle 6: Zusammenstellung der Korrelationsfaktoren  $f^*$ ,  $f_a$  und  $f_{[\text{def}]}$  für mögliche Mechanismen für die Eisentracerdiffusion im Magnetit.

Eine eingehende Beschreibung der darin angeführten Zwischengitterstoßmechanismen ist in der bereits zitierten Arbeit von Peterson et al. [89] enthalten und soll (da sie im folgenden nicht weiter von Bedeutung ist) an dieser Stelle nicht wiederholt werden. Im Falle, daß die den Rechnungen von Peterson et al. [89] zugrundeliegende Voraussetzung genügend langer Sequenzen korrelierter Sprünge unter Beteiligung nur einer Fehlstellenart und nach einem einzigen Mechanismus infolge von Austauschvorgängen, z.B. zwischen den verschiedenen Kationenteilgittern, nicht mehr zutrifft, nimmt mit abnehmender Länge der Sprungsequenzen die Diffusionskorrelation ab. Dadurch steigt dann der Wert des Korrelationsfaktors  $f^*$  an und geht im Extremfall gegen eins.

Nach diesen, mehr grundlegenden Betrachtungen zu den Zusammenhängen zwischen der Diffusion von Fehlstellen und Tracerionen und der dazugehörigen Diffusionskorrelation, sollen nun Meßergebnisse hierzu analysiert werden. Aus Relaxationsexperimenten bei hohen Sauerstoffaktivitäten abgeleitete Leerstellendiffusionskoeffizienten sind als Funktion der Temperatur in Abbildung 52 wiedergegeben. Die durch Quadrate gekennzeichneten Daten stammen von Nakamura et al. [288] und die eingezeichneten Balken geben an, in welchem Bereich die ersten Ergebnisse der eigenen, noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen liegen. Untersuchungsergebnisse für niedrigere Temperaturen als 1300 °C liegen bislang nicht vor, bedingt im wesentlichen dadurch, daß für die Sauerstoffaktivitätseinstellung bei  $T < 1300$  °C Hilfsgasgleichgewichte benutzt werden müssen und dabei, zumindest bei der Verwendung von CO/CO<sub>2</sub>-Gemischen Probleme durch langsame Phasengrenzreaktionen auftreten können [304,305]. Weiterhin sind in Abbildung 52 drei Linien mit eingetragen, die unter Vorgabe verschiedener Werte für den Korrelationsfaktor  $\overline{f_{[V]}}$  in Gleichung (238a) aus Daten zur Kationentracerdiffusion und zur Leerstellenkonzentration im Magnetit berechnet worden sind. Für  $\overline{f_{[V]}}$

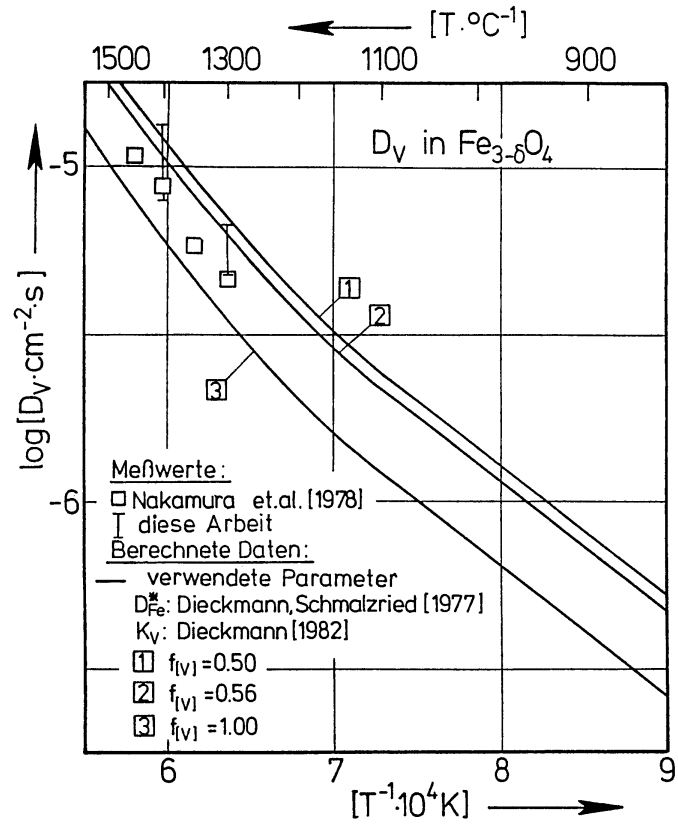


Fig. 52: Vergleich zwischen Leerstellendiffusionskoeffizienten, die aus Relaxationsexperimenten abgeleitet wurden und solchen, die aus Eisentracerdiffusionskoeffizienten und Kationenleerstellenkonzentrationen unter der Annahme verschiedener Korrelationsfaktoren berechnet worden sind.

wurden die Werte 0,5, 0,56 und 1 verwendet, die verschiedene Grenzfälle kennzeichnen. Aufgrund von Tabelle 6 gilt  $\bar{f}_{[V]} = 0,5$  falls sich alle Leerstellen im Tetraederteilgitter befinden und nur diese zur Eisentracerdiffusion beitragen.  $\bar{f}_{[V]} = 0,56$  kennzeichnet den Fall, bei dem sich alle Kationenleerstellen im Oktaederteilgitter befinden und nur diese an der Eisendiffusion beteiligt sind. Der dritte Grenzfall, entsprechend  $\bar{f}_{[V]} = 1$  liegt dann vor, wenn bedingt durch Platzwechselfvorgänge zwischen dem Tetraeder- und dem Oktaederteilgitter, die Längen der

Sprungsequenzen so kurz werden, daß eine unkorrelierte Bewegung vorliegt. Im Temperaturbereich zwischen 1300 und 1450 °C zeigen die experimentellen Werte in Abbildung 52 in etwa die gleiche Temperaturabhängigkeit, wie die berechneten Diffusionskoeffizienten der Leerstellen. Dies bedeutet, daß der Wert des Korrelationsfaktors in diesem Temperaturbereich nicht merkbar temperaturabhängig ist. Unter Verwendung von Gleichung (238a) kann der Wert des Korrelationsfaktors  $\overline{f_{[V]}}$  bestimmt werden, der eine optimale Anpassung zwischen gemessenen Leerstellendiffusionskoeffizienten und ebenfalls experimentell bestimmten Eisentracerdiffusionsdaten und Leerstellenkonzentrationen gestattet. Im Falle der  $D_V$ -Daten von Nakamura et al. [288] würde dann für  $f_{[V]}$  ein Wert von 0,78 erhalten werden. Andererseits erlauben die eigenen  $D_V$ -Daten für den Korrelationsfaktor  $\overline{f_{[V]}}$  die vorher diskutierten Grenzwerte von 0,5 und 0,56, so daß in Anbetracht der unsicheren Datenlage zur Zeit eine vertiefte Diskussion des Einflusses von Austauschreaktionen der Ionen zwischen den Teilgittern auf die Diffusionskorrelation kaum sinnvoll ist. Da  $\overline{f_{[V]}}$  sich weder bei Zutreffen der Daten von Nakamura [288] ( $\rightarrow \overline{f_{[V]}} \approx 0,78$ ) noch bei Zutreffen der Grenzwerte von 0,5 bzw. 0,56 wesentlich mit der Temperatur ändert, kann die Temperaturabhängigkeit der Kurven in Abbildung 52 nicht mit einer Änderung in der Diffusionskorrelation allein erklärt werden. Ein einfacher Arrhenius-Ansatz reicht zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Leerstellendiffusionskoeffizienten  $D_V$  im Magnetit offensichtlich nicht aus. Die Kurvenverläufe in Abbildung 52 deuten darauf hin, daß zwei Prozesse mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie auftreten, deren Anteile an der Leerstellendiffusion sich mit der Temperatur verändern. Da zwei reguläre Kationenteilgitter vorhanden sind, ist es naheliegend, die Temperaturabhängigkeit der Leerstellendiffusion im Magnetit dadurch zu erklären, daß sich mit steigender Temperatur der Transport von Kationen über Leerstellen von einem Kationenteilgitter teilweise ins andere verlagert. Nach

der durchgeführten Analyse zur Punktfehlordnung des Magnetits ist für die Massenwirkungskonstante  $K_V$  der Leerstellenbildungsreaktion eine einfache Temperaturabhängigkeit vom Arrhenius-Typ zu beobachten. Dies wurde dahingehend gedeutet, daß zwischen 900 und 1400 °C Leerstellen vorwiegend im Oktaederteilgitter auftreten. Das bedeutet jedoch nicht zwangsläufig, daß die oktaedrisch koordinierten Leerstellen auch bei allen Temperaturen für die Diffusion dominierend sein müssen, da hierfür nicht nur die Größe von  $\eta$  in Gleichung (238b), die die Leerstellenverteilung zwischen den beiden Kationenteilgittern charakterisiert, sondern auch das Verhältnis zwischen den Selbstdiffusionskoeffizienten der verschiedenen koordinierten Leerstellen entscheidend ist.

Nach der im Abschnitt V.2. erfolgten Diskussion bezüglich der Koordination der Kationenleerstellen, sind Punktfehlstellen bei niedrigen Temperaturen vorwiegend im Oktaederteilgitter lokalisiert. Mit steigender Temperatur ist eine teilweise Umverteilung von Leerstellen vom Oktaederteilgitter ins Tetraederteilgitter möglich:



Hieraus folgt unter Berücksichtigung von Gleichung (192b) für den Anteil tetraedrisch koordinierter Leerstellen ein Ausdruck folgender Form:

$$\eta = \frac{[V_T]}{[V_T] + [V_O]} = \frac{1}{1 + A \cdot \exp\left(\frac{B}{T}\right)} \quad (244)$$

Wird angenommen, daß die Temperaturabhängigkeiten der Selbstdiffusion von oktaedrisch und tetraedrisch koordinierten Leerstellen durch Beziehungen vom Arrhenius-Typ angegeben werden können, so lassen sich die Parameter  $D_{V(O)}$ ,  $D_{V(T)}$  und  $\eta$  unter Verwendung der Gleichungen (238a) und (238b) als Funktion der Temperatur so anpassen, daß eine quantitative Beschreibung des Zusammenhanges zwischen den Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Leerstellen und der Eisentracerionen und den Leerstellenkonzentrationen möglich ist. Wird für  $f_{[VO]}$  ein Wert von 0,56 und für  $f_{[VT]}$  ein Wert von 0,5 zugrundegelegt, so ergeben sich für die Anpaßparameter folgende Werte:

$$D_{V(O)} = 1,9 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{9260}{T}\right) \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right] \quad (245a)$$

$$D_{V(T)} = 4 \cdot \exp\left(-\frac{20000}{T}\right) \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right] \quad (245b)$$

$$\eta = \frac{1}{1 + 1 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{13500}{T}\right)} \quad (245c)$$

Eine dieser Anpassung entsprechende Kurve für  $\log D_V$  als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 53a wiedergegeben. Ergänzend dazu ist im Teil b dieses Bildes der der Berechnung zugrunde liegende Anteil der Leerstellen, der im Tetraederteilgitter angeordnet ist, als Temperaturfunktion gezeigt. Weiterhin sind in Abbildung 53a Leerstellendiffusionskoeffizienten mit eingezeichnet, die aus der Kombination von Kationentracerdiffusionskoeffizienten, Leerstellenkonzentrationen und dem Korrelationsfaktor  $\bar{f}_{[V]}$  berechnet worden sind. (Für diesen gilt aufgrund von Gleichung (238):  $0,53 \leq \bar{f}_{[V]} \leq 0,56$ .) Zum Vergleich ist außerdem noch die Lage eigener Meßwerte für  $D_V$  mit angegeben. Bild 53a zeigt, daß unter Verwendung des diskutierten Modells eine quantitative und in sich



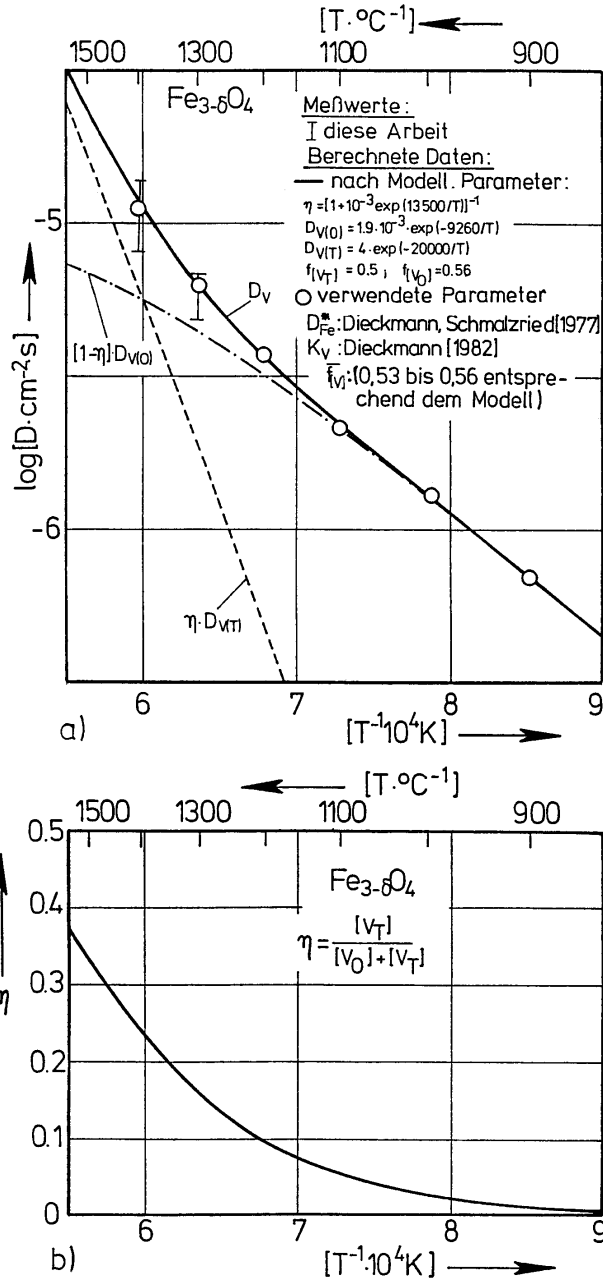


Fig. 53: a) Temperaturabhängigkeit des Leerstellendiffusionskoeffizienten im Magnetit und der darin enthaltenen Anteile von Leerstellen im Oktaeder- und im Tetraederteilgitter.  
 b) Anteil der Kationenleerstellen im Tetraederteilgitter als Funktion der Temperatur.

konsistente Verknüpfung der verschiedenen experimentellen Daten sehr gut möglich ist. Da zur Anpassung drei Parameter verwendet worden sind, deren Größen aufeinander abgestimmt werden mußten, ist jedoch den Werten der einzelnen Parameter keine allzu große Bedeutung beizumessen. Besonders trifft dieses im Falle von  $D_{V(T)}$  und  $\eta$  zu, da bei den Temperaturen, wo diese Größen von Bedeutung sind, nur wenige Daten für die Anpassung zur Verfügung stehen. Während der für den Diffusionskoeffizienten von Oktaederleerstellen erhaltene Wert wohl als eine physikalisch reale Größe anzusehen ist, muß dieses für  $D_{V(T)}$  nicht unbedingt zutreffen.

Nach der Leerstellendiffusion soll im folgenden nun die bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten dominierende Zwischengitterionendiffusion im Magnetit besprochen werden. Um festzustellen, welcher Art der hierbei überwiegende elementare Bewegungsmechanismus ist, also ob ein direkter Zwischengitter- oder aber ein Zwischengitterstoßmechanismus vorliegt, sind von Peterson et al. [89] Messungen zum Isotopeneffekt, sowie die bereits angesprochenen Berechnungen von Korrelationsfaktoren für verschiedene mögliche Diffusionsmechanismen durchgeführt worden. Aus ihren Isotopeneffektmessungen bei 1200 °C und kleinen Sauerstoffaktivitäten folgern Peterson et al. [89], daß bei diesen Temperaturen ein Zwischengitterstoßmechanismus überwiegt. Die genaue Art dieses Mechanismus konnte wegen der bereits im Abschnitt II.2.2.5. besprochenen Problematik in Zusammenhang mit dem Faktor  $\Delta K$  beim Isotopeneffekt jedoch nicht angegeben werden. Bei der Analyse ihrer experimentellen Daten wurde von Peterson et al. [89] angenommen, daß die Kationentracerdiffusion bei 1200 °C nur nach einem einheitlichen Mechanismus abläuft, an dem nur eine Art von Zwischengitterionen beteiligt ist. Ob dieses tatsächlich zutrifft, ist in Anbetracht der nachfolgenden Diskussion fraglich.

Wie vorher besprochen, können auch aus der Analyse des

Zusammenhangs zwischen chemischen Diffusionskoeffizienten, Tracerdiffusionskoeffizienten und Fehlstellenkonzentrationen Schlüsse hinsichtlich der Diffusionskorrelation gezogen werden. Dieses soll für die Zwischengitterionen anhand von Abbildung 54 diskutiert werden. In diesem Bild sind, neben ersten Ergebnissen aus den eigenen, noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen zur Fehlstellenrelaxation im Magnetit bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten, Kurven für  $D_1$  mit eingezeichnet, die unter der Annahme verschiedener Werte für den Korrelationsfaktor  $\overline{f_{[i]}}$  in Gleichung (242a) aus Eisentracerdiffusionskoeffizienten und Zwischengitterionenkonzentrationen berechnet worden sind. Als Grenzwerte für das Haven-Verhältnis  $\overline{f_{[i]}}$  wurden aufgrund von Tabelle 6 die Werte 1 (direkter Zwischengitterdiffusionsmechanismus), 0,72 und 0,345 (Zwischengitterstoßmechanismus) gewählt. Wie aus Bild 54 ersichtlich ist, liegen die direkt gemessenen  $D_1$ -Werte bei niedrigen Temperaturen etwa bei der durch  $\overline{f_{[i]}} = 0,345$  vorgegebenen Kurve für  $D_1$  bzw. auch darüber, während sie bei hohen Temperaturen in etwa auf die Kurve für  $\overline{f_{[i]}} = 1$  fallen. Für hohe Temperaturen ist daraus abzulesen, daß hier entweder ein direkter Zwischengitterdiffusionsmechanismus überwiegt oder aber die Längen der Sprungsequenzen bei der Zwischengitterstoßdiffusion infolge von schnellen Austauschvorgängen im Kristall sehr klein werden, wodurch sich auch  $\overline{f_{[i]}} = 1$  ergeben kann. Die Meßwerte für niedrige Temperaturen zeigen, daß hier neben einer direkten Zwischengitterdiffusion auch eine Diffusion nach einem Zwischengitterstoßmechanismus stattfinden muß. Wie groß die jeweiligen Anteile sind und welche Arten von Zwischengitterstoßmechanismen tatsächlich auftreten, läßt sich zur Zeit noch nicht angeben, da im Augenblick weder die Anteile der verschiedenen Zwischengitterionen an deren Gesamtkonzentration, noch deren Beweglichkeiten bekannt sind. Daher ist eine quantitative Modellierung der Zwischengitterionendiffusion zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht möglich.

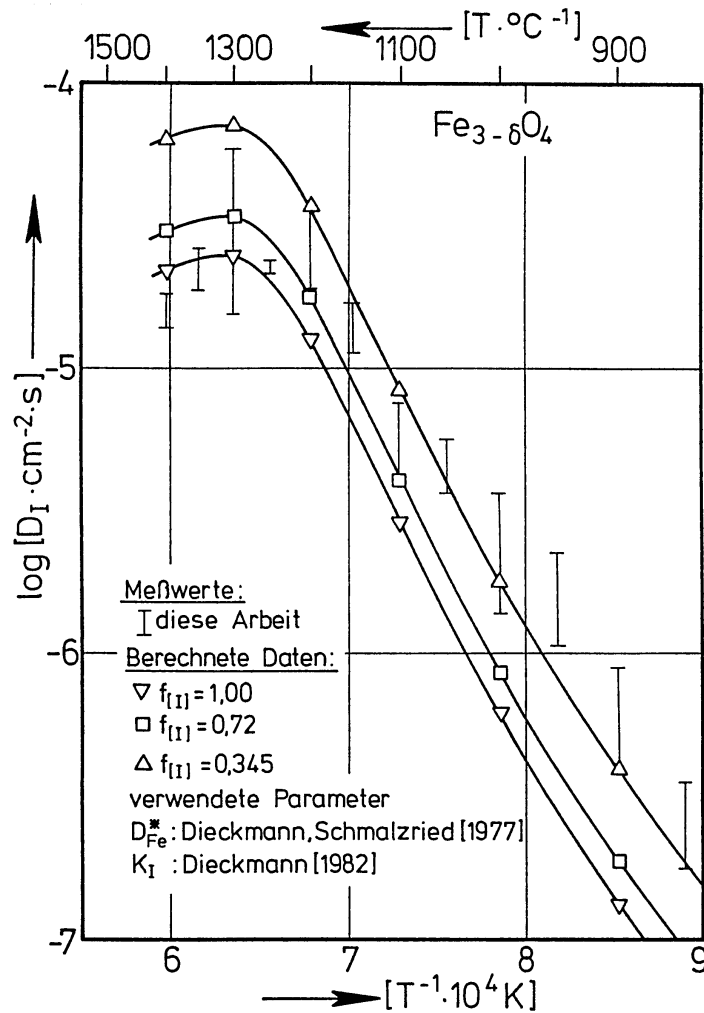


Fig. 54: Vergleich zwischen Selbstdiffusionskoeffizienten von Eisenionen im Zwischengitter die a) experimentell als Funktion der Temperatur bestimmt und b) aus Eisentracerdiffusionskoeffizienten und Zwischengitterionenkonzentrationen unter der Annahme verschiedener Korrelationsfaktoren berechnet worden sind.

Die hierfür benötigten Daten lassen sich nicht aus der phänomenologischen Behandlung fehlordnungsbedingter Kristalleigenschaften ableiten. Spektroskopische Untersuchungen bei hohen Temperaturen jedoch sollten prinzipiell in der Lage sein, diese Informationen zu liefern.

## V.6. Elektrische Leitfähigkeit von Magnetit

Magnetit ist ein Elektronenleiter, dessen elektrische Leitfähigkeit eine ungewöhnlich geringe Temperaturabhängigkeit besitzt. Da die elektrische Leitfähigkeit nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Stöchiometrieabweichung  $\delta$  im  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  abhängt, enthält sie Informationen zur Punktfehlordnung des Magnetits, die hier von Interesse sind.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit vom Magnetit ist in der Nähe seines Schmelzpunktes ( $\sim 1600\text{ °C}$ ) ungefähr die gleiche, wie bei Raumtemperatur und beträgt größenordnungsmäßig  $200\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Dies hat die Interpretation des Leitungsmechanismus bis heute sehr erschwert, obwohl viele Gründe bekannt sind, die oberhalb des Verwey-Überganges ( $T_V \sim 120\text{ K}$ ) auf eine Leitung mittels kleiner Polaronen hinweisen. Oberhalb des Curie-Punktes ( $T = 575,25\text{ °C}$  [306]) wird die Größe der elektrischen Leitfähigkeit im wesentlichen durch die Verteilung von  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen zwischen den beiden Kationenteilgittern und der Stöchiometrieabweichung  $\delta$  im  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  bestimmt. Dies soll im folgenden quantitativ gezeigt werden. Bei Temperaturen unterhalb des Curie-Punktes spielen zusätzlich noch magnetische Ordnungseffekte eine Rolle [307].

Von Verwey und Mitarbeitern [308—311] wurde erstmals diskutiert, daß die hohe elektrische Leitfähigkeit von  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  bei Raumtemperatur auf der Basis einer inversen Kationenverteilung durch einen lokalisierten Elektronenaustausch zwischen  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen im Oktaederteilgitter erklärt werden könnte, also durch eine Leitung mit kleinen Polaronen. Da sich, wie bereits besprochen, die Kationenverteilung im Magnetit mit der Temperatur ändert [258,259], ist dieses bei der Modellierung der elektrischen Leitfähigkeit entsprechend zu berücksichtigen und darf nicht, wie bisher geschehen, vernachlässigt werden.

Auf den Einfluß der Nichtstöchiometrie auf die elektrischen Eigenschaften des Magnetits ist bereits einige Male hingewiesen worden. Von Wagner und Koch [206] wurde beobachtet, daß sich bei 1000 °C die elektrische Leitfähigkeit des Magnetits nur vernachlässigbar gering mit der Sauerstoffaktivität ändert. Dieses ist immer der Fall, solange keine größeren Stöchiometrieabweichungen  $\delta$  in  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  auftreten. Von Verwey und Haayman [310] wurde bei Raumtemperatur an abgeschreckten Proben beobachtet, daß die Leitfähigkeit mit wachsendem  $\delta$  abnimmt. Dieses wurde auch von Okamura et al. [312] unter Verwendung abgeschreckter, polykristalliner Proben bestätigt. Durch Leitfähigkeitsmessungen an diesen abgeschreckten Proben zwischen 50 und 150 °C wurde eine Aktivierungsenergie für die elektrische Leitung von größenordnungsmäßig 0,1 eV festgestellt. Von Tannhauser [313] wurden an durch Oxidation von Eisenfolien hergestellten Magnetitproben erstmals als Funktion von der Temperatur und der Sauerstoffaktivität bei hohen Temperaturen ( $T \geq 1000$  °C) Messungen zur elektrischen Leitfähigkeit und zur Thermokraft durchgeführt. Bei Verwendung der damals bekannten Nichtstöchiometriedaten für Magnetit wurde, allerdings unter der unzutreffenden Annahme einer inversen Kationenverteilung bei hohen Temperaturen, diskutiert, daß die elektrische Leitfähigkeit bei konstanter Temperatur proportional zum Produkt der Konzentration von  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen im Oktaederteilgitter ist und daß lokalisierte Elektronen die elektrische Leitung bestimmen. Ähnliche Messungen, wie von Tannhauser [313], erfolgten vor einiger Zeit erneut durch Mason und Bowen [314] an heißgepreßten, polykristallinen Magnetitproben. Aufgrund ihrer Daten schließen auch diese Autoren, daß die elektrische Leitfähigkeit dem Produkt der Konzentrationen der oktaedrisch koordinierten  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen entspricht. Dieses ist auch von Parker und Tinsley [307] vorgeschlagen worden und wird dadurch untermauert, daß die Änderung der Thermokraft von eisenreichen Ferrospinellen mit der Kristallzusammensetzung nur durch lokalisierte Elektronensprünge zwischen Eisenionen im Oktaederteilgitter erklärt werden

kann [314,315]. Unter dieser Voraussetzung sind auch die bereits diskutierten Daten zur Kationenverteilung im Magnetit [258,259] (siehe Abschnitt V.1.) abgeleitet worden, die für die Analyse experimenteller Daten zur elektrischen Leitfähigkeit des Magnetits bei hohen Temperaturen mit von entscheidender Bedeutung sind.

Zur elektrischen Leitfähigkeit liegen die Ergebnisse von mehreren, hauptsächlich an polykristallinen Proben durchgeführten Untersuchungen vor [306,313,314, 316—318]. Die meisten dieser Arbeiten enthalten nur Daten für relativ kleine Temperaturbereiche [306,313,314,318] oder aber nur zur Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit [313,314]. Die Ergebnisse der einzigen Untersuchung, die sich über einen größeren Temperaturbereich erstreckte [317], sind für eine sorgfältige Analyse zur elektrischen Leitfähigkeit nicht detailliert genug. Daher war es notwendig, neue, möglichst präzise Messungen zur elektrischen Leitfähigkeit des Magnetits als Funktion der Temperatur und der Sauerstoffaktivität durchzuführen. Über diese soll im folgenden kurz berichtet werden.

Um bei den eigenen Messungen Beiträge von Korngrenzen zur elektrischen Leitung von vornherein auszuschließen, wurden durch Schmelzen hergestellte, nur wenige Kristalle enthaltende Proben verwendet. Als Probekörper dienten lange Nadeln ( $l \sim 32$  mm) mit einer Querschnittsfläche von ungefähr  $0,25$  mm<sup>2</sup>. So war gewährleistet, daß die Probengeometrie der einzelnen Proben mit genügender Präzision festgelegt werden konnte. Die Messungen selbst erfolgten nach einer 4-Punkt-Methode mit einer Wechselspannung von ca. 1 kHz. Die Sauerstoffaktivitäten wurden mit Hilfe von CO/CO<sub>2</sub>- oder mit N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Gemischen eingestellt und unter Verwendung von elektrochemischen Zellen in der Probenumgebung gemessen. Weitere Einzelheiten zu den Experimenten sollen in [272] veröffentlicht werden.

Für eine Analyse der Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der

elektrischen Leitung im Magnetit sind bei Temperaturen zwischen 900 und 1400 °C Isothermen der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion der Sauerstoffaktivität bestimmt worden. Die Ergebnisse, bezogen auf die jeweiligen Leitfähigkeitswerte bei sehr niedrigen Sauerstoffaktivitäten sind in Abbildung 55 wiedergegeben.

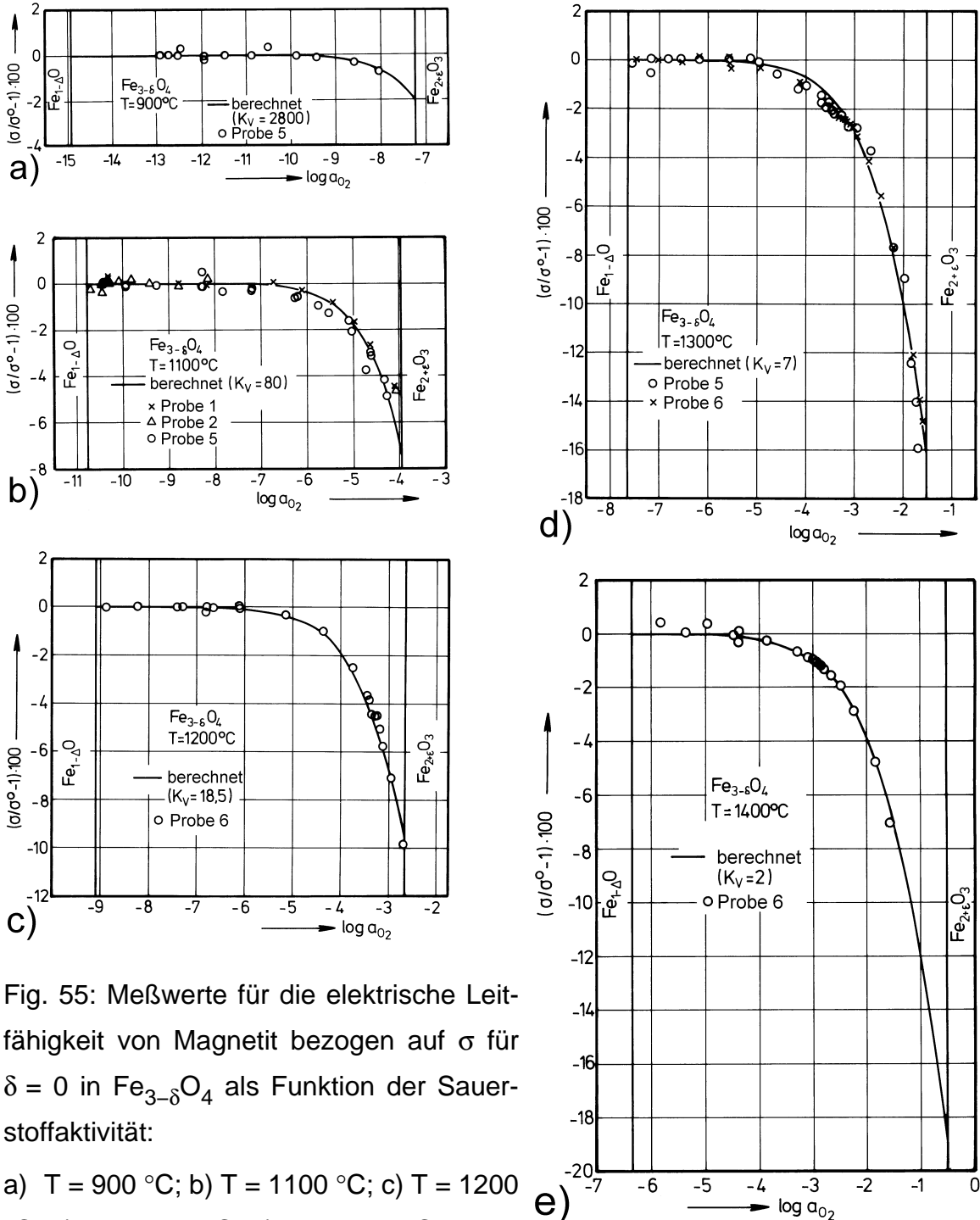


Fig. 55: Meßwerte für die elektrische Leitfähigkeit von Magnetit bezogen auf  $\sigma$  für  $\delta = 0$  in  $Fe_{3-\delta}O_4$  als Funktion der Sauerstoffaktivität:

a) T = 900 °C; b) T = 1100 °C; c) T = 1200 °C; d) T = 1300 °C; e) T = 1400 °C.



Unter Berücksichtigung von den in Fig. 32 gezeigten Werten der Sauerstoffaktivitäten, bei denen Magnetit stöchiometrisch zusammengesetzt ist, ergibt sich, daß  $\sigma^\circ$  mit  $\sigma$  für  $\delta = 0$  identisch ist. Um die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von stöchiometrischem Magnetit experimentell zu bestimmen, ist es aufgrund der in Abbildung 55 gezeigten Daten also nicht unbedingt notwendig, Sauerstoffaktivitäten entsprechend  $\delta = 0$  bei jeder Temperatur genau einzustellen. Es genügt, z.B. durch die Verwendung eines geeigneten Gasgemisches zur Sauerstoffaktivitätseinstellung, sicherzustellen, daß stets bei Sauerstoffaktivitäten gemessen wird, die kleiner oder gleich denen für  $\delta = 0$  sind. Bei den eigenen Messungen zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von stöchiometrischem Magnetit im Temperaturbereich zwischen 560 und 1350 °C wurde hierzu eine CO/CO<sub>2</sub>-Mischung mit 5 % CO-Anteil verwendet. Die dabei ermittelten Leitfähigkeitswerte sind in Abbildung 56 als Funktion der Temperatur angegeben. Die hierin angegebenen absoluten  $\sigma$ -Daten sind aus den Meßergebnissen unter Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung der verwendeten Proben abgeleitet worden. Dies war notwendig, da die gesamte Änderung der elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur nur gering ist. In der Literatur werden für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_T$  für Magnetit Werte zwischen  $1,48 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  und  $1,59 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  angegeben [319—321]. Für die Berücksichtigung der Ausdehnung wurde daraufhin ein Wert von  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  für  $\alpha_T$  verwendet.

Nachdem die durchgeführten Experimente und ihre Ergebnisse jetzt vorgestellt worden sind, sollen im folgenden die Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit, der Punktfehlordnung und der Kationenverteilung im Magnetit quantitativ formuliert werden. Zunächst stellt sich die Frage, ob vielleicht eine ionische Teilleitfähigkeit mit zu berücksichtigen ist. Unter Verwendung der im Abschnitt V.3.1. vorgestellten Eisentracer-

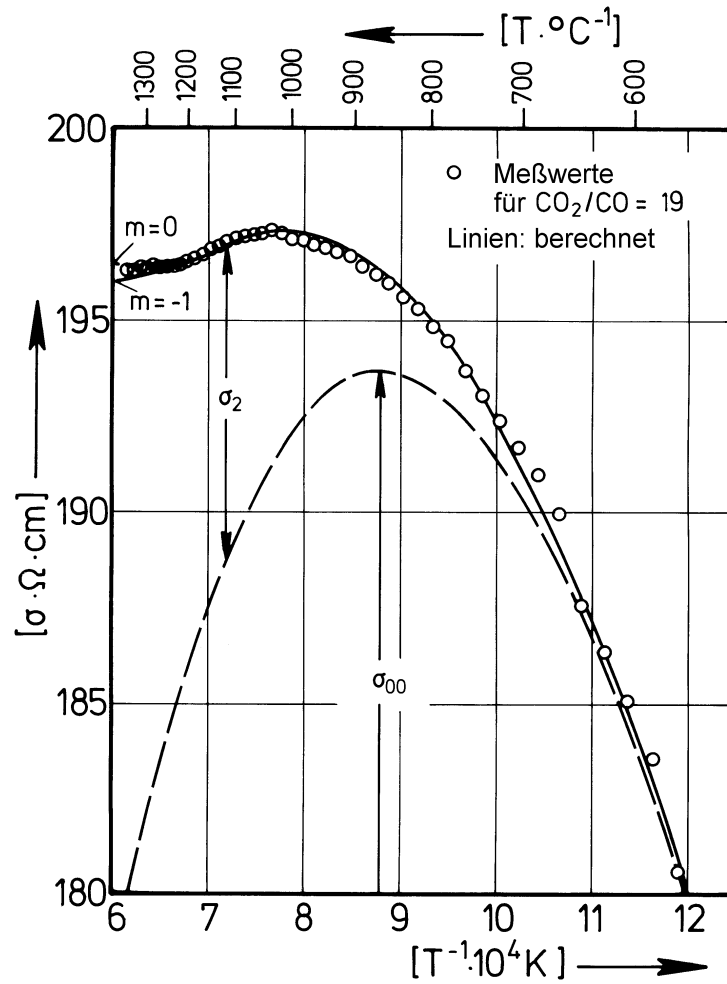


Fig. 56: Gemessene und berechnete Werte für die elektrische Leitfähigkeit von Magnetit als Funktion der Temperatur bei einem konstantem  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Verhältnis von 19. (Meßwerte korrigiert um die thermische Ausdehnung).

diffusionsdaten und der Nernst-Einstein-Beziehung (Gleichung (125a)) läßt sich abschätzen, daß die Überföhrungszahl der Eisenionen bei allen hier betrachteten Temperaturen und Sauerstoffaktivitäten kleiner als  $2,5 \cdot 10^{-4}$  ist. Daher kann der Beitrag der ionischen Leitung zur Gesamtleitfähigkeit vernachlässigt werden. Größere Beiträge einer Bandleitung sind ebenfalls auszuschließen. Dieses wird von Tannhauser [313] festgestellt und folgt

auch aus den eigenen Ergebnissen. Weiterhin spielen auch geringe Beiträge einer Bandleitung, wie später noch gezeigt werden wird, keine Rolle. Für die Modellierung der elektrischen Leitfähigkeit reicht es daher aus, eine Leitung mittels kleiner Polaronen, die auch als Sprungleitung bezeichnet wird, zu diskutieren. Hierfür wird angenommen, daß die beweglichen Elektronen bei Eisenionen, die als  $\text{Fe}^{2+}$  geschrieben werden, lokalisiert sind. Bei der Formulierung der Beziehungen für die elektrische Leitfähigkeit sind die beiden verschiedenen Kationenteilgitter des Magnetits zu berücksichtigen. Daher ergeben sich für den Leitungsmechanismus drei Grenzfälle: Die Leitung erfolgt durch einen Elektronenaustausch zwischen  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen entweder nur im Oktaederteilgitter, oder nur im Tetraederteilgitter. Weiterhin ist auch ein Elektronenaustausch zwischen  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen möglich, die sich in verschiedenen Teilgittern befinden. Zusätzlich sind für jeden dieser Grenzfälle verschiedene Arten elementarer Sprungprozesse denkbar. Dieses soll hier der Einfachheit halber für die weitere Diskussion jedoch vernachlässigt werden. Die elektronische Leitfähigkeit des Magnetits ist dann durch die Summe der Teilleitfähigkeiten der drei verschiedenen Leitungsmechanismen bestimmt:

$$\sigma_e = \sigma_{OO} + \sigma_{TT} + \sigma_{OT} = \sum_i \sigma_i \quad (246)$$

Die Indizes OO, TT und OT, oder allgemein i bezeichnen hierbei die Art des Leitungsmechanismus. Wenn die Annahme einer Sprungleitung zutrifft, kann für jede dieser Teilleitfähigkeiten die Nernst-Einstein-Beziehung in folgender Schreibweise benutzt werden [138]:

$$\sigma_i = \frac{n_i \cdot e_o^2}{k \cdot T} \cdot D_i \quad (247)$$

$n_i$  ist die Zahl der Ladungsträger pro  $\text{cm}^3$  für den Mechanismus  $i$  und entspricht einer Zahl von  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen.  $D_i$  ist formal der Selbstdiffusionskoeffizient der bewegten Ladungen. Dieser Selbstdiffusionskoeffizient besitzt, wie bereits früher angegeben, die Form

$$D_i = g_i \cdot a_i^2 \cdot \Gamma_{i(\text{wirk})} \quad (248)$$

Der geometrische Faktor  $g_i$  soll hier die Zahl der Sprungmöglichkeiten bezogen auf die sechs Raumrichtungen angeben,  $a_i$  die elementare Sprunglänge und  $\Gamma_{i(\text{wirk})}$  die für den Transport von Elektronen nach dem Mechanismus  $i$  wirksame Sprungfrequenz. Die Sprunglänge  $a_i$  ist proportional zum Gitterparameter  $a$  mit  $\gamma_i$  als dem dazugehörigen Proportionalitätsfaktor:

$$a_i = \gamma_i \cdot a \quad (249)$$

Die wirksame Sprungfrequenz  $\Gamma_{i(\text{wirk})}$  enthält eine Frequenz und einen Faktor  $\beta_i$ , der den Anteil der für einen Sprung in Frage kommenden Positionen zählt, der noch nicht mit einem beweglichen Ladungsträger besetzt ist:

$$\Gamma_{i(\text{wirk})} = \Gamma_i \cdot \beta_i \quad (250)$$

$\beta_i$  stellt also den Anteil der möglichen Positionen dar, der mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen besetzt ist. Da die elektronische Leitung im Magnetit einem thermisch aktivierten Sprungprozeß entspricht, wird für  $\Gamma$  eine Temperaturabhängigkeit vom Arrhenius-Typ angenommen:

$$\Gamma_i = \Gamma_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{k \cdot T}\right) \quad (251)$$

Wenn ein Mechanismus vom Typ i nur aus einer Art von Elementarschritten besteht, so folgt für dessen Teilleitfähigkeit durch Kombination der Gleichungen (247) — (251):

$$\sigma_i = \frac{e_0^2 \cdot a^2}{k \cdot T} \cdot \gamma_i^2 \cdot g_i \cdot n_i \cdot \beta_i \cdot \Gamma_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{k \cdot T}\right) \quad (252)$$

Kommt die elektrische Leitung durch den Elektronenaustausch zwischen benachbarten  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen, die verschiedenen Kationenteilgittern angehören, zustande, so gibt es zwei verschiedene Elementarschritte mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien. Da zwischen den beiden Teilgittern thermodynamisches Gleichgewicht besteht, muß die Zahl von Elektronensprüngen von einem Teilgitter ins andere genauso groß sein, wie in umgekehrter Richtung. Die dazugehörige Bilanzgleichung ist:

$$g_{OT} \cdot n_O \cdot \beta_{OT} \cdot \Gamma_{OT} = g_{TO} \cdot n_T \cdot \beta_{TO} \cdot \Gamma_{TO} \quad (253)$$

Daher kann die Teilleitfähigkeit für diesen dritten Prozeß auch unter Verwendung von Gleichung (252) ausgedrückt werden. Hierbei ist aber zu beachten, daß die Sprunglänge  $a_i$  und daher auch  $\gamma_i^2$  jetzt ein über zwei aufeinanderfolgende Elementarschritte gemittelter Wert ist.

Um aus gemessenen Leitfähigkeitswerten die Größe elementarer Sprungfrequenzen und ihrer Temperaturabhängigkeiten bestimmen zu können, ist die Kenntnis der Größe der Parameter  $a$ ,  $\gamma_i$ ,  $g_i$ ,  $n_i$  und  $\beta_i$  in Gleichung (252) notwendig.

Die Gitterkonstante  $a$  hängt von der Temperatur und der Magnetitzusammensetzung ab. Es wird angenommen, daß der Einfluß der Nichtstöchiometrie nur so gering ist, daß er hier vernachlässigt werden kann. Für die Temperaturabhängigkeit von  $a$  gilt:

$$a = a_{293} \cdot [1 + \alpha_T \cdot (T - 293)] \quad (254)$$

$a_{293}$  ist der Wert der Gitterkonstanten bei Raumtemperatur und beträgt nach Griffiths et al. [318]  $8,39 \cdot 10^{-8}$  cm. Die Werte des Proportionalitätsfaktors  $\gamma_i$  zwischen der Gitterkonstanten und der Sprunglänge und der des geometrischen Faktors können aufgrund geometrischer Betrachtungen abgeleitet werden. Für  $\gamma_{OO}^2$  wird ein Wert von  $2/16$  gefunden und für  $\gamma_{TT}^2$  von  $3/16$ .  $\gamma_{OT}^2$  dagegen ist eine komplexe Größe, da sich ein Elektron nach zwei Sprüngen, ausgehend von einem Oktaederplatz, auf zwölf verschiedenen Gitterpositionen befinden kann. Wird angenommen, daß die Wahrscheinlichkeit eine dieser Positionen zu erreichen in allen Fällen gleich groß ist, so kann  $\gamma_{OT}^2$  durch Mittelung bestimmt werden:

$$\gamma_{OT}^2 = \frac{\sum_{n=1}^{n=12} \gamma_n^2}{12} \quad (255)$$

Es ergibt sich dann für  $\gamma_{OT}^2$  ein Wert von  $11/32$ . Die Werte von  $g_{OO}$  und  $g_{OT}$  sind eins und der von  $g_{TT}$  ist  $2/3$ . Die Ladungsträgerdichte  $n_i$  und der zur Verfügung stehende Anteil möglicher Sprungpositionen  $\beta_i$  lassen sich durch die Konzentrationen von  $Fe^{2+}$ - und  $Fe^{3+}$ -Ionen (bezogen auf ein Gittermolekül) ausdrücken. Für  $n_i$  folgt dann:

$$n_i = \frac{[Fe_i^{2+}] \cdot N_L}{V_{m(Fe_3O_4)}} = \frac{8 [Fe_i^{2+}]}{a^3} \quad (256)$$

$\beta_i$  ist das Verhältnis zwischen der Zahl der mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen besetzten Plätze mit der Koordination Z und der Gesamtzahl von Plätzen der Art Z im jeweiligen Kationenteilgitter:

$$\beta_i = \frac{[\text{Fe}_{i(Z)}^{3+}]}{[Z]} \quad (257)$$

Die verschiedenen  $n_i$ - bzw.  $\beta_i$ -Werte sind:  $n_{\text{OO}} = n_{\text{OT}} = 8 [\text{Fe}_{\text{O}}^{2+}]/a^3$  und  $n_{\text{TT}} = 8 [\text{Fe}_{\text{T}}^{3+}]/a^3$  bzw.  $\beta_{\text{OO}} = [\text{Fe}_{\text{O}}^{3+}]/2$  und  $\beta_{\text{TT}} = \beta_{\text{OT}} = [\text{Fe}_{\text{T}}^{3+}]$ . Die hierin enthaltenen  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentrationen hängen von der Kationenverteilung des Magnetits und dessen Nichtstöchiometrie ab, die in den Abschnitten V.1. und V.2. bereits quantitativ behandelt worden sind. Unter Verwendung des durch Gleichung (192b) definierten Verteilungskoeffizienten  $\alpha$ , der im folgenden (zur besseren Unterscheidung vom Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{\text{T}}$ ) mit  $\alpha_{\text{D}}$  bezeichnet wird, ergeben sich für die Konzentrationen von  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen folgende Ausdrücke, wenn abweichend zu den Formulierungen im Abschnitt V.2. angenommen wird, daß auch neutrale Eisenatome im Zwischengitter auftreten können:

$$[\text{Fe}_{\text{O}}^{2+}] = (1 - 3\delta - 3[\text{Fe}_{\text{I}}^0] - [\text{Fe}_{\text{I}}^{2+}]) \cdot (1 + \alpha_{\text{D}})^{-1} \quad (258a)$$

$$[\text{Fe}_{\text{T}}^{2+}] = (1 - 3\delta - 3[\text{Fe}_{\text{I}}^0] - [\text{Fe}_{\text{I}}^{2+}]) \cdot \alpha_{\text{D}} \cdot (1 + \alpha_{\text{D}})^{-1} \quad (258b)$$

$$[\text{Fe}_{\text{O}}^{3+}] = (2 + 2\delta + 2[\text{Fe}_{\text{I}}^0] - [\text{Fe}_{\text{I}}^{3+}]) \cdot (1 + 2\alpha_{\text{D}}) \cdot (2 \cdot (1 + \alpha_{\text{D}}))^{-1} \quad (258c)$$

$$[\text{Fe}_{\text{T}}^{3+}] = (2 + 2\delta + 2[\text{Fe}_{\text{I}}^0] - [\text{Fe}_{\text{I}}^{3+}]) \cdot (2 \cdot (1 + \alpha_{\text{D}}))^{-1} \quad (258d)$$

Damit können die Endgleichungen für die drei Teilleitfähigkeiten  $\sigma_{OO}$ ,  $\sigma_{TT}$  und  $\sigma_{OT}$  wie folgt angegeben werden:

$$\sigma_{OO} = X(T) \cdot Y(\delta) \cdot \frac{2 \alpha_D + 1}{4} \cdot \Gamma_{OO}^o \cdot \exp\left(-\frac{E_{OO}}{k \cdot T}\right) \quad (259a)$$

$$\sigma_{TT} = X(T) \cdot Y(\delta) \cdot \frac{\alpha_D}{2} \cdot \Gamma_{TT}^o \cdot \exp\left(-\frac{E_{TT}}{k \cdot T}\right) \quad (259b)$$

$$\sigma_{OT} = X(T) \cdot Y(\delta) \cdot \frac{11}{8} \cdot \Gamma_{OT}^o \cdot \exp\left(-\frac{E_{OT}}{k \cdot T}\right) \quad (259c)$$

mit

$$X(T) = \frac{e_o^2}{a_{293} \cdot [1 + \alpha_T \cdot (T - 293)] \cdot k \cdot T \cdot (1 + \alpha_D)^2}$$

und

$$Y(\delta) = (1 - 3\delta - 3[Fe_1^0] - [Fe_1^{2+}]) \cdot (2 + 2\delta + 2[Fe_1^0] - [Fe_1^{3+}]).$$

Nach dieser detaillierten formalen Behandlung der Gleichungen für die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Magnetits von der Temperatur und dessen Nichtstöchiometrie soll im folgenden zunächst die Temperaturabhängigkeit für den Fall des stöchiometrischen Magnetits diskutiert werden. Nach den vorher angegebenen Daten zur Nichtstöchiometrie des Magnetits sind die Konzentrationen aller Zwischengitterionen in stöchiometrischen Magnetit ( $\delta = 0$ ) über den gesamten hier interessierenden Temperaturbereich so klein, daß sie bei Rechnungen nach Gleichung (259) vernachlässigt werden können. Wenn nur einer der Mechanismen OO, TT oder OT überwiegt, ist aufgrund der Form der Gleichungen (259a) — (259c) prinzipiell das Auftreten eines Maximums in der elektrischen Leit-



fähigkeit als Funktion der Temperatur möglich. Ob ein solches Maximum tatsächlich zu beobachten ist, und wenn ja, bei welcher Temperatur, hängt im wesentlichen von der Größe der Aktivierungsenergie für die Sprungleitung ab. Aus den in Abbildung 56 gezeigten Meßwerten ist eindeutig abzulesen, daß die elektrische Leitfähigkeit von stöchiometrischem Magnetit bei etwa 1030 °C einen Maximalwert besitzt. Ausgehend von der in verschiedenen Arbeiten [307,314,315] enthaltenen Aussage, daß bei allen Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur eine Sprungleitung nach dem Mechanismus OO überwiegt, sollte die in Abbildung 57 wiedergegebene Darstellung unter Berücksichtigung von Gleichung (259a) geeignet sein, Werte für die Aktivierungsenthalpie  $E_{OO}$  und den vorexponentiellen Faktor  $\Gamma_{OO}^{\circ}$  zu bestimmen.

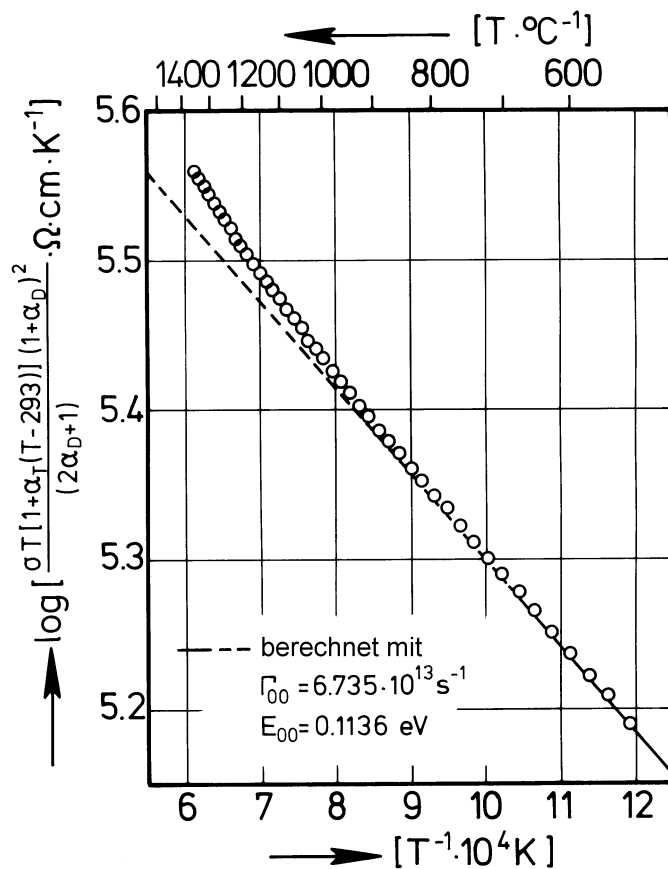


Fig. 57: Darstellung zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit im Oktaederteilgitter des Magnetits.

Für  $E_{OO}$  ergibt sich daraus ein Wert von 0,1136 eV (= 10,96 kJ/mol). Bereits kleine Abweichungen von diesem Wert beeinflussen deutlich die Qualität des Ergebnisses der später zu diskutierenden Modellierung der elektrischen Leitfähigkeit des Magnetits. Für  $\Gamma_{OO}^{\circ}$  wird ein Wert von  $6,735 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  ermittelt, der mit dem Bereich von Gitterschwingungsfrequenzen, die aus Diffusionsdaten abgeschätzt worden sind [264], konsistent ist.

Wie aus Abbildung 57 hervorgeht, treten bei hohen Temperaturen Abweichungen von der exponentiellen Temperaturabhängigkeit auf, für die auf den ersten Blick verschiedene Erklärungen als möglich erscheinen. Aufgrund einer Modellierung ergibt sich, daß mit großer Wahrscheinlichkeit bei hohen Temperaturen ein zweiter Leitungsmechanismus zur Gesamtleitfähigkeit des Magnetits beiträgt. Der Anteil dieses Beitrages, als  $\sigma_2$  bezeichnet, kann dadurch ermittelt werden, daß mit den vorher abgeleiteten Werten von  $E_{OO}$  und  $\Gamma_{OO}^{\circ}$  nach Gleichung (259a) die Teilleitfähigkeit  $\sigma_{OO}$  berechnet und dann von der Gesamtleitfähigkeit subtrahiert wird. Für  $\sigma_2$  stellt sich dann zunächst die Frage, ob diese Teilleitfähigkeit auf einer Bandleitung oder ebenfalls auf einer Sprungleitung beruht. Um dieses zu diskutieren wird zunächst versucht, die Temperaturabhängigkeit von  $\sigma_2$  zu analysieren. Bei hohen Temperaturen, wo der Anteil von  $\sigma_2$  an der Gesamtleitfähigkeit merkbar wird, kann der Einfluß auf die Temperaturabhängigkeit von  $\sigma$ , der nach den Gleichungen (259a) — (259c) durch die Änderung von  $\alpha_D$  und  $\alpha_T$  mit der Temperatur verursacht wird, in sehr guter Näherung durch eine Gleichung vom Arrhenius-Typ ausgedrückt werden. Daher wird für die Temperaturabhängigkeit von  $\sigma_2$  folgender Ausdruck angesetzt:

$$\sigma_2 = \sigma_2^{\circ} \cdot T^m \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{k \cdot T}\right) \quad (260)$$

Nach den Ausführungen im Abschnitt II.3. ist  $m = -1$  im Falle einer Leitung durch kleine Polaronen und  $m = 0$  im Falle einer Bandleitung. Wie aus Abbildung 58 hervorgeht, ist eine quantitative Beschreibung der  $\sigma_2$ -Werte sowohl unter Annahme einer Sprungleitung ( $m = -1$ ) als auch unter Annahme einer Bandleitung ( $m = 0$ ) möglich. Die für die Berechnung der in Abbildung 58 gezeigten Linien verwendeten Parameter sind für  $m = -1$ :  $\sigma_2^0 = 4,407 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}$  und  $E_2 = 0,714 \text{ eV}$  (= 68,89 kJ/mol) bzw. für  $m = 0$ :  $\sigma_2^0 = 1,278 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  und  $E_2 = 0,606 \text{ eV}$  (= 58,5 kJ/mol). Da aufgrund von Abbildung 58 nicht festzustellen ist, ob  $\sigma_2$  durch eine Bandleitung oder aber durch eine Sprungleitung verursacht wird, wurde versucht durch eine Analyse unter Einbeziehung von Daten zur Thermokraft [258] zu einer Entscheidung zu gelangen.

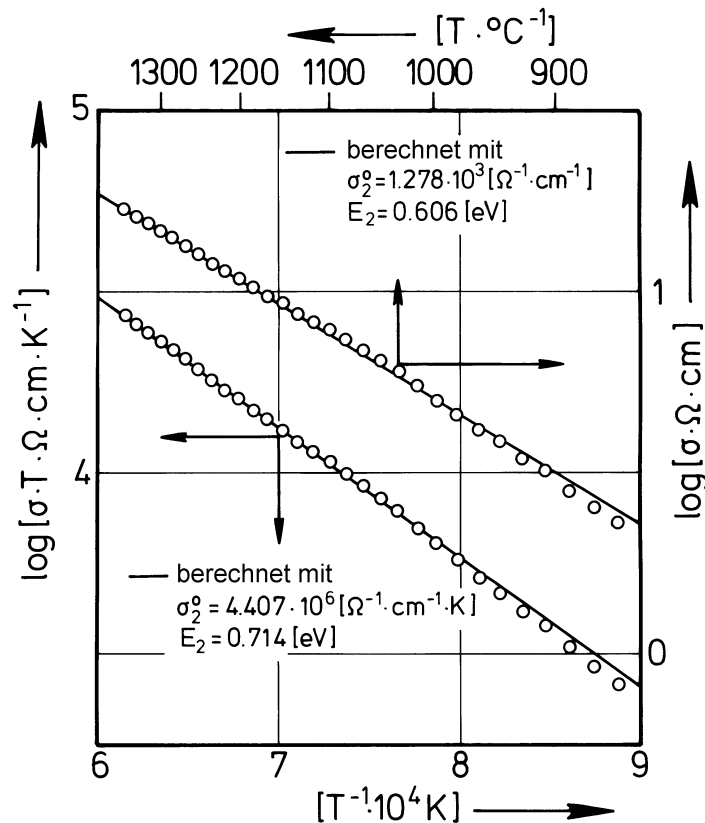


Fig. 58: Zur Temperaturabhängigkeit des bei sehr hohen Temperaturen bemerkbaren zweiten Leitungsmechanismus im Magnetit.

Nach Joffé [126] ist der thermoelektrische Koeffizient  $Q$  für die zwei parallel auftretenden Leitungsmechanismen OO und 2 wie folgt zusammengesetzt:

$$Q = \frac{\sigma_2 \cdot Q_2 + \sigma_{OO} \cdot Q_{OO}}{\sigma} \quad (261)$$

Die Thermokraft  $Q_{OO}$ , die mit dem Leitungsmechanismus OO verknüpft ist, wurde unter Vernachlässigung des Transportbeitrages zur Entropie in [258] modelliert. Als Ergebnis wird angegeben:

$$Q_{OO} = -\frac{k}{e_o} \cdot \ln \left( 2 \cdot \frac{[Fe_O^{3+}]}{[Fe_O^{2+}]} \right) \quad (262a)$$

Für einen Mechanismus TT gilt dann analog

$$Q_{TT} = -\frac{k}{e_o} \cdot \ln \left( 2 \cdot \frac{[Fe_T^{3+}]}{[Fe_T^{2+}]} \right) \quad (262b)$$

und für den Mechanismus vom Typ OT folgt:

$$Q_{OT} = -\frac{k}{e_o} \cdot \ln \left( 2 \cdot \frac{[Fe_O^{3+}] + [Fe_T^{3+}]}{[Fe_O^{2+}] + [Fe_T^{2+}]} \right) \quad (262c)$$

Im Falle einer Bandleitung ergibt sich die Thermokraft dagegen zu:

$$Q_B = \pm \frac{k}{e_o} \cdot \left( \frac{E_B}{k \cdot T} + A \right) \quad (262d)$$

Die hierin enthaltene Aktivierungsenergie  $E_B$  ist gleich dem Wert, der aus Abbildung 58 für den Fall des Vorliegens einer Bandleitung abgeleitet worden ist.

A ist eine

Konstante, die von der Art des Streumechanismus abhängt und liegt für den betrachteten Temperaturbereich in der Größenordnung von 2 [126] (Streuung an thermischen Gitterschwingungen).  $Q_B$  kann sowohl positiv als auch negativ sein, je nachdem, ob Defektelektronen- oder Elektronenleitung vorliegt. Aufgrund der ermittelten Daten für  $\sigma_{OO}$  und  $\sigma_2$  kann nun in Verbindung mit Meßwerten für  $Q$  von Wu und Mason [258] festgestellt werden, ob eine Band- oder aber eine Sprungleitung  $\sigma_2$  zugrunde liegt. Hierzu wurden aufgrund der vorher angegebenen Gleichungen die Thermokräfte für folgende Fälle berechnet: a) der Mechanismus 2 entspricht einer Bandleitung durch Elektronen, b) der Mechanismus 2 entspricht einer Bandleitung durch Defektelektronen und c) der Mechanismus 2 entspricht einer zweiten Sprungleitung im Oktaederteilgitter. Für den Fall, daß der Mechanismus 2 vom Typ TT oder OT ist, werden ähnliche Resultate erhalten, wie bei c). Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abbildung 59 dargestellt und zeigen klar, daß die beiden diskutierten Bandleitungsmechanismen ausgeschlossen werden können, aber weiterhin auch, daß eine Festlegung, ob der Mechanismus 2 vom Typ OO, TT oder OT ist, nicht erfolgen kann. Die Ursache hierfür ist, daß bei hohen Temperaturen, wo der Anteil von  $\sigma_2$  an der Gesamtleitfähigkeit merkbar wird, bereits weitgehend eine statistische Kationenverteilung vorliegt, so daß sich  $Q_{OO}$ ,  $Q_{TT}$  und  $Q_{OT}$  nur wenig unterscheiden. Für den pre-exponentiellen Faktor der Elektronensprungfrequenz  $\Gamma$  ergeben sich für die verschiedenen Grenzfälle folgende Werte:  $\Gamma_{OT}^\circ = 1,6 \cdot 10^{14}$ ,  $\Gamma_{OO}^\circ = 4,5 \cdot 10^{14}$  bzw.  $\Gamma_{TT}^\circ = 9,4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . Da alle diese Werte eine akzeptable Größenordnung besitzen, erlauben sie keine weiteren Schlüsse hinsichtlich der genauen Art des Mechanismus 2.

Nachdem sichergestellt ist, daß bei allen betrachteten Temperaturen die elektrische Leitung im Magnetit durch Sprungleitung erfolgt, wird die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitung, unabhängig von der Art der einzelnen Sprungleitungsmechanismen, nur durch den

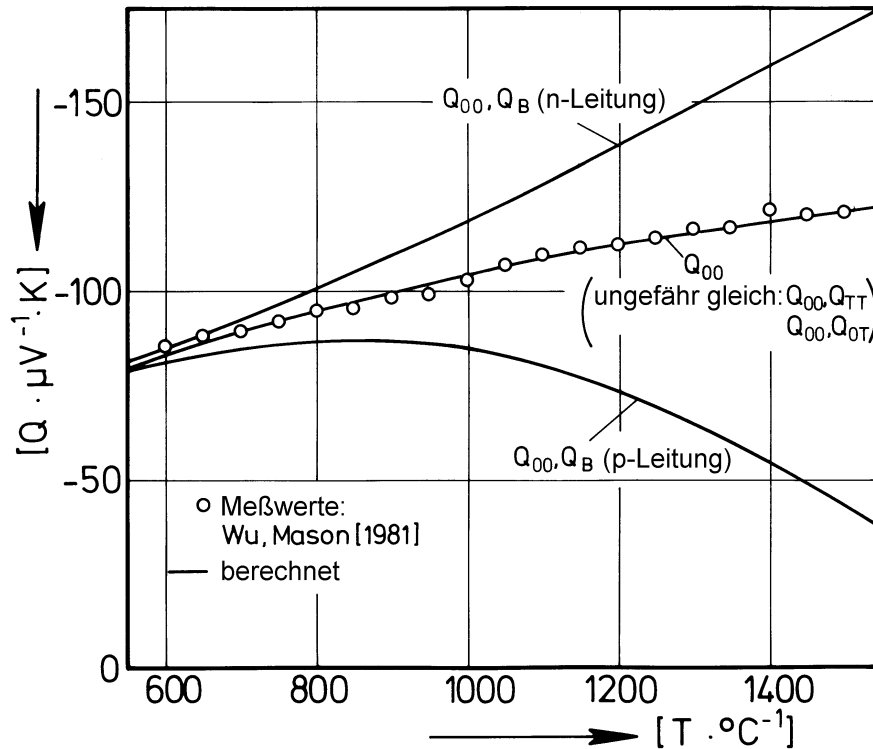


Fig. 59: Zusammenstellung von thermoelektrischen Koeffizienten für Magnetit als Funktion der Temperatur. Meßdaten nach Wu und Mason [258]. Berechnete Daten für verschiedene Grenzfälle (siehe Text).

Term  $Y(\delta)$ , der in Zusammenhang mit Gleichung (259) definiert worden ist, bestimmt. Aufgrund der früher diskutierten Daten für  $\delta$  in  $Fe_{3-\delta}O_4$  überschreitet der Kationenüberschuß im Magnetit bei keiner der hier interessierenden Temperaturen den Wert von  $5 \cdot 10^{-3}$  ( $\delta = -5 \cdot 10^{-3}$ ). Eine Modellierung für diesen Kationenüberschuß zeigt, daß hieraus eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von ungefähr 0,74 % gegenüber der des stöchiometrischen Magnetits resultieren würde, wenn alle Zwischengitterionen als  $Fe^{3+}$ -Ionen vorliegen. Liegen diese dagegen sämtlich als  $Fe^{2+}$ -Ionen vor, so ergibt sich nur eine Änderung von 0,5 %. Sollten jedoch alle Zwischengitter-

ionen neutral sein, so wäre die Änderung gleich null. Werden diese möglichen geringen  $\sigma$ -Änderungen mit der Streuung der in den Abbildungen 55a — 55e gezeigten Daten verglichen, so folgt, daß hieraus keine Informationen über den Ladungszustand von Eisenionen im Zwischengitter abgeleitet werden können.

Nach den Abbildungen 55a — 55e wird bei allen Temperaturen unter hohen Sauerstoffaktivitäten ein Absinken der elektrischen Leitfähigkeit, bei 900 °C bis um etwa 2 % und bei 1300 °C bis um etwa 16 %, beobachtet. Daher sollte es aufgrund der Gleichungen (199b) und (259) möglich sein, aus den in den Abbildungen 55a — 55e dargestellten Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten der elektrischen Leitfähigkeit durch Anpassung Werte für die Gleichgewichtskonstante  $K_V$  der Leerstellenbildung im Magnetit abzuleiten. Solche Anpassungsrechnungen wurden durchgeführt. Die dieser Anpassung entsprechenden  $\sigma$ -Kurven sind die in den Abbildungen 55a — 55e eingezeichneten Linien. Die gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten zeigt, daß die durchgeführte Modellierung zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit von Magnetit bei hohen Temperaturen recht gut geeignet ist. Dieses beweist auch ein Vergleich zwischen den  $K_V$ -Werten, die durch Anpassung aus der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt worden sind, mit denen, die aus thermogravimetrischen Messungen abgeleitet wurden. Entsprechende Daten sind in Abbildung 60 als Funktion der Temperatur wiedergegeben.

Am Ende dieses Abschnitts zur elektrischen Leitfähigkeit des Magnetits sollen nochmals kurz die Ergebnisse von Messungen zur elektrischen Leitfähigkeit als Funktion der Sauerstoffaktivität von Mason und Bowen [314] angesprochen werden, die an polykristallinem Probenmaterial erhalten worden sind. Bei Temperaturen zwischen 1230 und 1530 °C wird, wie bei den vorher besprochenen Daten, im Bereich hoher Sauerstoffaktivitäten ein Absinken der elektrischen

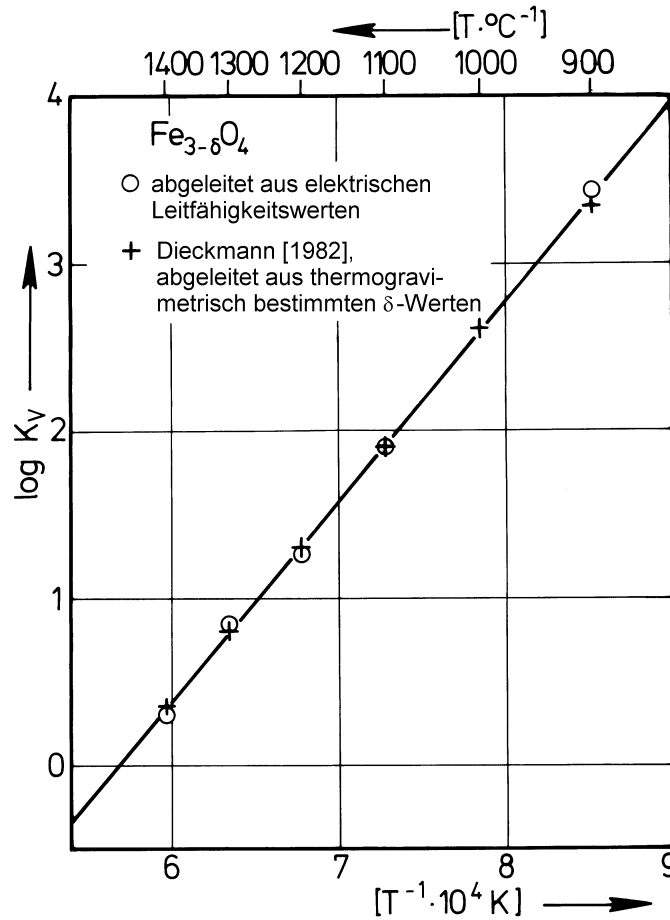


Fig. 60: Vergleich zwischen Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von Kationenleerstellen im Magnetit, die aus elektrischen Leitfähigkeitswerten bzw. aus thermogravimetrischen Messungen abgeleitet wurden.

Leitfähigkeit beobachtet, jedoch im Gegensatz hierzu nach Durchlaufen eines Maximums ein Absinken mit abnehmender Sauerstoffaktivität. Dieses kann aufgrund der bekannten Vorstellungen zur elektrischen Leitfähigkeit des Magnetits nicht erklärt werden und deutet daraufhin, daß nicht immer nur die Kationenverteilung und die Fehlstellengleichgewichte die elektrische Leitfähigkeit des Magnetits bestimmen, sondern, daß bei polykristallinen Proben offensichtlich auch deren Gefüge eine wichtige Rolle spielen kann.



### V.7. Kinetik des Wachstums dichter Magnetitschichten

Aufgrund des bisher erreichten, weitgehend quantitativen Verständnisses der Punktfehlordnung und der damit verknüpften Transporteigenschaften des Magnetits kann die Kinetik von Reaktionen im System Eisen-Sauerstoff, bei denen Magnetitschichten als alleinige Reaktionsprodukte entstehen, unter bestimmten Bedingungen quantitativ behandelt werden. Voraussetzung hierfür ist, daß dichte Magnetitschichten gebildet werden, in denen der Transport von Eisen und Sauerstoff über Poren, Risse oder Korngrenzen vernachlässigbar gering ist. Aufgrund der bereits diskutierten, geringen Beweglichkeit von Sauerstoffionen im Magnetit, wird der für das Schichtenwachstum maßgebliche Materietransport dann durch die Diffusion von Eisenionen in der Produktschicht bestimmt. Die Reaktionen im System Eisen-Sauerstoff, bei denen Magnetit als einziges Reaktionsprodukt entsteht, sind die Oxidation von Wüstit zu Magnetit in Gasen, die Festkörperreaktion zwischen Wüstit und Hämatit und die Reduktion von Hämatit zu Magnetit durch Gase.

Unter der Voraussetzung, daß dichte Magnetitschichten gebildet werden, ist allen diesen Reaktionen gemein, daß durch die Produktschicht Flüsse von Eisenionen über Kationenleerstellen und von Zwischengitterionen in Richtung der höheren Sauerstoffaktivität und ein Leerstellenfluß in entgegengesetzter Richtung auftreten. Dieses ist in Abbildung 61 schematisch dargestellt. Die Phasengrenze bei der kleineren Sauerstoffaktivität wird mit I, die bei der höheren Sauerstoffaktivität mit II bezeichnet. Bei allen der hier betrachteten Reaktionen finden an beiden Phasengrenzen Reaktionen statt, die zum Schichtenwachstum beitragen. 0 kennzeichnet den Ort, an dem nach  $t = 0$  das Schichtenwachstum begonnen hat. Wenn sich die Ausgangsebene 0 in der Produktschicht befindet, liegt eine Doppelschicht von Magnetit vor. Solche Doppelschichten lassen sich aufgrund von Gefügeunterschieden zwischen bei-

den Teilschichten unter dem Rasterelektronenmikroskop beobachten [322].

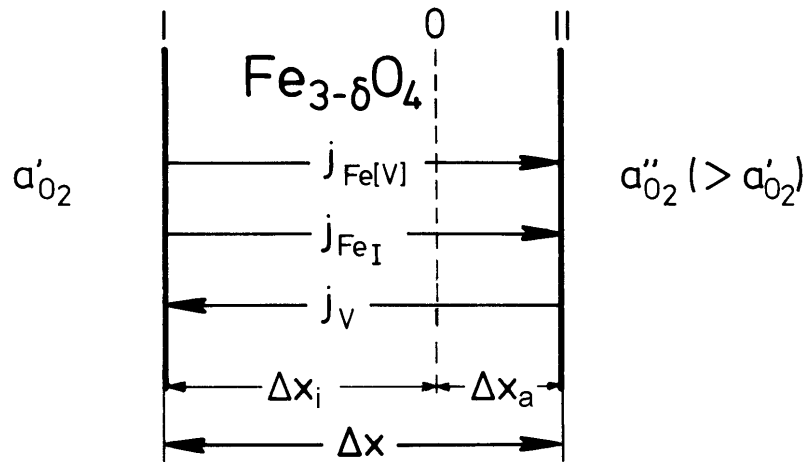


Fig. 61: Zum Eisentransport durch Magnetitschichten in Sauerstoffpotentialgradienten bei Reaktionen im System Eisen-Sauerstoff (schematisch).

Wenn für die quantitative Behandlung näherungsweise stationäre Verhältnisse zugrunde gelegt werden, so ergibt sich zwischen dem Eisenfluß durch die Magnetitschicht und der zeitlichen Zunahme der verschiedenen, in Abbildung 61 näher bezeichneten Schichtdicken folgender Zusammenhang:

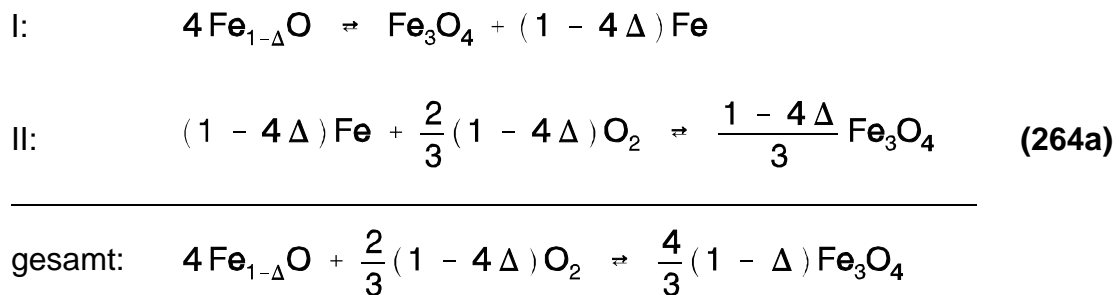
$$\frac{d \Delta x}{dt} = \frac{d \Delta x_i}{dt} + \frac{d \Delta x_a}{dt} = j_{Fe} \cdot V_m \cdot (\xi_i + \xi_a) = j_{Fe} \cdot V_m \cdot \xi \quad (263)$$

Die Vernachlässigung der Nichtstöchiometrie des Magnetits durch die Annahme stationärer Verhältnisse hat prinzipiell zur Folge, daß bei großen Schichtdicken  $\Delta x$  etwas von Gleichung (263) abweichende Werte für die Geschwindigkeit des Schichtenwachstums ermittelt werden. Für die Analyse später vorzustellender Meßergebnisse ist dieser Fehler jedoch unbedeutend und soll daher nicht weiter diskutiert werden.

Die stöchiometrischen Koeffizienten  $\xi$  geben an, wie viele Mole Magnetit pro Mol durch die Magnetitschicht transportierter Eisenionen gebildet werden. Die Werte dieser Koeffizienten hängen von der Art der stattfindenden Reaktionen ab. Sie sollen im folgenden, ebenfalls unter Vernachlässigung der Stöchiometrieabweichungen des Magnetits und des Hämatits, abgeleitet werden:

a) Bildung von Magnetit durch die Oxidation von Wüstit in Gasen:

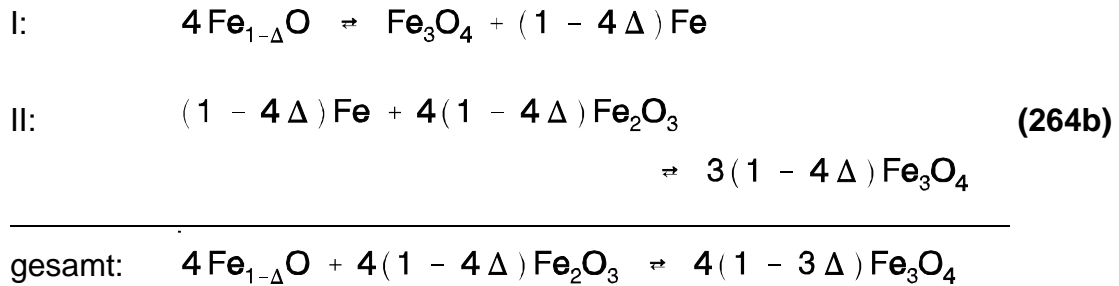
Die formalen Reaktionsgleichungen für die Teilreaktionen an den einzelnen Phasengrenzen und für die Gesamtreaktion sind:



Hieraus ergibt sich, daß ein Transport von  $(1-4\Delta)$  Molen Eisen durch die Magnetitschicht zur Bildung von  $4 \cdot (1-\Delta)/3$  Molen Magnetit führt.  $\xi$  für die Gesamtreaktion besitzt dann den Wert  $4 \cdot (1-\Delta)/(3 \cdot (1-4\Delta))$ , während das Verhältnis  $\xi_i/\xi_a$ , das gleich dem Verhältnis der Teilschichtdicken  $\Delta x_i/\Delta x_a$  ist, den Wert  $3/(1-4\Delta)$  hat. Für  $\Delta$  in den stöchiometrischen Koeffizienten ist jeweils die Stöchiometrieabweichung des Wüstits ( $\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}$ ) im Gleichgewicht mit Magnetit einzusetzen.

b) Bildung von Magnetit durch die Festkörperreaktion zwischen Wüstit und Hämatit:

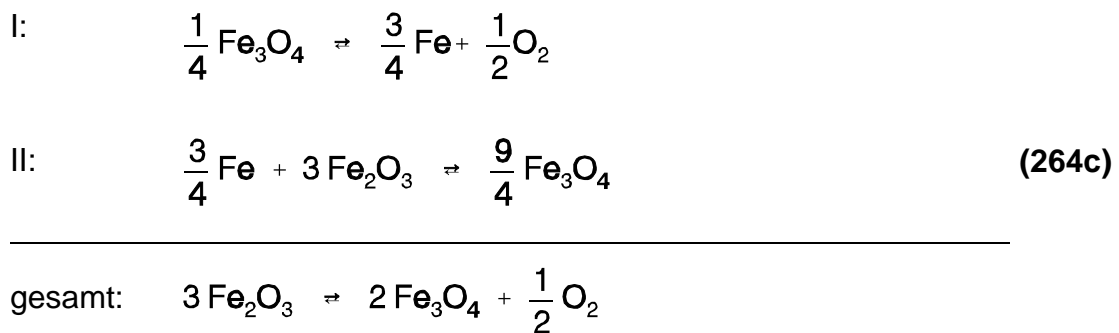
Für diesen Fall lauten die Reaktionsgleichungen:



Hier folgt, daß  $1-4\Delta$  Mole Eisen zu transportieren sind um  $4 \cdot (1-3\Delta)$  Mole Magnetit zu bilden. Der Wert von  $\xi$  für die Gesamtreaktion ist dann  $4 \cdot (1-3\Delta)/(1-4\Delta)$  und für das Verhältnis  $\xi_i/\xi_a$  folgt  $1/(3 \cdot (1-4\Delta))$ .

c) Bildung von Magnetit durch die Reduktion von Hämatit in Gasen:

Hier lauten die Reaktionsgleichungen:



Zur Bildung von 2 Molen Magnetit sind in diesem Falle  $3/4$  Mole Eisen per Diffusion durch die Produktschicht zu transportieren.  $\xi$  ist dann  $8/3$ . Für das Verhältnis  $\xi_i/\xi_a$  ergibt sich der negative Wert von  $-1/9$ , da, wie Gleichung (264c) zu entnehmen ist,  $1/9$  der Menge des an der Phasengrenze  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  gebildeten Magnetits an der Phasengrenze Magnetit/Gas wieder zersetzt wird.

Da sich die in den Gleichungen (264a) und (264b) enthaltene Stöchiometrieabweichung  $\Delta$  des Wüstits im Gleichgewicht mit Magnetit als Funktion der Temperatur ändert, sind auch die  $\xi$ -Werte temperaturabhängig. Unter Verwendung

von  $\Delta$ -Werten aus einer Zusammenstellung entsprechender Literaturdaten von Spencer und Kubaschewski [323] ergeben sich für die verschiedenen Reaktionen als Funktion der Temperatur die in Abbildung 62 dargestellten  $\xi$ -Werte.

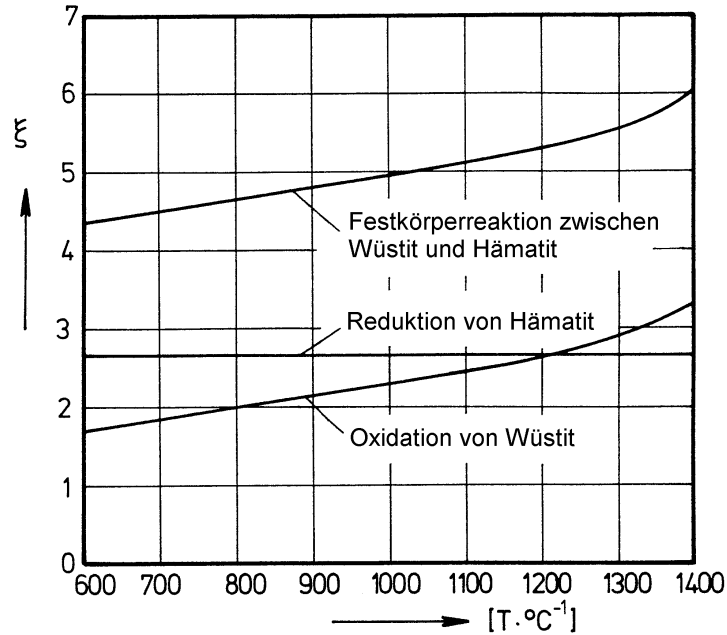


Fig. 62: Zahl der Mole Magnetit, die pro Mol durch die Reaktionsschicht transportierter Eisenionen bei der Oxidation von Wüstit und der Reduktion von Hämatit zu Magnetit in Gasen, bzw. bei der Festkörperreaktion zwischen Wüstit und Hämatit gebildet werden als Funktion der Temperatur.

Nachdem geklärt ist, wieviel Magnetit bei den verschiedenen Reaktionen pro Mol transportierter Eisenionen entsteht, soll im folgenden die Größe des Eisenflusses als Funktion der treibenden Kraft für diesen Fluß und der Produktschichtdicke diskutiert werden. Ausgehend von Gleichung (232) kann der Eisenfluß durch eine Produktschicht von Magnetit wie folgt angeschrieben werden:

$$j_{\text{Fe}} = -\frac{1}{V_m} \cdot [D_V \cdot \sum [V_{\text{Fe}}] + D_I \cdot \sum [\text{Fe}_I^{n+}]] \cdot \frac{d}{dx} \left( \frac{\mu_{\text{Fe}}}{R \cdot T} \right) \quad (265)$$

Unter Berücksichtigung von  $d \mu_{\text{Fe}} = - 2/3 d \mu_{\text{O}_2} = - 2/3 R \cdot T d \ln a_{\text{O}_2}$  und den Gleichungen (199a) und (199b) für die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten der Konzentrationen von Zwischengitterionen und Kationenleerstellen folgt daraus:

$$j_{\text{Fe}} = \frac{1}{V_m} \cdot \frac{2}{3} \cdot \left[ \frac{D_V \cdot K_V}{4} \cdot \frac{1}{1 + 2 K_V \cdot a_{\text{O}_2}^{2/3}} \cdot a_{\text{O}_2}^{2/3} + 4 D_I \cdot K_I \cdot a_{\text{O}_2}^{-2/3} \right] \cdot \frac{d \ln a_{\text{O}_2}}{d x} \quad (266a)$$

oder aber, wenn unter Berücksichtigung der Gleichungen (238a) und (242a) partielle Eisentracerdiffusionskoeffizienten und Korrelationsfaktoren für die Formulierung von  $j_{\text{Fe}}$  verwendet werden:

$$j_{\text{Fe}} = \frac{2}{V_m} \cdot \left[ \frac{D_V^0}{f_{[V]}} \cdot \frac{1}{1 + 2 K_V \cdot a_{\text{O}_2}^{2/3}} \cdot a_{\text{O}_2}^{2/3} + \frac{D_I^0}{f_{[I]}} \cdot a_{\text{O}_2}^{-2/3} \right] \cdot \frac{d \ln a_{\text{O}_2}}{d x} \quad (266b)$$

Wird das Molvolumen des Magnetits näherungsweise als unabhängig von dessen Nichtstöchiometrie angenommen, so können die Gleichungen (266a) bzw. (266b) unter Voraussetzung stationärer Verhältnisse ( $j_{\text{Fe}} \neq f(x)$ ) integriert werden. Im Falle von Gleichung (266a) zum Beispiel ist dann anzusetzen:

$$\int_0^{\Delta x} j_{\text{Fe}} \cdot d x = \frac{1}{V_m} \cdot \frac{2}{3} \cdot \int_{a_{\text{O}_2(\text{red})}}^{a_{\text{O}_2(\text{ox})}} \left[ \frac{D_V \cdot K_V}{4} \cdot \frac{1}{1 + 2 K_V \cdot a_{\text{O}_2}^{2/3}} \cdot a_{\text{O}_2}^{2/3} + 4 D_I \cdot K_I \cdot a_{\text{O}_2}^{-2/3} \right] \cdot d \ln a_{\text{O}_2} \quad (267)$$

Integriert wird über die Schichtdicke mit den Integrationsgrenzen 0 (zur Zeit  $t = 0$ ) und  $\Delta x$  (zur Zeit  $t$ ) und über die Sauerstoffaktivität in der Magnetitschicht. Die Integrationsgrenzen sind hier die Sauerstoffaktivitäten im Magnetit an dessen Phasengrenzen. Die Resultate der Integration von Gleichung (266a) und (266b) sind:

$$j_{\text{Fe}} = \frac{1}{\Delta x \cdot V_m} \cdot \left[ \frac{D_V}{4} \cdot \log \frac{1 + 2 K_V \cdot a_{\text{O}_2(\text{ox})}^{2/3}}{1 + 2 K_V \cdot a_{\text{O}_2(\text{red})}^{2/3}} + 4 D_I \cdot K_I \cdot \left( a_{\text{O}_2(\text{red})}^{-2/3} - a_{\text{O}_2(\text{ox})}^{-2/3} \right) \right] \quad (268a)$$

$$j_{\text{Fe}} = \frac{3}{\Delta x \cdot V_m} \cdot \left[ \frac{D_V^\circ}{K_V \cdot f_{[\text{M}]}} \cdot \log \frac{1 + 2 K_V \cdot a_{\text{O}_2(\text{ox})}^{2/3}}{1 + 2 K_V \cdot a_{\text{O}_2(\text{red})}^{2/3}} + \frac{D_I^\circ}{f_{[\text{I}]}} \cdot \left( a_{\text{O}_2(\text{red})}^{-2/3} - a_{\text{O}_2(\text{ox})}^{-2/3} \right) \right] \quad (268b)$$

Wie später noch vorzustellende Ergebnisse zeigen, ist es, ohne größere Fehler zu begehen, in manchen Fällen möglich, mit vereinfachten Gleichungen unter Vernachlässigung des Terms  $1 / (1 + 2 K_V \cdot a_{\text{O}_2}^{2/3})$  in den Gleichungen (266a) und (266b) zu rechnen. Wann dieses der Fall ist, wird später noch diskutiert. Die Ergebnisse der Integration sind in diesem Falle:

$$j_{\text{Fe}} = \frac{1}{\Delta x \cdot V_m} \cdot \left[ \frac{D_V \cdot K_V}{4} \cdot \left( a_{\text{O}_2(\text{ox})}^{2/3} - a_{\text{O}_2(\text{red})}^{2/3} \right) + 4 D_I \cdot K_I \cdot \left( a_{\text{O}_2(\text{red})}^{-2/3} - a_{\text{O}_2(\text{ox})}^{-2/3} \right) \right] \quad (269a)$$

$$j_{\text{Fe}} = \frac{3}{\Delta x \cdot V_m} \cdot \left[ \frac{D_V^\circ}{f_{[\text{M}]}} \cdot \left( a_{\text{O}_2(\text{ox})}^{2/3} - a_{\text{O}_2(\text{red})}^{2/3} \right) + \frac{D_I^\circ}{f_{[\text{I}]}} \cdot \left( a_{\text{O}_2(\text{red})}^{-2/3} - a_{\text{O}_2(\text{ox})}^{-2/3} \right) \right] \quad (269b)$$

Bei konstanten äußeren Bedingungen sind für die Sauerstoffaktivitäten  $a_{\text{O}_2(\text{ox})}$  und  $a_{\text{O}_2(\text{red})}$  zwei Grenzfälle möglich: Im ersten Falle sind die Werte dieser Sauerstoffaktivitäten unabhängig von der Reaktionszeit und es liegt eine ausschließlich diffusionskontrollierte Reaktionskinetik vor.

Dieser Fall soll im folgenden Abschnitt im einzelnen besprochen werden. Der zweite Grenzfall liegt vor, wenn die Werte der Sauerstoffaktivitäten  $a_{\text{O}_2(\text{ox})}$  und/oder  $a_{\text{O}_2(\text{red})}$  dadurch, daß eine oder mehrere Phasengrenzreaktionen neben der Diffusion geschwindigkeitsbestimmend sind, von der Reaktionsschichtdicke abhängen. Spezialfälle dieser Art sind die Bildung von Magnetit bei der Oxidation von Wüstit und bei der Reduktion von Hämatit in CO/CO<sub>2</sub>-Gasgemischen, die Gegenstand des übernächsten Abschnitts sein werden.

#### V.7.1. Diffusionskontrolliertes Schichtenwachstum

Bei einem ausschließlich durch den Materietransport im Reaktionsprodukt bestimmten Schichtenwachstum dient die gesamte die Reaktion treibende Kraft zur Überwindung des Diffusionswiderstandes in der Produktschicht. Da die Dampfdrucke von Eisenoxiden nur gering sind, ist für den Fall der Magnetitbildung dann eine wesentliche Voraussetzung, daß die gebildeten Magnetitschichten fest auf dem (den) Ausgangsoxid(en) haften. Die in den Gleichungen (267) bis (269) als  $a_{\text{O}_2(\text{red})}$  und  $a_{\text{O}_2(\text{ox})}$  geschriebenen Sauerstoffaktivitäten sind im Falle eines ausschließlich diffusionskontrollierten Schichtenwachstums mit den in Abbildung 61 als  $a'_{\text{O}_2}$  und  $a''_{\text{O}_2}$  bezeichneten Aktivitäten identisch. Die Werte dieser Sauerstoffaktivitäten werden bei den verschiedenen hier interessierenden Reaktionen entweder durch Phasengleichgewichte im System Eisen-Sauerstoff oder auch durch die Zusammensetzung des Reaktionsgases bestimmt. Für die einzelnen Reaktionen gilt:

a) Wüstitoxidation:  $a'_{\text{O}_2} = a_{\text{O}_2}(\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4)$ ,  $a''_{\text{O}_2} = a_{\text{O}_2}(\text{Gas})$

b) Festkörperreaktion Wüstit-Hämatit:

$$a'_{\text{O}_2} = a_{\text{O}_2}(\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4), \quad a''_{\text{O}_2} = a_{\text{O}_2}(\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4/\text{Fe}_{2+\epsilon}\text{O}_3)$$

c) Hämatitreduktion:  $a'_{\text{O}_2} = a_{\text{O}_2}(\text{Gas})$ ,  $a''_{\text{O}_2} = a_{\text{O}_2}(\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4/\text{Fe}_{2+\epsilon}\text{O}_3)$



Bei den vorausgegangenen Ableitungen wurde unter der Voraussetzung, daß beim Wachstum von Magnetitschichten stationäre Zustände vorliegen ( $j_{\text{Fe}} \neq f(x)$ ), ein Zusammenhang zwischen dem Einfluß und der Dicke der Produktschicht in Form von Gleichung (268) erhalten. Ist der Eisenfluß aber ortsunabhängig, so kann zum Beispiel unter Verwendung von Gleichung (268b) die Sauerstoffaktivität an jedem beliebigen Ort der Magnetitschicht berechnet werden. An einem Ort \* in der Schicht, dessen Entfernung zur Phasengrenze mit dem niedrigeren Sauerstoffpotential  $x^*$  beträgt, sei die Sauerstoffaktivität  $a_{\text{O}_2}^*$  eingestellt. Dann folgt aus Gleichung (268b):

$$\Psi = \frac{x^*}{\Delta x} = \frac{A \cdot \log \frac{1 + 2 K_V \cdot a_{\text{O}_2}^{* 2/3}}{1 + 2 K_V \cdot a_{\text{O}_2}' 2/3} + B \cdot \left( a_{\text{O}_2}'^{-2/3} - a_{\text{O}_2}^{* -2/3} \right)}{A \cdot \log \frac{1 + 2 K_V \cdot a_{\text{O}_2}'' 2/3}{1 + 2 K_V \cdot a_{\text{O}_2}' 2/3} + B \cdot \left( a_{\text{O}_2}'^{-2/3} - a_{\text{O}_2}''^{-2/3} \right)} \quad (270)$$

mit  $A = D_{[\text{V}]}^\circ / (K_V \cdot \overline{f_{[\text{V}]}})$  und  $B = D_{[\text{I}]}^\circ \cdot \overline{f_{[\text{I}]}}$ .

Dieser Ausdruck für  $\Psi$  als relative Angabe des Ortes \* gilt allgemein für alle hier diskutierten Reaktionen. Für  $T = 1000^\circ\text{C}$  wurde eine quantitative Auswertung von Gleichung (270) vorgenommen. Für die Parameter  $D_{[\text{V}]}^\circ$  und  $D_{[\text{I}]}^\circ$  wurden die in der Tabelle 4 angegebenen Werte benutzt.  $K_V$  wurde aufgrund von Abbildung 25b gleich 420 gesetzt und  $\overline{f_{[\text{V}]}}$  auf der Basis von Abbildung 53a als 0,56 bzw.  $\overline{f_{[\text{I}]}}$  ausgehend von Abbildung 54 als 0,345 angenommen. Die unter Verwendung dieser Parameter und der in den Gleichungen (147a) und (147b) angegebenen Sauerstoffaktivitäten für das  $\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ - [190] und das  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4/\text{Fe}_{2+\epsilon}\text{O}_3$ -Gleichgewicht [191] erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 63 dargestellt.

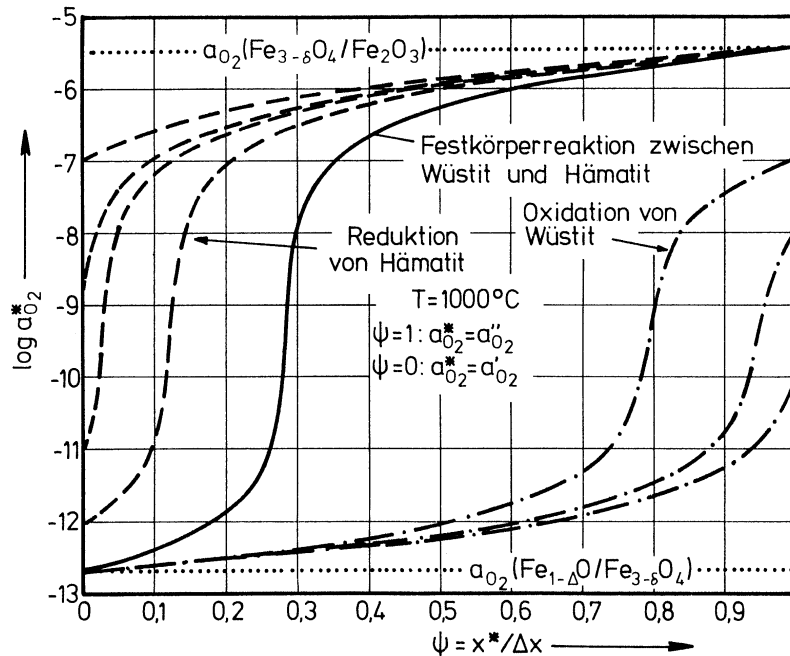


Fig. 63: Sauerstoffaktivitätsverlauf in Magnetitschichten bei 1000 °C für verschiedene Hochtemperaturreaktionen im System Eisen-Sauerstoff.

Die durchgezogene Linie beschreibt den Sauerstoffaktivitätsverlauf in einer Magnetitschicht im Falle der Festkörperreaktion zwischen Wüstit und Hämatit. Die gestrichelten Linien oberhalb dieser Kurve stellen die Sauerstoffaktivität in Magnetitschichten im Falle der Reduktion von Hämatitkristallen in Gasatmosphären mit verschiedenen, aus Bild 63 abzulesenden Sauerstoffaktivitäten dar, während sich die strichpunktierten Linien unterhalb der durchgezogenen Linien auf die Wüstitoxidation in verschiedenen Gasatmosphären beziehen. Der Gradient des Sauerstoffpotentials wird dort am steilsten, wo die Produkte der Diffusionskoeffizienten und der Konzentrationen von Leerstellen und Eisenionen im Zwischengitter gerade gleich groß sind. Ursache dafür sind die gegenläufigen Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten der Konzentrationen der beiden an der Kationendiffusion im Magnetit beteiligten Punktfehlstellenarten.

Wie bereits im Abschnitt II.4. erläutert worden ist, wird im Falle ausschließlich diffusionskontrollierter Reaktionen für das Schichtenwachstum immer ein parabolisches Zeitgesetz folgender Art gefunden:

$$\Delta x^2 = 2k \cdot t \quad (271)$$

Der Wert der hierin enthaltenen parabolischen Geschwindigkeitskonstanten soll nun für die Magnetitbildung bei den verschiedenen hier interessierenden Reaktionen abgeleitet werden. Der Zusammenhang zwischen der zeitlichen Zunahme der Schichtdicke und der Größe des Eisenflusses durch die Produktschicht aus Magnetit wurde bereits mit Gleichung (263) angegeben. Zwischen dem Eisenfluß und der Schichtdicke besteht unter stationären Bedingungen der einfache Zusammenhang:

$$j_{\text{Fe}} = \Delta x^{-1} \cdot V_m^{-1} \cdot C \quad (272)$$

Der Wert für den Parameter C ist den Gleichungen (268a) oder (268b) zu entnehmen. Durch Kombination der Gleichungen (263) und (272) folgt für die Integration der Ansatz:

$$\int_0^{\Delta x} \Delta x \cdot d \Delta x = C \cdot \int_0^t dt \quad (273)$$

Nach Integration ergibt sich dann für die parabolische Geschwindigkeitskonstante k:

$$k = \frac{\Delta x^2}{2t} = C \quad (274)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen (268a) und (268b) folgen für den Zusammenhang zwischen den Sauerstoffaktivitätswerten  $a'_{O_2}$  und  $a''_{O_2}$  und der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  schließlich die Beziehungen:

$$k = \xi \cdot \left[ \frac{D_V}{4} \cdot \log \frac{1 + 2 K_V \cdot a''_{O_2}{}^{2/3}}{1 + 2 K_V \cdot a'_{O_2}{}^{2/3}} + 4 D_I \cdot K_I \cdot (a'_{O_2}{}^{-2/3} - a''_{O_2}{}^{-2/3}) \right] \quad (275a)$$

$$k = 3 \xi \cdot \left[ \frac{D_V^\circ}{K_V \cdot f_{[V]}} \cdot \log \frac{1 + 2 K_V \cdot a''_{O_2}{}^{2/3}}{1 + 2 K_V \cdot a'_{O_2}{}^{2/3}} + \frac{D_I^\circ}{f_{[I]}} \cdot (a'_{O_2}{}^{-2/3} - a''_{O_2}{}^{-2/3}) \right] \quad (275b)$$

Werden jedoch die vereinfachten Gleichungen (269a) und (269b) für den Eisenfluß verwendet, so resultieren für  $k$  die Ausdrücke:

$$k = \xi \cdot \left[ \frac{D_V \cdot K_V}{4} \cdot (a''_{O_2}{}^{2/3} - a'_{O_2}{}^{2/3}) + 4 D_I \cdot K_I \cdot (a'_{O_2}{}^{-2/3} - a''_{O_2}{}^{-2/3}) \right] \quad (276a)$$

$$k = 3 \xi \cdot \left[ \frac{D_V^\circ}{f_{[V]}} \cdot (a''_{O_2}{}^{2/3} - a'_{O_2}{}^{2/3}) + \frac{D_I^\circ}{f_{[I]}} \cdot (a'_{O_2}{}^{-2/3} - a''_{O_2}{}^{-2/3}) \right] \quad (276b)$$

Die quantitative Auswertung dieser Beziehungen soll zunächst für die Magnetitbildung bei der Oxidation von Wüstit und bei der Reduktion von Hämatit besprochen werden. Hierzu liegen die Ergebnisse von bereits vor einiger Zeit durchgeführten Berechnungen für den Wert der parabolischen Reaktionskonstanten als Funktion der Sauerstoffaktivität für Temperaturen zwischen 900 und 1400 °C vor. Dabei wurden sowohl die 'genaue' Gleichung (275) als auch die vereinfachte Gleichung (276) verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 64 wiedergegeben.

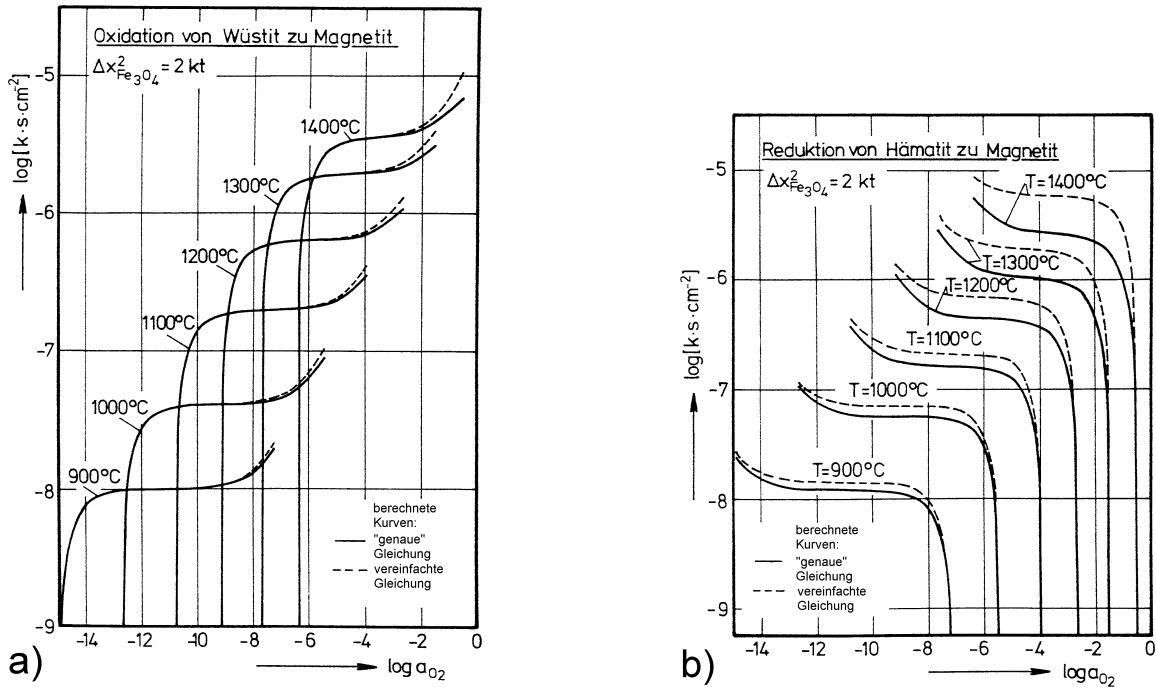


Fig. 64: Berechnete Isothermen für die parabolische Geschwindigkeitskonstante für die Bildung von Magnetitschichten für Temperaturen zwischen 900 und 1400 °C

- a) für die Oxidation von Wüstit zu Magnetit
- b) für die Reduktion von Hämatit zu Magnetit

Bevor sie näher diskutiert werden, noch eine Anmerkung zu den bei den Rechnungen verwendeten Parametern: Für Korrelationsfaktoren sind hier von den im Abschnitt V.5. diskutierten Daten etwas abweichende Werte benutzt worden ( $\overline{f_{[V]}} = 0,61$ ;  $\overline{f_{[I]}} = 0,2$ ). Eine Neuberechnung ist vorgesehen, wenn nach Abschluß der Untersuchungen zur Fehlstellendiffusion die Korrelationsfaktoren genauer festgelegt werden können als jetzt. Daher dürften sich die Absolutwerte der in Abbildung 64 dargestellten parabolischen Geschwindigkeitskonstanten noch geringfügig ändern, nicht jedoch deren Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten. Diese sollen anhand der mit durchgezogenen Linien dargestellten Isothermen, die unter Verwendung der

'genauen' Gleichung (275) für  $k$  berechnet worden sind, diskutiert werden. Bei allen diesen Isothermen fällt auf, daß sich der Wert der parabolischen Geschwindigkeitskonstanten als Funktion der Sauerstoffaktivität (über größere Sauerstoffaktivitätsbereiche nur unwesentlich ändert. Mit anderen Worten bedeutet dies, daß es in solchen Sauerstoffaktivitätsbereichen nicht möglich ist, die Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhöhung der treibenden Kraft wesentlich zu beschleunigen. Ein derartiges Verhalten ist für chemische Reaktionen im allgemeinen unüblich. Die Ursache hierfür ist im Falle der Wüstitoxidation die Art der Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Konzentration von Eisenionen im Zwischengitter, die bis zu recht hohen Sauerstoffaktivitäten im Stabilitätsbereich des Magnetits für den Kationentransport bei der Oxidation von Wüstit dominierend sind. Dieses führt dazu, daß der Diffusionswiderstand in der Magnetitschicht ungefähr umgekehrt proportional zur treibenden Kraft wird und daher eine Änderung der treibenden Kraft ohne wesentliche Folgen für die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Die Situation ändert sich erst, wenn bei höheren Sauerstoffaktivitäten auch Kationenleerstellen am Eisentransport beteiligt werden. Für den Verlauf der Isothermen der parabolischen Geschwindigkeitskonstanten im Falle der Hämatitreduktion ist die Erklärung analog. Bei kleinen treibenden Kräften sind zunächst Kationenleerstellen die den Eisentransport bestimmenden Punktfehler. Auch ihre Konzentration nimmt mit steigender treibender Kraft ab. Bei sehr niedrigen Sauerstoffaktivitäten schließlich wird dann der Einfluß von Eisenionen im Zwischengitter auf die Geschwindigkeit des Schichtenwachstums merkbar.

In den Abbildungen 64a und 64b sind zum Vergleich auch die Ergebnisse für  $k$  eingezeichnet, die bei Rechnungen unter Verwendung der vereinfachten Gleichung (276) erhalten werden. Im Falle der Wüstitoxidation ergeben sich nur bei

sehr hohen Sauerstoffaktivitäten mit steigender Temperatur größer werdende Abweichungen zu den Kurven, die unter Verwendung der 'genauen' Gleichung (275) abgeleitet werden. Für die Reduktion von Hämatit zu Magnetit dagegen sind bei allen Sauerstoffaktivitäten deutliche Abweichungen zwischen vereinfachter und "korrekter" Rechnung sichtbar, so daß sich hier eine Anwendung von Gleichung (276) weitgehend verbietet. Die Ursache hierfür ist, daß im Falle der Hämatit-reduktion an der Phasengrenze Magnetit/Hämatit immer die höchsten, bei der jeweiligen Temperatur möglichen Konzentrationen von Kationenleerstellen erreicht werden, deren Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten  $d \log \Sigma[V_{Fe}] / d \log a_{O_2}$  immer kleiner als 2/3 sind.

Experimentelle Ergebnisse zu einem ausschließlich diffusionsbestimmten Wachstum von Magnetitschichten bei der Oxidation von Wüstit oder bei der Reduktion von Hämatit konnten in der Literatur bislang nicht gefunden werden. Werden zur Sauerstoffaktivitätseinstellung bei der Oxidation von Wüstit oder der Reduktion von Hämatit zu Magnetit CO/CO<sub>2</sub>-Gasgemische verwendet, so wird, wie im nächsten Abschnitt (V.7.2.) im einzelnen gezeigt werden wird, kein parabolisches, diffusionskontrolliertes Schichtenwachstum beobachtet, da die Sauerstoffübertragung an der Phasengrenze Magnetit/Gas gehemmt ist. Denkbar wäre es, daß bei der Verwendung von H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Gasgemischen zur Sauerstoffaktivitätseinstellung in bestimmten Fällen eine parabolische Wachstumskinetik erhalten werden kann, da die Geschwindigkeit der Sauerstoffübertragung an der Grenzfläche Magnetit/Gas hierbei deutlich schneller erfolgt, als im Falle von CO/CO<sub>2</sub>-Gemischen [325]. Bei sehr hohen Temperaturen könnte eventuell auch bei der Verwendung von O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemischen parabolisches Wachstum beobachtet werden. Nachteilig für Experimente wären hier allerdings die zu erwartenden sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeiten.

Als dritte Reaktion, bei der eine Magnetitschicht als Reaktionsprodukt entsteht, soll im folgenden die Festkörperreaktion zwischen Wüstit und Hämatit besprochen werden. Ausgehend von Gleichung (275) oder der vereinfachten Beziehung (276) kann der Wert der parabolischen Reaktionskonstanten hierfür als Funktion der Temperatur berechnet werden. Eine solche Berechnung wurde unter Verwendung von den Gleichungen (147a) und (147b) entsprechenden Sauerstoffaktivitätswerten für die Phasengleichgewichte  $\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  und  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4/\text{Fe}_{2+\epsilon}\text{O}_3$ , den in Tabelle 4 enthaltenen Werten für  $D_{[V]}^\circ$  und  $D_{[I]}^\circ$ , den in Abbildung 25 angegebenen Daten für  $K_V$ , sowie mit den Korrelationsfaktoren  $\overline{f_{[V]}} = 0,55$  und  $\overline{f_{[I]}} = 0,345$  durchgeführt. Die dabei ermittelten parabolischen Geschwindigkeitskonstanten  $k$  sind in Abbildung 65 als Funktion der Temperatur wiedergegeben.

Ein Vergleich zwischen den Ergebnissen, die unter Verwendung der genaueren und der vereinfachten Gleichung für die parabolische Reaktionskonstante erhalten worden sind, zeigt, daß die Ergebnisse bei niedrigeren Temperaturen nahezu identisch sind, während sich bei höheren Temperaturen merkbare Unterschiede ergeben. Zusätzlich zu den berechneten Werten für die parabolische Geschwindigkeitskonstante  $k$  sind auch Meßergebnisse hierfür in Abbildung 65 eingetragen. Diese Daten stammen zum einen von Edström [325] und zum anderen aus eigenen Untersuchungen, deren Ergebnisse demnächst veröffentlicht werden sollen [271]. Wie aus Abbildung 65 zu entnehmen ist, besteht zwischen den berechneten  $k$ -Werten und den eigenen Meßergebnissen eine sehr gute Übereinstimmung, während die von Edström [325] ermittelten Daten, besonders bei höheren Temperaturen wesentlich niedriger als diese liegen. Die Ursachen hierfür sind mit großer Wahrscheinlichkeit folgende Unterschiede zwischen den durchgeführten Experimenten: Für die eigenen Messungen wurden nahezu einkristalline, planparallel geschliffene Proben von Wüstit und Hämatit verwendet, während bei Edströms Experimenten lediglich Wüstitpulver gegen Hämatit-Einkristalle gepreßt worden ist. Es ist zu



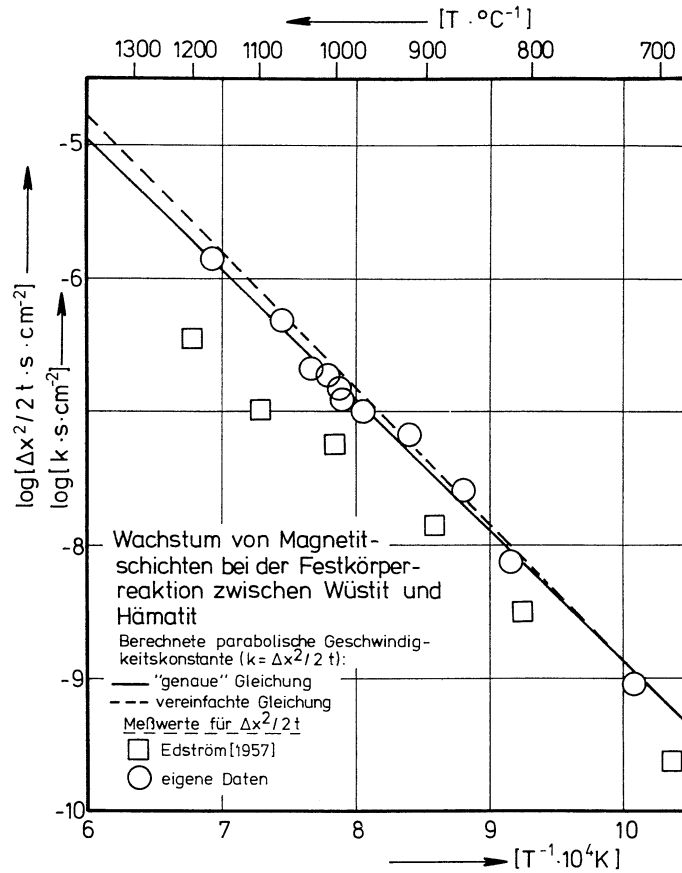


Fig. 65: Berechnete und experimentell bestimmte parabolische Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung dichter Magnetit-schichten bei der Festkörperreaktion zwischen Wüstit und Hämatit als Funktion der Temperatur.

vermuten, daß bei Edströms Untersuchungen durch die unzureichende Dichte des Wüstits die Magnetitbildung an der Phasengrenze Wüstit/Magnetit teilweise gehemmt gewesen ist und daher nur scheinbar 'parabolische' Reaktionskonstanten bestimmt worden sind. Die in Abbildung 65 gezeigte gute Übereinstimmung zwischen den eigenen Experimenten und der Rechnung jedoch demonstriert die Konsistenz der vorgestellten Analyse zur Punktfehlordnung des Magnetits und dessen damit verknüpften Transporteigenschaften, sowie weiterhin auch die Genauigkeit aller hierzu experimentell bestimmten Größen.

### V.7.2. Durch Phasengrenzreaktion und Diffusion kontrolliertes Schichtenwachstum bei der Magnetitbildung in CO/CO<sub>2</sub>-Gemischen

Die Kinetik von Heterogenreaktionen wie der Magnetitbildung durch die Oxidation von Wüstit oder durch die Reduktion von Hämatit in Gasen, kann bei gegebenem Sauerstoffpotential durch die Wahl der Gasatmosphäre entscheidend beeinflusst werden. Verläuft die Sauerstoffübertragung zwischen Gasatmosphäre und Magnetitoberfläche nicht mehr hinreichend schnell, so wirkt nur noch ein Teil der gesamten die Reaktion treibende Kraft auf die Volumendiffusion im Magnetit, während der restliche Teil durch die Phasengrenzreaktion der Sauerstoffübertragung verbraucht wird. Dies hat eine Herabsetzung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit zur Folge. Durch das Hintereinanderschalten von einer Phasengrenzreaktion mit einer Volumendiffusion erfolgt das Wachstum von Reaktionsschichten zunächst linear mit der Reaktionszeit und nähert sich mit steigender Schichtdicke allmählich dem Grenzfall eines parabolischen Schichtenwachstums. Einem Übersichtsartikel von Block [139] zufolge wurde der für derartige Reaktionen gültige Zusammenhang zwischen dem Schichtenwachstum bzw. der Massezunahme pro Flächeneinheit und der Reaktionszeit bereits sehr früh, zum Beispiel 1924 durch Evans [326] richtig aufgezeigt. Experimentelle Bestätigungen für einen Übergang von einem linearen zu einem parabolischen Schichtenwachstum wurden z.B. von Wagner und Grünewald [327] für die Oxidation von Cu zu Cu<sub>2</sub>O und für die Nickeloxidation, von Rickert und Wagner [328] für die Bildung von Ag<sub>2</sub>S bei der Reaktion zwischen Silber und flüssigem Schwefel bei Temperaturen zwischen 200 und 300 °C und von Pettit und Wagner [329] für die Oxidation von Eisen zu Wüstit in CO/CO<sub>2</sub>-Gasgemischen zwischen 700 und 1000 °C gefunden. Für den Fall, daß die bei Reaktionsbeginn dominierende Phasengrenzreaktion an einer Phasengrenze Oxid/Gas durch die Oxidoberfläche katalytisch

beeinflusst wird, wurden von Wagner [140] Überlegungen zum Übergang vom linearen zum parabolischen Zeitgesetz angestellt, wobei als Reaktion die Bildung eines Oxids mit Metalldefizit bei einer Metalloxidation betrachtet wurde.

Wird bei den Heterogenreaktionen der Bildung von Magnetit durch die Oxidation von Wüstit bzw. die Reduktion von Hämatit ein CO/CO<sub>2</sub>-Gasgemisch zur Sauerstoffpotentialeinstellung verwendet, so ist, wie später gezeigt wird, die Sauerstoffübertragung am Kontakt Magnetit/Gas neben der Kationendiffusion im Magnetit von entscheidender Bedeutung für die Kinetik der Magnetitbildung. Es wird auch hier ein Übergang von einem linearen zu einem parabolischen Zeitgesetz für das Schichtenwachstum auftreten, der durch die Art des Zusammenwirkens der Sauerstoffübertragung an der Phasengrenze Magnetit/Gas mit der Kationendiffusion im Magnetit für die Kinetik der Magnetitbildung bei der Oxidation von Wüstit und bei der Reduktion von Hämatit in CO/CO<sub>2</sub>-Gasgemischen bestimmt wird. Dies soll im folgenden quantitativ, unter der Voraussetzung, daß dichte Produktschichten entstehen, diskutiert werden.

Für die Formulierung der Reaktionskinetik der Bildung von Magnetit bei der Oxidation von Wüstit und bei der Reduktion von Hämatit in einer CO/CO<sub>2</sub>-Gasatmosphäre ist zu beachten, daß die Sauerstoffübertragung an der Phasengrenze Magnetit/Gas nicht mehr genügend schnell geschieht, um bei der Formulierung der Reaktionskinetik vernachlässigt werden zu können. Da die Phasengrenzreaktion der Sauerstoffübertragung einen Teil der gesamten die Oxidation bzw. Reduktion treibenden Kraft verbraucht, steht für die Kationendiffusion nur noch ein Restanteil  $\chi$  der gesamten treibenden Kraft zur Verfügung. Der sich dadurch ergebende Verlauf der Sauerstoffaktivität über die Reaktionsanordnungen bei der Wüstitoxidation und der Hämatitreduktion ist in den Abbildungen 66a und 66b schematisch dargestellt.

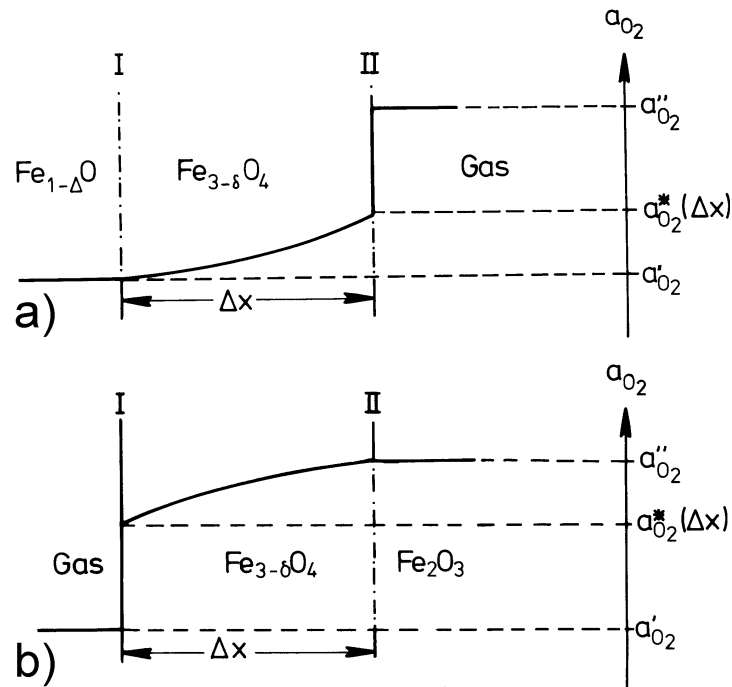


Fig. 66: Schematischer Verlauf der Sauerstoffaktivität

- a) bei der Oxidation von Wüstit, bzw.
- b) bei der Reduktion von Hämatit, wenn neben der Diffusion im Magnetit auch die Sauerstoffübertragung an der Grenzfläche Gas/Magnetit die Reaktionsgeschwindigkeit mitbestimmt.

Wichtig für die Ableitung der Reaktionskinetik ist es, daß sich die Sauerstoffaktivität  $a_{O_2}^*$  an der Phasengrenze Magnetit/Gas bei den beiden hier diskutierten Reaktionen mit der Dicke der Magnetitschicht ändert. Um die Kinetik der Wüstitoxidation und der Hämatitreduktion abzuleiten, sind die auftretenden Umsätze, d.h. der Eisenfluß durch die Magnetitschicht  $j_{Fe}$  und der Sauerstoffaustausch pro Flächeneinheit  $(1/A) \cdot (dn_O / dt)$ , zu bilanzieren. Der Zusammenhang zwischen diesen Größen ist:

$$j_{Fe} = \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{A} \cdot \frac{dn_O}{dt} \quad (277)$$

Der Eisenfluß als Funktion der Sauerstoffaktivitäten an den beiden Phasengrenzen der Produktschicht aus Magnetit wurde bereits abgeleitet. Die Menge des an der Phasengrenze Magnetit/Gas ausgetauschten Sauerstoffs pro Flächen- und Zeiteinheit wird durch Gleichung (278) beschrieben:

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dn_{\text{O}}}{dt} = P_{\text{tot}} \cdot N_{\text{CO}_2} \cdot k(a_{\text{O}_2}^*) \cdot \left[ 1 - \sqrt{\frac{a_{\text{O}_2}^*}{a_{\text{O}_2(\text{gas})}}} \right] \quad (278)$$

In dieser Gleichung bedeuten:

$n_{\text{O}}$  = Zahl der Mole des ausgetauschten Sauerstoffs

$P_{\text{tot}}$  = Gesamtdruck

$N_{\text{CO}_2}$  = Anteil von  $\text{CO}_2$  im Reaktionsgas

$k(a_{\text{O}_2}^*)$  = Geschwindigkeitskonstante der Phasengrenzreaktion, deren Zahlenwert von der Sauerstoffaktivität des Magnetits an seiner Oberfläche abhängt.

Bei der Sauerstoffübertragung zwischen  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Gasmischen und Magnetitoberflächen können prinzipiell sowohl Adsorptions- oder Desorptionsvorgänge als auch Reaktionen auf der Oberfläche selbst geschwindigkeitsbestimmend sein. Entsprechende Ableitungen zeigen, daß sich, unabhängig vom geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, immer die als Gl. (278) angegebene Beziehung ergibt. Wird jetzt die Kopplung zwischen Eisenfluß (z.B. unter Verwendung von Gleichung (268b)) und Sauerstoffumsatz (Gleichung (278)) durchgeführt, so ergibt sich für den Fall der Wüstitoxidation folgender Zusammenhang zwischen der Dicke der Magnetitschicht und der Sauerstoffaktivität  $a_{\text{O}_2}^*$  an der Phasengrenze Magnetit/Gas:

$$\Delta x = \frac{4 \left[ \frac{D_{[\text{V}]}}{K_{\text{V}} \cdot \bar{f}_{[\text{V}]}} \cdot \log \frac{1 + 2 K_{\text{V}} \cdot a_{\text{O}_2}^{*2/3}}{1 + 2 K_{\text{V}} \cdot a_{\text{O}_2}'^{2/3}} + \frac{D_{[\text{I}]}}{\bar{f}_{[\text{I}]}} \cdot (a_{\text{O}_2}'^{-2/3} - a_{\text{O}_2}^{*-2/3}) \right]}{V_{\text{m}} \cdot P_{\text{tot}} \cdot N_{\text{CO}_2} \cdot k(a_{\text{O}_2}^*) \cdot \left[ 1 - \sqrt{\frac{a_{\text{O}_2}^*}{a_{\text{O}_2(\text{gas})}}} \right]} \quad (279)$$

Für den Fall der Hämatitreduktion zu Magnetit ergibt sich eine analoge Beziehung;  $a''_{O_2}$  und  $a'_{O_2}$  sind dann gegenüber Gleichung (279) miteinander vertauscht. Aufgrund von Gleichung (279), bzw. im Falle der Hämatitreduktion mit einem entsprechend modifizierten Ausdruck, kann dann die Schichtdicke als Funktion der Sauerstoffaktivität  $a^*_{O_2}$ , bzw. als Funktion des Anteils  $\chi$  der treibenden Kraft, der auf die Kationendiffusion im Magnetit wirkt, berechnet werden. Weiterhin ist es auch möglich, den Eisenfluß als Funktion der Dicke der Magnetitschicht anzugeben. Dazu wird am einfachsten ausgehend von einem Wert der Sauerstoffaktivität  $a^*_{O_2}$  die dazugehörige Schichtdicke  $\Delta x$  ermittelt und dann nach Gleichung (268b) der resultierende Eisenfluß berechnet.

Wie den bislang diskutierten Beziehungen leicht zu entnehmen ist, verspricht der Versuch, eine einfache, allgemein gültige, analytische Gleichung für den Eisenfluß als Funktion der Schichtdicke vom Magnetit für den Fall der Magnetitbildung bei der Wüstitoxidation bzw. der Hämatitreduktion in CO/CO<sub>2</sub>-Gasgemischen zu finden, kaum Erfolg. Eine solche Beziehung wird jedoch benötigt, um durch Integration einen Ausdruck für den Zusammenhang zwischen Produktschichtdicke und Reaktionszeit herzuleiten. Daher wurde versucht, eine brauchbare Näherung hierfür zu finden. Zur Zeit  $t = 0$  wirkt praktisch die gesamte treibende Kraft auf die Reaktion an der Phasengrenze Magnetit/Gas, während sie nach genügend langer Zeit nahezu vollständig für die Kationendiffusion durch die Produktschicht verbraucht wird. Für den Eisenfluß bei der Wüstitoxidation ergeben sich damit folgende Grenzfälle:

$$j_{Fe}(t \rightarrow 0) = \frac{3}{4} \cdot P_{tot} \cdot N_{CO_2} \cdot k(a'_{O_2}) \cdot \left[ 1 - \sqrt{\frac{a'_{O_2}}{a''_{O_2}}} \right] \quad (280a)$$

$$j_{\text{Fe}}(t \rightarrow \infty) = \frac{3}{\Delta x \cdot V_m} \cdot \left[ \frac{D_{[\text{V}]}^{\circ}}{K_V \cdot f_{[\text{V}]}} \cdot \log \frac{1 + 2 K_V \cdot a_{\text{O}_2}^{\prime\prime 2/3}}{1 + 2 K_V \cdot a_{\text{O}_2}^{\prime 2/3}} + \frac{D_{[\text{I}]}^{\circ}}{f_{[\text{I}]}} \cdot \left( a_{\text{O}_2}^{\prime -2/3} - a_{\text{O}_2}^{\prime\prime -2/3} \right) \right] \quad (280b)$$

Für den Fall der Hämatitreduktion sind in Gleichung (280a) die Sauerstoffaktivitäten  $a_{\text{O}_2}^{\prime}$  und  $a_{\text{O}_2}^{\prime\prime}$  gegeneinander zu vertauschen und die Gleichung selbst ist wegen der Sauerstoffabgabe durch den Magnetit an der Phasengrenze Magnetit/Gas mit  $-1$  zu multiplizieren, während Gleichung (280b) unverändert auch für die Hämatitreduktion Gültigkeit besitzt. Da die Größen  $j_{\text{Fe}}(t \rightarrow 0)$  und  $[j_{\text{Fe}} \cdot \Delta x](t \rightarrow \infty)$  für ein gegebenes  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Gemisch bei einem bestimmten Absolutdruck nur noch von der Temperatur abhängen, bietet sich als Näherung für den Eisenfluß durch die Magnetitschicht als Funktion der Schichtdicke folgende Gleichung an:

$$j_{\text{Fe}}(t) = \frac{j_{\text{Fe}}(t \rightarrow 0)}{1 + \Delta x(t) \cdot \frac{j_{\text{Fe}}(t \rightarrow 0)}{[j_{\text{Fe}} \cdot \Delta x](t \rightarrow \infty)}} \quad (281)$$

Durch den Vergleich zwischen näherungsweise nach Gleichung (281) und exakt berechneten Eisenflüssen läßt sich für die hier diskutierten Reaktionen zeigen, daß die gefundene Näherung recht brauchbar ist. Dann kann mit Hilfe von Gleichung (263) die gesuchte Beziehung zwischen Schichtdicke und Reaktionszeit leicht abgeleitet werden. Nach Integration ergibt sich schließlich folgendes Resultat:

$$\left[ \frac{\Delta x}{j_{\text{Fe}}(t \rightarrow 0)} + \frac{\Delta x^2}{2 [j_{\text{Fe}} \cdot \Delta x](t \rightarrow \infty)} \right] \cdot \frac{1}{\xi \cdot V_m} = t \quad (282)$$

Diese Beziehung erlaubt es, das Schichtenwachstum von Magnetit bei der Oxidation von Wüstit bzw. bei der Reduktion von Hämatit in  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Gas-mischungen quantitativ

zu beschreiben und zum Beispiel zu berechnen, wie sich die zur Erzeugung von Schichten bestimmter Dicke notwendige Reaktionszeit mit der Sauerstoffaktivität von CO/CO<sub>2</sub>-Mischungen, und damit mit deren Zusammensetzung, verändert.

Nach diesen formalen Ableitungen soll im folgenden zunächst die Bildung von Magnetit bei der Oxidation von Wüstit in CO/CO<sub>2</sub>-Gasgemischen im einzelnen diskutiert werden. Bei dieser Reaktion nimmt das Molvolumen, bezogen auf die Eisenatome, zu. Aufgrund von Daten zur Nichtstöchiometrie von Wüstit im Gleichgewicht mit Magnetit [323] in Kombination mit den Ergebnissen von Dichtemessungen an Wüstit [330] ergibt sich durch den Vergleich mit dem Molvolumen von Magnetit, daß diese Volumenzunahme bei 1000 °C ca. 8,7 % beträgt. Sie ist bei der Umrechnung von bei den Oxidationsversuchen gemessenen Masseänderungen auf Massezunahmen pro Flächeneinheit oder auf Schichtdicken zu berücksichtigen. Im Verlauf der eigenen Untersuchungen zur Magnetitbildung bei der Oxidation von Wüstit sind bei 1000 °C eine Reihe von Versuchen unter Verwendung verschiedener CO/CO<sub>2</sub>-Gasgemische durchgeführt worden. Quantitativ diskutiert werden soll hier das Ergebnis der Oxidation einer Wüstit-Tablette bei 1000 °C in einem CO/CO<sub>2</sub>-Gemisch und 10 % CO bei einem Gesamtdruck von ca. 0,3 bar. Die Tablettendicke, umgerechnet auf das Reaktionsprodukt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, betrug  $5,43 \cdot 10^{-2}$  cm. Aus der thermogravimetrischen Bestimmung der Massezunahme bei der Oxidation wurde unter Berücksichtigung der vorher angesprochenen Volumenzunahme für diesen Fall die in Abb. 67 wiedergegebene Meßkurve ermittelt. Wie Bild 67 zu entnehmen ist, erfolgt der Massezuwachs zu Versuchsbeginn etwa linear. Versuche, die Meßkurve formal durch ein parabolisches Wachstum zu interpretieren, scheitern. Aus der Steigung der in Abbildung 67 dargestellten Meßkurve läßt sich die Größe des Eisenflusses als Funktion der Magnetitschichtdicke ableiten. So ermittelte und für den Fall einer aus-



schließlich diffusionskontrollierten Oxidation von Wüstit zu Magnetit berechnete Werte für den Eisenfluß sind in Abbildung 68 dargestellt.

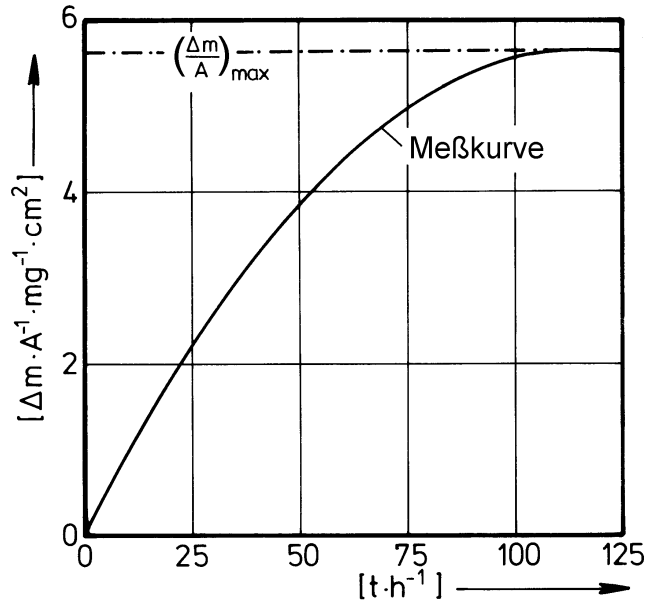


Fig. 67: Gemessene Massezunahme pro Flächeneinheit bei der Oxidation von Wüstit zu Magnetit in einem CO/CO<sub>2</sub>-Gemisch mit 10 % CO bei T = 1000 °C, P ≈ 0,3 bar ( $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 5,43 \cdot 10^{-2}$  cm).

Hieraus ist ersichtlich, daß die aus dem Experiment ermittelten Flüsse je nach Schichtdicke um etwa ein bis zwei Größenordnungen kleiner sind als im Falle einer ausschließlich diffusionskontrollierten Kinetik.

Um den Einfluß der Phasengrenzreaktion der Sauerstoffübertragung zwischen einer CO/CO<sub>2</sub>-Gasmischung und Magnetit auf die Kinetik der Wüstitoxidation zu Magnetit für T = 1000 °C quantitativ zu diskutieren, werden u.a. Zahlenwerte für die Geschwindigkeitskonstante dieser Phasengrenzreaktion benötigt. Von Grabke [304] wurden Experimente zum Sauerstoffisotopenaustausch zwischen CO/CO<sub>2</sub>-Gasgemischen und den Eisenoxiden Wüstit und Magnetit im Temperaturbereich zwischen 800 und 983 °C durchgeführt und daraus Zahlenwerte für die hier interessierende

Geschwindigkeitskonstante abgeleitet, die in Abbildung 69 für den Fall des Sauerstoffaustauschs an Magnetit angegeben sind.

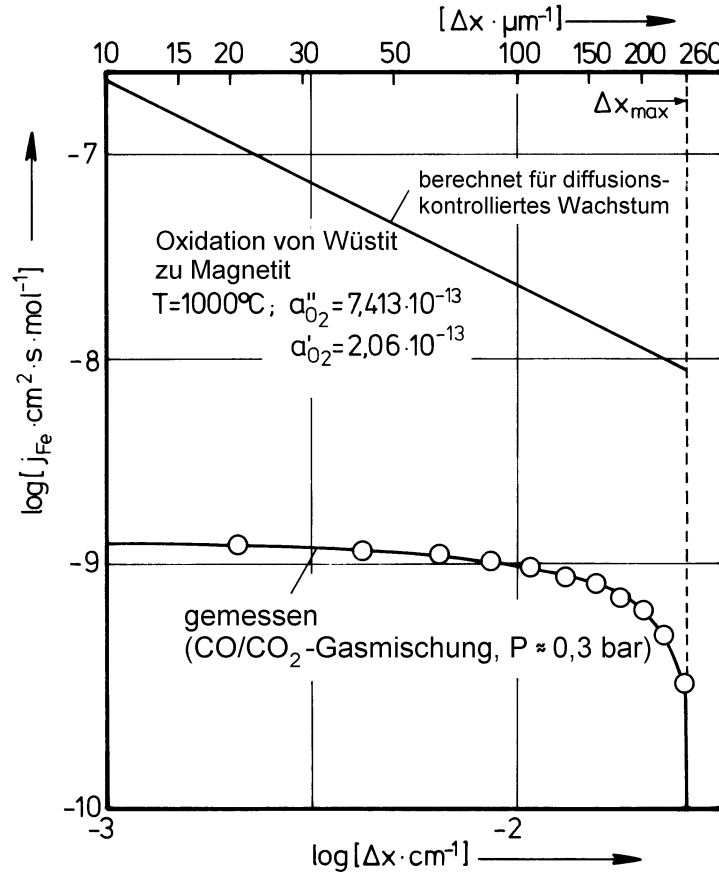


Fig. 68: Vergleich zwischen der Abhängigkeit des Eisenflusses bei der Oxidation von Wüstit zu Magnetit von der Schichtdicke a) im Falle eines ausschließlich diffusionskontrollierten Wachstums und b) im Falle der Verwendung eines CO/CO<sub>2</sub>-Gemisches als Reaktionsgas (CO/CO<sub>2</sub>: 10 % CO, T = 1000 °C, P ≈ 0,3 bar).

Zusätzlich ist eine durch Extrapolation der Meßwerte von Grabke auf 1000 °C erhaltene (gestrichelte) Linie mit eingezeichnet, die sich unter Verwendung der Daten von Peters und Möbius [184] für das Gleichgewicht  $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$  durch folgende Gleichung beschreiben läßt:

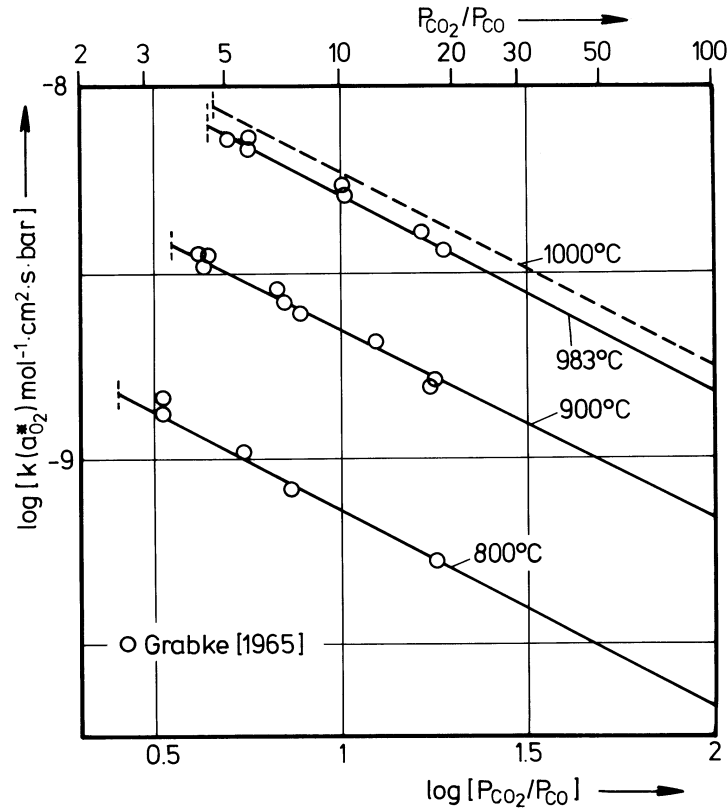


Fig. 69: Geschwindigkeitskonstante für die Phasengrenzreaktion der Sauerstoffübertragung zwischen CO/CO<sub>2</sub>-Gasgemischen und Magnetit in Abhängigkeit von der Sauerstoffaktivität (entsprechend einem P<sub>CO<sub>2</sub></sub>/P<sub>CO</sub>-Verhältnis) der Magnetitoberfläche. Zahlenwerte nach Grabke [304].

$$\begin{aligned}
 k(a_{O_2}^*) &= k^0 \cdot a_{O_2}^* = 1,979 \cdot 10^{-8} \cdot \left( \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)^{-0.523} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar}} \right] \\
 &= 4,257 \cdot 10^{-12} \cdot a_{O_2}^{*-0.262} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar}} \right]
 \end{aligned}
 \tag{283}$$

In der früher angegebenen Gleichung (278) für den Sauerstoffaustausch an der Phasengrenze Magnetit/Gas pro Flächen- und Zeiteinheit ist der Anteil des Kohlendioxids im Gasgemisch enthalten. Zur besseren Handhabung dieser Be-

ziehung wird der CO<sub>2</sub>-Anteil im Gasgemisch unter Verwendung der zitierten Daten von Peters und Möbius [164] als Funktion der Sauerstoffaktivität in dem CO/CO<sub>2</sub>-Gasgemisch ausgedrückt. Für T = 1000 °C ergibt sich dabei:

$$N_{\text{CO}_2} = \frac{1}{1 + \frac{9,908 \cdot 10^{-8}}{\sqrt{a_{\text{O}_2}}}} \quad (284)$$

Im folgenden soll jetzt zunächst die Aufteilung der gesamten die Oxidationsreaktion treibenden Kraft auf die beiden hintereinander geschalteten Prozesse des Sauerstoffaustausches an der Phasengrenze Magnetit/CO/CO<sub>2</sub>-Gasgemisch und der Kationendiffusion im Magnetit quantitativ diskutiert werden. Dazu wurde mit Gleichung (279) für T = 1000 °C der Anteil der treibenden Kraft als Funktion der Produktschichtdicke berechnet, der auf die Kationendiffusion im Magnetit wirkt. Für  $\bar{f}_{[\text{V}]}$  und  $\bar{f}_{[\text{I}]}$  wurden auch hier die vorläufigen Werte von 0,61 bzw. 0,2 verwendet. Die Ergebnisse dieser Rechnungen für CO/CO<sub>2</sub>-Gasgemische mit verschiedenen Sauerstoffaktivitäten sind in Abbildung 70 dargestellt.

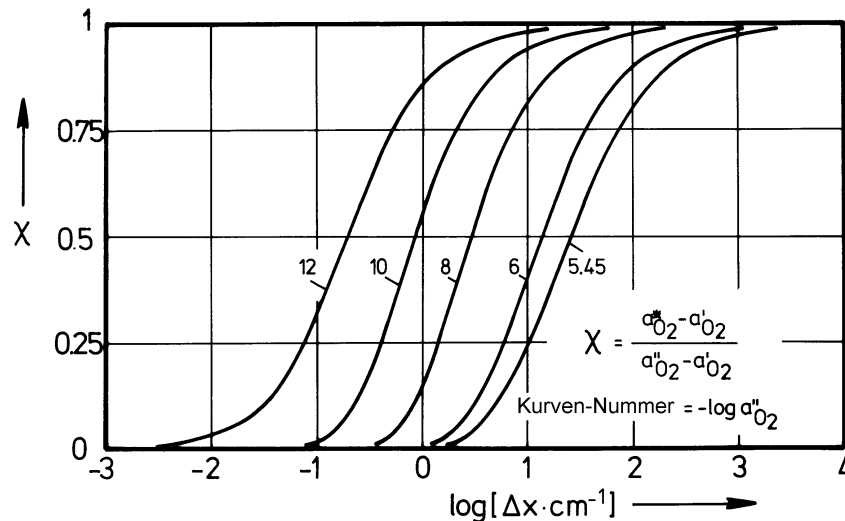


Fig. 70: Anteil  $\chi$  der treibenden Kraft bei der Oxidation von Wüstit zu Magnetit, der auf die Diffusion in der Magnetitschicht wirkt, als Funktion der Schichtdicke  $\Delta x$  für verschiedene Sauerstoffaktivitäten  $a''_{\text{O}_2}$  in CO/CO<sub>2</sub>-Gemischen bei 1000 °C und P = 1 bar.

Sie zeigen, daß für alle betrachteten Gasgemische bei  $T = 1000 \text{ °C}$  und Schichtdicken im  $\mu\text{m}$ -Bereich zu Reaktionsbeginn die Phasengrenzreaktion der Sauerstoffübertragung praktisch allein die Oxidationsgeschwindigkeit bestimmt, während die Kationendiffusion im Magnetit erst nach Erreichen relativ großer, teilweise praktisch kaum realisierbarer Schichtdicken geschwindigkeitsbestimmend wird. Von Grabke [304] wurde früher abgeschätzt, daß bei  $T = 800 \text{ °C}$  bei der Oxidation von  $8,5 \mu\text{m}$  starken Wüstitfolien zu Magnetit in  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Gasgemischen bereits ein "allmählicher Übergang zur parabolischen, diffusionsbestimmten Oxidation erfolgt". Unter Verwendung der bereits in Abbildung 69 vorgestellten Daten von Grabke [304] für die Phasengrenzreaktion und der vorher diskutierten Daten zur Kationentracerdiffusion, zur Punktfehlordnung und zur Diffusionskorrelation wurde diese Abschätzung überprüft. Die genaue Rechnung zeigt, daß die von Grabke durchgeführte Abschätzung selbst für niedrige Sauerstoffaktivitäten von  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Gemischen in der Nähe der Phasengrenze Wüstit/Magnetit ( $T = 800 \text{ °C}$ :  $a'_{\text{O}_2} = 3,14 \cdot 10^{-18}$  [190]) kaum zutrifft. In einem  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Gasgemisch wirken bei einer Sauerstoffaktivität  $a''_{\text{O}_2} = 4 \cdot 10^{-18}$  nach Erreichen einer Produktschichtdicke  $\Delta x$  von ca.  $26 \mu\text{m}$  erst 10 % der treibenden Kraft auf die Kationendiffusion, bzw. bei  $a''_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-17}$  bei  $\Delta x$  von ca.  $46 \mu\text{m}$ ; 50 % der treibenden Kraft wirken dann im Falle von  $a''_{\text{O}_2} = 4 \cdot 10^{-18}$  bei  $\Delta x = 225 \mu\text{m}$  oder bei  $a''_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-17}$  und der Schichtdicke  $\Delta x = 664 \mu\text{m}$ .

Nachdem die Aufteilung der bei der Oxidation wirkenden treibenden Kraft auf Diffusion und Phasengrenzreaktion und damit die Sauerstoffaktivität  $a^*_{\text{O}_2}$  an der Grenzfläche Magnetit/Gas als Funktion der Produktschichtdicke  $\Delta x$  bekannt ist, kann der Eisenfluß durch die Magnetitschicht (bzw. der Sauerstoffaustausch pro Flächen- und Zeiteinheit an der Magnetitoberfläche) als Funktion von  $\Delta x$  ermittelt werden. Für die Versuchsbedingungen des bereits in Zusammenhang mit Abbildung 67 dargestellten Oxidations-

versuchs wurde zunächst die Sauerstoffaktivität  $a_{O_2}^*$  als Funktion der Schichtdicke und dann der dazugehörige Eisenfluß berechnet. Das Ergebnis dieser Rechnung ist in Abbildung 71 dargestellt.

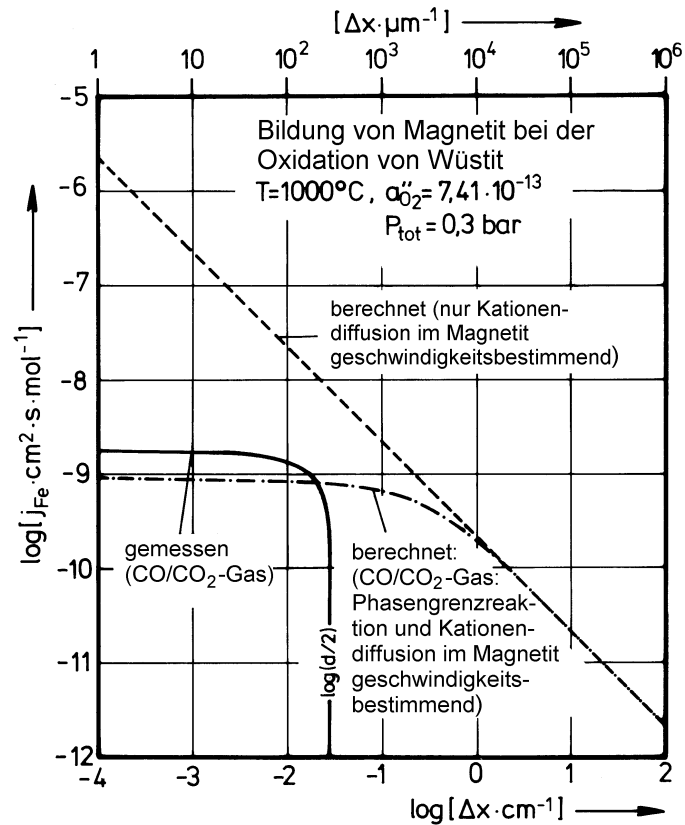


Fig. 71: Eisenfluß durch die Produktschicht aus Magnetit bei der Oxidation von Wüstit bei  $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $a''_{O_2} = 7,41 \cdot 10^{-13}$  und  $P = 0,3 \text{ bar}$ , als Funktion der Magnetitschichtdicke. Vergleich zwischen berechneten Kurven a) für ausschließlich diffusionskontrollierte Kinetik und b) für den Fall, daß Diffusion und Phasengrenzreaktion die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen, und gemessenen Werten (CO/CO<sub>2</sub>, max. Schichtdicke des Reaktionsprodukts  $\Delta x = d/2 = 2,72 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ ).

Zum Vergleich ist auch der Eisenfluß mit eingezeichnet, der sich für den Fall ergibt, daß die gesamte treibende

Kraft ausschließlich auf die Kationendiffusion im Magnetit wirkt. Aus Abbildung 71 ist ersichtlich, daß bei kleinen Schichtdicken der Eisenfluß infolge der hier geschwindigkeitsbestimmenden Phasengrenzreaktion der Sauerstoffübertragung aus dem CO/CO<sub>2</sub>-Gasgemisch an Magnetit nahezu unabhängig von der Produktschichtdicke ist. Bei größeren Schichtdicken folgt ein Übergangsbereich, in dem die Anteile der treibenden Kraft, die auf die Kationendiffusion im Magnetit und auf die Phasengrenzreaktion entfallen, eine ähnliche Größenordnung besitzen. Bei sehr großen Schichtdicken schließlich findet ein diffusionskontrolliertes Magnetitwachstum statt. Weiterhin ist in Abbildung 71 der bereits in Abbildung 68 gezeigte, aus dem Experiment abgeleitete Eisenfluß mit angegeben. Dieser ist zu Versuchsbeginn etwas höher als der berechnete und wird bei Erreichen der maximalen Schichtdicke  $\Delta x = d/2$  gleich null. Die Ursache für den Unterschied zwischen Experiment und Rechnung dürfte in den unterschiedlichen Rauigkeiten der Magnetitoberflächen bei den Isotopenaustauschexperimenten von Grabke [304] und dem Oxidationsexperiment liegen. Hinzu kommt, daß, besonders beim Oxidationsversuch, die Oberflächenrauigkeit zeitabhängig sein wird. Angaben zur Oberflächenrauigkeit wurden weder von Grabke gemacht, noch sind sie für die durchgeführten Oxidationsversuche möglich. Näherungsweise kann von etwa vergleichbaren Rauigkeiten ausgegangen werden. Abweichungen um einen Faktor bis zu etwa drei sind jedoch durchaus möglich. Aus Abbildung 71 ist weiter zu entnehmen, daß bei der durch die Probengeometrie vorgegebenen maximalen Schichtdicke ( $\Delta x = d/2 = 2,72 \cdot 10^{-2}$  cm) praktisch allein die Phasengrenzreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist und daß dann folglich auch keine Informationen über die Volumendiffusion im Magnetit aus diesem Versuch abgeleitet werden können, sondern nur über die Größe der Geschwindigkeitskonstante der Phasengrenzreaktion der Sauerstoffübertragung aus CO/CO<sub>2</sub>-Gasgemischen an Magnetit.

Sollen aus Oxidationsversuchen Werte für parabolische Zunderkonstanten, die zur Beschreibung der Kinetik im Falle ausschließlich diffusionskontrollierter Reaktion dienen, graphisch abgeleitet werden, so wird oft das Quadrat der Massezunahme pro Flächeneinheit oder der Produktschichtdicke als Funktion der Zeit aufgetragen, um aus Steigungsmaßen den gesuchten Wert ableiten zu können. Verläuft die Oxidation diffusionskontrolliert, so ergibt sich in dieser Auftragungsweise eine Gerade. Ist zu Reaktionsbeginn eine Phasengrenzreaktion geschwindigkeitsbestimmend und erst bei größeren Schichtdicken die Diffusion, so erhält man anstelle einer Geraden eine zunächst parabelähnlich ansteigende Kurve, die langsam in eine Gerade einläuft, deren Steigung den für eine diffusionskontrollierte Reaktion charakteristischen Wert hat. Anstelle der angeführten graphischen Darstellung kann aufgrund von Gleichung (282) auch eine Auftragung von  $\Delta x = f(t/\Delta x)$  bzw. von  $\Delta m/A = f(t/(\Delta m/A))$  nützlich sein, bei der aus der Steigung im linearen Kurventeil die parabolische Zunderkonstante und aus dem Achsenabschnitt die Geschwindigkeitskonstante der Phasengrenzreaktion bestimmt werden können; diese Art der Auftragung geht auf Wagner und Grünwald [327] zurück. Für die weitere Diskussion soll der besseren Übersichtlichkeit wegen jedoch die erstgenannte Darstellungsweise benutzt werden. Aufgrund der abgeleiteten Näherung für den Zusammenhang zwischen Produktschichtdicke  $\Delta x$  und der Reaktionszeit  $t$  wurde für die Bedingungen des bislang diskutierten Oxidationsversuchs die Kurve  $(\Delta m/A)^2 = f(t)$  berechnet. Diese Kurve ist im Vergleich mit der Geraden für ausschließlich diffusionskontrolliertes Schichtenwachstum in Abbildung 72a dargestellt. Hieraus ist abzulesen, daß bei der zugrundegelegten Versuchsbedingung selbst nach einer relativ utopischen Versuchszeit von 20000 Stunden (= ca. 2,3 Jahre!) die Steigung der berechneten Kurve noch immer deutlich von der für ausschließlich diffusionskontrollierte Reaktion verschieden ist, nämlich nur



84 % davon beträgt.

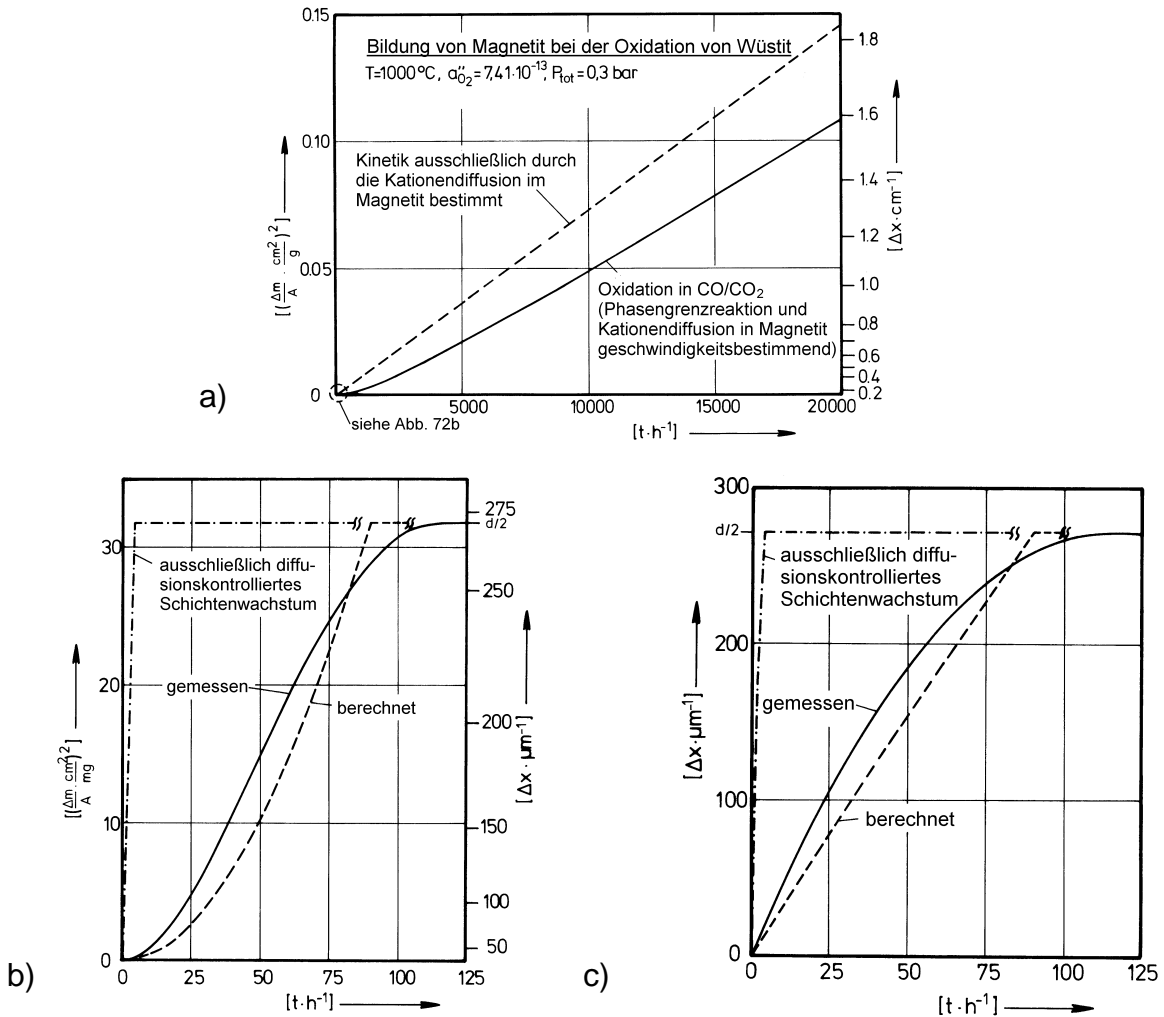


Fig. 72: a) Quadrat der theoretischen Massezunahme pro Flächeneinheit als Funktion der Reaktionszeit bei der Oxidation von Wüstit zu Magnetit für  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $a_{\text{O}_2}'' = 7,41 \cdot 10^{-13}$  und  $P \approx 0,3 \text{ bar}$ . Berechnete Daten: a) Kationendiffusion ist geschwindigkeitsbestimmend, b) sowohl Kationendiffusion als auch Phasengrenzreaktion sind geschwindigkeitsbestimmend.

b) Ausschnitt aus Fig. 72a für eine maximale Produktschichtdicke von  $2,72 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$  zusammen mit den Ergebnissen eines Oxidationsexperiments.

c) Dicke der Magnetitschicht als Funktion der Zeit (Daten wie in Fig. 72b).

Da bei Oxidationsmessungen stets Proben endlicher Dicke verwendet werden, ergeben sich in der diskutierten Darstellungsweise immer mehr oder weniger S-förmige Kurven. In der Nähe des Wendepunktes dieser Kurven läßt sich ein Teil der Meßkurve immer durch eine Gerade beschreiben, deren Steigung maximal den für diffusionskontrolliertes, parabolisches Wachstum charakteristischen Wert besitzen kann, jedoch nicht unbedingt hat. Anhand von Abbildung 72a ist leicht einzusehen, daß bei nicht genügend großen Magnetitschichtdicken dann von der Dicke dieser Schichten abhängige Steigungen abgegriffen werden, die erheblich kleiner sein können, als der entsprechende Wert für den Fall diffusionskontrollierter Reaktion. Liegt z.B. der Wendepunkt in einer experimentell ermittelten Kurve von  $\Delta x^2$  (bzw.  $(\Delta m/A)^2$ ) als Funktion der Zeit  $t$  bei einer Versuchszeit, die einer Schichtdicke von größenordnungsmäßig 0,3 cm entspricht, so wird für die diskutierten Versuchsbedingungen eine scheinbar parabolische Geschwindigkeitskonstante abgeleitet, die etwa nur halb so groß ist, wie der für diffusionskontrolliertes Wachstum charakteristische Wert.

Um die Ergebnisse von Rechnung und Experiment miteinander vergleichen zu können, ist in Abbildung 72b ein Ausschnitt vom Bild 72a für relativ kurze Reaktionszeiten für die Oxidation einer endlichen Probe gleicher Dicke, wie sie bei dem bislang diskutierten Versuch verwendet wurde, wiedergegeben; zusätzlich ist die aus dem durchgeführten Experiment abgeleitete Kurve mit eingezeichnet. Die recht gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment bestätigt die Anwendbarkeit der der Rechnung zugrunde liegenden Modellvorstellungen zur Kinetik der Oxidation von Wüstit zu Magnetit in CO/CO<sub>2</sub>-Gasgemischen. Für Versuchszeiten zwischen ca. 30 und 50 Stunden ist der Verlauf der aus dem Oxidationsexperiment abgeleiteten in Abbildung 72b gezeigten Kurve linear; die Steigung in diesem Bereich hat, wie dem Bild zu ent-

nehmen ist, mit der für ein diffusionskontrolliertes Wachstum von Magnetit charakteristischen Steigung nichts gemein. Ergänzend ist in Abbildung 72c schließlich noch das auf Schichtdicken umgerechnete Versuchsergebnis im Vergleich mit den berechneten Werten für eine ausschließlich diffusionskontrollierte Bildung von Magnetit und für die Wüstitoxidation zu Magnetit in CO/CO<sub>2</sub>-Gemischen dargestellt.

Wie bereits ausgeführt wurde, kann aus dem Sauerstoffumsatz an der Phasengrenze Magnetit/Gas oder dem Eisenfluß durch die Magnetitschicht bei der Oxidation von Wüstit zu Magnetit in CO/CO<sub>2</sub>-Gemischen die Geschwindigkeitskonstante für die Phasengrenzreaktion der Sauerstoffübertragung aus einem CO/CO<sub>2</sub>-Gemisch an Magnetit abgeleitet werden, vorausgesetzt, daß die Phasengrenzreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Dies ist zu Reaktionsbeginn, also bei  $t \rightarrow 0$ , der Fall. Die Sauerstoffaktivität  $a_{O_2}^*$  an der Phasengrenze Magnetit/Gas ist dann identisch mit der Sauerstoffaktivität  $a'_{O_2}$  an der Phasengrenze Wüstit/Magnetit und die gesamte die Reaktion treibende Kraft wird für die Phasengrenzreaktion der Sauerstoffübertragung verbraucht. Aus dem Sauerstoffumsatz bei  $t \rightarrow 0$  kann dann mit Hilfe von Gleichung (278) der Wert der Phasengrenzreaktionskonstanten  $k(a_{O_2}^*)$  für  $a_{O_2}^* = a'_{O_2}$  ermittelt werden. Dazu wurden alle unter Verwendung von CO/CO<sub>2</sub>-Gemischen (bzw. in einem Fall von einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Gemisch) mit verschiedenen Sauerstoffaktivitäten  $a''_{O_2}$  durchgeführte Oxidationsversuche ausgewertet. Die dabei abgeleiteten Zahlenwerte für  $k(a'_{O_2})$  sind in Abbildung 73 als Funktion der Sauerstoffaktivität  $a''_{O_2}$  der bei den Versuchen verwendeten Gasgemische dargestellt. Zum Vergleich ist der aufgrund der Daten von Grabke [304] extrapolierte Wert für  $k(a'_{O_2})$  nach Gleichung (293) mit eingezeichnet. Die aus den durchgeführten Oxidationsversuchen abgeleiteten Geschwindigkeitskonstanten unterscheiden sich um einen Faktor von 0,75 bis 3 von dem auf-

grund der Daten von Grabke extrapolierten Wert. Dieses ist in Anbetracht der möglichen Variationen in den Oberflächenrauigkeiten ein durchaus akzeptables Resultat.

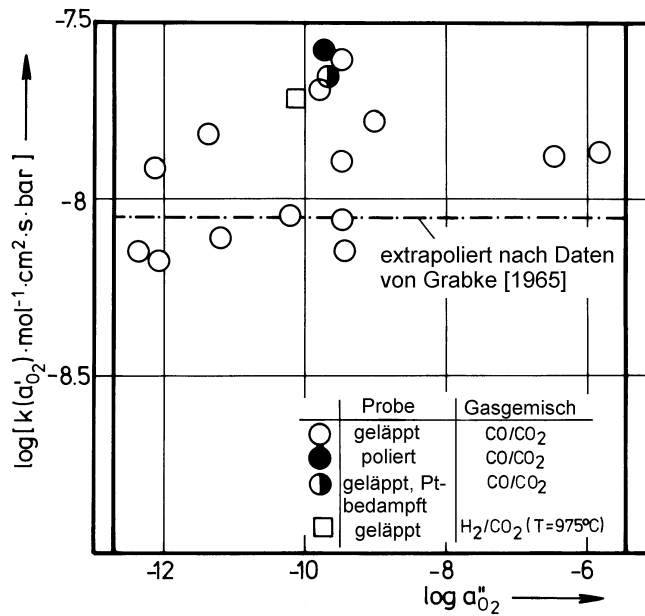


Fig. 73: Aus Oxidationsversuchen abgeleitete Geschwindigkeitskonstanten für die Phasengrenzreaktion der Sauerstoffübertragung zwischen einer CO/CO<sub>2</sub>-Gasmischung und Magnetit bei T = 1000 °C und  $a_{O_2}^* = a_{O_2}(Fe_{1-\Delta}O/Fe_{3-\delta}O_4)$ .

Bei den durchgeführten Versuchen wurden sowohl Wüstit- als auch Magnetitproben, die dann in der Versuchsanordnung zu Wüstit reduziert wurden, eingesetzt. Die Proben wurden normalerweise unter Verwendung einer 30 µm-Diamantscheibe planparallel geläppt. Der Versuch, durch Polieren der Probenoberfläche oder durch Aufdampfen von etwas Platin auf die Oberfläche die Kinetik der Sauerstoffübertragung entscheidend zu verändern, brachte keinen sichtbaren Erfolg, wie auch das Ersetzen von CO/CO<sub>2</sub>- durch ein H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Gemisch. Bei der Verwendung von H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Gemischen anstelle von CO/CO<sub>2</sub> ist dagegen, wie bereits angeführt, mit einer erheblichen Steigerung der Phasengrenzreaktionsgeschwindigkeit zu rechnen, so daß der

Übergang zu einem diffusionskontrollierten Schichtenwachstum bei der Wüstit-oxidation zu Magnetit dann bei kleineren Schichtdicken erfolgt als bei der Oxidation in CO/CO<sub>2</sub>-Gasgemischen.

Als nächstes soll die Reduktion von Hämatit zu Magnetit in CO/CO<sub>2</sub>-Gasgemischen diskutiert werden. Wie bei der Oxidation von Wüstit zu Magnetit in CO/CO<sub>2</sub>-Gasgemischen sind auch bei der Reduktion von Hämatit zu Magnetit in solchen Gasatmosphären die Phasengrenzreaktion der Sauerstoffübertragung zwischen Reaktionsgas und Magnetitoberfläche und die Kationendiffusion im Magnetit als Reaktionswiderstände hintereinander geschaltet. Erster Schritt bei der Diskussion der Reduktionskinetik ist die Berechnung der Aufteilung der treibenden Kraft für die Gesamtreaktion auf die beiden stattfindenden Einzelprozesse. Die Berechnung wurde für 1 bar Gesamtdruck bei 1000 °C und CO/CO<sub>2</sub>-Reduktionsgase mit verschiedenen Sauerstoffaktivitäten  $a'_{O_2}$  durchgeführt. Der auf die Kationendiffusion im Magnetit wirkende Anteil  $\chi$  der gesamten treibenden Kraft ist in Abbildung 74 für CO/CO<sub>2</sub>-Reduktionsgase mit verschiedenen Sauerstoffaktivitäten  $a_{O_2}$  als Funktion der Dicke der Produktschicht angegeben. Der Vergleich mit Bild 70 zeigt, daß bereits bei viel kleineren Schichtdicken als bei der Oxidation von Wüstit zu Magnetit ein starkes Anwachsen des auf die Kationendiffusion wirkenden Anteils  $\chi$  der treibenden Kraft stattfindet. Unverändert gilt jedoch auch für den Fall der Hämatitreduktion der Befund, daß mit steigender Sauerstoffaktivität von CO/CO<sub>2</sub>-Gasgemischen die Produktschichtdicke ansteigt, bei der beispielsweise jeweils 50 % der treibenden Kraft auf die Diffusion und auf die Phasengrenzreaktion wirken.

Aus Daten zur Dichte von Magnetit und Hämatit ergibt sich, daß das Molvolumen bezogen auf Eisen, bei der Reduktion von Hämatit zu Magnetit zwar um 2,2 % abnimmt,

aber auch, daß an der Phasengrenze Magnetit/Hämatit durch den Einbau von Eisenionen in das Hämatitgitter bei der Bildung von Magnetit eine Volumenerhöhung von 10 % auftritt.

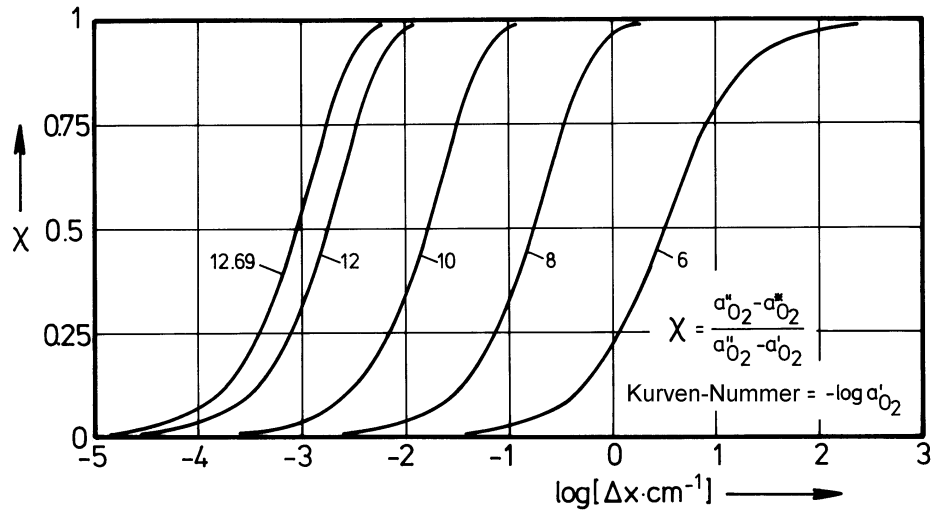


Fig. 74: Anteil  $\chi$  der treibenden Kraft bei der Reduktion von Hämatit zu Magnetit bei  $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $P = 1 \text{ bar}$ , der auf die Diffusion in der Magnetitschicht wirkt, als Funktion der Schichtdicke  $\Delta x$  für verschiedene Sauerstoffaktivitäten  $a_{\text{O}_2}^{\text{I}}$  in  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Gasatmosphären.

Die dadurch bedingten Spannungen können entweder durch Fließvorgänge oder zum Beispiel durch die Ausbildung von Rissen abgebaut werden. Nur im ersten Fall ist mit dem Auftreten dichter Produktschichten zu rechnen, wie sie den Berechnungen hier stets zugrundeliegen. Die einzigen bekannten Ergebnisse von Experimenten zur Reduktion von Hämatit zu Magnetit in  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Gasgemischen, bei denen dichte Produktschichten gebildet wurden, stammen von Edström [325], der bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  in einem 13 %  $\text{CO}$  haltigen  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Gemisch natürliche Hämatit-einkristalle reduziert hat. Eine Angabe des bei den Versuchen herrschenden Gesamtdrucks erfolgt nicht explizit, jedoch ist wohl anzunehmen, daß dieser bei 1 bar lag. Nur bei Versuchszeiten bis zu 15 Minuten wurden von Edström dichte Magne-

titschichten beobachtet; nach längeren Versuchszeiten traten poröse Schichten auf. Um die Versuchsergebnisse von Edström zu diskutieren, wurde zunächst der Eisenfluß durch die Produktschicht aus Magnetit bei der Reduktion von Hämatit in einem 13 % CO haltigen CO/CO<sub>2</sub>-Gemisch, das die Sauerstoffaktivität  $a'_{O_2} = 4,4 \cdot 10^{-13}$  besitzt, als Funktion der Schichtdicke berechnet. Das Resultat dieser Rechnung ist in Abbildung 75 im Vergleich mit dem Eisenfluß für den Fall ausschließlich diffusionskontrollierter Kinetik dargestellt.

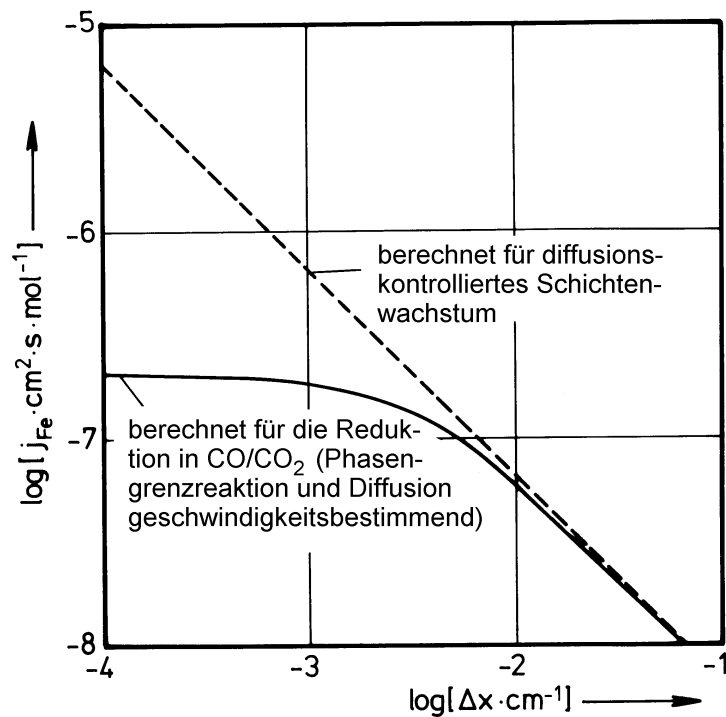


Fig. 75: Eisenfluß durch die Produktschicht aus Magnetit als Funktion der Produktschichtdicke bei der Reduktion von Hämatit in einem CO/CO<sub>2</sub>-Gemisch mit 13 % CO bei  $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $P = 1 \text{ bar}$  im Vergleich zu dem entsprechenden Fluß im Falle einer ausschließlich diffusionskontrollierten Reduktion.

Hieraus ist abzulesen, daß die von Edström gemessenen Produktschichtdicken bis  $84 \text{ } \mu\text{m}$  gerade im Übergangsgebiet zwischen ausschließlich phasengrenzreaktions-

lierter und diffusionskontrollierter Kinetik liegen und daher nicht das Ergebnis eines ausschließlich diffusionskontrollierten Magnetitwachstums sein können. Nachdem der Eisenfluß als Funktion der Produktschichtdicke bekannt ist, kann unter Berücksichtigung der näherungsweise gültigen Gleichung (282) die Produktschichtdicke als Funktion der Reaktionszeit für die von Edström gewählten Versuchsbedingungen berechnet und mit den experimentell bestimmten Schichtdicken verglichen werden. Das Ergebnis dieser Berechnung im Vergleich mit dem Schichtenwachstum bei ausschließlich diffusionskontrollierter Reduktion und den experimentell bestimmten Daten ist in Abbildung 76 dargestellt.

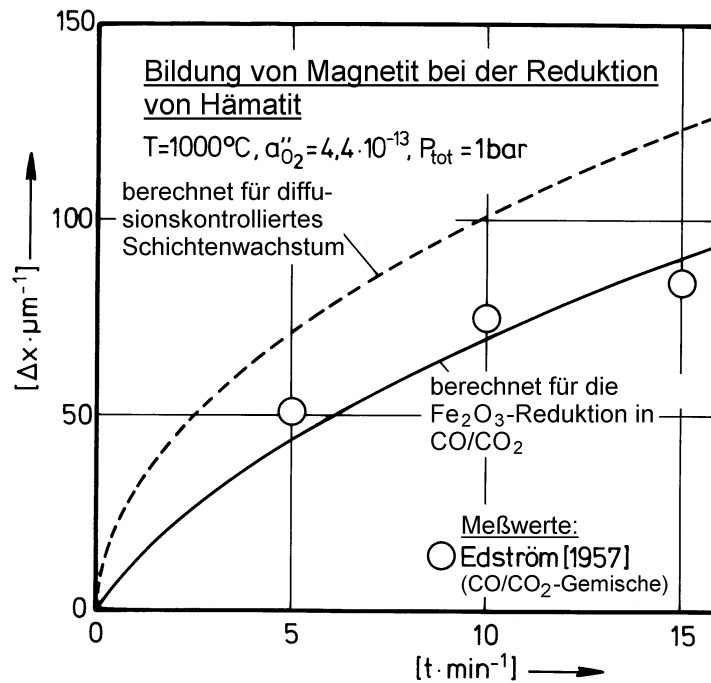


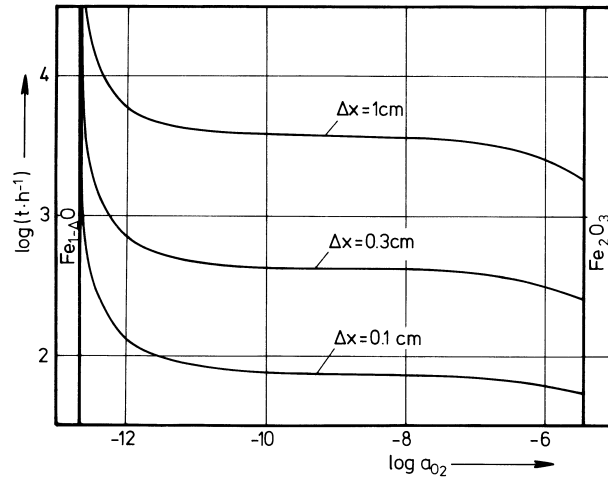
Fig. 76: Schichtdickenwachstum bei der Reduktion von Hämatit zu Magnetit bei  $T = 1000^{\circ}\text{C}$ ,  $a_{\text{O}_2}' = 4,4 \cdot 10^{-13}$  und  $P = 1\text{ bar}$ . Experimentell ermittelte Daten von Edström [325] und berechnete Daten für eine  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Atmosphäre (13 % CO) im Vergleich mit Daten für den Fall ausschließlich diffusionskontrollierter Reduktion.



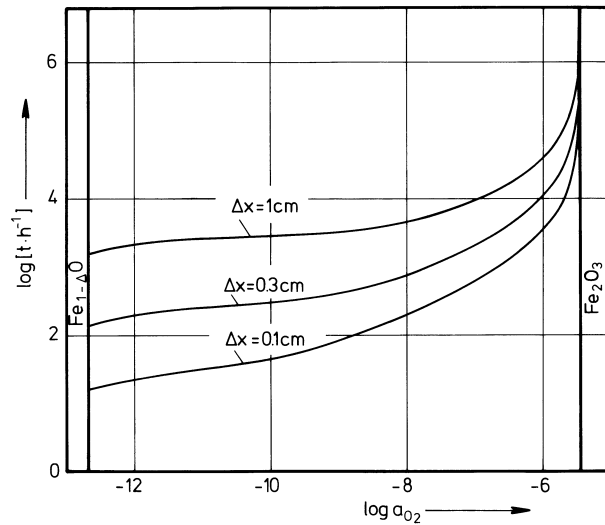
Hieraus ist ersichtlich, daß zwischen Rechnung und Experiment eine gute Übereinstimmung besteht. Wird unter der falschen Voraussetzung, daß bei den durchgeführten Versuchen eine ausschließlich diffusionskontrollierte Kinetik vorliegt, dennoch versucht eine "parabolische" Reaktionsgeschwindigkeitskonstante abzuleiten, so ergibt sich dabei ein falscher, zu niedriger Wert, der etwa um den Faktor zwei unter dem korrekten Wert liegt.

Wie gezeigt wurde, ist die Kinetik der Bildung dichter Magnetitschichten bei der Oxidation von Wüstit und bei der Reduktion von Hämatit in CO/CO<sub>2</sub>-Gasgemischen nunmehr im wesentlichen verstanden. Die richtigen Gleichungen zur phänomenologischen Beschreibung dieser Reaktionen sind bekannt. Die mehr praktische Fragestellung, wie lange es dauert, Magnetitschichten bestimmter Dicke bei den angeführten Reaktionen in CO/CO<sub>2</sub>-Gemischen mit bestimmter Sauerstoffaktivität  $a_{O_2}$  zu bilden, läßt sich, immer unter der Voraussetzung, daß dichte Schichten entstehen, leicht beantworten. Ebenso kann die Frage, wie die zur Bildung einer Magnetitschicht bestimmter Dicke erforderliche Reaktionszeit durch die Sauerstoffaktivität einer CO/CO<sub>2</sub>-Gasmischung beeinflußt werden kann, quantitativ beantwortet werden. Um dieses zu demonstrieren, wurde für  $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $P = 1 \text{ bar}$  sowohl für die Oxidation von Wüstit als auch für die Reduktion von Hämatit zu Magnetit in CO/CO<sub>2</sub>-Gemischen als Funktion der Sauerstoffaktivität der Gasmischung die Zeit berechnet, die erforderlich ist, um Magnetitschichten bestimmter Dicke zu erzeugen. Als Beispiele wurden Schichtdicken von 1, 0,3 und 0,1 cm gewählt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind für den Fall der Wüstitoxidation in Abbildung 77a und für den Fall der Hämatitreduktion in Abbildung 77b wiedergegeben. Aus den Resultaten ergibt sich der für praktische Anwendungen eventuell wichtige Schluß, daß eine Steigerung der treibenden Kraft über weite Sauerstoffaktivitätsbereiche bei der Wüstitoxidation in

CO/CO<sub>2</sub>-Gemischen praktisch ohne Einfluß auf die erforderlichen Reaktionszeiten zum Erreichen bestimmter Schichtdicken ist.



a)



b)

Fig. 77: Erforderliche Zeit um Magnetitschichten der Dicke  $\Delta x$  unter Verwendung von CO/CO<sub>2</sub>-Gasgemischen zu erzeugen als Funktion der Sauerstoffaktivität dieser Gasgemische ( $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ ):

- a) bei der Oxidation von Wüstit,
- b) bei der Reduktion von Hämatit.

Bei der Hämatitreduktion dagegen kann durch die Erhöhung der treibenden Kraft, d.h. durch die Absenkung der Sauerstoffaktivität im Reduktionsgas, immer eine deutliche Erniedrigung der erforderlichen Reaktionszeit erreicht werden.