

# **Aktivitätskoeffizienten von Si und Cr in Fe-Ni-Legierungen und ihre Relevanz für die Thermodynamik planetarer Differentiationsprozesse**

Inaugural-Dissertation

zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Dipl.-Chem.  
Ingo Alexander Vogel  
aus  
Köln

Dezember 2005

Berichterstatter: Prof. Dr. Herbert Palme  
Prof. Dr. Ulrich K. Deiters

Vorsitzender der  
Prüfungskommission: Prof. Dr. Georg Ilgenfritz

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Februar 2006

Für Sylvia



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Planetologischer Hintergrund</b>	<b>3</b>
2.1	Kosmogonie des Sonnensystems . . . . .	3
2.2	Meteorite . . . . .	4
2.3	Eisenmeteorite . . . . .	9
2.4	Spurenelemente in Eisenmeteoriten . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Theoretischer Teil</b>	<b>17</b>
3.1	Thermodynamische Grundlagen . . . . .	17
3.1.1	Aktivität und Aktivitätskoeffizient . . . . .	18
3.1.2	Aktivitätskoeffizient $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$ im Redoxgleichgewicht Si-SiO <sub>2</sub> . . . . .	19
3.1.3	Aktivitätskoeffizient $\gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}}$ im Redoxgleichgewicht Cr-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	20
3.1.4	$f_{\text{O}_2}$ im Redoxgleichgewicht Fe-FeO . . . . .	21
3.2	Sekundärionen-Massenspektrometrie . . . . .	22
3.2.1	$m/z$ -Verhältnisse . . . . .	22
3.2.2	Der Relative Empfindlichkeitsfaktor (RSF) in der SIMS-Spektroskopie . . . . .	24
3.2.3	Vorgehensweise bei unbekanntem SIMS-Referenzelement . . . . .	26
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>29</b>
4.1	Arbeitstechniken . . . . .	29
4.1.1	Probenpräparation . . . . .	29
4.1.2	Hochtemperaturöfen . . . . .	31
4.1.3	Messung von Temperatur und Sauerstoffugazität . . . . .	33

## INHALTSVERZEICHNIS

---

4.1.4	Vergleich der erhaltenen $f_{\text{O}_2}$ bestimmt über EMK und FeO-Gehalt . . . . .	38
4.2	Verwendete Chemikalien . . . . .	40
4.3	Versuche im System Silicium-Eisen-Nickel . . . . .	41
4.4	Versuche im System Chrom-Eisen-Nickel . . . . .	42
<b>5</b>	<b>Analytischer Teil</b>	<b>45</b>
5.1	Elektronenstrahl-Mikroanalyse (EMPA) . . . . .	45
5.1.1	Allgemeines . . . . .	45
5.1.2	Nachweisgrenzen bei EMPA-Messungen . . . . .	50
5.2	Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) . . . . .	56
5.2.1	Allgemeines . . . . .	56
5.2.2	Massenauflösung bei SIMS-Messungen . . . . .	57
<b>6</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>59</b>
6.1	Ergebnisse der Versuche im System Si-Fe-Ni . . . . .	59
6.1.1	Versuche bei 1250 °C . . . . .	61
6.1.2	Versuche bei 1300 °C . . . . .	62
6.1.3	Versuche bei 1350 °C . . . . .	64
6.1.4	Versuche bei 1400 °C . . . . .	65
6.1.5	Temperaturabhängigkeit . . . . .	67
6.1.6	Vergleich der EMPA- mit den SIMS-Daten . . . . .	69
6.2	Ergebnisse der Versuche im System Cr-Fe-Ni . . . . .	72
6.2.1	Problematik der Cr-Zonierung . . . . .	73
6.2.2	Versuche bei 1300 °C . . . . .	75
6.2.3	Versuche bei 1350 °C . . . . .	77
6.2.4	Versuche bei 1400 °C . . . . .	78
6.2.5	Temperaturabhängigkeit . . . . .	80
6.3	Ergebnisse aus der Messung von Eisenmeteoriten . . . . .	81
<b>7</b>	<b>Diskussion</b>	<b>85</b>
7.1	Vergleich mit Literaturdaten . . . . .	85
7.2	Berechnete Si-Gehalte von Eisenmeteoriten . . . . .	90
7.3	Die Diffusion als zeitbestimmender Faktor . . . . .	95

7.4	Implikationen für planetare Differentiationsprozesse . . . . .	96
7.5	Schlußfolgerungen . . . . .	103
<b>A</b>	<b>Abkürzungs- und Größenverzeichnis</b>	<b>105</b>
<b>B</b>	<b>Tabellen</b>	<b>107</b>
B.1	System Si-Fe-Ni . . . . .	107
B.2	System Cr-Fe-Ni . . . . .	109
B.3	Gleichgewichtskonstanten . . . . .	110

*INHALTSVERZEICHNIS*

---

# Kurzfassung

Die Erde und viele andere planetare Körper besitzen Metallkerne, die wahrscheinlich aus einer Eisennickellegierung bestehen. Diese resultieren aus einer zumindest partiellen Aufschmelzung in der Frühphase ihrer Geschichte.

Durch die Gravitation hat sich dabei das schwerere Metall vom leichteren Silicat abgetrennt und ist in den Mittelpunkt des Körpers gesunken. Auf diese Weise entstand daraus der Metallkern. Während dieses Segregationsprozesses stand das Metall im Gleichgewicht mit dem Silicat. Eine geringe Menge des Elements Silicium wird – abhängig von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck – aus der Oxidationsstufe +IV zum elementaren Silicium reduziert. Dieses Si wandert in die Metallphase und wird mit ihr in den Kern extrahiert. Die Menge des Si im Fe-Ni-Kern ist demnach ein empfindlicher Indikator für Temperatur und Sauerstoffpartialdruck bei der Kernbildung.

Die meisten Gruppen der Eisenmeteorite werden als Derivate solcher Metallkerne angesehen, die sich während des Aufschmelzens von Planetesimalen gebildet haben. Der Si-Gehalt in Eisenmeteoriten sollte daher Temperatur und Sauerstoffpartialdruck bei ihrer Bildung widerspiegeln. Bisher waren die Si-Gehalte in Eisenmeteoriten nicht bekannt, weil diese unter den Nachweisgrenzen der verwendeten analytischen Methoden (Elektronenstrahl-Mikroanalyse) liegen. Auch der zu weiteren Berechnungen notwendige Aktivitätskoeffizient von Silicium in Eisennickel-Legierungen war bisher nicht ausreichend bekannt. In dieser Arbeit wurden daher die Aktivitätskoeffizienten von Si in FeNi mittels Ofenexperimenten bestimmt.

Dazu wurden als Modellsysteme Silicatschmelzen verwendet, die mit FeNi-Legierungen verschiedener Zusammensetzungen bei unterschiedlichen Temperaturen äquilibriert wurden. Der Si-Gehalt wurde dann per Elektronenstrahl-Mikro-

## INHALTSVERZEICHNIS

---

analyse bestimmt und der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  berechnet. Exemplarisch sollen hier die für Meteorite wichtigen Werte für einen Ni-Massenanteil von 0 % (jeweils erster Wert) und 10 % (zweiter Wert) wiedergegeben werden: 1250 °C:  $3,3 \cdot 10^{-4}$  und  $2 \cdot 10^{-4}$ ; 1300 °C:  $2,9 \cdot 10^{-4}$  und  $2,1 \cdot 10^{-4}$ ; 1350 °C:  $4,5 \cdot 10^{-4}$  und  $2,5 \cdot 10^{-4}$ ; 1400 °C:  $5,6 \cdot 10^{-4}$  und  $4,5 \cdot 10^{-4}$ .

Der Aktivitätskoeffizient von Chrom in Eisennickel-Legierungen wurde auf ähnliche Weise bestimmt, indem festes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit Metall äquilibriert wurde. Danach wurde ebenfalls eine Elektronenstrahl-Mikroanalyse des Cr-Gehalts im Metall durchgeführt und der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}}$  berechnet. Wieder sollen hier die für Meteorite wichtigen Werte bei Ni-Massenanteilen von 0 % und 10 % angegeben werden: 1300 °C: 2,2 und 1,9; 1350 °C: 0,72 und 3,03; 1400 °C: 1,52 und 1,34.

In Kooperation mit dem Centre de Recherches Péetrographiques et Géochimiques in Nancy, Frankreich, wurden mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie die Si-Gehalte verschiedener magmatischer und nicht-magmatischer Eisenmeteorite bestimmt. Sie liegen für alle untersuchten Eisenmeteorite bei ca.  $0,2 \mu\text{g/g}$ . Zusammen mit den Aktivitätskoeffizienten von Si in FeNi konnten dann Äquilibrierungstemperaturen für Eisenmeteorite berechnet werden. Es zeigte sich, daß diese bei relativ niedrigen Werten um 1250 °C lagen.

Durch Massenbilanzrechnungen konnte weiterhin gezeigt werden, daß die beobachteten niedrigen Si-Gehalte nur durch solche niedrigen Temperaturen in Verbindung mit niedrigen Sauerstoffpartialdrücken erklärt werden können. Dieselben Si-Gehalte könnten zwar auch mit höheren Sauerstoffpartialdrücken bei höheren Temperaturen erreicht werden, dies hätte aber gleichzeitig ein Ansteigen des Ni-Gehaltes des Kern zufolge. Die meisten Eisenmeteorite enthalten aber geringere Ni-Gehalte, womit eine Entstehung bei hohen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken sehr unwahrscheinlich ist.

# Abstract

The Earth and many other planetary bodies have metal cores, presumably of an alloy of Fe and Ni. These cores are the results of gravitational settling of metal in a completely or partially molten silicate.

During the segregation process the metal equilibrated with liquid silicate. A small amount of the oxidized silicon – depending on temperature and oxygen partial pressure – was reduced to elemental silicon and transported together with the metal into the core. The amount of Si in the Fe-Ni core is therefore a sensitive indicator for temperature and oxygen partial pressure during core formation.

Most iron meteorites are probably derived from such metal cores. The amount of Si in iron meteorites should therefore reflect temperature and oxygen partial pressure during core formation. Until now, Si-contents in iron meteorites were not known, as they are below the detection limits of the analytical methods employed (electron-microprobe analysis). The activity coefficient of silicon in iron-nickel alloys, which is necessary for further calculations, is also not well known. Therefore, activity coefficients of Si in FeNi were determined by furnace experiments. Silicate melts were equilibrated with FeNi-alloys of different composition at different temperatures. Si contents in the metal were then analyzed by electron probe microanalysis and the activity coefficients were calculated. As an example the values relevant for iron meteorites, i.e. alloys with Ni-mass fractions of 0 % (first value) and 10 % (second value), are given here: 1250 °C:  $3.3 \cdot 10^{-4}$  and  $2 \cdot 10^{-4}$ ; 1300 °C:  $2.9 \cdot 10^{-4}$  and  $2.1 \cdot 10^{-4}$ ; 1350 °C:  $4.5 \cdot 10^{-4}$  and  $2.5 \cdot 10^{-4}$ ; 1400 °C:  $5.6 \cdot 10^{-4}$  and  $4.5 \cdot 10^{-4}$ .

Activity coefficients of chromium in iron-nickel alloys were determined in a similar way: Solid  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  was equilibrated with metal. Cr contents in the metal was analyzed by electron probe microanalysis, and the activity coefficients were cal-

culated. Results are 1300 °C: 2.2 und 1.9; 1350 °C: 0.72 und 3.03; 1400 °C: 1.52 und 1.34.

In cooperation with the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques in Nancy, France, Si contents in iron meteorites from different groups were determined by the means of a secondary ion mass spectrometer. Si-contents are about  $0.2\ \mu\text{g/g}$  for all investigated iron meteorites. Combined with the activity coefficient of Si in FeNi the equilibration temperatures for iron meteorites of about 1250 °C were calculated.

From mass balance calculation it could also be shown, that the observed low Si-contents could only be explained by low temperatures in combination with low oxygen partial pressures. Although similarly low Si-contents are achieved by higher oxygen partial pressures and higher temperatures, this possibility can be excluded as this would lead to an increased Ni-content in the core. Most iron meteorites, however, have lower Ni contents. This makes a formation at high temperature and oxygen partial pressure conditions very unlikely.

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Frage nach der Entstehung und Entwicklungsgeschichte des Sonnensystems beschäftigt die Wissenschaft, seitdem sie Kenntnis von seiner Existenz und genauen Struktur erlangt hat.

Glücklicherweise stellen die Körper des Asteroidengürtels zwischen Mars und Jupiter Relikte aus der Frühzeit des Sonnensystems dar, deren Bruchstücke uns in Form von Meteoriten erreichen und so der Forschung zur Verfügung stehen.

Eine besondere Art von Meteoriten, die Eisenmeteorite, vermögen uns Genaueres über die Vorgänge bei der Planetenentstehung zu verraten. Diese Meteorite repräsentieren die Metallphase, die sich in planetaren Körpern durch die gravitative Abtrennung von silicatischem und metallischem Material bildete.

Sie spiegelt die Bildungsbedingungen von planetaren Kernen in ihrer Zusammensetzung und ihren kosmochemischen Eigenschaften wieder. Mit den heutigen Meßmethoden können diese Eigenschaften gemessen werden, und es kann mit Hilfe der Thermodynamik auf die Entstehungsbedingungen zurückgeschlossen werden. In dieser Arbeit wurden sowohl Messungen an Eisenmeteoriten als auch Experimente durchgeführt.

Die erhaltenen Resultate sollen dazu beitragen, die Bildungsbedingungen von Eisenmeteoriten und damit die Frühzeit des Sonnensystems besser zu verstehen.



# Kapitel 2

## Planetologischer Hintergrund

### 2.1 Kosmogonie des Sonnensystems

Unser Sonnensystem entstand vor ca. 4,6 Milliarden Jahren. Zu Beginn bestand es aus einer Wolke aus Gas und Staub, welche dann – eventuell angestoßen durch Schockwellen einer Supernovaexplosion – durch Eigengravitation kollabierte. Die Massenansammlung im Kern bildete die Protosonne, deren Lichtabstrahlung anfangs im Unterschied zur heutigen Sonne nicht aus Kernfusionsreaktionen, sondern aus der Umwandlung von Gravitationsenergie in Strahlung herrührte. Die Fusionsreaktion im Kern setzte erst später ein. In der um die junge Sonne rotierenden Staubscheibe formten sich durch Kollisionen innerhalb weniger hunderttausend Jahre größere Aggregate. Diese erreichten Größen von 10 bis 1000 km, es entstanden Planetesimale. Weitere Kollisionen zwischen diesen Planetesimalen formten mondgroße Planetenembryos. [1] Es wird angenommen, daß Jupiter und die anderen massereichen Gasplaneten Saturn, Uranus und Neptun zu einem relativ frühen Zeitpunkt bei der Akkretion solcher Planetenembryos entstanden sind. Hierbei müssen sich sehr große Gesteinskerne gebildet haben, da die Gasplaneten imstande sind, Wasserstoff über die Gravitation in ihrer Atmosphäre festzuhalten. Später entstanden schließlich die kleineren Gesteinsplaneten des inneren Sonnensystems: Merkur, Venus, Erde und Mars. Die zwischen Mars und Jupiter gelegenen, heute als Asteroiden bezeichneten Planetesimale konnten sich aufgrund der starken Gezeitenkräfte des Jupiters nicht zu einem Planeten zusammenballen.

Somit stellen die Körper des Asteroidengürtels Relikte aus der Anfangszeit des Sonnensystems dar. Kollisionen zwischen den Asteroiden bewirken hier eher eine Fragmentierung des Materials. Durch den gravitativen Zug des Jupiters werden manche kleinen Asteroiden bzw. deren Trümmerstücke aus ihrer Umlaufbahn um die Sonne abgelenkt und geraten auf eine die Erdumlaufbahn kreuzende Bahn. Zusammenstöße solchen Materials mit der Erde sind recht häufig; es wird geschätzt, daß pro Jahr etwa 10.000 t extraterrestrische Materie auf die Erde fallen. Glücklicherweise liegt die Größe des niedergehenden Materials meistens unter 1 mm, so daß die meisten Impakte für die Erde ungefährlich sind. Die größeren Bruchstücke mit Massen im kg-Bereich, die Meteorite, stellen ein wichtiges Forschungsobjekt für die Kosmochemie dar, weil ihre chemische und mineralogische Beschaffenheit wichtige Anhaltspunkte für die Rekonstruktion der Entstehung des Sonnensystems liefert.

## 2.2 Meteorite

Die Meteorite können zunächst nach ihrer Herkunft unterschieden werden. Nach den entsprechenden Mutterkörpern kann man hier vier Gruppen unterscheiden:

1. Meteorite, die von Mutterkörpern aus dem Asteroidengürtel stammen (s. vorangegangenes Kapitel),
2. Meteorite vom Mond,
3. Meteorite vom Mars,
4. möglicherweise ausgebrannte Kometenkerne.

Rein morphologisch kann weiterhin zwischen Steinmeteoriten, Eisenmeteoriten und Steineisenmeteoriten unterschieden werden. Die genaue systematische Klassifizierung erfolgt nach chemisch-mineralogischen Gesichtspunkten. Zu diesem Zweck soll hier kurz auf die planetare Differentiation eingegangen werden.

Darunter versteht man ein zumindest partielles, wenn nicht komplettes Aufschmelzen eines planetaren Körpers, verursacht durch Wärme, die von der Akkretion

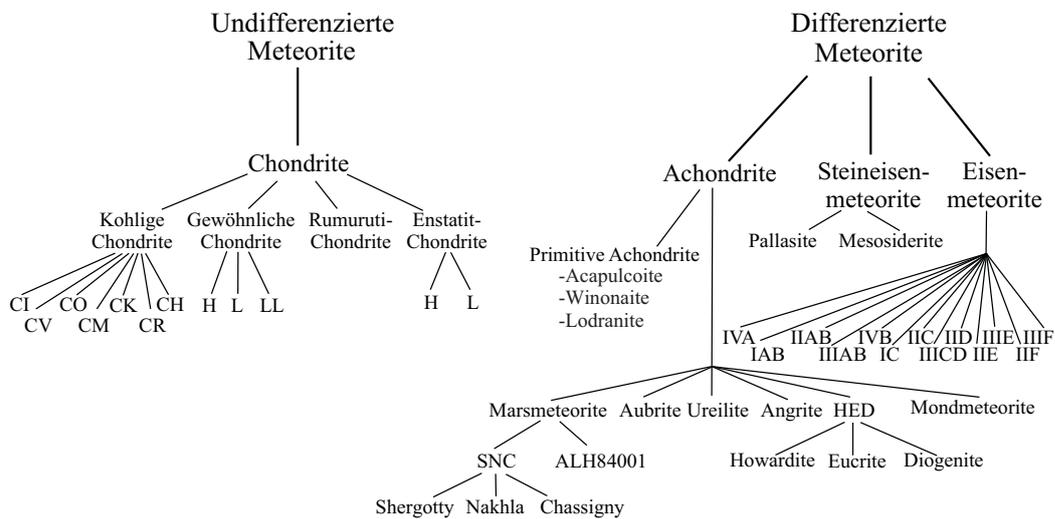


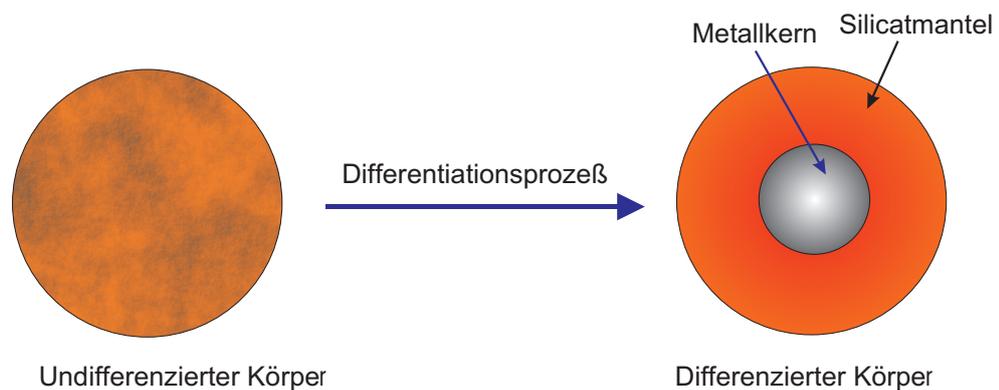
Abbildung 2.1: Klassifikationsschema der Meteorite, modifiziert nach BISCHOFF.

## 2.2. METEORITE

---

oder radioaktiven Zerfallsprozessen (z.B.  $^{26}\text{Al}$ ) herrührt. Im aufgeschmolzenen Zustand trennt sich die dichtere Metall- von der Silicatphase ab, indem sie der Gravitation folgend zum Körpermittelpunkt durchsinkt und dort einen metallischen Kern bildet [2]. Elemente, die mit der Eisenphase in den Kern extrahiert wurden, werden als *siderophil* (grch. „eisenliebend“) bezeichnet, Elemente, die in die Silicatphase partitionierten, als *lithophil* (grch. „steinliebend“).

Auf diese Weise entstand aus einem undifferenzierten Körper, in dem Metall und Silicat homogen verteilt waren, durch Segregation ein differenzierter Körper, bestehend aus Silicatmantel und Metallkern.



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der planetaren Differentiation.

Dieser Prozeß fand statt bei sämtlichen terrestrischen Planeten, also Merkur, Venus, Erde und Mars, sowie bei einigen Asteroiden. Damit können auch die Meteorite entsprechend der Differenzierung ihres Mutterkörpers klassifiziert werden: Undifferenzierte Meteorite stammen von Asteroiden, bei denen die obengenannte Trennung von Metall und Silicat nicht erfolgt ist. Dies sind die sogenannten Chondrite, benannt nach kugeligen Schmelztropfen, den Chondren, einem Hauptbe-

standteil dieser Meteorite, deren genaue Entstehung allerdings noch Gegenstand der Forschung ist.

Die Untergruppe der kohligen Chondrite stellt das mithin primitivste Material des Sonnensystems dar. (Näheres zur Klassifikation siehe [3]). Dagegen stammen differenzierte Meteorite von Körpern, bei denen sich Metallkern und Silicatmantel voneinander getrennt haben. Mantel- und Krustentrümmer eines solchen Körpers bilden Steinmeteorite, die sogenannten Achondrite. (Die Bezeichnung rührt von der Tatsache her, daß die möglicherweise auch hier vorhandenen Chondren beim Differentiationsprozeß zerstört wurden und in den Achondriten daher nicht mehr vorhanden sind.)

Beispiele für Achondrite sind die als HED-Meteorite bezeichneten Howardite, Eukrite und Diogenite, die nach der heutigen Auffassung vom differenzierten Asteroiden Vesta stammen. Weiterhin sind die SNC-Meteorite zu nennen, benannt nach ihren Hauptvertretern Shergotty, Nakhla und Chassigny, welche den Mars als Mutterkörper besitzen. Auch die Mondmeteorite fallen unter die Gruppe der Achondrite, da der Mond wie die terrestrischen Planeten eine Differenzierung erfahren hat.

Meteorite, die aus der Kern-Mantel-Grenze eines differenzierten Mutterkörpers stammen, werden als Steineisenmeteorite bezeichnet. Als bekannteste Vertreter seien hier die Pallasite genannt. Sie bestehen aus einer Eisennickel-Metallmatrix, in die große Olivinkristalle eingebettet sind.

Trümmer des Kerns eines differenzierten Planetoids bilden schließlich die letzte Gruppe, die der Eisenmeteorite. Diese bestehen hauptsächlich aus einer Eisennickellegierung.

Es soll nun noch kurz auf das Auffinden und die Bergung von Meteoriten eingegangen werden. Hierbei wird unterschieden zwischen:

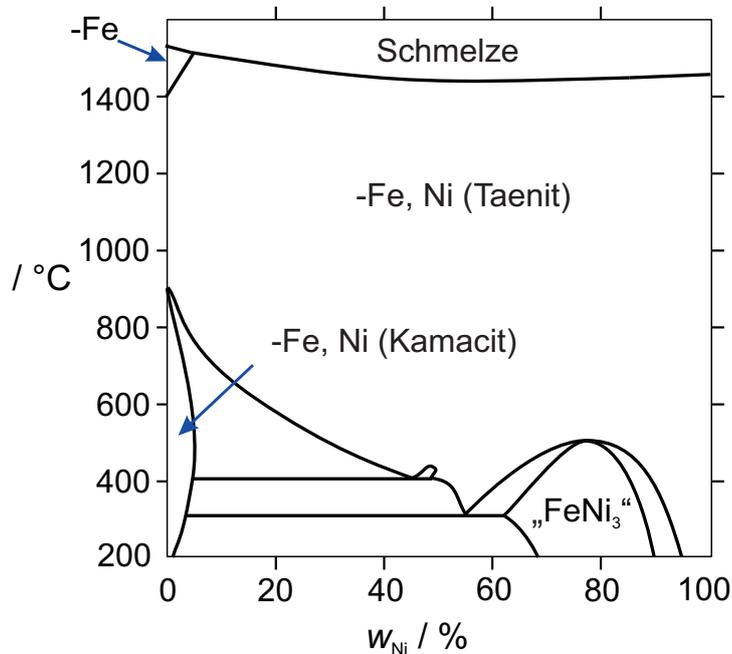
- *Fällen*, d.h. ein Meteoritenfall, verbunden mit einer als Meteor bezeichneten Lichterscheinung, aufgrund derer der Meteorit gesucht und geborgen wurde. Da dies aber eine Anzahl günstiger Zufälle voraussetzt (z.B. muß der Fall beobachtet und überhaupt als solcher interpretiert werden), sind aus Fällen geborgene Meteoriten sehr selten.
- *Funden*, d.h. ein zufälliger Fund eines Meteoriten; sein Falldatum und die

## 2.2. METEORITE

---

Liegezeit auf der Erde sind hier nicht bekannt. (Durch Messung von Radionukliden können diese aber eventuell nachträglich bestimmt werden.)

Um gezielt nach Meteoriten zu suchen, eignen sich Gebiete, in denen diese gegenüber der Umgebung stark auffallen, wie Wüsten oder die Antarktis. Außerdem existieren in verschiedenen Ländern (u.a. Deutschland) Kameranetzwerke, die den Nachthimmel beobachten, um so eventuelle Fälle zu dokumentieren und die Aufschlagposition für die Bergung lokalisieren zu können. [4]



**Abbildung 2.3:** Phasendiagramm des Eisen-Nickel-Systems, nach DINDSDALE und CHART, 1986.  $w_{Ni}$  ist der Massenanteil Ni in der Legierung.

## 2.3 Eisenmeteorite

Eisenmeteorite bestehen hauptsächlich aus einer Eisennickellegierung, wobei der Gesamtmassenanteil Ni bei nicht unter 5 % liegt, 20 % aber nur in Ausnahmefällen überschreitet. Hauptminerale sind dabei Taenit (Bandeisen) mit höherem und Kamacit (Balkeneisen) mit geringerem Nickelanteil. Weitere Bestandteile sind Schreibersit ((Fe,Ni)<sub>3</sub>P) und Troilit (FeS). Bei einigen Eisenmeteoriten sind darüberhinaus silicatische Einschlüsse vorhanden.

Die Klassifizierung der Eisenmeteorite erfolgt nach zwei verschiedenen Schemata, nach strukturellen Klassen und nach chemischen Gruppen. Das historisch gesehen ältere Schema ist die Einteilung nach strukturellen Klassen.

### 2.3. EISENMETEORITE

---

Dazu ist zunächst die Betrachtung des Phasendiagramms des Systems Eisen-Nickel (s. Abb. 2.3) nötig. Bei Abkühlung einer Schmelze mit einem Massenanteil von ca. 10 % Ni kristallisiert bei ca. 1520 °C eine feste Phase aus, die als Taenit bezeichnet wird. Sinkt die Temperatur weiter, wird bei ca. 690 °C die Mischungslücke zwischen Taenit und Kamacit erreicht, es bildet sich die nickelarme Kamacitphase. Der Anteil dieser Phase vergrößert sich mit weiterer Abkühlung, bis schließlich bei 500 °C die Schließungstemperatur der Diffusion erreicht wird.

Die morphologische Folge ist, daß im kubisch-flächenzentrierten Taenit Lamellen aus kubisch-innenzentriertem Kamacit zu wachsen beginnen, deren Größe von der Abkühlgeschwindigkeit abhängt. Die entstehenden Muster werden nach GRAF ALOYS BECK VON WIDMANNSTÄTTEN, der sie im Jahre 1808 zum ersten Male beschrieben hat, WIDMANNSTÄTTENSche Figuren genannt.

Da diese Entmischungslamellen sich parallel zu den Oktaederflächen des Taenits orientieren, bezeichnet man solche Eisenmeteorite als Oktaedrite, Abkürzung O.



**Abbildung 2.4:** Eisenmeteorit mit angeätzter Oberfläche. Erkennbar ist das WIDMANNSTÄTTEN-Muster. Foto: A. Pack, Th. W. Schönbeck, D. C. Hezel

Zur weiteren Klassifikation der Oktaedrite wird die Größe dieser Kamacitlamellen herangezogen. Diese bis ins neunzehnte Jahrhundert zurückreichende Einteilung wurde von BUCHWALD [4] neu definiert, so daß eine bessere Kongruenz zu der weiter unten erwähnten chemischen Klassifizierung gegeben ist.

Für die Lamellenbreite existieren die Abstufungen sehr grob (Ogg, Lamellenbreite größer als 3,3 mm), grob (Og, 1,3 bis 3,3 mm), mittel (Om, 0,5 bis 1,3 mm), fein (Of, 0,2 bis 0,5 mm) sowie sehr fein (Off, Lamellenbreite kleiner als 0,2 mm).

Kühlt man in Abb. 2.3 jedoch eine Schmelze mit einem Massenanteil von 5 % oder kleiner ab, so befindet diese sich unterhalb 650 °C komplett im Kamacitfeld, und kein Taenit bleibt übrig. Meteoriten, die nur aus Kamacitphase bestehen, werden Hexaedrite genannt, abgekürzt H.

Eisennickelschmelzen, die einen Massenanteil von mehr als 30 % Ni enthalten, erreichen bei der Abkühlung die Schließungstemperatur der Diffusion bei ca. 500 °C, bevor es zu einer nennenswerten Entmischung kommen kann. Sie bestehen daher fast komplett aus Taenit mit nur mikroskopisch kleinen Kamacitplättchen und werden Ataxite (Abkürzung D) genannt.

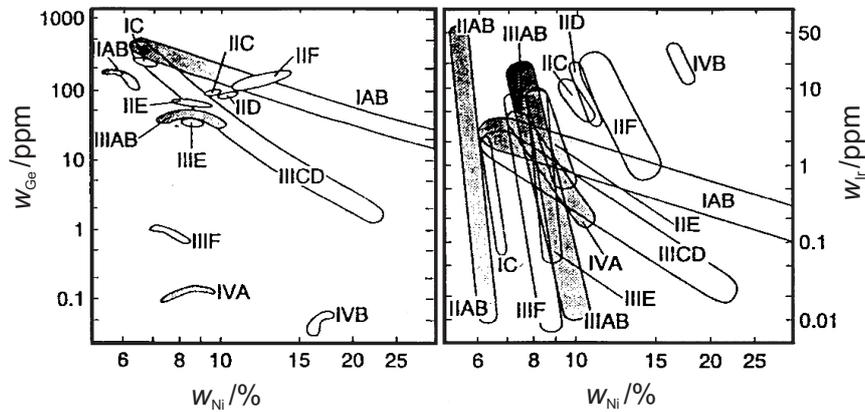
Bei einigen Eisenmeteoriten ist diese soeben geschilderte Klassifikation nicht anwendbar. Sie sind eher feinkörnig strukturiert und enthalten zentimetergroße Kristalle. Daher wird diese Art der Eisenmeteoriten als „anomal“ bezeichnet, abgekürzt Anom.

In neuerer Zeit wurde durch Entwicklung moderner Analysemethoden eine Einteilung in chemische Gruppen vorgenommen. Diese basiert hauptsächlich auf Arbeiten von WASSON [5; 6; 7] und WASSON et al. [8; 9]. (Übersicht in [10]).

Aus ihren Ergebnissen ist ersichtlich, daß bei einer Auftragung von  $\lg(w_{\text{EI}})$  gegen  $\lg(w_{\text{Ni}})$  (mit  $w_{\text{EI}}$  als Massenanteil Spurenelement,  $w_{\text{Ni}}$  als Massenanteil Ni) ca. 85 % aller Eisenmeteorite in eine von 13 unterscheidbaren chemischen Gruppen fallen. Dies ist in Abbildung 2.5 gezeigt, in der jeweils die Massenanteile von Germanium bzw. Gallium gegen den Massenanteil Nickel aufgetragen sind.

Dieses Verhalten der Elemente kann mit fraktionierter Kristallisation erklärt werden. Nickel und andere sogenannte *inkompatible* Elemente bevorzugen die Schmel-

### 2.3. EISENMETEORITE



**Abbildung 2.5:** Chemische Klassifizierung der Eisenmeteorite, aus [11].  $w_{\text{El}}$  Massenanteil Spurenelement,  $w_{\text{Ni}}$  Massenanteil Ni.

ze, *kompatible* Elemente wie Iridium die feste Phase [12]. In der am Anfang ausgeschiedenen festen Phase wird daher ein hoher Ir, aber ein geringer Ni-Gehalt vorhanden sein. Bei weiterem Anwachsen des Festphasenanteils wird der Ir-Anteil deshalb ständig ab-, der Ni-Anteil ständig zunehmen.

Für die chemische Gruppeneinteilung der Eisenmeteorite sind Gallium und Germanium besonders wichtig, weil sie *volatile* (d.h., flüchtige) siderophile Elemente sind [13; 14]. Die volatilere Elemente zeigen eine größere Fraktionierung zwischen den einzelnen Gruppen, aber nur eine geringe innerhalb einer Gruppe ähnlicher Eisenmeteorite.

Ein Drittel aller bekannten Eisenmeteorite gehört zur chemischen Gruppe IIIAB, welche damit die größte Gruppe der Eisenmeteorite darstellt. Im Diagramm  $\lg(w_{\text{El}})$  gegen  $\lg(w_{\text{Ni}})$  bilden die Gruppen IIAB, IIC, IID und IVA Bereiche mit derselben Steigung wie Gruppe IIIAB.

Sie werden als *magmatische Gruppen* bezeichnet, da sich ihre Bildung gut durch komplett aufgeschmolzenen Asteroiden als Mutterkörper erklären lässt, aus denen sich eine feste Metallphase durch fraktionierte Kristallisation abgeschieden hat. Im Gegensatz hierzu fallen die Gruppen IAB, IIICD und IIE, denen ca. ein Fünftel

der Eisenmeteorite angehören, unter die sogenannten *nichtmagmatischen Gruppen*. Gegenüber den magmatischen Gruppen verteilen sich ihre Nickel- und Germaniumgehalte über einen weiteren, ihre Iridiumgehalte über einen schmaleren Bereich. Öfters sind hier auch Einschlüsse von Silicaten oder Phosphaten zu finden.

Der genaue Bildungsmechanismus der nichtmagmatischen Gruppen ist noch nicht bekannt.

Ein Modell, welches kotektische Kristallisation von Metall und Sulfid postuliert, wurde von KRACHER [15] vorgeschlagen. Von WASSON [16; 17] wiederum stammt die Theorie, nichtmagmatische Eisenmeteorite seien aus Schmelzen, die sich infolge von Planetoidkollisionen bildeten, entstanden. Dies könnte niedrigere Äquilibrierungstemperaturen von Metall und Silicat als bei den magmatischen Gruppen bedeuten.

Ähnlich wie bei der strukturellen Klassifizierung existieren auch nach der chemischen Klassifikation Eisenmeteorite, deren Chemismus sich keiner der oben genannten Gruppen zuordnen läßt. Infolgedessen werden sie ebenfalls als (chemisch) anomal bezeichnet und der Gruppe Anom zugerechnet.

In Tabelle 2.1 sind den chemischen Gruppen die strukturellen Klassen gegenübergestellt. Die relativ gute Zuordenbarkeit resultiert aus der oben erwähnten Umdefinition der strukturellen Klassen.

## 2.4 Spurenelemente in Eisenmeteoriten

Bei der Segregation des metallischen Kerns vom silicatischen Mantel werden die siderophilen Elemente mit in den Planeten- bzw. Planetoidenkern extrahiert. Abhängig von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck werden jedoch auch geringe Mengen der Oxide lithophiler Elemente (z.B. Si) zum Element reduziert. Diese in Spurenelementkonzentration vorliegenden lithophilen Elemente lösen sich in der Metallphase und werden ebenfalls mit in den Kern extrahiert.

Die Menge der am Ende im Kern und damit in Eisenmeteoriten vorliegenden Spurenelemente gibt Auskunft über Temperatur und Sauerstoffpartialdruck bei der Kernbildung.

Bei Kenntnis der Spurenelementgehalte (Stoffmengenanteile) einerseits und der

## 2.4. SPURENELEMENTE IN EISENMETEORITEN

---

Chemische Gruppe	Strukturelle Klasse	Gesamtanteil
IAB	Og, Om	18,7 %
IC	Og, Anom	2,1 %
IIAB	H, Ogg	10,8 %
IIC	Off	1,4 %
IID	Om-Of	2,7 %
IIE	Og, Om	2,5 %
IIIAB	Og, Om	32,3 %
IIICD	Of, Off, D	2,4 %
IIIE	Og	1,7 %
IIIF	Og, Om-Of	1,0 %
IVA	Of, Anom	8,3 %
IVB	Anom	2,3 %
Anom	H, O, D, Anom	13,8 %

**Tabelle 2.1:** Zuordnung der chemischen Gruppen zu den entsprechenden strukturellen Klassen. Modifiziert nach [12].

## *KAPITEL 2. PLANETOLOGISCHER HINTERGRUND*

---

relevanten thermodynamischen Parameter (z.B.: Aktivitätskoeffizienten von Nichtmetallen im Metall) andererseits kann dann auf die Bildungsbedingungen des Meteoriten zurückgeschlossen werden.

Dies wiederum könnte als Modell für die Bildung von Planeten- und Planetoidenkernen im gesamten Sonnensystem dienen.

#### *2.4. SPURENELEMENTE IN EISENMETEORITEN*

---

# Kapitel 3

## Theoretischer Teil

### 3.1 Thermodynamische Grundlagen

Um die Äquilibrationstemperatur zwischen Metall- und Silicatphase ableiten zu können, bedient man sich des Massenwirkungsgesetzes für die Oxidation des Spurenelementes.

In dieser Arbeit wurden die für die Aufstellung des Massenwirkungsgesetzes benötigten sogenannten *Aktivitätskoeffizienten* experimentell bestimmt.

In den folgenden Unterkapiteln wird daher zunächst die Definition der Aktivität und des Aktivitätskoeffizienten gegeben. Danach werden die zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten eines Spurenelementes in einer FeNi-Legierung benötigten Gleichungen aus der Formulierung der Gleichgewichtskonstanten für die Oxidbildung hergeleitet.

Es wird dabei davon ausgegangen, daß sich das Oxid in der Silicatphase und das Element in der Metallphase befindet.

Für die Experimente mit Chrom ist dabei berücksichtigt worden, daß Cr normalerweise in Silicatschmelzen bei den betrachteten Sauerstoffugazitäten als Cr(III) vorliegt. Daher mußte hier nur das Gleichgewicht Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berücksichtigt werden.

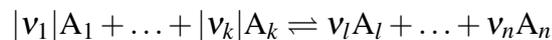
Außerdem erfolgt die Herleitung der Sauerstoffugazität aus der Bildungsreaktion von Eisen(II)oxid. Diese Reaktion fand in der Silicatphase der Proben des Si-Fe-Ni-Systems statt. Dabei wird davon ausgegangen, daß Eisen in der Silicatschmel-

ze nur nur als Fe(II) und nicht als Fe(III) vorliegt.

Die resultierenden Werte dienen als Kontrolle der mit der EMK-Meßzelle gemessenen Sauerstoffkonzentrationen.

#### 3.1.1 Aktivität und Aktivitätskoeffizient

Allgemein gilt in der Thermodynamik für das Massenwirkungsgesetz des Gleichgewichtes



die folgende Formulierung der Gleichgewichtskonstante  $K$ :

$$K = \prod_{i=1}^n a_i^{v_i} \quad (3.1)$$

Dabei sind  $a_i$  die sogenannten *Aktivitäten* des jeweiligen Stoffes  $i$ .  $v_i$  sind die stöchiometrischen Koeffizienten aus der Reaktionsgleichung, für Edukte negativ, für Produkte positiv gezählt.

Analytisch zugänglich sind meist nur die Stoffmengenanteile (früher: Molenbrüche), die definiert sind als die Stoffmenge von  $j$  dividiert durch die Gesamtstoffmenge:

$$x_j = \frac{n_j}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad (3.2)$$

(mit  $n_i$ ,  $n_j$  als den Stoffmengen von  $i$  bzw.  $j$  und  $x_j$  als dem Stoffmengenanteil von  $j$ ).

Ein Zusammenhang zwischen den Stoffmengenanteilen und den Aktivitäten liefert der sogenannte *Aktivitätskoeffizient*  $\gamma$ :

$$a_j = x_j \cdot \gamma_j \quad (3.3)$$

Der Aktivitätskoeffizient repräsentiert somit den Unterschied zwischen realem und idealem Verhalten [18]. Er ist eine Funktion der Temperatur, des Druckes

sowie der Stoffmengenanteile sämtlicher anderen Systemkomponenten. Im allgemeinen läßt sich sagen: Je höher der Anteil einer Systemkomponente ist, desto mehr wird ihr Aktivitätskoeffizient gegen 1 gehen, d.h., desto idealer verhält sich diese Komponente (RAOULTsches Gesetz).

Ist eine Komponente dagegen nur in Spuren vorhanden, bleibt der Aktivitätskoeffizient auch bei nicht zu großen Konzentrationsänderungen dieser Spurenkomponente konstant (HENRYSches Gesetz)[19].

Aus der Größe des Aktivitätskoeffizienten lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Betrachtet werde ein System aus zwei Komponenten, bestehend jeweils aus der Substanz A bzw. B. Etwas B gehe nun in Phase A über. Verhält sich B ideal, gilt für den Aktivitätskoeffizienten von B in A:  $\gamma_B^A = 1$ , und damit  $a_B^A = x_B^A$ .

Ist jedoch  $\gamma_B^A < 1$ , so muß, um die gleiche Aktivität zu erhalten, mehr B in Phase A übergehen als im idealen Fall.

Wenn  $\gamma_B^A > 1$  gilt, muß weniger B in A übergehen als im idealen Fall. Aus der Größe des Aktivitätskoeffizienten von B in A kann daher abgeschätzt werden, ob B die Phase A gegenüber dem idealen Verhalten bevorzugt oder meidet.

### 3.1.2 Aktivitätskoeffizient $\gamma_{Si}^{Me}$ im Redoxgleichgewicht Si-SiO<sub>2</sub>

Ausgehend von der Gleichgewichtsreaktion



kann für die Oxidbildung die Gleichgewichtskonstante  $K_f(SiO_2)$  angesetzt werden zu

$$K_f(SiO_2) = \frac{a_{SiO_2}^{Sil}}{a_{Si}^{Me} \cdot \frac{f_{O_2}}{p^\ominus}} \quad (3.5)$$

(mit  $a_{SiO_2}^{Sil}$  als Aktivität des SiO<sub>2</sub> im Silicat,  $a_{Si}^{Me}$  Aktivität des Si im Metall,  $f_{O_2}$  der Sauerstoffugazität und  $p^\ominus = 1$  bar als dem Standarddruck). Werden die Bedingungen für die experimentelle Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten nun so gewählt, daß gilt  $a_{SiO_2}^{Sil} = 1$  und wenn weiterhin die Beziehung  $a_{Si}^{Me} = \gamma_{Si}^{Me} x_{Si}^{Me}$  berücksichtigt wird (mit  $x_{Si}^{Me}$  als Stoffmengenanteil von Si im Metall und  $\gamma_{Si}^{Me}$  als

### 3.1. THERMODYNAMISCHE GRUNDLAGEN

---

Aktivitätskoeffizient von Si im Metall), folgt:

$$K_f(\text{SiO}_2) = \frac{1}{\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}} \cdot x_{\text{Si}}^{\text{Me}} \cdot \frac{f_{\text{O}_2}}{p^\ominus}} \quad (3.6)$$

Aufgelöst nach  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  ergibt sich:

$$\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}} = \frac{1}{K_f(\text{SiO}_2) \cdot x_{\text{Si}}^{\text{Me}} \cdot \frac{f_{\text{O}_2}}{p^\ominus}} \quad (3.7)$$

Aus der Umrechnung von Stoffmengen- in Massenanteile nach  $x_i = \frac{w_i}{M_i} / \sum \frac{w_j}{M_j}$ , resultiert schließlich die Formulierung für den Aktivitätskoeffizienten von Si in FeNi:

$$\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}} = \frac{M_{\text{Si}} \cdot \left( \frac{w_{\text{Si}}^{\text{Me}}}{M_{\text{Si}}} + \frac{w_{\text{Fe}}^{\text{Me}}}{M_{\text{Fe}}} + \frac{w_{\text{Ni}}^{\text{Me}}}{M_{\text{Ni}}} \right)}{K_f(\text{SiO}_2) \cdot w_{\text{Si}}^{\text{Me}} \cdot \frac{f_{\text{O}_2}}{p^\ominus}} \quad (3.8)$$

$$= \frac{1 + \frac{M_{\text{Si}}}{M_{\text{Fe}}} \cdot \frac{w_{\text{Fe}}^{\text{Me}}}{w_{\text{Si}}^{\text{Me}}} + \frac{M_{\text{Si}}}{M_{\text{Ni}}} \cdot \frac{w_{\text{Ni}}^{\text{Me}}}{w_{\text{Si}}^{\text{Me}}}}{K_f(\text{SiO}_2) \cdot \frac{f_{\text{O}_2}}{p^\ominus}} \quad (3.9)$$

(Mit  $w_{\text{Si}}^{\text{Me}}$ ,  $w_{\text{Ni}}^{\text{Me}}$ ,  $w_{\text{Fe}}^{\text{Me}}$  als den Massenanteilen von Si, Ni, Fe in der Metallphase und  $M_{\text{Si}}$ ,  $M_{\text{Fe}}$ ,  $M_{\text{Ni}}$  als den molaren Massen des jeweiligen Elements.)

#### 3.1.3 Aktivitätskoeffizient $\gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}}$ im Redoxgleichgewicht Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Analog zum vorherigen Kapitel wird für die Bildungsreaktion von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



die Gleichgewichtskonstante angesetzt:

$$K_f(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{\text{Sil}}}{(a_{\text{Cr}}^{\text{Me}})^2 \cdot \left(\frac{f_{\text{O}_2}}{p^\ominus}\right)^{\frac{3}{2}}} \quad (3.11)$$

Wieder seien die Bedingungen so gewählt, daß gilt:  $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{\text{Sil}} = 1$ .

Mit  $a_{\text{Cr}}^{\text{Me}} = \gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}} \cdot x_{\text{Cr}}^{\text{Me}}$  folgt dann:

$$K_f(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{1}{(x_{\text{Cr}}^{\text{Me}})^2 \cdot (\gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}})^2 \cdot \left(\frac{f_{\text{O}_2}}{p^\ominus}\right)^{\frac{3}{2}}} \quad (3.12)$$

Auflösen nach  $\gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}}$  und Substitution des Stoffmengenanteils durch den Massenanteil nach  $x_i = \frac{w_i}{M_i} / \sum \frac{w_j}{M_j}$  liefert den Aktivitätskoeffizienten von Cr in FeNi:

$$\gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}} = \left( \frac{1}{(x_{\text{Cr}}^{\text{Me}})^2 \cdot \left(\frac{f_{\text{O}_2}}{p^\ominus}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot K_f(\text{Cr}_2\text{O}_3)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

$$= \left( \frac{M_{\text{Cr}}^2 \cdot \left(\frac{w_{\text{Cr}}^{\text{Me}}}{M_{\text{Cr}}} + \frac{w_{\text{Fe}}^{\text{Me}}}{M_{\text{Fe}}} + \frac{w_{\text{Ni}}^{\text{Me}}}{M_{\text{Ni}}}\right)^2}{(w_{\text{Cr}}^{\text{Me}})^2 \cdot \left(\frac{f_{\text{O}_2}}{p^\ominus}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot K_f(\text{Cr}_2\text{O}_3)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.14)$$

### 3.1.4 $f_{\text{O}_2}$ im Redoxgleichgewicht Fe-FeO

Unter der Annahme, daß in der Silicatschmelze kein Fe(III), sondern nur Fe(II) vorliegt, kann die Sauerstoffugazität  $f_{\text{O}_2}$  aus dem FeO-Gehalt der Schmelze folgendermaßen berechnet werden: Für die Bildung von Eisen(II)oxid läßt sich für die Bildungsreaktion



### 3.2. SEKUNDÄRIONEN-MASSENSPEKTROMETRIE

---

die Gleichgewichtskonstante schreiben als

$$K_f(\text{FeO}) = \frac{a_{\text{FeO}}^{\text{Sil}}}{a_{\text{Fe}}^{\text{Me}} \cdot \left(\frac{f_{\text{O}_2}}{p^\ominus}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.16)$$

(Mit  $a_{\text{FeO}}^{\text{Sil}}$  als Aktivität von FeO in der Silicatschmelze und  $a_{\text{Fe}}^{\text{Me}}$  als Aktivität von Fe in der FeNi-Legierung.) Auflösen nach  $\frac{f_{\text{O}_2}}{p^\ominus}$  ergibt:

$$\frac{f_{\text{O}_2}}{p^\ominus} = \frac{(a_{\text{FeO}}^{\text{Sil}})^2}{(a_{\text{Fe}}^{\text{Me}})^2 \cdot (K_f(\text{FeO}))^2} \quad (3.17)$$

$$= \frac{(x_{\text{FeO}}^{\text{Sil}} \cdot \gamma_{\text{FeO}}^{\text{Sil}})^2}{(x_{\text{Fe}}^{\text{Me}} \cdot \gamma_{\text{Fe}}^{\text{Me}})^2 \cdot (K_f(\text{FeO}))^2} \quad (3.18)$$

(Dabei sind  $\gamma_{\text{Fe}}^{\text{Me}}$  und  $x_{\text{Fe}}^{\text{Me}}$  Aktivitätskoeffizient bzw. Stoffmengenanteil von Fe in der FeNi-Legierung,  $\gamma_{\text{FeO}}^{\text{Sil}}$  und  $x_{\text{FeO}}^{\text{Sil}}$  der Aktivitätskoeffizient bzw. Stoffmengenanteil von FeO in der Silicatschmelze.)

## 3.2 Sekundärionen-Massenspektrometrie

Die Sekundärionen-Massenspektrometrie ist eine leistungsfähige Analysemethode auf Basis der Massenspektrometrie. Sie eignet sich besonders für Spurenelementanalytik und wurde daher in dieser Arbeit für Si-Analysen verwendet (Genauerer siehe Kapitel 5.2). In diesem Kapitel werden zwei für die Sekundärionen-Massenspektrometrie wichtige Größen, das  $m/z$ -Verhältnis und der *relative sensitivity factor*, hergeleitet.

### 3.2.1 $m/z$ -Verhältnisse

Allgemein erfolgt die Analyse im Massenspektrometer durch Auftrennung der ionisierten Spezies auf einem Kreissegment im magnetischen Feld. Dabei erfolgt Selektion nach dem Quotienten aus Masse und Ladungszahl. Diese Beziehung kann folgendermaßen aus den apparativen Parametern hergeleitet werden [20]:

Um eine Kreisbahn beschreiben zu können, muß auf das geladene Teilchen eine Zentripetalkraft des Betrags

$$F_Z = \frac{m \cdot v^2}{r} \quad (3.19)$$

wirken (mit  $m$  als der Teilchenmasse,  $v$  als seiner Geschwindigkeit und  $r$  als dem Kreisbahnradius). Diese Zentripetalkraft wird von der LORENTZkraft, welche auf bewegte elektrische Ladungen im magnetischen Feld wirkt, erzeugt. Für den Betrag der LORENTZkraft gilt:

$$\begin{aligned} F_L &= Q \cdot v \cdot B \\ &= z \cdot e \cdot v \cdot B \end{aligned} \quad (3.20)$$

(mit  $Q$  als der Ladungsmenge,  $v$  als der Teilchengeschwindigkeit,  $B$  als der magnetischen Flußdichte,  $e$  als der Elementarladung und  $z$  als der Ladungszahl). Gleichsetzen von 3.19 und 3.21 liefert

$$z \cdot e \cdot v \cdot B = \frac{m \cdot v^2}{r} \quad (3.21)$$

Das Teilchen erhält eine kinetische Energie

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m \cdot v^2 \quad (3.22)$$

hervorgerufen durch ein elektrostatisches Feld mit

$$\begin{aligned} E &= Q \cdot U \\ &= z \cdot e \cdot U \end{aligned} \quad (3.23)$$

Gleichsetzung führt zu

$$z \cdot e \cdot U = \frac{1}{2} m \cdot v^2 \quad (3.24)$$

Wird Gl. 3.21 nach  $v$  aufgelöst und in Gl. 3.24 eingesetzt, folgt nach Umstellung

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 \cdot r^2 \cdot e}{2 \cdot U} \quad (3.25)$$

#### 3.2.2 Der Relative Empfindlichkeitsfaktor (RSF) in der SIMS-Spektroskopie

Für Messungen mit dem Sekundärionen-Massenspektrometer (SIMS) werden die Relativen Empfindlichkeitsfaktoren (engl. *relative sensitivity factors*), abgekürzt RSF, verwendet. Dies sind die Zählraten eines bekannten Gehaltes eines Elements bezogen auf ein Referenzelement. Die RSF sind ein Maß für die Empfindlichkeit des Nachweises eines Elementes [21]. Dabei muß der Gehalt eines Referenzelements (bzw. eines seiner Isotope) bekannt sein.

Allgemein gilt für das zu messende Nuklid E und das Referenznuklid R:

$$\frac{I_R}{C_R} = RSF'_{E/R} \cdot \frac{I_E}{C_E} \quad (3.26)$$

(mit  $C_R$ ,  $C_E$  als Teilchenzahlkonzentration von R bzw. E und  $I_R$ ,  $I_E$  als den Signalintensitäten von R und E). Umrechnung in Stoffmengenanteile liefert

$$\frac{I_R}{x_R} = RSF'_{E/R} \cdot \frac{I_E}{x_E} \quad (3.27)$$

(dabei sind  $x_R, x_E$  die Stoffmengenanteile von R und E). Nun müssen die natürlichen Isotopenhäufigkeiten der Nuklide berücksichtigt werden, dafür gilt mit  $x_i^{\text{nat}}$  als der natürlichen Häufigkeit des Nuklids  $i$ ,  $n_i$  als dessen Stoffmenge in der Probe und  $n_{i, \text{ges}}$  als der Stoffmenge aller Isotope des Nuklids in der Probe:

$$x_i^{\text{nat}} = \frac{n_i}{n_{i, \text{ges}}} \quad (3.28)$$

$$\Leftrightarrow n_i = x_i^{\text{nat}} \cdot n_{i, \text{ges}} \quad (3.29)$$

Division durch Gesamtstoffmenge  $n_{\text{ges}}$  der Probe ergibt:

$$x_i = x_i^{\text{nat}} \cdot x_{i, \text{ges}} \quad (3.30)$$

( $x_i$  Stoffmengenanteil des Nuklids  $i$  in der Probe;  $x_i^{\text{nat}}$  natürliche Häufigkeit des Nuklids  $i$ ;  $x_{i, \text{ges}}$  Stoffmengenanteil aller Isotope des Nuklids  $i$  in der Probe).

Einsetzen in Gl. 3.27 und Umstellen führt zu:

$$RSF'_{E/R} = \frac{I_R}{I_E} \cdot \frac{x_{E, \text{ges}}}{x_{R, \text{ges}}} \cdot \frac{x_E^{\text{nat}}}{x_R^{\text{nat}}} \quad (3.31)$$

Umrechnung der Stoffmengen- in Massenanteile über  $x_i = \frac{w_i}{M_i} / \sum \frac{w_j}{M_j}$  ergibt dann:

$$RSF'_{E/R} = \frac{I_R}{I_E} \cdot \frac{w_{E, \text{ges}}}{w_{R, \text{ges}}} \cdot \frac{\overline{M}_R}{\overline{M}_E} \cdot \frac{x_E^{\text{nat}}}{x_R^{\text{nat}}} \quad (3.32)$$

### 3.2. SEKUNDÄRIONEN-MASSENSPEKTROMETRIE

---

(mit  $\overline{M}_E$  bzw.  $\overline{M}_R$  als der mittleren Molaren Masse aller Isotope von E bzw. R und  $w_{E, ges}$  bzw.  $w_{R, ges}$  als dem Massenanteil aller Isotope von E bzw. R in der Probe).

Nun bringt man in Gl. 3.32 die beiden letzten Quotienten von der rechten Seite auf die linke Seite. Jetzt kann, da sich nun alle Konstanten auf der linken Seite befinden, ein neuer RSF definiert werden nach:

$$RSF_{E/R} = RSF'_{E/R} \cdot \frac{\overline{M}_E}{\overline{M}_R} \cdot \frac{x_R^{nat}}{x_E^{nat}} = \frac{I_R}{I_E} \cdot \frac{w_{E, ges}}{w_{R, ges}} \quad (3.33)$$

Aus der nach  $w_{E, ges}$  aufgelösten Formulierung

$$w_{E, ges} = RSF_{E/R} \cdot \frac{I_E}{I_R} \cdot w_{R, ges} \quad (3.34)$$

kann dann aus dem Signalverhältnis gesuchtes Nuklid-Referenznuklid bei Kenntnis des Gehaltes an Referenzelement der Gehalt des gesuchten Elementes berechnet werden.

#### 3.2.3 Vorgehensweise bei unbekanntem SIMS-Referenzelement

Wenn der Gehalt des Referenzelements unbekannt ist, jedoch die RSF aller beteiligten Elemente bekannt sind, so kann die Konzentration aller Nuklide einschließlich des Referenznuklids allein anhand der gemessenen Signalintensitäten bestimmt werden. Beispiel sei eine Legierung, die Eisen, Nickel, Cobalt und Spuren von Silicium enthalte. Gemessen werden die Intensitäten der Nuklide  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{54}\text{Fe}$  und  $^{28}\text{Si}$ .

Die Massenbilanz lautet:

$$w_{\text{Fe}} + w_{\text{Ni}} + w_{\text{Co}} + w_{\text{Si}} = 1 \quad (3.35)$$

Für Eisen erhält man dann

$$1 = \frac{1}{w_{\text{Fe}} + w_{\text{Ni}} + w_{\text{Co}} + w_{\text{Si}}} \quad (3.36)$$

$$\Leftrightarrow 1 = \frac{1}{w_{\text{Fe}} \left( 1 + \frac{w_{\text{Ni}}}{w_{\text{Fe}}} + \frac{w_{\text{Co}}}{w_{\text{Fe}}} + \frac{w_{\text{Si}}}{w_{\text{Fe}}} \right)} \quad (3.37)$$

$$\Leftrightarrow w_{\text{Fe}} = \frac{1}{1 + \frac{w_{\text{Ni}}}{w_{\text{Fe}}} + \frac{w_{\text{Co}}}{w_{\text{Fe}}} + \frac{w_{\text{Si}}}{w_{\text{Fe}}}} \quad (3.38)$$

$$(3.39)$$

Einsetzen der Definitionen der RSF nach  $w_{\text{E}} = RSF_{\text{E/R}} \cdot \frac{I_{\text{E}}}{I_{\text{R}}} \cdot w_{\text{R}}$

$\Leftrightarrow \frac{w_{\text{E}}}{w_{\text{R}}} = RSF_{\text{E/R}} \cdot \frac{I_{\text{E}}}{I_{\text{R}}}$  liefert

$$w_{\text{Fe}} = \frac{1}{1 + RSF_{\text{Ni/Fe}} \cdot \frac{I_{60\text{Ni}}}{I_{54\text{Fe}}} + RSF_{\text{Co/Fe}} \cdot \frac{I_{59\text{Co}}}{I_{54\text{Fe}}} + RSF_{\text{Si/Fe}} \cdot \frac{I_{28\text{Si}}}{I_{54\text{Fe}}}} \quad (3.40)$$

(mit  $I_{54\text{Fe}}$ ,  $I_{59\text{Co}}$ ,  $I_{28\text{Si}}$ ,  $I_{60\text{Ni}}$  als der Signalintensität von  $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{28}\text{Si}$  und  $^{60}\text{Ni}$ .)

Der letzte Summenterm im Nenner kann, da er ein Spurenelement darstellt, aufgrund seiner geringen Größe meist vernachlässigt werden. Die Massenanteile der restlichen Elemente können dann jeweils nach Gl. 3.34 bestimmt werden.

### 3.2. SEKUNDÄRIONEN-MASSENSPEKTROMETRIE

---

# Kapitel 4

## Experimenteller Teil

### 4.1 Arbeitstechniken

#### 4.1.1 Probenpräparation

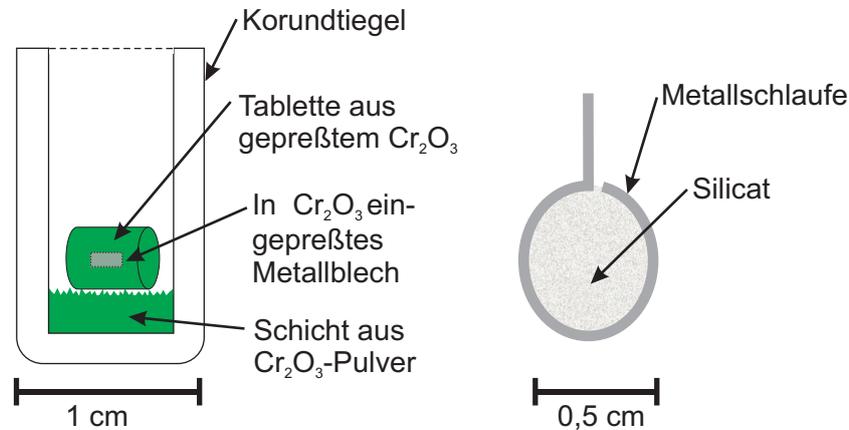
Zwei experimentelle Techniken wurden eingesetzt. Erstens die Schlaufentechnik, bei der Metallegierungen verschiedener Zusammensetzung mit flüssigen Silicatschmelzen äquilibriert wurden; diese Technik eignet sich jedoch nur für Legierungen bz. Metalle, deren Schmelzpunkt über der Versuchstemperatur liegt. Andererseits muß das Silicat bei der Versuchstemperatur schon aufgeschmolzen sein.

Zur Präparation wird aus ca. 0,1 mm dickem Blech, bestehend aus der gewünschten Legierung, ein Streifen von ein bis zwei mm Breite und 1,5 cm Länge geschnitten und zu einer Schlaufe geformt. Das Silicat, welches gemahlen in Pulverform vorliegt, wird danach mit einer geringen Menge einer wäßrigen Lösung von handelsüblichem Tapetenklebstoff vermischt. Der entstandene Silicatbrei wird nun in die Schlaufe gegeben. Zur Trocknung wird die Schlaufe mit dem Silicatbrei kurz in einen Miniaturofen eingebracht, bis das Wasser aus dem Gemisch verdunstet ist und der Silicatbrei nicht mehr aus der Schlaufe tropfen kann.

Die Probe wird dann mit Draht an einem Probenhalter aus Korund befestigt. Dafür hat sich am besten Reineisendraht bewährt, da dieser sich als widerstandsfähig

#### 4.1. ARBEITSTECHNIKEN

---



**Abbildung 4.1:** Schemazeichnung zweier Versuchsanordnungen, links nach Tiegeltechnik, rechts nach Schlaufentechnik präpariert.

sowohl gegen Temperatur wie auch niedrigen Sauerstoffpartialdruck erwies. Der normalerweise standardmäßig bei solchen Versuchen verwendete Platindraht wurde schnell brüchig, wahrscheinlich durch Bildung einer Pt-Fe-Legierung durch sublimiertes oder in eine Carbonylverbindung überführtes Eisen von den Proben-Schlaufen. Dies führte bei mehrtägigen Versuchen dann meistens zu einem Bruch der Aufhängung, wodurch die Probe aus dem Ofen herausfiel und der Versuch somit gescheitert war.

Der bei Eisendraht bestehende Nachteil der Kontamination des Probenmetalls mit Eisen war bedeutungslos, da die Proben selbst fast alle aus Eisenlegierungen bestanden und außerdem die Metallzusammensetzung nach dem Versuch nochmals per Elektronenstrahlmikroanalyse überprüft wurde.

Selbst bei den Proben aus Nickelblech erwies sich eine Eisenkontamination als unproblematisch. Diese wäre außerdem auch bei Halterungsdraht aus Platin eingetreten, da Fe-Proben aus dem gleichen Versuchslauf eine Kreuzkontaminierung verursacht hätten. Wiederum konnte hier per Elektronenstrahlmikroanalyse der Fe-Gehalt bestimmt und in die Auswertungsrechnung einbezogen werden, so daß sich insoweit keinerlei Beeinträchtigungen der Resultate ergaben.

Die zweite Möglichkeit zur Probenpräparation ist die Tiegeltechnik. Dabei wird ein Tiegel aus Inertmaterial (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oder aus einem das Reaktionsgleichgewicht nicht verändernden Material gewählt (hier z.B. Quarz). Hier werden nun

entweder einfach Metallstück und Silicat zusammen in einen Tiegel gegeben, oder – wie bei den Versuchen mit  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – wird das Metallstück in einen Preßling aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  eingepreßt.

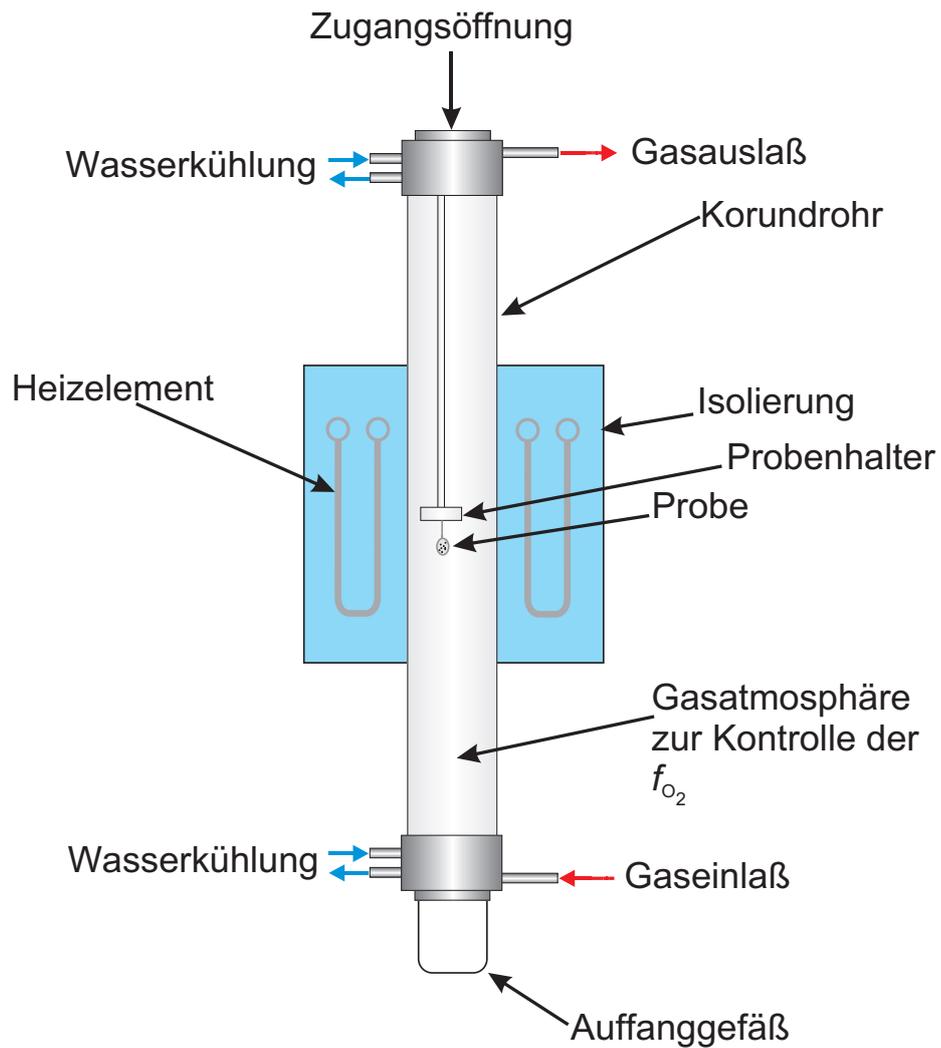
Die Besonderheit dieser Technik liegt darin, daß hier sowohl Fest-fest-, Fest-flüssig- als auch Flüssig-flüssig-Äquilibrierungen vorgenommen werden können. Für Fest-fest-Äquilibrierung kann z.B die feste Legierung in Oxid eingepreßt werden. Ist der Schmelzpunkt des Metalls niedriger, kann hier eine Flüssig-fest-Äquilibrierung erreicht werden.

Die Einstellung eines Flüssig-flüssig-Gleichgewichtes kann durch Verwendung einer entsprechend hohen Versuchstemperatur erzielt werden, beispielsweise bei einem Gemisch aus Metall und Silicat.

Der Tiegel wird dann auch hier wieder mit Draht an einem Korundprobenhalter befestigt. Eisen kann nur bei Temperaturen unterhalb seines Schmelzpunktes verwendet werden. Für höhere Temperaturen bewährte sich im Experiment Wolfram, obwohl dieses Metall sehr hart und spröde ist und damit Schwierigkeiten bei der Verarbeitung mit sich bringt. Dafür ist es jedoch temperaturbeständig und kann auch niedrigen Sauerstoffugazitäten problemlos ausgesetzt werden. Das Problem einer Kontamination der Proben kann nicht ausgeschlossen werden, da hier Wolfram nicht Teil der zu untersuchenden Systeme selbst war. Es erscheint aber zumindest bei einer Fest-fest-Äquilibrierung unwahrscheinlich, daß eine Wolfram-carbonylverbidung in den Preßling eindringen kann, da sich bildende Carbonyle durch die Bauweise des Ofens relativ schnell entfernt werden sollten.

### 4.1.2 Hochtemperaturöfen

Für die Versuche wurde ein Hochtemperaturofen der Firma Gero (Typ 100-250) verwendet, in welchen die präparierten Proben eingebracht wurden. Dort wurden sie mehrere Tage lang bei definierter Temperatur und Sauerstoffugazität belassen. Der Ofen ist in Vertikalbauweise konstruiert (s. Abb. 4.2), bestehend aus einem zentralen ca. 1,5 m langen vertikalen Korundrohr. Dieses ist umgeben von U-förmigen Molybdansilicid-Elementen, die als Teil eines Starkstromkreises in Serie geschaltet sind und so als Widerstandsheizung dienen.



**Abbildung 4.2:** Schematische Darstellung des Hochtemperaturofens Gero 100-250.

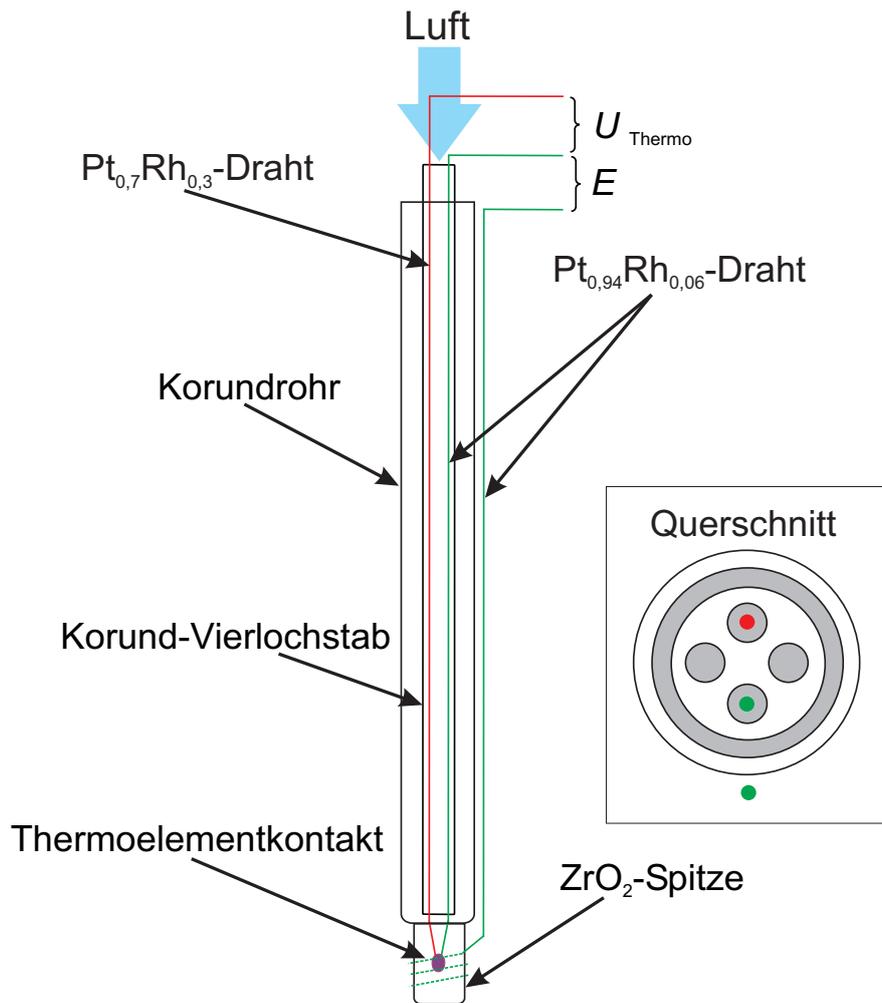
Die beiden Enden des Korundrohrs sind mit wassergekühlten Edelstahlflanschen gasdicht verschlossen. Auf diese Weise kann im Inneren des Rohrs eine von der Umgebungsluft unabhängige Atmosphäre erzeugt werden. Zu diesem Zweck ist der Ofen mit einer Gasmischanlage der Firma Bronkhorst verbunden, die die Zuzusammensetzung von CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> erlaubt. In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Gasgemische aus CO und CO<sub>2</sub> benötigt, durch die über die Reaktionsgleichung



der Sauerstoffpartialdruck vorgegeben werden konnte, indem das Verhältnis CO zu CO<sub>2</sub> vorgegeben wurde. Durch ständiges Absaugen der verbrauchten Gas Mischung bei gleichzeitiger Zuführung frischen Gases kann so ein stationärer Zustand erreicht werden, bei dem der Sauerstoffpartialdruck im Ofen konstant bleibt unabhängig davon, ob durch Reaktionen in der Probe Sauerstoff verbraucht oder gebildet wird. (Näheres siehe [22].) Da die Heizelemente die Maximaltemperatur nur auf einem Rohrabschnitt von ca. 3 cm Höhe erzeugen können, muß die Probe genau in diese sogenannte *heiße Zone* eingebracht werden. Dazu wurde der Probenhalter mit Draht an einem ca. 1 m langen Korundstab befestigt. Knapp über den Proben wurde, um Berührungen mit der Ofenwand zu vermeiden, noch ein Korundring mit Draht am Stab befestigt.

### 4.1.3 Messung von Temperatur und Sauerstoffugazität

Um die Versuchsbedingungen hinsichtlich Temperatur und Sauerstoffugazität genau einstellen zu können, war es notwendig, eine in-situ-Kontrolle beider Größen vorzunehmen. Leider konnten nämlich weder die von der Ofensteuerung angezeigte Temperatur noch die von der Gasmischanlage ausgegebene Sauerstoffugazität direkt verwendet werden. Dies ist darin begründet, daß das Thermoelement des Ofens außerhalb des Korundrohres plaziert ist und so nicht die reale Temperatur im Rohr anzeigen kann. Weiterhin waren für die Gasmischanlage nur Gase der Reinheitsklasse „Standard“ vorhanden, die anscheinend noch Sauerstoffspuren aufwiesen. Auch hier wich damit die reale Sauerstoffugazität von der eingestell-



**Abbildung 4.3:** Schematische Darstellung der EMK-Zelle mit eingebautem Thermoelement.

ten ab. Zur in-situ-Messung wurde ein Thermoelement Typ B verwendet, welches gleichzeitig einen Pol in einer galvanischen Sauerstoffkonzentrationszelle bildete. Über die EMK dieser Sauerstoffkonzentrationszelle konnte der Sauerstoffpartialdruck im Ofen zurückgerechnet werden. (Siehe Abb. 4.3)

Zunächst wurde das Thermoelement präpariert. Dazu wurde in einen Korund-Vierlochstab durch die erste Bohrung ein Draht aus einer Platin-Rhodium-Legierung mit der Zusammensetzung  $\text{Pt}_{0,7}\text{Rh}_{0,3}$  geschoben. In die zweite Bohrung wurde ein Platin-Rhodium-Draht mit der Zusammensetzung  $\text{Pt}_{0,94}\text{Rh}_{0,06}$  eingeführt. Die am anderen Stabende austretenden Spitzen beider Drähte wurden dann verschweißt. An den freien Drahtenden konnte so über ein Multimeter die Thermospannung  $U_{\text{Thermo}}$  abgegriffen und per Tabelle nach DIN 43710 und DIN 43760 in die Temperatur umgerechnet werden.

Das fertige Thermoelement wurde dann in ein einseitig offenes Korundrohr, dessen geschlossene Spitze ein  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - und  $\text{CaO}$ -dotierter  $\text{ZrO}_2$ -Feststoffelektrolyt bildet, eingesetzt.

Um die Feststoffelektrolytspitze des Stabes wurde ein Draht aus einer der beiden Thermolegierungen gewunden, um so die äußere Elektrode zu bilden. Sie war der Ofenatmosphäre ausgesetzt.

Die im Inneren des Rohres befindliche Thermoelementschmelzperle bildete die innere Elektrode. Sie wurde über die verbliebenen zwei freien Bohrungen im Korundstab mit Außenluft gespült, die mittels einer Pumpe hineingedrückt wurde. Zwischen dem außen am Rohr anliegenden Draht und dem Legierungsdraht gleicher Zusammensetzung des Thermoelements konnte dann die EMK der Sauerstoffkonzentrationszelle  $E$  abgegriffen werden. Zur Umrechnung der EMK  $E$  in die Sauerstoffugazität wird die NERNSTsche Gleichung verwendet in ihrer Form für Konzentrationsketten. Dies führt zum Ausdruck

$$E = -\frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{f_{\text{O}_2}^{\text{Ofen}}}{f_{\text{O}_2}^{\text{Luft}}} \right) \quad (4.2)$$

(mit  $f_{\text{O}_2}^{\text{Ofen}}$  als der Sauerstoffugazität im Inneren des Ofens,  $f_{\text{O}_2}^{\text{Luft}}$  als der Sauerstoffugazität der Umgebungsluft,  $F$  als der FARADAY-Konstante,  $R$  als der allgemeinen Gaskonstante und  $T$  als der thermodynamischen Temperatur). Umformung

#### 4.1. ARBEITSTECHNIKEN

---

und Einsetzen der Konstanten ergibt dann:

$$\lg\left(\frac{f_{\text{O}_2}^{\text{Ofen}}}{p^{\ominus}}\right) = \frac{-20,16 \cdot E/\text{mV}}{T/\text{K}} - 0,679 \quad (4.3)$$

(Für  $f_{\text{O}_2}^{\text{Luft}} = 0,21$  bar.)

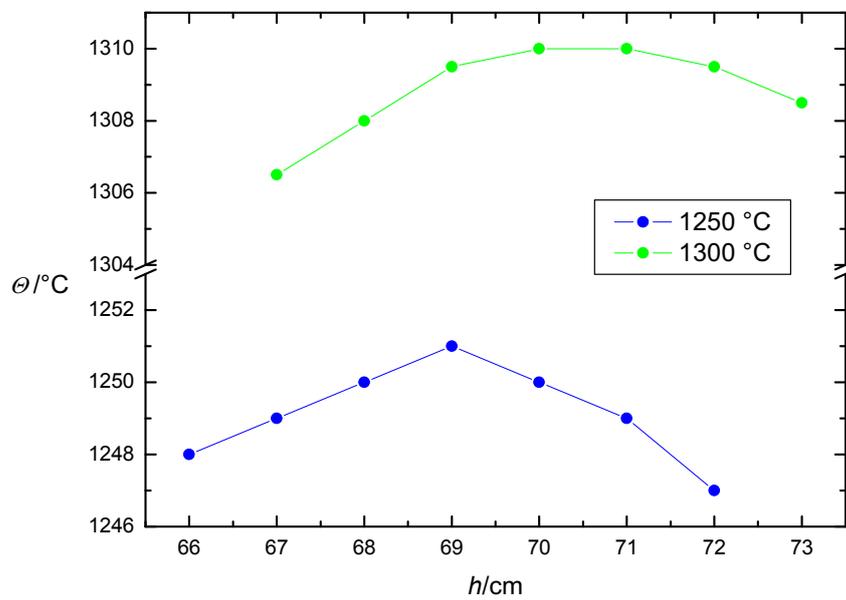
Die korrekte Bestimmung der Sauerstoffugazität ist extrem wichtig für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten. Daher wurde zur Kontrolle bei den Versuchen im Si-Fe-Ni-System eine weitere Bestimmung über den FeO-Massenanteil in der Silicatschmelze durchgeführt. (Siehe dazu die Kapitel 4.1.4 und 3.1.4.) Bei den Versuchen im Cr-Fe-Ni-System war dies nicht möglich, da hier keine Silicatschmelze vorlag.

Um die Temperatur der Probe möglichst genau bestimmen zu können, mußte die vertikale Position der Probe im Ofen vor dem Versuch exakt ausgemessen werden. Die fertige EMK-Zelle wurde dann so im Ofen positioniert, daß die sich Thermoelementschmelzperle genau auf Probenhöhe befand.

Für die Temperaturmessung mußte weiterhin beachtet werden, daß die gemessene Temperatur bedingt durch systematische Fehler um einige °C von der wahren Temperatur abwich. Deshalb mußte das Thermoelement in gewissen Zeitabständen kalibriert werden. Hierzu wurde ein kleines Stück Goldblech in einem Quarztiegel knapp unter der Schmelztemperatur von Gold ( $\Theta_{\text{fus}}(\text{Au}) = 1064,4^{\circ}\text{C}$ ) in den Ofen gehängt. Durch Aufheizung in 1 °C-Schritten und wiederholter Kontrolle des Blechs wurde irgendwann dessen Schmelztemperatur erreicht. Es wurde nun die Differenz zwischen der in diesem Moment vom Thermoelement angezeigten Temperatur und der Schmelztemperatur gebildet. Sie wurde in allen folgenden Messungen zur Korrektur von den gemessenen Werten abgezogen.

Von großer Wichtigkeit war weiterhin die genaue Kenntnis der heißen Zone des Ofens. Daher wurde vor jedem Experiment ein vertikales Temperaturprofil des Ofens aufgenommen.

In Abb. 4.4 ist an zwei exemplarischen Profilen erkennbar, daß die heiße Zone bei höherer Temperatur nach oben wandert und sich verbreitert.



**Abbildung 4.4:** Temperaturprofil des Ofens für 1250 °C und 1300 °C.  $h$  ist der Abstand zwischen Flanschoberkante und heißer Zone.

#### 4.1.4 Vergleich der erhaltenen $f_{O_2}$ bestimmt über EMK und FeO-Gehalt

In Kapitel 4.1.3 wurde schon erwähnt, daß durch Messung des FeO-Gehaltes im Silicat eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung von  $f_{O_2}$  zusätzlich zur EMK-Zelle gegeben ist. Nach Gl. 3.18 läßt sich, wenn  $w_{FeO}^{Sil}$  im Silicat der Probe gemessen wurde,  $f_{O_2}$  berechnen. (Da hierbei Silicat anwesend sein muß, kann diese Methode nur bei den Experimenten aus der Schlaufentechnik angewendet werden.) In Tabelle 4.1 sind jeweils die logarithmischen Werte von  $f_{O_2}$ , erhalten aus der EMK, und die Werte, die aus den FeO-Gehalten berechnet wurden, eingetragen.

$w_{Ni}^{Me}$	1250 °C		1300 °C		1350 °C		1400 °C	
	$\log \frac{f_{O_2}}{p^\ominus}$		$\log \frac{f_{O_2}}{p^\ominus}$		$\log \frac{f_{O_2}}{p^\ominus}$		$\log \frac{f_{O_2}}{p^\ominus}$	
	EMK	FeO	EMK	FeO	EMK	FeO	EMK	FeO
0	-15,13	-15,17	-14,04	-13,82	-13,40	-13,56	-12,87	-12,94
10	-15,13	-15,09	-14,04	-13,79	-13,05	-12,86	-12,87	-12,88
36	-15,13	-15,04	-14,04	-13,80	-13,04	-12,87	-12,87	-12,88
45	-15,13	-14,99	-14,04	-13,70	-13,04	-12,78	-12,87	-12,77

**Tabelle 4.1:** Vergleich der Werte für  $f_{O_2}$ , berechnet aus der EMK der  $O_2$ -Konzentrationszelle, und dem  $w_{FeO}^{Sil}$  im Silicat.

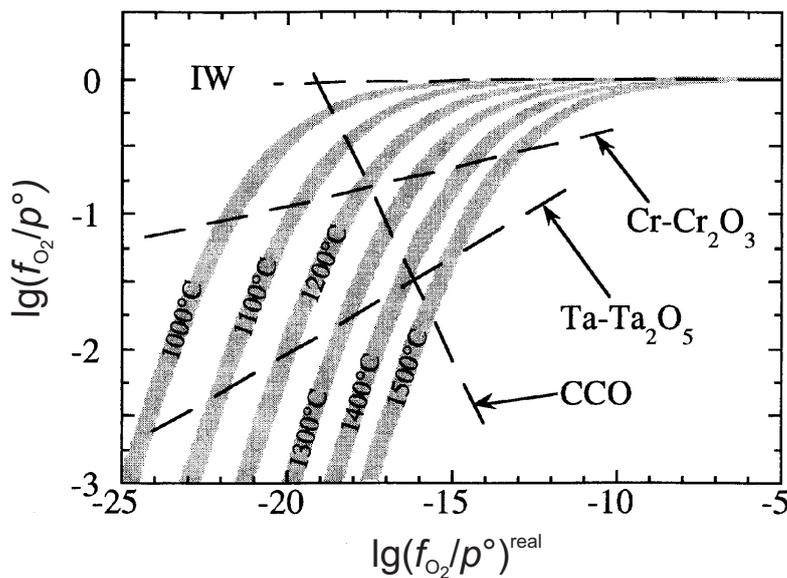
Es ist ersichtlich, daß die Unterschiede gering sind. Sie betragen maximal ca. 0,2 logarithmische Einheiten.

Zu ähnlichen Ergebnissen kommen MENDYBAEV et al., die das nicht-NERNSTSche Verhalten von EMK-Zellen desselben Typs wie die in dieser Arbeit verwendeten genauer untersucht haben [23]. Basierend auf Arbeiten von SCHMALZRIED [24; 25] und WAGNER [26] beschrieben sie die Abweichungen aus der EMK berechneten von der realen  $f_{O_2}$ .

MENDYBAEV et al. bestimmten die reale Sauerstoffugazität durch Widerstandsmessungen an Cr- und Ta-Drähten. Die  $f_{O_2}$  wurde dabei bei gegebener Temperatur so lange variiert, bis Oxidbildung begann und dadurch der Widerstand des Drahtes anstieg. Dies bedeutete das Erreichen des Metall-Oxid-Gleichgewichts.

Dessen  $f_{O_2}$  konnte aus thermodynamischen Daten berechnet werden und wurde mit der  $f_{O_2}$ , die aus der EMK erhalten wurde, verglichen.

In Abbildung 4.5 ist ein Resultat aus [23] wiedergegeben. Es zeigt die Differenz aus realer und berechneter  $f_{O_2}$ , aufgetragen gegen die reale  $f_{O_2}$ .



**Abbildung 4.5:** Differenz der realen und gemessenen Sauerstoffugazität

$$\delta \lg \left( \frac{f_{O_2}}{p^\ominus} \right) = \lg \left( \frac{f_{O_2}}{p^\ominus} \right)^{\text{real}} - \lg \left( \frac{f_{O_2}}{p^\ominus} \right)^{\text{Zelle}} \text{ als Funktion der realen } \lg \left( \frac{f_{O_2}}{p^\ominus} \right) [23].$$

Der Vergleich mit MENDYBAEV et al. bestätigt, daß im für diese Arbeit relevanten Bereich die Abweichungen klein sind.

Allerdings haben die in dieser Arbeit gemessenen Abweichungen teilweise ein positives Vorzeichen, dh. die Zelle zeigt im Gegensatz zu MENDYBAEV zu niedrige Werte an. Gründe dafür könnten in einer Zunahme des Beitrags der elektronischen Leitfähigkeit liegen.

Ein weiteres Problem der Zelle lag darin, daß diese nur die momentane  $f_{O_2}$  anzeigt. Es hat sich aber gezeigt, daß im Verlauf des Experiments die per EMK

## 4.2. VERWENDETE CHEMIKALIEN

---

gemessene  $f_{\text{O}_2}$  leicht abnahm, wahrscheinlich durch ein anfangs noch nicht eingestelltes Gleichgewicht innerhalb der Zelle. Zur Berechnung wurden jedoch nur Anfangs- und Endwert verwendet, da eine Protokollierung der EMK während des Versuches aus technischen Gründen nicht möglich war.

Schließlich liegt zwischen Zelle und Proben ein Abstand von mehreren Zentimetern, so daß die Zelle nicht die exakten  $f_{\text{O}_2}$ - und  $T$ -Werte des Probenortes mißt.

Weitere Fehlerquellen können etwaige, mit bloßem Auge nicht erkennbare Mikrofrakturen in der Zelle oder Kontaktprobleme durch abgebrochene Thermoelementperlen im Zelleninneren darstellen, die die EMK erniedrigen und zu positiven Abweichungen von der realen Fugazität führen würden.

Der FeO-Gehalt wird demgegenüber direkt in der Probe selbst gemessen und sollte demnach exakt die dort während des gesamten Versuches herrschende, mittlere  $f_{\text{O}_2}$  widerspiegeln. Daher wurden – wenn verfügbar – die  $f_{\text{O}_2}$ -Daten aus FeO bevorzugt.

## 4.2 Verwendete Chemikalien

Für die Versuche wurden Eisennickelbleche folgender Zusammensetzung und Hersteller verwendet:

$w_{\text{Ni}}^{\text{Me}}$	$w_{\text{Fe}}^{\text{Me}}$	Hersteller
0 %	100 %	Goodfellow, Chempur
10 %	90 %	Eigene Herstellung
36 %	64 %	Goodfellow
45 %	55 %	Goodfellow
100 %	0 %	Heraeus

**Tabelle 4.2:** Zusammensetzung und Hersteller der verwendeten Legierungsbleche.  $w_{\text{Ni}}^{\text{Me}}$ ,  $w_{\text{Fe}}^{\text{Me}}$ : Massenanteile Ni bzw. Fe in der Legierung.

Die Legierung mit einem Massenanteil von 10 % Nickel wurde synthetisiert, indem Ni- und Fe-Pulver in einem Korundtiegel bei niedriger Sauerstoffugazität zusammengeschmolzen wurden. Der Schmelzkuchen wurde dann aus dem Tiegel herausgelöst und durch Hämmern und Verwendung einer hydraulischen Presse zu

einem etwa 0,1 mm dicken Blechstück ausgewalzt.

Für die Versuche im System Silicium-Eisen-Nickel wurde eine eutektische Anorthit-Diopsid-Mischung mit Massenanteilen von 42 % Anorthit und 58 % Diopsid verwendet, deren Schmelztemperatur bei ca. 1274 °C lag. Das Anorthit-Diopsid-Pulver wurde dann im Massenverhältnis 1,22:1 mit Quarzpulver der Firma Merck gemischt, um im Experiment freien Quarz in der Schmelze vorliegen zu haben und so eine Quarz-Aktivität von 1 zu erreichen. (S. Kapitel 3.1.2)

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für die Versuche im System Cr-Fe-Ni wurde bezogen von der Firma Matthey.

CO und CO<sub>2</sub> wurden als Druckgase im Reinheitsgrad „standard“ bezogen von der Firma Messer.

### 4.3 Versuche im System Silicium-Eisen-Nickel

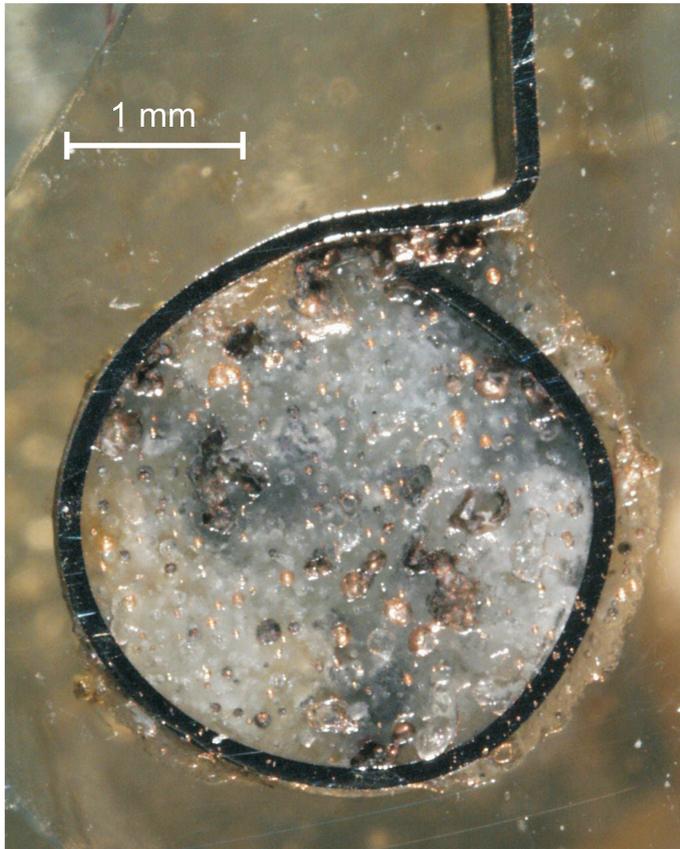
Für das System Silicium-Eisen-Nickel wurden sowohl Schlaufen- als auch Tiegeltechnik verwendet. Die Probenpräparation erfolgte wie im Kapitel 4.1.1 beschrieben:

Für die Schlaufentechnik wurden aus allen Legierungen jeweils eine Schlaufe gebogen, in die die Anorthit-Diopsid-Quarz-Mischung gegeben wurde. Die Proben wurden dann mehrere Tage bei verschiedenen Temperaturen im Ofen belassen. Währenddessen wurde die Sauerstoffugazität im Ofeninneren durch ständiges Spülen mit frischem CO/CO<sub>2</sub>-Gemisch konstant gehalten.

Bei den Versuchen mit Tiegeltechnik wurde Anorthit-Diopsid-Quarz-Pulver zusammen mit einem ca. 2 mm<sup>2</sup> großen Blechstück der jeweiligen Legierung in einen Quarztiegel gegeben und dann auf dieselbe Weise im Ofen äquilibriert.

Nach dem Ende der Äquilibrationszeit wurden die Proben durch schnelles Herausnehmen abgeschreckt, so daß das Silicat glasartig erstarrte.

Abbildung 4.6 zeigt eine solche Probe in Schlaufentechnik, präpariert nach Versuchsende, angeschliffen und kurz vor dem letzten Politurschritt.



**Abbildung 4.6:** Ansicht einer typischen experimentellen Probe präpariert nach der Schlaufentechnik, aufgenommen vor der abschließenden Politur.

#### 4.4 Versuche im System Chrom-Eisen-Nickel

Die Experimente im System Chrom-Eisen-Nickel wurden sämtlich in der Tiegeltechnik durchgeführt, da  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  im betrachteten Temperaturbereich nicht flüssig vorliegt und daher die Schlaufentechnik nicht angewandt werden konnte. Deshalb wurde hier jeweils ein Stück Legierungsblech in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Pulver gegeben und dann mittels einer hydraulischen Presse zu einem Preßling verarbeitet.

Dieser wurde dann in einen Korundtiegel gegeben, wobei vorher der Tiegelboden mit einer Schicht aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bedeckt wurde, um den Preßling möglichst vom Korundtiegel zu isolieren. Diese Vorsichtsmaßnahme wurde getroffen, um mögliche unerwünschte Nebenreaktionen mit dem Tiegelmateriale zu verhindern. Schließlich wurde der Tiegel dann ebenfalls bei den benötigten  $T$ - und  $f_{\text{O}_2}$ -Bedingungen

in den Ofen gehängt.

Entnahme und Abschrecken bei Versuchsende erfolgte analog zu den Proben des Silicium-Eisen-Nickel-Systems.

#### *4.4. VERSUCHE IM SYSTEM CHROM-EISEN-NICKEL*

---

# Kapitel 5

## Analytischer Teil

### 5.1 Elektronenstrahl-Mikroanalyse (EMPA)

#### 5.1.1 Allgemeines

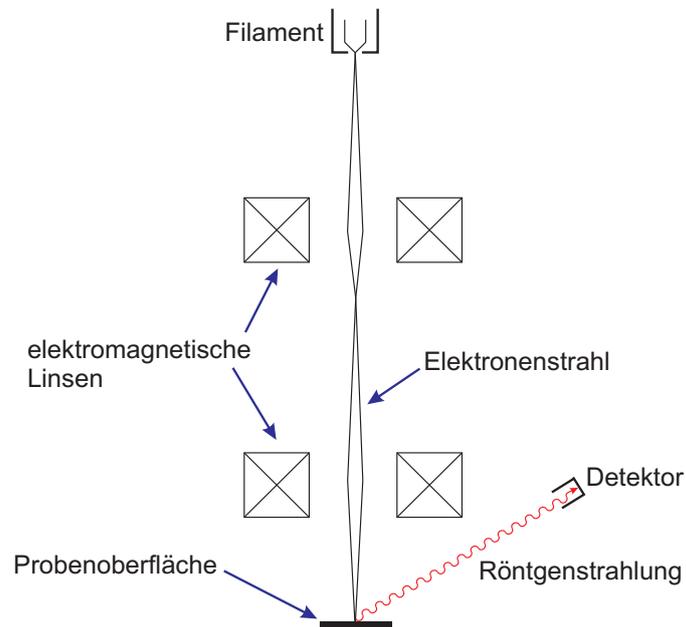
Zur Probenanalyse wurde hauptsächlich die Elektronenstrahl-Mikroanalyse (*electron microprobe analysis*, EMPA, Mikrosonde) benutzt. Dabei wird die Probe im Hochvakuum mit Elektronen beschossen (Abbildung 5.1). Das dabei als Bremsstrahlung entstehende weiße Röntgenlichtspektrum wird überlagert durch die charakteristischen Linien, die durch das Anodenmaterial, in diesem Fall die Probe, bestimmt sind. Messung der einzelnen Linien erlaubt eine qualitative und quantitative Analyse der in der Probe enthaltenen Elemente [27], [28].

Die qualitative Analyse erfolgt durch ein sogenanntes energiedispersives Spektrometer (EDS). Die Analyse der Röntgenspektren geschieht hier mittels eines Halbleiterdetektors (gewöhnlich eine Si(Li)- oder Ge-Diode). Dieses Verfahren zeichnet sich durch seine Schnelligkeit aus; es werden nur wenige Minuten für die Analyse aller in der Probe enthaltenen Elemente benötigt. Allerdings kann hier nur das Vorhandensein der Elemente geprüft werden, der exakte Gehalt kann nicht bestimmt werden.

Zur quantitativen Analyse dient das wellenlängendispersive Spektrometer (WDS). Mittels eines Analysator-Kristalles (z.B. Lithiumfluorid) wird eine genau definierte Röntgenfrequenz bzw. -linie ausgewählt. Dies geschieht durch Ausrichten des Kristalls auf einen Winkel, der der BRAGG-Bedingung dieser Röntgenfrequenz

## 5.1. ELEKTRONENSTRAHL-MIKROANALYSE (EMPA)

---



**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung des Strahlengangs in einem EMPA.

entspricht. Die Röntgenstrahlung wird dadurch auf ein Zählrohr gebeugt, mit dem die Strahlungsintensität gemessen wird. Zählrate und Elementgehalt sind einander proportional, allerdings müssen verschiedenen Korrekturen, z.B. für die Matrixabsorption in der Probe, für Fluoreszenzeffekte und für das unterschiedliche Absorptionsvermögen der einzelnen Elemente berücksichtigt werden. Diese Korrekturen (sog. *ZAF*-Korrektur) werden von heutigen Geräten automatisch durch Verwendung von Algorithmen durchgeführt. Vor der eigentlichen Messung muß dann abschließend noch eine Kalibration der Sonde mit einem Standard mit bekannten Gehalten erfolgen.

In dieser Arbeit wurde die Mikrosonde Typ „JXR-8900 RL Superprobe“ der Firma Jeol am Institut für Geologie und Mineralogie der Universität zu Köln verwendet.

Je nach Art des Experiments (System Si-Fe-Ni oder Cr-Fe-Ni) wurden Si bzw. Cr

Standard	$w_{\text{Si}}^{\text{Me}}$	$w_{\text{Ni}}^{\text{Me}}$	$w_{\text{Fe}}^{\text{Me}}$	$w_{\text{Cr}}^{\text{Me}}$
184-1	0,218 %	3,54 %	93,695 %	1,287 %
096-1	0,263 %	0,02 %	98,2 %	0,019 %
Nickelblech	–	99,9 %	–	–

**Tabelle 5.1:** Liste der verwendeten Standards für die Systeme Si-Fe-Ni, Cr-Fe-Ni und Fe-Ni.  $w_{\text{Si}}^{\text{Me}}$ ,  $w_{\text{Ni}}^{\text{Me}}$ ,  $w_{\text{Fe}}^{\text{Me}}$ : Massenanteile des jeweiligen Elements.

als Spurenelement bestimmt. Außerdem wurde jeweils die Matrix aus Ni und Fe gemessen.

Im Gegensatz zu Cr, welches durch seine höheren Gehalte gut meßbar war (Massenanteile im Prozentbereich), war die Analyse von Si weitaus anspruchsvoller. Dessen Massenanteile lagen im Bereich von hundert bis tausend ppm und erforderten daher höhere Stromstärken bis hin zum Mikroamperebereich, um akzeptable Zählraten zu produzieren. Diese Vorgehensweise jedoch führte häufig zur Instabilität des Elektronenstrahls. Infolgedessen war bei diesen Messungen häufige Nachkalibration vonnöten.

Zur Kalibration von Si, Fe, Ni und Cr wurden Metallstandards der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin (BAM) verwendet. Hauptsächlich wurden hier die Standards 184-1 und 096-1 benutzt, da sie die niedrigsten Si-Gehalte aller vorliegenden BAM-Standards aufwiesen. Weiterhin kam noch ein Reinnickelstandard zur Anwendung, bestehend aus Ni-Folie der Firma Heraeus. Da es sich hier um externe Standards handelt, die nicht fest in der Mikrosonde integriert waren, sind die Zusammensetzungen der Metallstandards in Tabelle 5.1 angegeben.

Die typischen Meßbedingungen für die Systeme Si-Fe-Ni und Cr-Fe-Ni sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt:

### 5.1. ELEKTRONENSTRAHL-MIKROANALYSE (EMPA)

---

Stromstärke	$I = 0,8 \mu\text{A} \dots 2 \mu\text{A}$
Beschleunigungsspannung	$U_{\text{beschl.}} = 15 \text{ kV}$
Strahldurchmesser	$A = 0 \mu\text{m} \dots 20 \mu\text{m}$

Element	Linie	Ordnung	Kristall
Si	$K\alpha$	1	TAP
Fe	$K\beta$	2	LIF
Ni	$K\beta$	2	LIF

**Tabelle 5.2:** Meßbedingungen für das Si-Fe-Ni-System.

Stromstärke	$I = 20 \text{ nA}$
Beschleunigungsspannung	$U_{\text{beschl.}} = 15 \text{ kV}$
Strahldurchmesser	$A = 0 \mu\text{m}$

Element	Linie	Ordnung	Kristall
Cr	$K\alpha$	1	PET
Fe	$K\beta$	1	LIF
Ni	$K\beta$	1	LIF

**Tabelle 5.3:** Meßbedingungen für das Cr-Fe-Ni-System.

(Für die Kristallbezeichnungen gilt: LIF Lithiumfluorid, PET Pentaerythritol, TAP Thalliumhydrogenphthalat.)

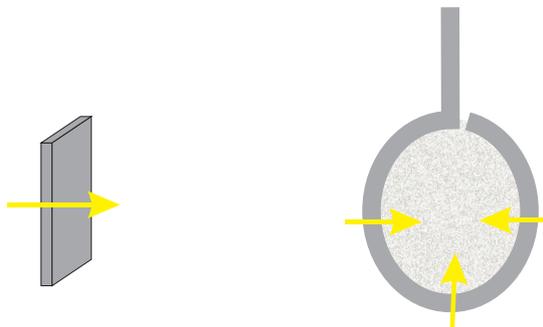
Sollte z.B. bei Eisenmeteoriten eine reine Analyse der Fe- und Ni-Gehalte der Legierung ohne Spurenelemente vorgenommen werden, wurde folgendes Meßprogramm benutzt:

Stromstärke	$I = 30 \text{ nA}$
Beschleunigungsspannung	$U_{\text{beschl.}} = 15 \text{ kV}$
Strahldurchmesser	$A = 0 \mu\text{m}$

Element	Linie	Ordnung	Kristall
Fe	$K\alpha$	1	LIF
Ni	$K\alpha$	1	LIF

**Tabelle 5.4:** Meßbedingungen für Eisenmeteorite

Für Messungen der Metalle wurden die EMPA-Meßpunkte immer entlang der Schnittkante des Blechs bzw. der Schlaufe gesetzt, um Zonierungen erkennen zu können (s. Abb 5.2).



**Abbildung 5.2:** Schema der Meßpunktanordnung für Blechstücke aus der Tiegeltechnik (links) und für Schlaufen (rechts).

Mit der EMPA konnte außerdem eine Überprüfung der Sauerstoffugazität durchgeführt werden, der die Proben des Si-Fe-Ni-Systems im Ofen ausgesetzt waren.

## 5.1. ELEKTRONENSTRAHL-MIKROANALYSE (EMPA)

---

Dies geschah durch Messung des Massenanteile der Oxide FeO, MgO, CaO, SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Silicatschmelze. Aus dem Massenanteil von FeO konnte dann mit Gl. 3.18 die Sauerstoffugazität berechnet werden. Als Standards wurden hier Silicatstandards vom Geostandardblock der Firma P&H Development verwendet. Die typischen Meßbedingungen einer Silicatmessung sind in untenstehender Tabelle aufgelistet:

Stromstärke	$I = 50 \text{ nA}$
Beschleunigungsspannung	$U_{\text{beschl.}} = 20 \text{ kV}$
Strahldurchmesser	$A = 0 \mu\text{m}$

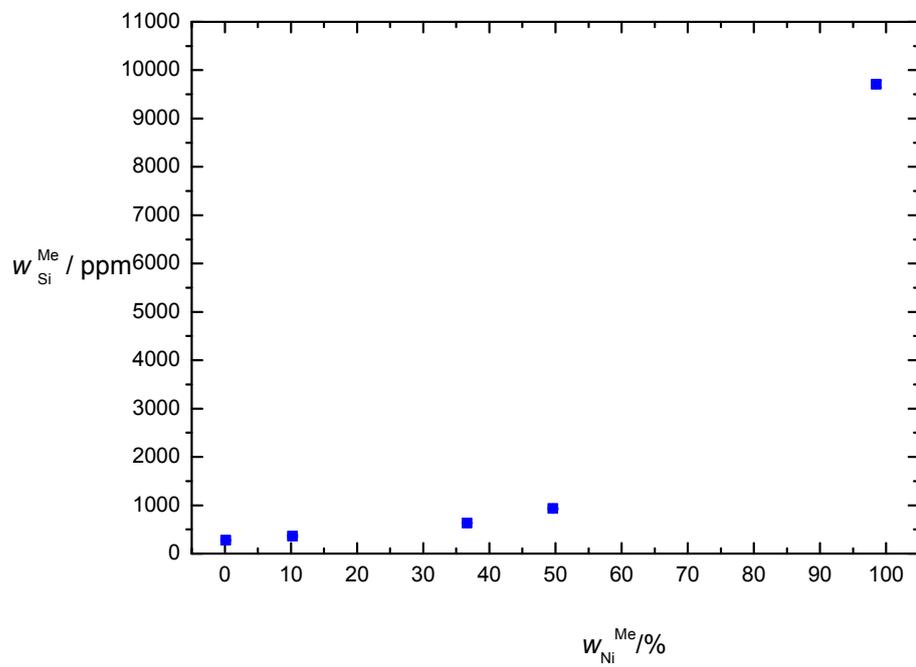
Element	Linie	Ordnung	Kristall	Standard	Standardname
Mg	K $\alpha$	1	TAP	Olivin	oli5
Ca	K $\alpha$	1	PET	Diopsid	cp10
Si	K $\alpha$	1	TAP	Olivin	oli5
Al	K $\alpha$	2	TAP	Korund	AlO4
Fe	K $\alpha$	1	LIF	Olivin	oli5

**Tabelle 5.5:** Meßbedingungen für Silicatglas.

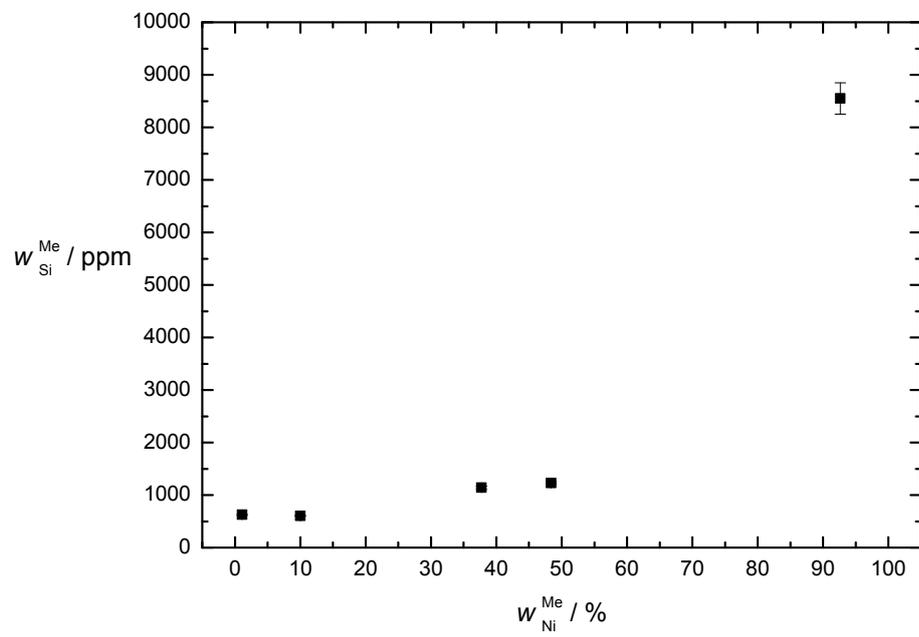
Um die Proben mit der Mikrosonde messen zu können, wurden diese vorher in Araldit-Kunstharz eingegossen, geschliffen und poliert. Zur Vermeidung von Aufladungseffekten durch den Elektronenstrahl erfolgte danach noch eine Bedampfung mit Kohlenstoff.

### 5.1.2 Nachweisgrenzen bei EMPA-Messungen

Die Si-Massenanteile in den Versuchen mit reinem Eisen sind bei 1250 °C relativ klein (ca. 280 ppm, s. Kapitel 6.1). Ein dabei möglicherweise auftretendes



**Abbildung 5.3:** Massenanteil Si in der Legierung als Funktion des Massenanteils Ni bei 1250 °C.



**Abbildung 5.4:** Massenanteil Si in der Legierung als Funktion des Massenanteils Ni bei 1400 °C.

Problem ist die analytische Nachweisgrenze von Si in der Elektronenstrahlmikrosonde.

Um diese Nachweisgrenze zu berechnen, wird folgendermaßen vorgegangen:

In einem Standard mit bekannten Fe-, Ni- und Si-Gehalten wird Si mehrfach gemessen. (Der dafür verwendete Standard ist die Eisennickellegierung der BAM 184-1 mit einem Si-Massenanteil von 2180 ppm, genaue Daten s. Tabelle 5.1.) Nun betrachtet man die gemessene Intensität der Si-Signale  $I_S$  sowie der mitgemessenen Untergründe links und rechts,  $I_{U_l}$  und  $I_{U_r}$ . Zunächst wird für jeden Meßpunkt der Mittelwert  $I_U$  des rechten und linken Untergrundes gebildet. Die so erhaltenen Mittelwerte aller Einzelmessungen werden nochmals gemittelt, man erhält den Gesamtmittelwert des Untergrundes  $\langle I_U \rangle$ . Von diesem wird die Standardabweichung  $s_{\langle I_U \rangle}$  berechnet. Multiplikation der Standardabweichung mit 3 und Einsetzen in die Proportionalität zwischen gemitteltem Signal und Massenanteil liefert die Nachweisgrenze von Si  $w_{Si, \min}^{\text{Me}}$

$$\frac{\langle I_S \rangle}{w_{Si}^{\text{Me}}} = \frac{3s_{\langle I_U \rangle}}{w_{Si, \min}^{\text{Me}}} \quad (5.1)$$

$$\Leftrightarrow w_{Si, \min}^{\text{Me}} = \frac{w_{Si}^{\text{Me}} \cdot 3s_{\langle I_U \rangle}}{\langle I_S \rangle}$$

(Die dreifache Standardabweichung des Untergrundsignals gibt demnach die Nachweisgrenze an.) Dies ist exemplarisch für die EMPA-Meßkampagne EMPA260805 (Stromstärke  $I = 8 \cdot 10^{-7}$  A, Spannung  $U = 18$  kV, Strahldurchmesser  $d = 0$  mm) durchgeführt worden. Dieser Wert der Nachweisgrenze ist für alle Messungen übertragbar, da die Meßbedingungen kaum variiert wurden. Allerdings wurden bei einigen Messungen höhere Stromstärken verwendet; dies würde aber wegen eines besseren Signal/Untergrund-Verhältnisses die Nachweisgrenze eher nach unten verschieben.

In Tabelle 5.6 sind die Intensitäten des linken, rechten und gemittelten Untergrundes sowie des Signals eingetragen.

Damit ergibt sich für die Mittelwerte des Untergrundes und des Signals

$$\langle I_U \rangle = 1593, 1 \text{ s}^{-1}$$

5.1. ELEKTRONENSTRAHL-MIKROANALYSE (EMPA)

---

$I_{Ul}/s^{-1}$	$I_{Ur}/s^{-1}$	$I_U/s^{-1}$	$I_S/s^{-1}$
1897,9	1892,9	1895,4	1895,4
1883,3	1189,6	1536,5	1536,5
1898,8	1200,0	1549,4	1549,4
1894,2	1189,8	1542,0	1542,0
1903,6	1195,6	1549,6	1549,6
1913,4	1201,4	1557,4	1557,4
1918,7	1199,7	1559,2	1559,2
1929,7	1201,3	1565,5	1565,5
1929,5	1204,3	1566,9	1566,9
1940,5	1207,2	1573,9	1573,9
1932,4	1193,8	1563,1	1563,1
2008,9	1201,3	1605,1	1605,1
2001,4	1195,5	1598,5	1598,5
2005,3	1205,2	1605,3	1605,3
2008,2	1203,5	1605,9	1605,9
1996,8	1196,8	1596,8	1596,8
2002,7	1203,7	1603,2	1603,2
1983,4	1193,7	1588,6	1588,6
1980,3	1195,2	1587,8	1587,8
2004,7	1198,7	1601,7	1601,7
2007,6	1198,8	1603,2	1603,2

**Tabelle 5.6:** Linke, rechte und gemittelte Untergrundintensität sowie Signalintensität für Si aus EMPA-Messung EMPA260805.

$$\langle I_S \rangle = 366108, 1 \text{ s}^{-1}$$

Bei einem Si-Massenanteil im Standard von 2180 ppm führt dies mit Gleichung 5.2 zu einer Nachweisgrenze von

$$w_{\text{Si}, \text{min}}^{\text{Me}} = 131 \text{ ppm}$$

Bei allen Messungen im System Si-Fe-Ni muß der Si-Massenanteil deshalb über diesem Wert liegen, um detektiert werden zu können.

Es ist daher von Vorteil, experimentell möglichst hohe Si-Gehalte im Metall zu erzeugen. Durch geschicktes Wählen der Versuchsparameter ließ sich dies bewerkstelligen.

Der Gehalt an Si konnte bei einer gegebenen Temperatur über den Parameter  $f_{\text{O}_2}$  beeinflußt werden; es wurden daher immer stark reduzierende Bedingungen gewählt, um über

$$x_{\text{Si}}^{\text{Me}} = \frac{1}{\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}} \cdot K_f(\text{SiO}_2) \cdot \frac{f_{\text{O}_2}}{p^\ominus}} \quad (5.2)$$

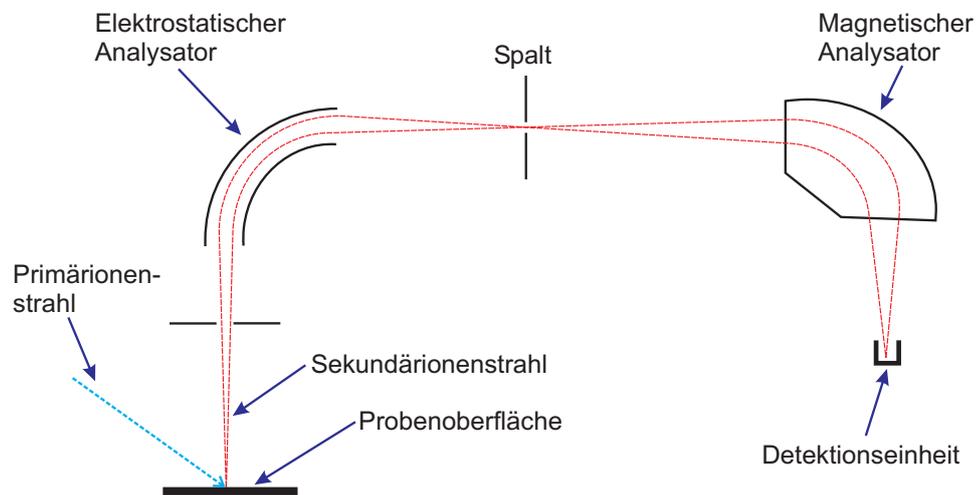
möglichst hohe und damit gut meßbare Gehalte an Si zu erhalten. Für zwei Versuchsreihen des Si-Fe-Ni-Systems (s. Kapitel 6.1) der Reihe bei 1250 °C und der Reihe 2 bei 1400 °C sind hier direkt die  $w_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  gegen die  $w_{\text{Ni}}^{\text{Me}}$  aufgetragen. (Dies ist bei diesen Versuchsläufen möglich, da sämtliche Legierungen der jeweiligen Temperatur hier zusammen im Ofen waren. Damit wurden sie der gleichen Sauerstoffugazität ausgesetzt. Bei Proben aus verschiedenen Versuchsläufen wurden teilweise abweichende  $f_{\text{O}_2}$ -Bedingungen gewählt, die dann einen Vergleich der  $w_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  unmöglich machen.)

Die Auftragung für 1250 °C in Abb. 5.3 zeigt, daß bei gleichen  $T$ - und  $f_{\text{O}_2}$ -Bedingungen in reinem Eisen der Si-Massenanteil am kleinsten (280 ppm) und in reinem Nickel am größten (9710 ppm) ist. Demnach fällt kein bei 1250 °C zu erwartender Si-Gehalt unter die Nachweisgrenze.

Bei der höchsten Temperatur von 1400 °C (Abb. 5.4) kann man dieselbe Zunahme der Si-Gehalte mit steigendem Ni-Anteil der Legierung erkennen. Wieder liegt der Massenanteil des reinen Eisens mit 616 ppm am niedrigsten. Der Vergleich zu 1250 °C zeigt, daß eine höhere Temperatur (bedingt durch ein kleineres  $K_f(\text{SiO}_2)$ )

## 5.2. SEKUNDÄRIONEN-MASSENSPEKTROMETRIE (SIMS)

---



**Abbildung 5.5:** Schematische Darstellung des Strahlengangs in einem SIMS mit NIER-JOHNSON-Geometrie.

zu einem höheren Si-Gehalt im Metall führt. Die Nachweisgrenze stellt bei dieser Temperatur also noch weniger ein Problem dar als bei 1250 °C.

## 5.2 Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

### 5.2.1 Allgemeines

Zur Messung der Si-Gehalte in Eisenmeteoriten wurde die Sekundärionen-Massenspektrometrie (*secondary ion mass spectrometry*, SIMS, Ionensonde) herangezogen, da sie Messung von Spurenelementen mit Massenanteilen unter 1 ppm ermöglicht. Außerdem diente sie zur Überprüfung der Ergebnisse der Mikrosonde durch eine zweite, unabhängige Meßmethode.

Bei der Sekundärionen-Massenspektrometrie wird mit einem fokussierten Strahl aus *Primärionen* ein Teil der Oberflächenatome abgetragen. Als Primärionen fin-

den Sauerstoff (Duoplasmatron-Quelle) und Caesium Verwendung. Die freigeschlagenen *Sekundärionen* werden zunächst durch ein elektrostatisches Feld beschleunigt. Diese Sekundärionen besitzen sowohl minimal divergierende Richtungsverteilung als auch unterschiedliche Geschwindigkeiten, letztere bedingt durch die BOLTZMANNsche Energieverteilung. Zur Refokussierung passieren die Ionen bei doppelfokussierenden Geräten daher zunächst ein elektrisches Feld im sogenannten elektrostatischen Selektor.

Die eigentliche Auftrennung nach dem  $m/z$ -Verhältnis erfolgt dann im magnetischen Selektor, in dem die Ionen in einem Magnetfeld durch die LORENTZ-Kraft abgelenkt werden. Durch diese Auftrennung können die verschiedenen Nuklide getrennt und mit diversen Detektionssystemen (Sekundärelektronenvervielfacher, FARADAY-Becher) registriert werden. Die eben beschriebene Kombination von elektrostatischem und magnetischem Analysator, welche zu einem hufeisenförmigen Apparategrundriß führt, wird als NIER-JOHNSON-Geometrie bezeichnet (siehe Abbildung 5.5).

### 5.2.2 Massenauflösung bei SIMS-Messungen

Eine wichtige Größe für die Meßgenauigkeit von Massenspektrometern ist die Massenauflösung, die definiert ist als

$$\frac{\Delta m}{m} = R \quad (5.3)$$

Es ist dies die Massendifferenz  $\Delta m$  zwischen zwei benachbarten Signalen, die gerade noch aufgelöst werden können, dividiert durch die Masse des ersten Peaks  $m$ . (Siehe dazu [20].)

Für diese Arbeit wurden die doppelfokussierenden Spektrometer IMS 1270 sowie IMS 3f der Firma Cameca am Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques in Nancy, Frankreich, verwendet. Für die Primärionen wurde Sauerstoff benutzt.

Gemessen wurde  $^{28}\text{Si}^+$  in den experimentellen Proben des Systems Si-Fe-Ni und in verschiedenen Eisenmeteoriten. Die Isotope  $^{29}\text{Si}$  und  $^{30}\text{Si}$  fanden keine Ver-

## 5.2. SEKUNDÄRIONEN-MASSENSPEKTROMETRIE (SIMS)

---

wendung, da deren Isotopenhäufigkeiten sehr viel kleiner und die Gehalte somit noch um einiges geringer als die von  $^{28}\text{Si}$  sind, wodurch die Meßgenauigkeit erheblich herabgesetzt worden wäre.

Als Matrixelement wurde  $^{54}\text{Fe}$  gewählt. Massenauflösung war  $\Delta m/m = 3500$ . Diese war nötig, um eine Trennung des Signals von  $^{28}\text{Si}^+$  vom Signal von  $^{56}\text{Fe}^{2+}$  zu gewährleisten, wozu eine Massenauflösung von mindestens 2950 benötigt wird. Zur Berechnung der  $RSF_{\text{E/R}}$  wurden die schon in der Tabelle 5.1 in Kapitel 5.1 beschriebenen Metallstandards verwendet.

Die schon für die Mikrosonde in Harz eingebetteten Proben konnten ohne weitere Präparationsschritte für die SIMS verwendet werden. Allerdings mußte hier eine abschließende Bedampfung mit Gold anstelle von Kohlenstoff erfolgen.

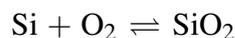
# Kapitel 6

## Ergebnisse

### 6.1 Ergebnisse der Versuche im System Si-Fe-Ni

Im System Si-Fe-Ni wurde der Aktivitätskoeffizient von Si in FeNi in FeNi-Legierungen mit unterschiedlichen Ni-Gehalten bestimmt.

Dazu wurde die Gleichgewichtsreaktion



herangezogen, aus deren Massenwirkungsgesetz  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  nach Gleichung 3.9 bestimmt wurde.

Versuche wurden bei jeweils fünf verschiedenen Legierungszusammensetzungen und insgesamt vier verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Proben wurden mittels Schlaufentechnik präpariert; Versuchsdaten siehe Anhang. Um die Anwendbarkeit von Gleichung 3.9 sicherzustellen, wurde in jeder Probe das Vorhandensein von freiem Quarz durch EMP-Analysen überprüft. In jeder untersuchten Probe war Quarz nachweisbar.

Danach wurden ebenfalls durch EMPA (Meßbedingungen siehe Kapitel 5.1, Tabelle 5.2) die Massenanteile der Elemente Si, Fe und Ni in der Legierung gemessen und schließlich mit Gleichung 3.9 in den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  umgerechnet. Die dafür benötigte Gleichgewichtskonstante der Bildungsreaktion von  $\text{SiO}_2$  wurde aus Daten für die Freie Reaktionsenthalpie aus [29] erhalten (s. Anhang B.3).

## 6.1. ERGEBNISSE DER VERSUCHE IM SYSTEM SI-FE-NI

---

Bei einigen Proben konnten die Si-Gehalte zusätzlich durch SIMS-Messungen bestimmt werden (Meßbedingungen aufgelistet in Kapitel 5.2). Ein Vergleich der Ergebnisse beider Meßmethoden wird in Kapitel 6.1.6 durchgeführt.

Die zur Berechnung von  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  nach 3.9 benötigte Sauerstoffugazität wurde aus dem Massenanteil von FeO im Silicat erhalten (Gl. 3.18). Zuvor mußte dieser deshalb im Silicat per EMPA gemessen werden. Dies geschah mit den ebenfalls in Kapitel 5.1 in der Tabelle 5.5 angegebenen Meßbedingungen. Die in Gleichung 3.18 auftretenden Größen wurden wie folgt erhalten:  $K_f(\text{FeO})$  aus  $\Delta_f G = -RT \ln K_f(\text{FeO})$ , wobei  $\Delta_f G$  nach HOLZHEID et al. [30] berechnet wurde, Werte siehe Anhang B.3. Dem Artikel von HOLZHEID ebd. wurde ebenfalls der Aktivitätskoeffizient von FeO im Silicat  $\gamma_{\text{FeO}}^{\text{Sil}} = 1,70$  entnommen. Die Aktivitätskoeffizienten für Fe in der Legierung  $\gamma_{\text{Fe}}^{\text{Me}}$  wurden nach SWARTZENDRUBER [31] berechnet.

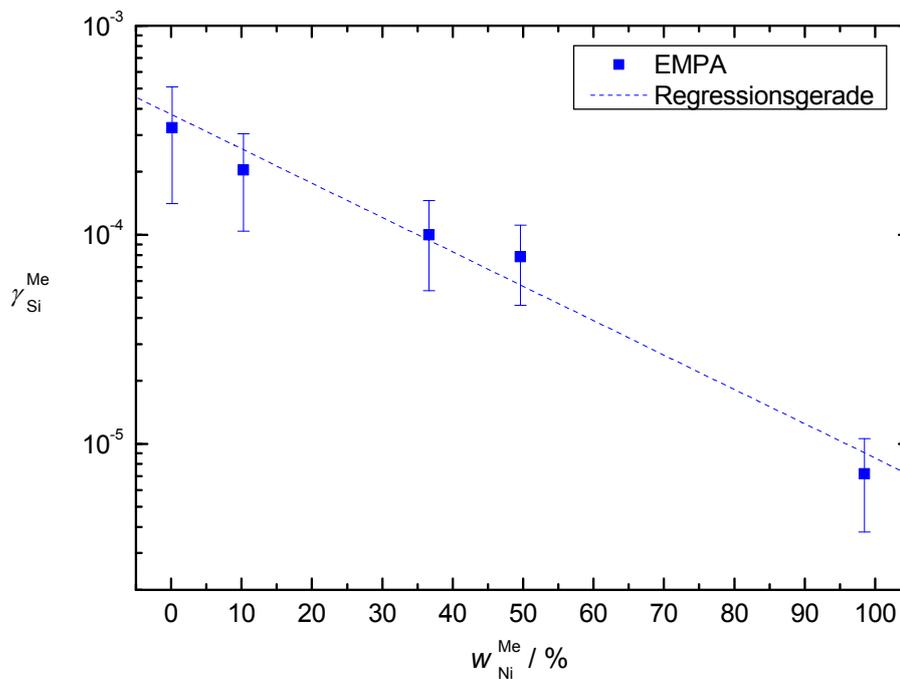
Ein Vergleich der Sauerstoffugazitäten erhalten aus der EMK-Zelle mit denjenigen aus dem FeO-Gehalt findet sich in Kapitel 4.1.4. In den Auswertungen wurden die Sauerstoffugazitäten ausschließlich den Berechnungen über den FeO-Gehalt entnommen; die Begründung hierfür findet sich ebenfalls in Kapitel 4.1.4.

Es sei hier noch angemerkt, daß die EMP-Analyse zeigte, daß die für die Probenherstellung verwendete Fe-Ni-Legierung mit den vom Hersteller angegebenen Massenanteilen von 55 % Fe und 45 % Ni in Wirklichkeit eine abweichende Zusammensetzung aufweist, nämlich 50 % Fe und 50 % Ni. Für die spätere Auswertung ist dies bedeutungslos, da zur weiteren Berechnung nur die aus der EMP-Analyse erhaltenen Gehalte von Fe und Ni verwendet wurden.

Außerdem wurde eine Kontamination der Reinnickelprobe mit Eisen festgestellt, verursacht durch die Probenbefestigung aus Eisendraht und die im selben Versuch mit im Ofen befindlichen eisenhaltigen Proben. Dies stellte ebenfalls kein Problem dar, da diese Änderungen durch die EMP-Analyse bekannt waren und so in der Berechnung berücksichtigt werden konnten.

Si-Zonierungen im Metall wurden nicht bemerkt.

## 6.1.1 Versuche bei 1250 °C



**Abbildung 6.1:** Aktivitätskoeffizient von Si in FeNi als Funktion des Ni-Massenanteils bei 1250 °C.

Die Resultate für die Versuche bei 1250 °C sind in Abb. 6.1 dargestellt. Erkennbar ist, daß der Aktivitätskoeffizient von Si in FeNi mit steigendem Nickelmassenanteil abfällt.

Somit ergibt sich für die Aktivitätskoeffizienten von Si in FeNi bei 1250 °C Tabelle 6.1. Mit eingetragen sind die Fehler der Aktivitätskoeffizienten,  $\Delta\gamma_{Si}^{Me}$ , berechnet nach dem GAUSSschen Fehlerfortpflanzungsgesetz aus dem zählstatistischen Fehler. Außerdem sind in der Tabelle angegeben der gemessene Si-Massenanteil  $w_{Si}^{Me}$  und die aus dem FeO-Gehalt berechnete Sauerstoffugazität. Letztere ist relativ zum Eisen-Wüstit-Puffer (IW-Puffer) angegeben; es ist  $IW(1250^\circ C = -11,31)$

## 6.1. ERGEBNISSE DER VERSUCHE IM SYSTEM SI-FE-NI

$w_{\text{Ni}}^{\text{Me}}/\%$	$\lg\left(\frac{f_{\text{O}_2}}{p^\ominus}\right)$	$w_{\text{Si}}^{\text{Me}}/\text{ppm}$	$\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$	$\Delta\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$
0,1	IW-3,86	275	$3,25 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \cdot 10^{-4}$
10,3	IW-3,78	363	$2,04 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$
36,6	IW-3,73	632	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$4,59 \cdot 10^{-5}$
49,6	IW-3,68	930	$7,85 \cdot 10^{-5}$	$3,25 \cdot 10^{-5}$
98,5	IW-3,77	9711	$7,18 \cdot 10^{-6}$	$3,40 \cdot 10^{-6}$

**Tabelle 6.1:** Daten der Meßwerte bei 1250 °C.

Mit dem Computerprogramm „Origin“ wurde eine lineare Regression über die Datenpunkte durchgeführt. Es ergab sich folgende Geradengleichung:

$$\lg \gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}} = (-1,64 \pm 0,39) \cdot w_{\text{Ni}}^{\text{Me}} - (3,42 \pm 0,21) \quad (6.1)$$

Die daraus resultierende Regressionsgerade ist im Diagramm als gestrichelte Linie eingezeichnet.

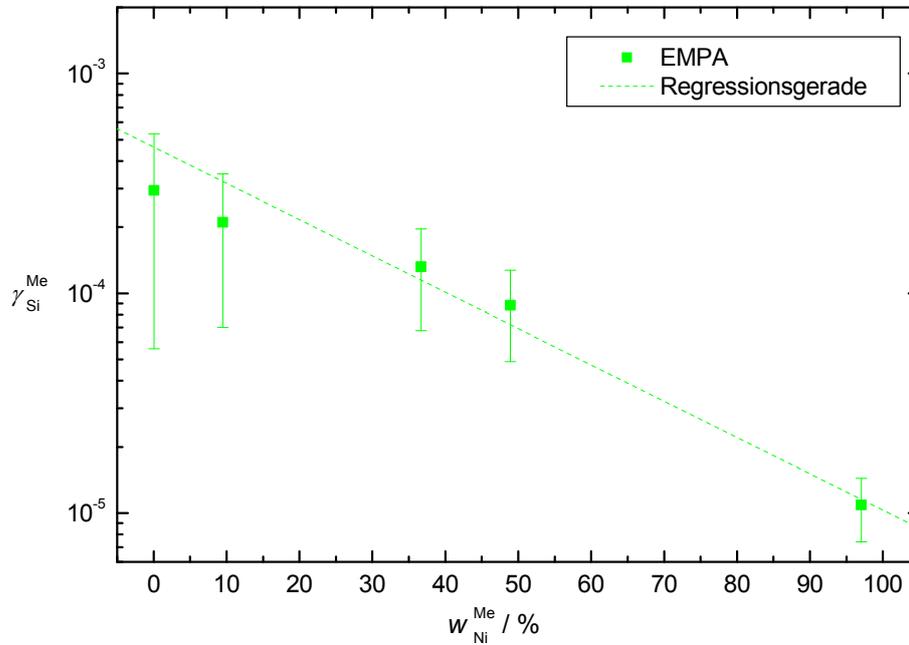
Vergleicht man die Werte für  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  aus der Regressionsgeraden mit experimentellen Datenpunkten, so findet man z. B. für  $w_{\text{Ni}}^{\text{Me}} = 10\%$  den experimentellen Wert  $3,25 \cdot 10^{-4} \pm 1,84 \cdot 10^{-4}$  und für den Regressionswert  $2,61 \cdot 10^{-4} \pm 1,07 \cdot 10^{-4}$ . Die Werte überlappen sich in ihren Fehlerbalken, und auch die Absolutbeträge der Fehler sind in derselben Größenordnung.

Dies gilt sinngemäß auch für die in den nächsten Kapiteln erhaltenen Regressionsgleichungen.

### 6.1.2 Versuche bei 1300 °C

Der Verlauf der  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  gegen  $w_{\text{Ni}}^{\text{Me}}$  für 1300 °C ist in Abb. 6.2 aufgetragen. Der abfallende Trend der  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  mit steigendem  $w_{\text{Ni}}^{\text{Me}}$  ist hier ebenfalls sichtbar.

Die nachfolgende Tabelle gibt die im Diagramm dargestellten Punkte wieder sowie den Fehler von  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$ ,  $\Delta\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$ , den Massenanteil Si und die Sauerstoffugazität relativ zum IW-Puffer. (IW(1300°C) = -10,74)



**Abbildung 6.2:** Aktivitätskoeffizient von Si in FeNi als Funktion des Ni-Massenanteils bei 1300 °C.

$w_{Ni}^{Me} / \%$	$\lg\left(\frac{f_{O_2}}{p^\ominus}\right)$	$w_{Si}^{Me} / \text{ppm}$	$\gamma_{Si}^{Me}$	$\Delta\gamma_{Si}^{Me}$
0,1	IW-2,51	134	$2,94 \cdot 10^{-4}$	$2,38 \cdot 10^{-4}$
9,5	IW-2,48	170	$2,10 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-4}$
36,7	IW-2,49	272	$1,32 \cdot 10^{-4}$	$6,43 \cdot 10^{-5}$
48,9	IW-2,39	321	$8,81 \cdot 10^{-5}$	$3,92 \cdot 10^{-5}$
97,1	IW-2,47	3044	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$3,49 \cdot 10^{-6}$

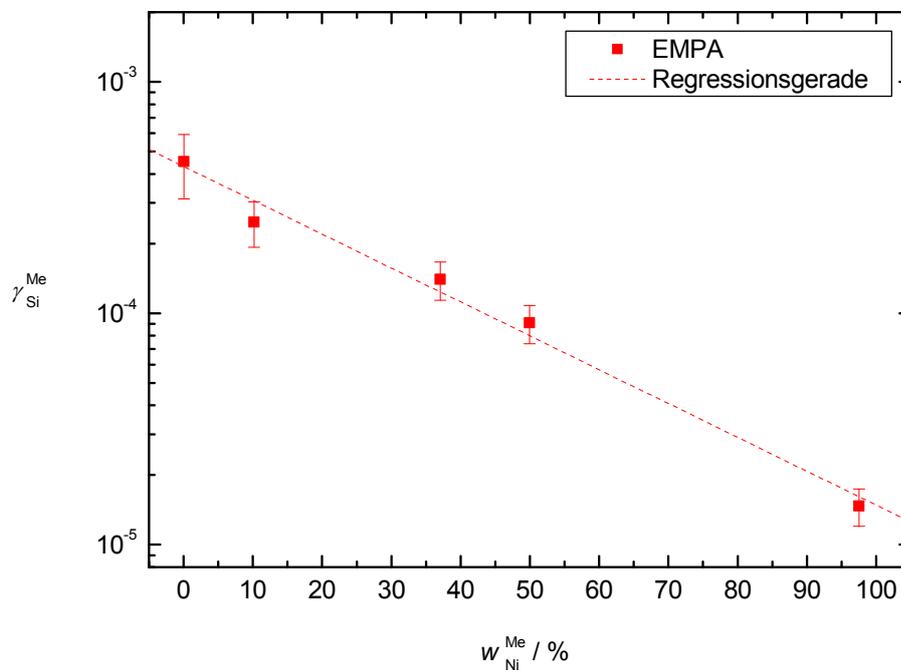
**Tabelle 6.2:** Date der Meßwerte bei 1300 °C.

Die Gleichung der Regressionsgeraden aus Diagramm 6.2 ergab sich hier zu

$$\lg \gamma_{Si}^{Me} = (-1,65 \pm 0,38) \cdot w_{Ni}^{Me} - (3,33 \pm 0,28) \quad (6.2)$$

### 6.1.3 Versuche bei 1350 °C

Abbildung 6.3 zeigt  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  als Funktion von  $w_{\text{Ni}}^{\text{Me}}$  für 1350 °C. Auch hier zeigt  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  einen Rückgang mit wachsendem Wert von  $w_{\text{Ni}}^{\text{Me}}$ .



**Abbildung 6.3:** Aktivitätskoeffizient von Si in FeNi als Funktion des Ni-Massenanteils bei 1350 °C.

Tab. 6.3 beinhaltet die Werte von  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  aus Abbildung 6.3 sowie  $\Delta\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$ ,  $w_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  und  $\lg \frac{f_{\text{O}_2}}{p^\ominus}$ . Der Wert des IW-Puffers beträgt bei 1350 °C  $-10,20$ .

$w_{\text{Ni}}^{\text{Me}}/\%$	$\lg\left(\frac{f_{\text{O}_2}}{p^\ominus}\right)$	$w_{\text{Si}}^{\text{Me}}/\text{ppm}$	$\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$	$\Delta\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$
0,0	IW-2,25	397	$4,52 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-4}$
10,2	IW-1,55	147	$2,48 \cdot 10^{-4}$	$5,54 \cdot 10^{-5}$
37,0	IW-1,56	263	$1,40 \cdot 10^{-4}$	$2,63 \cdot 10^{-5}$
49,9	IW-1,47	330	$9,10 \cdot 10^{-5}$	$1,72 \cdot 10^{-5}$
97,6	IW-1,51	2127	$1,47 \cdot 10^{-5}$	$2,70 \cdot 10^{-6}$

**Tabelle 6.3:** Daten der Meßwerte bei 1350 °C.

Für diese Werte wurde die untenstehende Regressionsgerade berechnet:

$$\lg \gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}} = (-1,46 \pm 0,10) \cdot w_{\text{Ni}}^{\text{Me}} - (3,37 \pm 0,05) \quad (6.3)$$

#### 6.1.4 Versuche bei 1400 °C

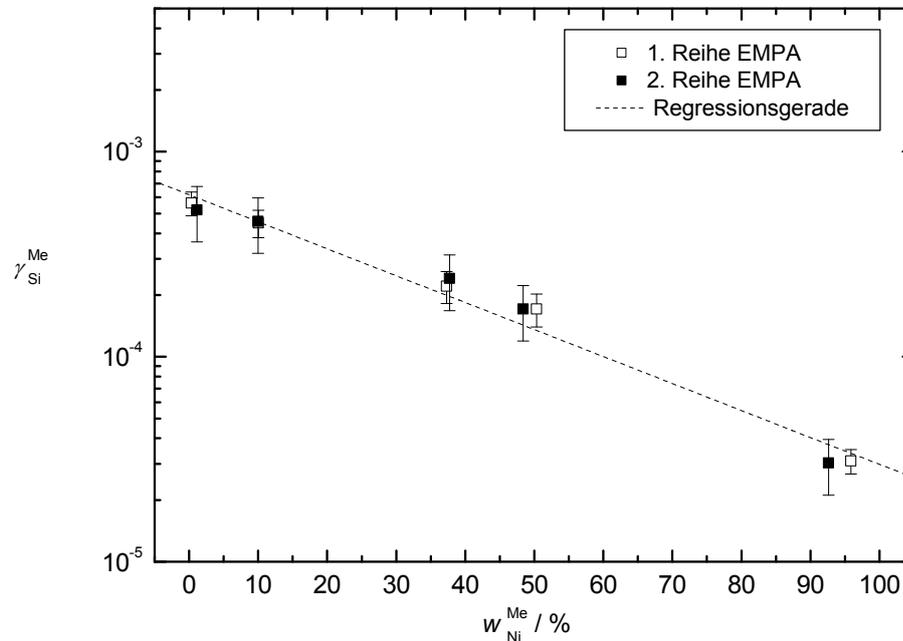
In Abb. 6.4 ist die Auftragung  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  gegen  $w_{\text{Ni}}^{\text{Me}}$  für 1400 °C dargestellt. Es sind hier zur Verifizierung der Ergebnisse zwei Versuchsreihen verschiedenen Datums aufgetragen worden. Die Ergebnisse zeigen eine hervorragende Reproduzierbarkeit. Die Überprüfung der SIMS-Werte zeigte ebenfalls eine gute Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen.

Der bei den anderen Temperaturen sichtbare mit dem Ni-Massenanteil abfallende Verlauf von  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  zeigt sich auch hier. Die Wertetabellen zu 6.4 sind in Tab. und wiedergegeben. Für die 1. Reihe gilt:

$w_{\text{Ni}}^{\text{Me}}/\%$	$\lg\left(\frac{f_{\text{O}_2}}{p^\ominus}\right)$	$w_{\text{Si}}^{\text{Me}}/\text{ppm}$	$\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$	$\Delta\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$
0,3	IW-1,43	384	$5,62 \cdot 10^{-4}$	$7,46 \cdot 10^{-5}$
10,0	IW-1,51	549	$4,50 \cdot 10^{-4}$	$6,88 \cdot 10^{-5}$
37,3	IW-1,38	820	$2,21 \cdot 10^{-4}$	$3,91 \cdot 10^{-5}$
50,3	IW-1,46	1314	$1,71 \cdot 10^{-4}$	$3,14 \cdot 10^{-5}$
95,9	IW-1,51	7334	$3,10 \cdot 10^{-5}$	$4,21 \cdot 10^{-6}$

**Tabelle 6.4:** Daten für die erste Meßeihe bei 1400 °C.

## 6.1. ERGEBNISSE DER VERSUCHE IM SYSTEM SI-FE-NI



**Abbildung 6.4:** Aktivitätskoeffizient von Si in FeNi als Funktion des Ni-Massenanteils bei 1400 °C.

(Bei 1400 °C gilt  $IW(1400^{\circ}C) = -9,69$ .)

Die Meßwerte der zweiten Reihe sind im Folgenden aufgelistet:

$w_{Ni}^{Me} / \%$	$\lg\left(\frac{f_{O_2}}{p^{\ominus}}\right)$	$w_{Si}^{Me} / \text{ppm}$	$\gamma_{Si}^{Me}$	$\Delta\gamma_{Si}^{Me}$
1,1	IW-1,63	616	$5,20 \cdot 10^{-4}$	$1,57 \cdot 10^{-4}$
10,0	IW-1,57	604	$4,57 \cdot 10^{-4}$	$1,38 \cdot 10^{-4}$
37,7	IW-1,57	1135	$2,41 \cdot 10^{-4}$	$7,30 \cdot 10^{-5}$
48,4	IW-1,46	1232	$1,71 \cdot 10^{-4}$	$5,15 \cdot 10^{-5}$
92,6	IW-1,56	8553	$3,03 \cdot 10^{-5}$	$9,18 \cdot 10^{-6}$

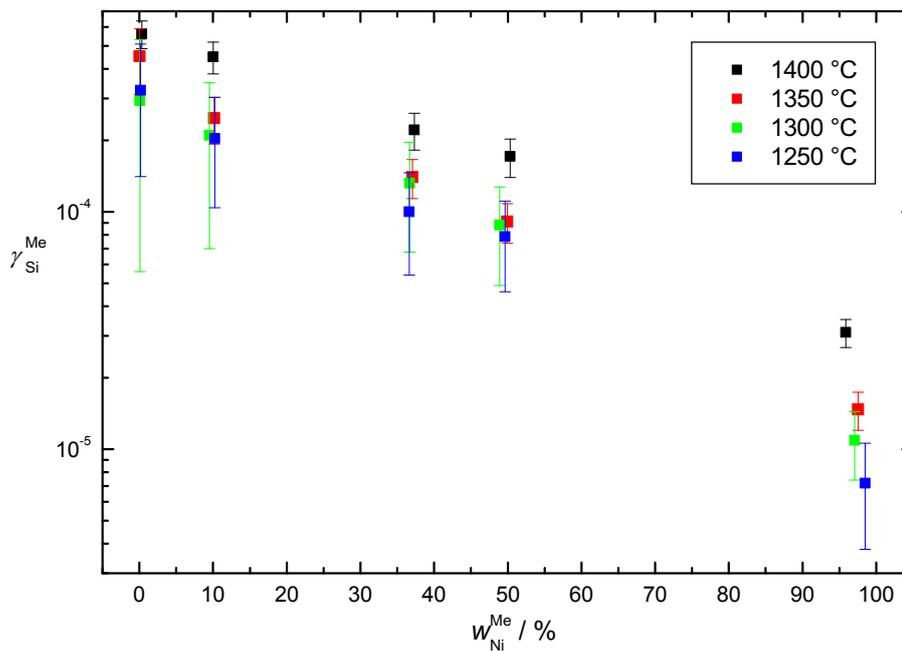
**Tabelle 6.5:** Daten für die zweite Meßreihe bei 1400 °C.

Ein Vergleich der beiden Meßreihen zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Werte. Da zwischen der Durchführung beider Reihen ein großer zeitlicher Abstand lag, kann aus der guten Reproduzierbarkeit geschlossen werden, daß in der Apparatur keine zeitliche Drift auftrat und sie so verlässliche Werte lieferte.

Eine lineare Regression über die Werte beider Reihen ergab eine Gerade mit folgender Gleichung:

$$\lg \gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}} = (-1,32 \pm 0,10) \cdot w_{\text{Ni}}^{\text{Me}} - (3,21 \pm 0,05) \quad (6.4)$$

### 6.1.5 Temperaturabhängigkeit



**Abbildung 6.5:** Aktivitätskoeffizienten von Si in FeNi als Funktion des Ni-Massenanteils für alle Temperaturen.

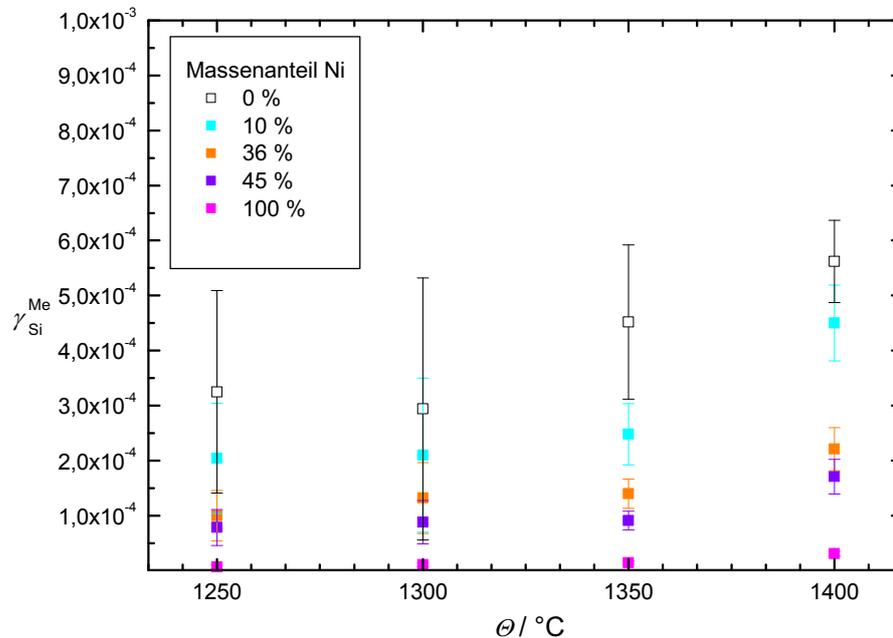
## 6.1. ERGEBNISSE DER VERSUCHE IM SYSTEM SI-FE-NI

---

Um die Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  besser erkennen zu können, ist in Abbildung 6.5 der Verlauf von  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  gegen  $w_{\text{Ni}}^{\text{Me}}$  für alle untersuchten Temperaturen aufgetragen worden. Es ist erkennbar, daß sich die Kurve mit steigender Temperatur zu höheren  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$ -Werten verschiebt. Anschaulicher ist die Auftragung  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  gegen die Temperatur, die in Abbildung 6.6 wiedergegeben ist. Für jede untersuchte FeNi-Legierung ist eine Kurve eingezeichnet.

Man erkennt, daß die Temperaturabhängigkeit mit dem Eisenanteil der Legierung korreliert ist. Reines Nickel weist eine flache Kurve auf, es gibt also keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit, für alle Temperaturen ist  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}} \approx 10^{-5}$ .

Bei höherem Eisengehalt steigt jedoch der Aktivitätskoeffizient zu höheren Temperaturen hin an. Dieser Trend setzt sich fort, je eisenreicher die Legierung wird. Bei reinem Eisen schließlich ist  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  bei 1400 °C ( $3,3 \cdot 10^{-4}$ ) doppelt so groß wie bei 1250 °C ( $5,6 \cdot 10^{-4}$ ). Die analytischen Fehler sind durch die geringen Si-Gehalte in reinem Eisen relativ groß, was sich in den eingezeichneten Fehlerbalken widerspiegelt. (In Diagramm 6.1 bis 6.4 ist dies durch die logarithmische Skalierung weniger augenfällig.) Zusammen mit der erkennbaren Tendenz für die Legierungen mit steigendem Eisengehalt kann daher angenommen werden, daß die Temperaturabhängigkeit für die Reineisenwerte eher noch größer ist.



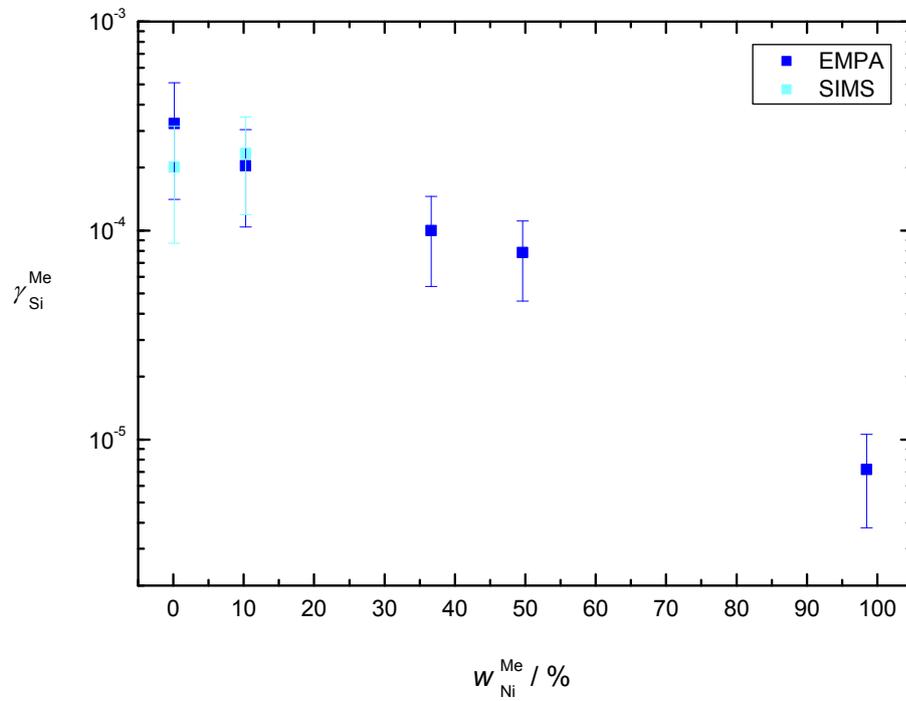
**Abbildung 6.6:** Aktivitätskoeffizienten von Si in FeNi als Funktion der Temperatur für alle Legierungszusammensetzungen.

### 6.1.6 Vergleich der EMPA- mit den SIMS-Daten

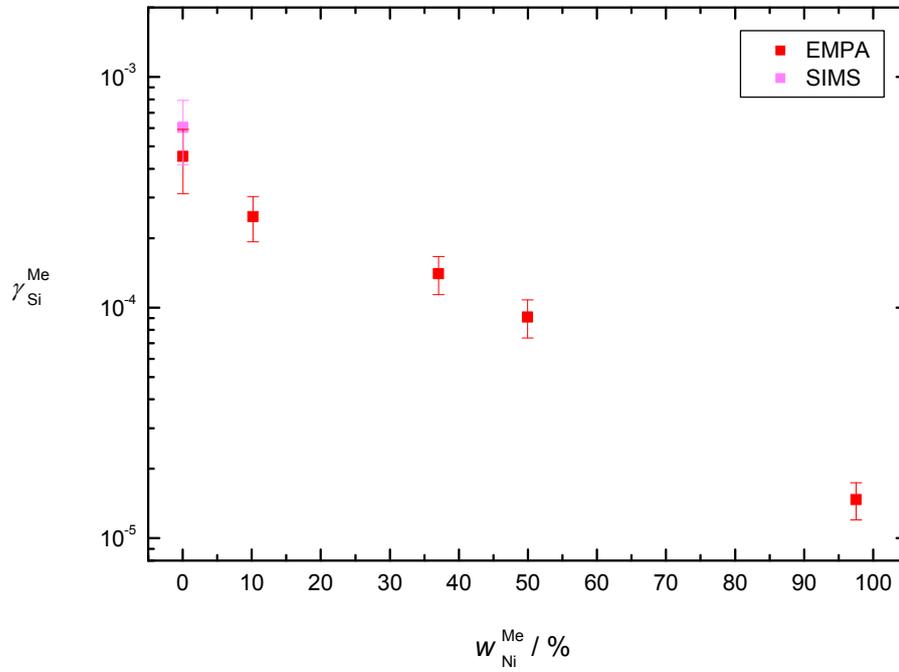
Einige der mittels EMPA gemessenen Proben konnten durch SIMS-Messungen überprüft werden. Dies waren die Proben mit Ni-Massenanteilen von 0 % und 10 % bei 1250 °C sowie die Probe mit 0 % bei 1350 °C und die Proben mit Ni-Massenanteil von 0 %, 10 %, 36 % und 45 % bei 1400 °C. In den Diagrammen 6.7, 6.8 und 6.9 sind die SIMS-Daten den EMPA-Daten gegenübergestellt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung, die EMPA- und SIMS-Werte überlappen innerhalb ihrer Fehlergrenzen.

## 6.1. ERGEBNISSE DER VERSUCHE IM SYSTEM SI-FE-NI

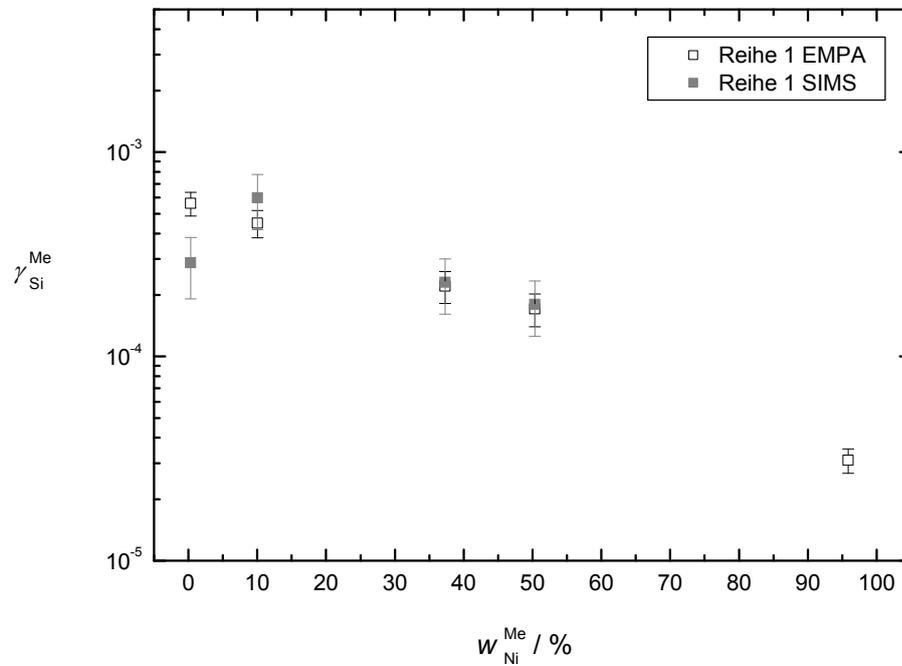
---



**Abbildung 6.7:** Vergleich der  $\gamma_{Si}^{Me}$  aus der EMPA-Messung mit denen der SIMS-Messung für 1250 °C



**Abbildung 6.8:** Vergleich der  $\gamma_{Si}^{Me}$  aus der EMPA-Messung mit denen der SIMS-Messung für 1350 °C

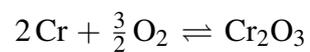


**Abbildung 6.9:** Vergleich der  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  aus der EMPA-Messung mit denen der SIMS-Messung für 1400 °C

## 6.2 Ergebnisse der Versuche im System Cr-Fe-Ni

Für das System Cr-Fe-Ni wurden die fünf verschiedenen Legierungen bei drei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Verwendet wurde hier das Gleichgewicht



Aus dem Massenwirkungsgesetz dieser Reaktion konnte dann nach Gleichung 3.14 der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}}$  bestimmt werden.

Die Proben dieses Systems wurden dafür in der Tiegeltechnik präpariert. (Genauere Daten siehe Anhang.) Die Bestimmung des Cr-Gehaltes der Legierung erfolgte auch hier wieder mittels EMPA. Zu den genauen EMPA-Meßbedingungen siehe Kapitel 5.2, Tabelle 5.3.

Die resultierenden Cr-Massenanteile wurden dann mit der Gleichung 3.14 in die Aktivitätskoeffizienten von Cr in FeNi umgerechnet. Die Gleichgewichtskonstante der Bildungsreaktion von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  wurde durch Freie-Reaktionsenthalpie-Daten aus [29] berechnet, Werte siehe Anhang B.3. Da in diesen Versuchen keine Silicate zugegen waren, konnte keine Berechnung des  $f_{\text{O}_2}$  aus dem FeO-Gehalt im Silicat erfolgen. Stattdessen wurde hier auf die EMK-Zelle zurückgegriffen.

### 6.2.1 Problematik der Cr-Zonierung

Ein speziell bei den Versuchen mit Chrom auftretendes Problem war die Zonierung des Cr-Gehaltes im Metall (vgl. Abb. 6.10). Erkennbar ist, daß bei einer Messung quer über das Blechstück (vgl. Abb. 5.2) die Werte des Cr-Massenanteils in der Mitte ein Minimum aufweisen.

Es muß daher hier davon ausgegangen werden, daß das Gleichgewicht nicht vollständig erreicht war.

Zur Überprüfung wurde die Diffusionszeit für eine der Probendicke (0,1 mm) entsprechenden Diffusionsstrecke berechnet.

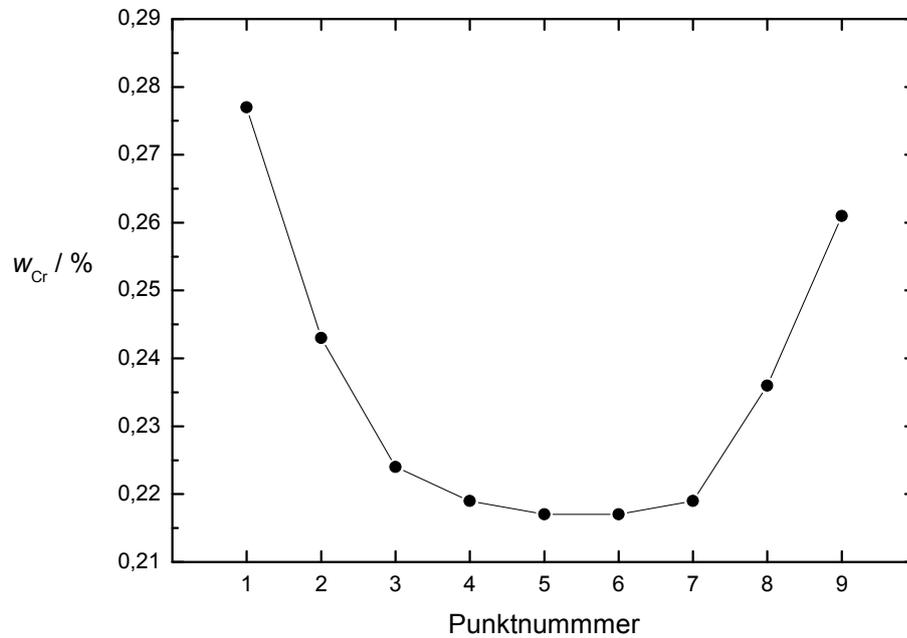
Dazu wurde die Gleichung

$$D = D_{\infty} \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (6.5)$$

für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D$  verwendet (mit  $D_{\infty}$  als Diffusionskoeffizient für  $T \rightarrow \infty$  und  $E_A$  als Aktivierungsenergie der Diffusion). Die quadratisch gemittelte Diffusionsstrecke  $\bar{s}$  im Festkörper ergibt sich dann über die Beziehung

$$\bar{s} = \sqrt{2 \cdot D \cdot t_{\text{Diff}}} \quad (6.6)$$

## 6.2. ERGEBNISSE DER VERSUCHE IM SYSTEM CR-FE-NI



**Abbildung 6.10:** Beispiel einer im System Cr-Fe-Ni auftretenden Zonierung des Cr-Gehaltes im Metall bei Probe 070605B.

(mit  $t_{Diff}$  als Diffusionszeit). Die Parameter  $D_{\infty}$  und  $E_A$  wurden aus [32] entnommen. Da keine Daten für Fe-Ni-Legierungen erhältlich sind, wurde hier jeweils die Diffusion von Cr als Spurenelement in einer Eisen- bzw. Nickelmatrix berechnet. Die [32] entnommenen Werte sind in Tabelle 6.6 wiedergegeben.

Matrixmetall	$D_{\infty} / \frac{m^2}{s}$	$E_A / \frac{kJ}{mol}$
Fe	$1,08 \cdot 10^{-3}$	291,8
Ni	$1,1 \cdot 10^{-4}$	272,6

**Tabelle 6.6:** Werte für  $D_{\infty}$  und  $E_A$  aus [32]

Mit diesen Werten konnten dann die theoretischen Diffusionszeiten  $t_{Diff}$  für 0,1 mm Weglänge berechnet werden. Sie werden in Tabelle 6.7 mit der tatsächlichen Versuchsdauer, das heißt, der Äquilibrierungszeit  $t_{Aeq}$  im Ofen, verglichen. Es ist

$\Theta/^\circ\text{C}$	Eisenmatrix		Nickelmatrix
	$t_{\text{Diff}}/\text{h}$	$t_{\text{Diff}}/\text{h}$	$t_{\text{Aeq}}/\text{h}$
1400	1,7	4,1	23; 33
1350	3,2	7,5	48
1300	6,3	14,2	72

**Tabelle 6.7:** Vergleich der theoretischen Diffusionszeiten von Cr in Fe und Ni für 0,1 mm Weglänge mit den tatsächliche Äquilibrierungszeiten.

ersichtlich, daß die theoretisch erforderliche Äquilibrierungsdauer in jedem Fall um ein Mehrfaches überschritten ist.

Da trotzdem eine Cr-Zonierung der Probe vorlag, muß angenommen werden, daß andere Vorgänge, wie die Durchtrittskinetik am Fest-fest-Phasenübergang hier die Geschwindigkeit limitieren.

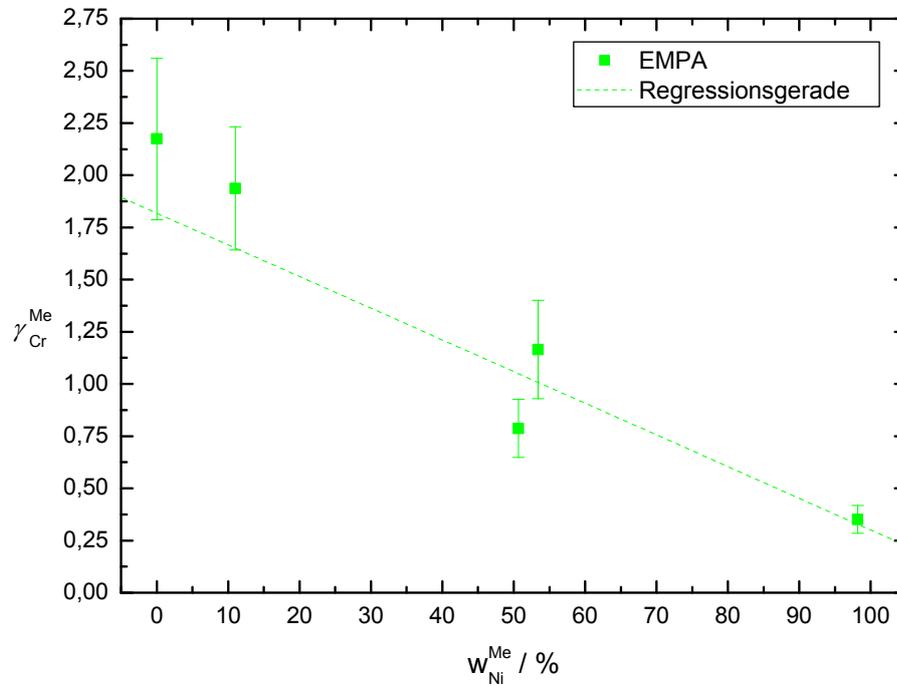
Abhilfe wurde dadurch geschaffen, daß bei der Messung jeweils die limitierenden Randpunkte mit dem höchsten Cr-Gehalt zur  $\gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}}$ -Berechnung gewählt wurden. Allerdings muß deshalb hier mit größeren Fehlern gerechnet werden als bei den Proben des Systems Si-Fe-Ni.

### 6.2.2 Versuche bei 1300 °C

In Abbildung 6.11 ist der Aktivitätskoeffizient von Cr in FeNi  $\gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}}$  in Abhängigkeit vom Nickelmassenanteil für 1300 °C aufgetragen. Ähnlich den Versuchen im Si-Fe-Cr-System fällt der Aktivitätskoeffizient mit steigendem Ni-Massenanteil ab. Allerdings ist der Wert von  $\gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}}$  – anders als von  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  – relativ nahe dem idealen Wert, dh. 1. Das System verhält sich demnach weitgehend ideal.

Eine Wertetabelle ist in Tabelle 6.8 gegeben.

## 6.2. ERGEBNISSE DER VERSUCHE IM SYSTEM CR-FE-NI



**Abbildung 6.11:** Aktivitätskoeffizient von Cr in der Legierung als Funktion des Massenanteils Ni bei 1300 °C.

$w_{Ni}^{Me} / \%$	$\lg \left( \frac{f_{O_2}}{p^\ominus} \right)$	$w_{Cr}^{Me} / \%$	$\gamma_{Cr}^{Me}$	$\Delta \gamma_{Cr}^{Me}$
0,0	IW-2,41	0,30	2,17	0,39
11,0	IW-2,41	0,33	1,94	0,29
50,7	IW-2,41	0,80	0,79	0,14
53,4	IW-2,46	0,54	1,16	0,24
98,2	IW-2,46	1,78	0,35	0,07

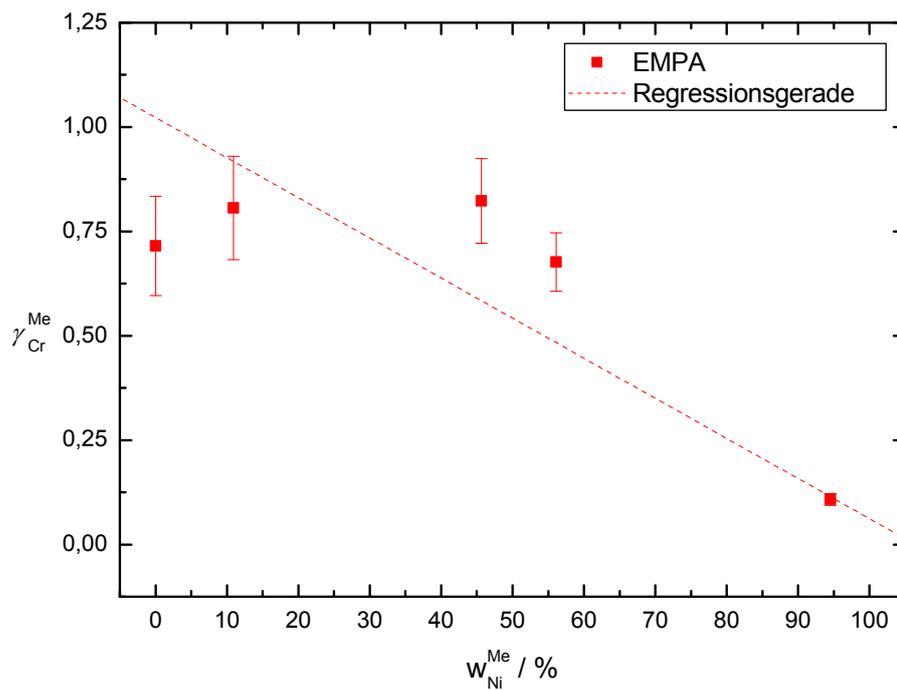
**Tabelle 6.8:** Daten der Meßwerte bei 1300 °C.

Wieder wurde mit dem Programm „Origin“ eine Regressionsgerade angepaßt. Sie hat die Gleichung:

$$\gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}} = (-1,52 \pm 0,21) \cdot w_{\text{Ni}}^{\text{Me}} + (1,82 \pm 0,18) \quad (6.7)$$

### 6.2.3 Versuche bei 1350 °C

Die Auftragung der Aktivitätskoeffizienten von Cr bei 1350 °C führt zu Abbildung 6.12. Auch hier ist die für Cr gegenüber Si sehr viel schwächere, ebenfalls zu steigenden Ni-Gehalten abfallende Kurve zu sehen. Fast ideales Verhalten kann also auch bei dieser Temperatur beobachtet werden.



**Abbildung 6.12:** Aktivitätskoeffizient von Cr in der Legierung als Funktion des Massenanteils Ni bei 1350 °C.

## 6.2. ERGEBNISSE DER VERSUCHE IM SYSTEM CR-FE-NI

---

Die Werte aus Abbildung 6.12 sind in Tabelle 6.9 aufgelistet.

$w_{\text{Ni}}^{\text{Me}} / \%$	$\lg \left( \frac{f_{\text{O}_2}}{p^\ominus} \right)$	$w_{\text{Cr}}^{\text{Me}} / \%$	$\gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}}$	$\Delta \gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}}$
0,0	IW-2,4	1,32	0,72	0,12
10,9	IW-2,4	1,17	0,81	0,12
45,6	IW-1,78	0,51	0,82	0,10
56,1	IW-1,78	0,48	0,68	0,07
94,5	IW-2,4	2,84	0,11	0,01

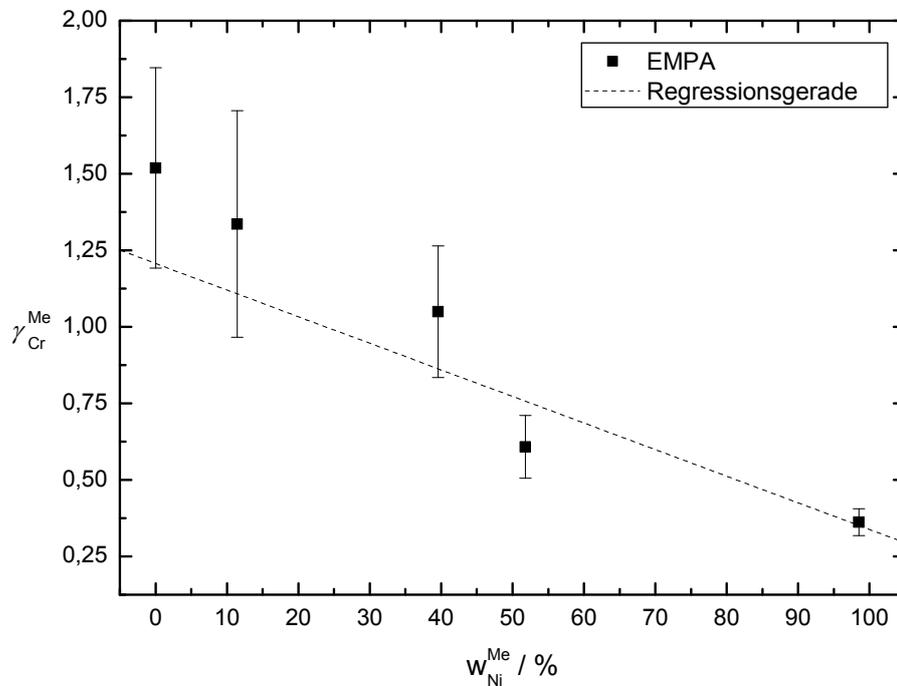
**Tabelle 6.9:** Daten der Meßwerte bei 1350 °C.

Die Regressionsgerade für 1350 °C lautet:

$$\gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}} = (-0,96 \pm 0,08) \cdot w_{\text{Ni}}^{\text{Me}} + (1,02 \pm 0,07) \quad (6.8)$$

### 6.2.4 Versuche bei 1400 °C

Der Graph für  $\gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}}$  gegen  $w_{\text{Ni}}^{\text{Me}}$  bei 1400 °C ist in Abbildung 6.13 dargestellt. Hier ist ebenfalls ein negativer Anstieg der Geraden erkennbar.



**Abbildung 6.13:** Aktivitätskoeffizient von Cr in der Legierung als Funktion des Massenanteils Ni bei 1400 °C.

In Tabelle 6.2.4 sind die Meßpunkte aus dem Graphen eingetragen.

$w_{\text{Ni}}^{\text{Me}} / \%$	$\lg \left( \frac{f_{\text{O}_2}}{p^\ominus} \right)$	$w_{\text{Cr}}^{\text{Me}} / \%$	$\gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}}$	$\Delta \gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}}$
0,0	IW-1,56	0,21	1,52	0,33
11,5	IW-1,56	0,24	1,34	0,37
39,6	IW-1,56	0,30	1,05	0,22
51,8	IW-1,51	0,46	0,61	0,10
98,5	IW-1,51	0,76	0,36	0,04

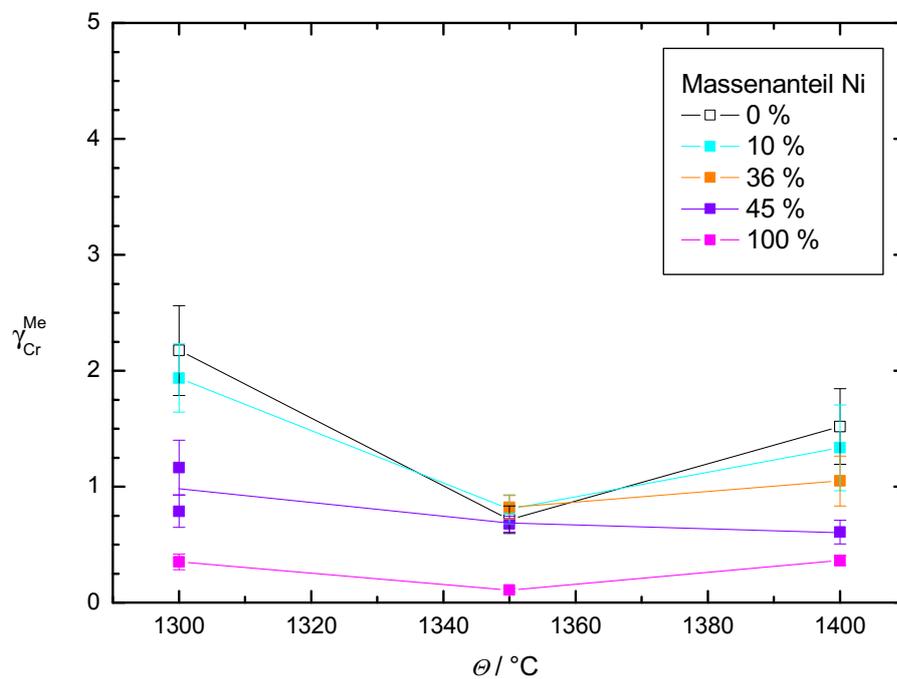
**Tabelle 6.10:** Daten der Meßwerte bei 1400 °C.

## 6.2. ERGEBNISSE DER VERSUCHE IM SYSTEM CR-FE-NI

Für diese Temperatur lautet die Regressionsgeradengleichung:

$$\gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}} = (-0,87 \pm 0,17) \cdot w_{\text{Ni}}^{\text{Me}} + (1,21 \pm 0,15) \quad (6.9)$$

### 6.2.5 Temperaturabhängigkeit



**Abbildung 6.14:** Aktivitätskoeffizienten von Cr in FeNi als Funktion der Temperatur für alle Legierungszusammensetzungen.

Die Temperaturabhängigkeit der untersuchten Legierungen im Cr-Fe-Ni-System ist in Abb. 6.14 wiedergegeben, in der  $\gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}}$  gegen die Temperatur aufgetragen ist. Wie schon aus den nahe dem idealen Verhalten liegenden Kurven der einzelnen Temperaturen erkennbar war, ist die Temperaturabhängigkeit nur schwach ausgeprägt. Die einzelnen Kurven sind ähnlich und überlappen teilweise. Damit steht

das System Cr-Fe-Ni im Gegensatz zum System Si-Fe-Ni, welches eine deutliche Abweichung vom Idealverhalten zeigte und infolgedessen auch eine ausgeprägtere Abhängigkeit von der Temperatur.

### 6.3 Ergebnisse aus der Messung von Eisenmeteoriten

Der Si-Gehalt von Eisenmeteoriten verschiedener magmatischer und nichtmagmatischer Gruppen wurde mittels SIMS bestimmt (Meßbedingungen siehe Kapitel 5.2). Eine Übersicht über die gemessenen Eisenmeteorite, ihre Klassifizierung und die gemessenen Si-Massenanteile liefert Tabelle 6.11.

Meteorit	Chemische Klasse	Strukturelle Klasse	Typ
San Martin	IIAB	H	magm.
Landes	IAB	O	nicht-magm.
Toluca	IAB	Og	nicht-magm.
Canyon Diablo	IAB	Og	nicht-magm.
Perryville	IIC	Opl	magm.
Ballinoo	IIC	Opl	magm.
São Julião	IIAB	Ogg	magm.
Seeläsgen	IIICD	Og	nicht-magm.
Walker	IIAB	H	magm.
Miles	IIE		nicht-magm.
Cape York	IIIAB	Om	magm.
Watson	IIE		nicht-magm.
Mont Dieu	IIE		nicht-magm.
Guadalupe y calvo	IIAB	H	magm.
Wiley	IIC	Opl	nicht-magm.

**Tabelle 6.11:** Verzeichnis der mittels SIMS gemessenen Eisenmeteorite und deren Klassifikation

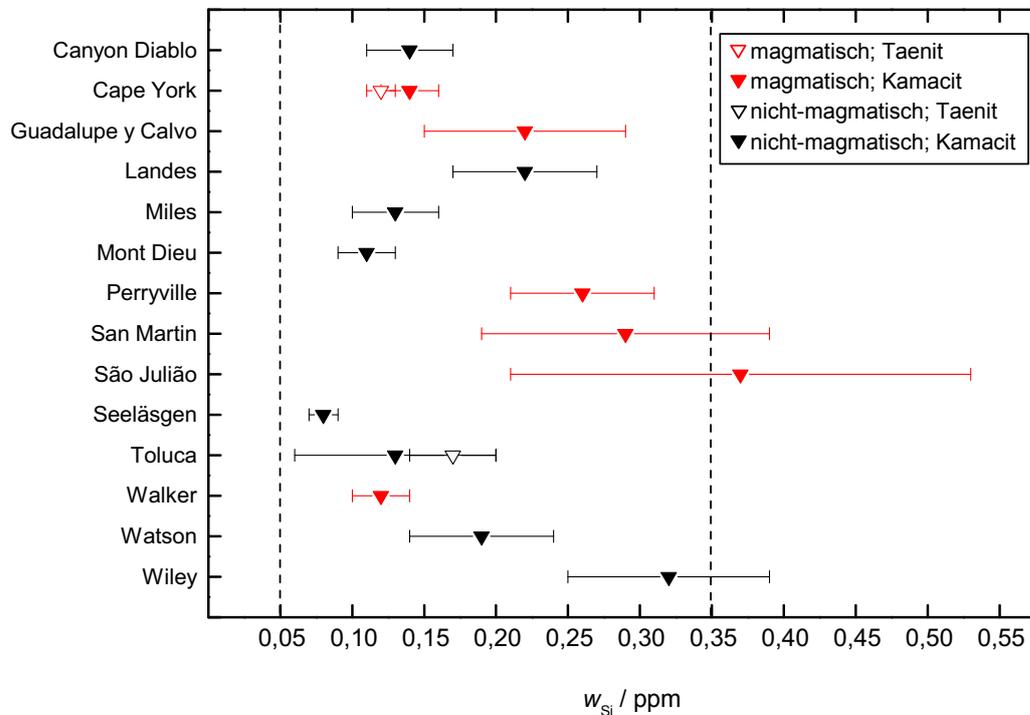
### 6.3. ERGEBNISSE AUS DER MESSUNG VON EISENMETEORITEN

Die gemessenen Intensitäten wurden mittels der Gleichung 3.34 in Massenanteile umgerechnet. E entsprach hier  $^{28}\text{Si}$ , als Referenznuclid R wurde  $^{54}\text{Fe}$  verwendet. Wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben, wurde der Massenanteil des Referenznuclids  $^{54}\text{Fe}$  ebenfalls durch die SIMS-Messung bestimmt. Messung der Fe- und Ni-Gehalte mit EMPA und Berechnung von  $w_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  aus diesen Daten ergab eine sehr gute Übereinstimmung. Daher konnte die in Kapitel 3.2.3 geschilderte Methode uneingeschränkt angewendet werden. Die aus den Messungen erhaltenen Massenanteile von Si in den verschiedenen Eisenmeteoriten sind in Tabelle 6.12 dargestellt. In die Tabelle eingetragen ist ebenfalls die gemessene Mineralphase, d.h. Kamacit, (kam) oder Taenit (taen).

Meteorit	Phase	$w_{\text{Si}}/\text{ppm}$	$\Delta w_{\text{Si}}/\text{ppm}$
San Martin	kam	0,29	0,10
Landes	kam	0,22	0,05
Toluca	taen	0,17	0,03
Toluca	kam	0,13	0,07
Canyon Diablo	kam	0,14	0,03
Perryville	kam	0,26	0,05
Ballinoo	kam	0,18	0,04
São Julião	kam	0,37	0,16
Seeläsgen	kam	0,08	0,01
Walker	kam	0,12	0,02
Miles	kam	0,13	0,03
Cape York	taen	0,12	0,01
Cape York	kam	0,14	0,02
Watson	kam	0,19	0,05
Mont Dieu	kam	0,11	0,02
Guadalupe y calvo	kam	0,22	0,07
Wiley	kam	0,32	0,07

**Tabelle 6.12:** Si-Massenanteile von Eisenmeteoriten, gemessen mittels SIMS

Die Ergebnisse aus Tabelle 6.12 sind in Abbildung 6.15 graphisch wiedergegeben.



**Abbildung 6.15:** Si-Massenanteile von Eisenmeteoriten, gemessen mittels SIMS. Magmatische/nicht-magmatische Gruppen sowie Kamacit/Taenit sind gekennzeichnet (s. Legende).

Erkennbar ist, daß die meisten Werte im Intervall zwischen 0,05 ppm und 0,35 ppm liegen. (Dieses Intervall ist in Abbildung 6.15 mit gestrichelten Linien eingezeichnet.) Weiterhin ist kein Unterschied in den Si-Gehalten der magmatischen und nicht-magmatischen Gruppen erkennbar.

Für Toluca und Cape York konnte zusätzlich zum Kamacit auch der Taenit gemessen werden. Auch hier ergaben sich keine Unterschiede im Si-Gehalt beider Phasen.

Mittelwertbildung führt zu folgenden Werten für den Si-Massenanteil:

### 6.3. ERGEBNISSE AUS DER MESSUNG VON EISENMETEORITEN

---

Magmatische Gruppen:  $w_{Si} = (0,19 \pm 0,22)$  ppm

Nicht-magmatische Gruppen:  $w_{Si} = (0,15 \pm 0,12)$  ppm

(Fehlerrechnung nach GAUSSscher Fehlerfortpflanzung.)

# Kapitel 7

## Diskussion

### 7.1 Vergleich mit Literaturdaten

Zunächst sollen hier die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  von Si in FeNi mit den Resultaten von SAKAO und ELLIOT [33] verglichen werden.

Diese Autoren haben den Aktivitätskoeffizienten von Si in Si-Fe-Legierungen über die EMK einer galvanischen Zelle bestimmt. Dazu wurde eine Anordnung verwendet, in der die eine Halbzelle aus Si-gesättigtem flüssigen Ag und die andere aus der zu untersuchenden Eisennickellegierung bestand, die beide in einen geschmolzenen  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ -Elektrolyten tauchten.

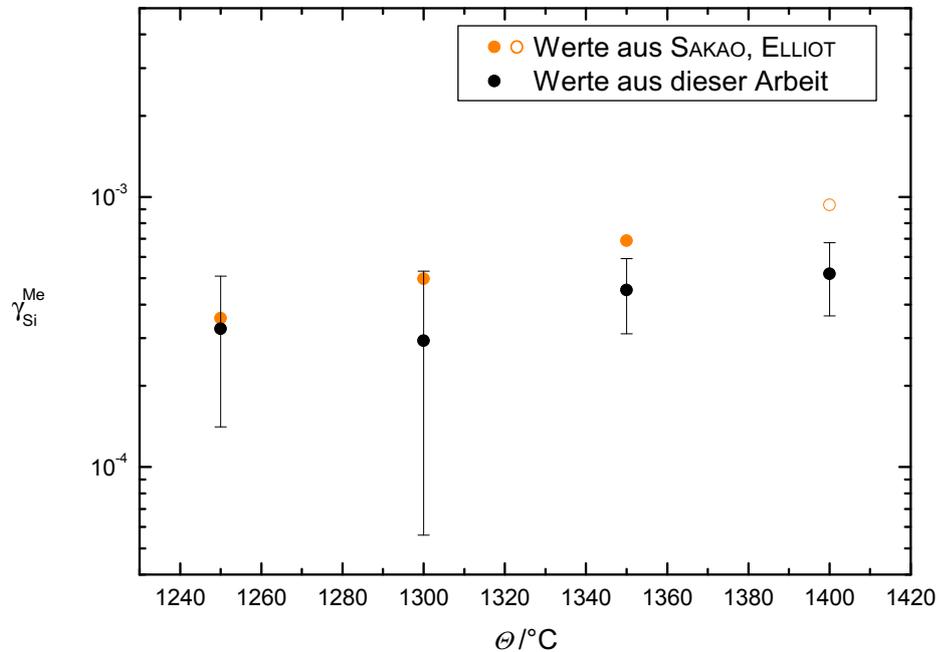
Da das Halbzellenpotential der Ag/Si-Elektrode bekannt war – es entsprach dem des reinen Si – konnten SAKAO und ELLIOT aus der EMK den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Fe}}$  berechnen. Diese Vorgehensweise wurde für verschiedene Temperaturen durchgeführt. Die Autoren leiteten daraus folgende Gleichung für die Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Fe}}$  ab:

$$\lg \gamma_{\text{Si}}^{\text{Fe}} = 1,19 - \frac{7070 \text{ K}}{T} + \left( -6,30 + \frac{18300 \text{ K}}{T} \right) \cdot x_{\text{Si}}^{\text{Fe}} \quad (7.1)$$

Diese Gleichung gilt im HENRYschen Bereich bei Si-Stoffmengenanteilen von 0,028 bis 0,084 sowie in einem Temperaturintervall von 1100 °C bis 1370 °C. In Abbildung 7.1 werden die von SAKAO und ELLIOT erhaltenen Werte mit denen aus Kapitel 6.1 verglichen. (Dabei ist zu beachten, daß der Wert für 1400 °C nicht mehr im Bereich der angegebenen Gültigkeit der von SAKAO und ELLIOT

## 7.1. VERGLEICH MIT LITERATURDATEN

---



**Abbildung 7.1:** Vergleich der Aktivitätskoeffizienten von Si in Fe  $\gamma_{Si}^{Fe}$  gemessen von SAKAO und ELLIOT [33] mit den Werten aus dieser Arbeit.

angegebenen Gleichung liegt; im Diagramm ist dieser daher mit einem offenen Symbol gekennzeichnet.)

Erkennbar ist, daß die Übereinstimmung mit den Daten dieser Arbeit relativ gut ist. Von den drei relevanten Punkten liegen zwei in den Fehlerbalken der Punkte aus dieser Arbeit. Obwohl die Werte eine vergleichbare Größenordnung haben, besitzt die Kurve der SAKAO-ELLIOT-Daten einen steileren Anstieg.

Eine weitere Vergleichbarkeit der Daten ist nicht gegeben, weil im genannten Artikel nur reines Eisen und keine Fe-Ni-Legierung untersucht worden ist.

Fe-Ni-Legierungen sind von BOWLES, RAMSTAD und RICHARDSON [34] er-

forscht worden. Sie untersuchten in Ofenexperimenten das Gleichgewicht  $\text{SiO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Si} + \text{H}_2\text{O}$  in ternären Si-Fe-Ni-Legierungen. Allerdings wurden hier flüssige Legierungen ( $1425^\circ\text{C} \leq \Theta \leq 1600^\circ\text{C}$ ) mit Si-Stoffmengenanteilen von über 2 % untersucht, so daß eine Übertragung auf die in dieser Arbeit erhaltenen Resultate schwierig erscheint. Für eine Si-Fe-Ni-Legierung bei  $1560^\circ\text{C}$  mit den Massenanteilen von Ni 32 % und Si 2,15 % fanden BOWLES et al. einen Aktivitätskoeffizienten von  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}} = 2,1 \cdot 10^{-3}$ . Wegen der hohen Gehalte kann Si im von BOWLES et al. untersuchten System schon nicht mehr als Spurenelement bezeichnet und die Gültigkeit des HENRYschen Gesetzes damit nicht mehr uneingeschränkt vorausgesetzt werden. Das heißt, daß der obengenannte Wert bei kleineren Konzentrationen nicht unbedingt konstant bleiben muß.

Auf BOWLES' Arbeit aufbauend, bestimmte MIETTINEN [35]  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  mittels theoretischer Berechnungen ebenfalls für die flüssige Metallphase. Daher ist auch hier eine direkte Vergleichbarkeit nicht gegeben. Außerdem weichen seine Werte erheblich von den von Bowles et al. gemessenen Werten ab. Dies führt MIETTINEN auf den Mangel an experimentellen Daten, die für die Rechnung benötigt werden, zurück.

ALCOCK und RICHARDSON haben in zwei Artikeln [36; 37] das Verhalten eines in einer Lösung aus zwei Metallen verdünnt gelösten Stoffes untersucht. Auch hier wieder wurde von einer flüssigen Metallphase ausgegangen, so daß die Vergleichsmöglichkeiten ebenfalls beschränkt sind. Die Autoren postulieren in [36] folgende Näherungsgleichung für den Aktivitätskoeffizienten eines solchen verdünnt in einer Legierung aus zwei Metallen A und B gelösten Stoffes S:

$$\ln \gamma_{\text{S}}^{\text{AB}} = x_{\text{A}}^{\text{AB}} \ln \gamma_{\text{S}}^{\text{A}} + x_{\text{B}}^{\text{AB}} \ln \gamma_{\text{S}}^{\text{B}} - x_{\text{A}}^{\text{AB}} \ln \gamma_{\text{A}}^{\text{AB}} - x_{\text{B}}^{\text{AB}} \ln \gamma_{\text{B}}^{\text{AB}} \quad (7.2)$$

(mit  $\gamma_{\text{X}}^{\text{Y}}$  als dem Aktivitätskoeffizienten von X in Y,  $x_{\text{X}}$  als Stoffmengenanteil von X)

Diese Näherung ist allerdings nur gültig, wenn gilt:

$$\ln \left( \frac{\gamma_{\text{S}}^{\text{A}}}{\gamma_{\text{A}}^{\text{AB}}} \right) - \ln \left( \frac{\gamma_{\text{S}}^{\text{B}}}{\gamma_{\text{B}}^{\text{AB}}} \right) < 1 \quad (7.3)$$

## 7.1. VERGLEICH MIT LITERATURDATEN

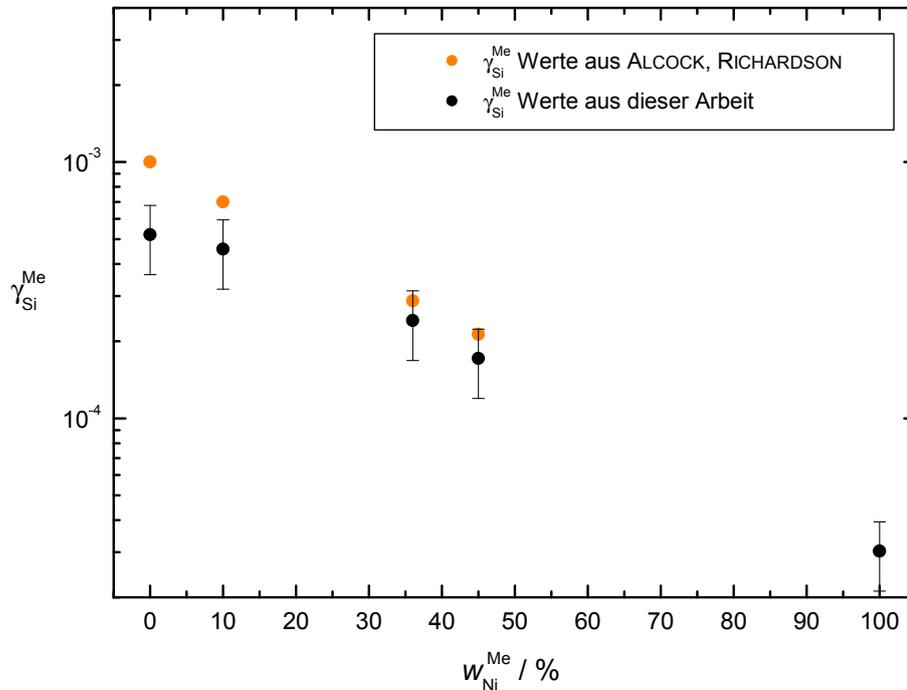
---

Der Wert dieses Parameters nimmt auf dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten System aber den Wert 2,4 an (für  $\Theta = 1400\text{ °C}$ ,  $w_{\text{Ni}}^{\text{Me}} = 10\%$ ), womit die Gleichung nicht anwendbar ist. Dies könnte ebenfalls eine Folge der Unterschiede zwischen festem und flüssigem System sein.

In [37] wird eine quasi-chemische Näherung angegeben; dies erfolgt auch hier für die Schmelze. Diese Näherung hat die Gleichung

$$\left(\frac{1}{\gamma_{\text{S}}^{\text{AB}}}\right)^{\frac{1}{z}} = x_{\text{A}} \cdot \left(\frac{\gamma_{\text{A}}^{\text{AB}}}{\gamma_{\text{S}}^{\text{A}}}\right)^{\frac{1}{z}} + x_{\text{B}} \cdot \left(\frac{\gamma_{\text{A}}^{\text{AB}}}{\gamma_{\text{S}}^{\text{A}}}\right)^{\frac{1}{z}} \quad (7.4)$$

Notwendige Parameter sind hier wieder die Aktivitätskoeffizienten von S in A und B,  $\gamma_{\text{S}}^{\text{A}}$ ,  $\gamma_{\text{S}}^{\text{B}}$  sowie die Aktivitätskoeffizienten von A und B in der Legierung ( $\gamma_{\text{A}}^{\text{AB}}$ ,  $\gamma_{\text{B}}^{\text{AB}}$ ). In Abbildung 7.2 sind die aus der obigen Gleichung für S = Si, A = Fe und B = Ni im Vergleich zu den Daten dieser Arbeit bei 1400 °C aufgeragen. (Die Aktivitätskoeffizienten von Ni bzw Fe in FeNi wurden aus [31] entnommen, der Aktivitätskoeffizient von Si in reinem Eisen  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Fe}} = 1 \cdot 10^{-3}$  aus [38], der Aktivitätskoeffizient von Si in reinem Ni  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Ni}} = 3 \cdot 10^{-5}$  entstammt dieser Arbeit.)



**Abbildung 7.2:** Vergleich der Werte für  $\gamma_{Si}^{Me}$  von ALCOCK und RICHARDSON aus [37] mit denen aus dieser Arbeit

Es zeigt sich eine relativ gute Übereinstimmung der Werte. Allerdings muß hier die Möglichkeit eines Zirkelschlusses in Betracht gezogen werden, da einer der in die Formel eingesetzten Parameter aus dieser Arbeit stammt.

Bezüglich der Si-Gehalte in der Metallphase von Eisenmeteoriten ist in der Literatur wenig bekannt. WAI und WASSON konnten im Jahre 1969 nur feststellen, daß der Si-Gehalt unter der Nachweisgrenze der damals zugänglichen analytischen Methoden lag [39]. Sie konnten daher nur angeben, daß der Massenanteil Si in Eisenmeteoriten kleiner 25 ppm sein muß.

## 7.2 Berechnete Si-Gehalte von Eisenmeteoriten

Die erhaltenen Aktivitätskoeffizienten und Si-Gehalte in Eisenmeteoriten können dazu verwendet werden, eine Modellrechnung für die Bildungsbedingungen von Eisenmeteoriten durchzuführen.

Dazu wird eine rechnerische Äquilibrierung eines Mutterkörpers chondritischer Zusammensetzung mit einer Eisennickellegierung ( $w_{\text{Ni}}^{\text{Me}} = 5\%; 10\%$ ) durchgeführt. Daraus ergeben sich dann die Massenanteile Si in der Metallphase bei verschiedenen vorgegebenen Temperaturen. Der Vergleich mit den in Kapitel 6.3 in Eisenmeteoriten gemessenen Werten kann dann dazu benutzt werden, deren Entstehungstemperatur abzuschätzen. Hierzu wird der Eukrit Sioux City benutzt, dessen Zusammensetzung einer Analyse aus [40] entnommen wurde.

Die Verwendung eines Eukriten liegt darin begründet, daß diese Meteorite als partielle Schmelze eines C1-chondritischen Mutterkörpers angesehen werden können. Die Metallphase eines noch undifferenzierten planetaren Körpers sollte demnach während des Differenzierungsprozesses mit einer Partialschmelze einer solchen Zusammensetzung im Gleichgewicht stehen.

In Tabelle 7.1 ist die Zusammensetzung von Sioux County wiedergegeben.

Ausgehend von diesen Daten wurde aus dem Massenanteil des FeO im Silicat von Sioux County eine Sauerstoffugazität berechnet. Dazu wurde Gl. 3.18 logarithmiert zu

$$\lg \frac{f_{\text{O}_2}}{p^\ominus} = 2 \lg x_{\text{FeO}}^{\text{Sil}} + 2 \lg \gamma_{\text{FeO}}^{\text{Sil}} - 2 \lg x_{\text{Fe}}^{\text{Me}} - 2 \gamma_{\text{Fe}}^{\text{Me}} - 2 \lg K_f(\text{FeO}) \quad (7.5)$$

Die hierfür außer  $x_{\text{FeO}}^{\text{Sil}}$  noch benötigten Größen wurden dabei wie folgt erhalten:  $\gamma_{\text{FeO}}^{\text{Sil}}$  aus HOLZHEID et al. [30],  $x_{\text{Fe}}^{\text{Me}}$  wurde aufgrund der Literaturdaten zwischen 5 % und 10 % angesetzt.  $\gamma_{\text{Fe}}^{\text{Me}}$  wurde berechnet nach [31],  $K_f(\text{FeO})$  aus der Freien Bildungsenthalpie von FeO ebenfalls nach [30].

Berechnung des Si-Gehaltes erfolgte nach Gleichung 3.5. Unter Beachtung der Beziehung  $a_{\text{Si}}^{\text{Me}} = x_{\text{Si}}^{\text{Me}} \gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  und Auflösen nach  $x_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  ergibt sich aus Gleichung 3.5:

$$x_{\text{Si}}^{\text{Me}} = \frac{a_{\text{SiO}_2}^{\text{Sil}}}{K_f(\text{SiO}_2) \cdot \gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}} \cdot \frac{f_{\text{O}_2}}{p^\ominus}} \quad (7.6)$$

Oxid $i$	$w_i/\%$	$x_i/\%$
SiO <sub>2</sub>	49,03	51,39
TiO <sub>2</sub>	0,62	0,49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,84	7,93
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35	0,15
FeO	18,58	16,29
MnO	0,56	0,50
MgO	7,11	11,11
CaO	10,35	11,62
Na <sub>2</sub> O	0,45	0,46
K <sub>2</sub> O	0,04	0,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09	0,04
Summe	100,02	100,00

**Tabelle 7.1:** Zusammensetzung von Sioux County, umgerechnet in Stoffmengenanteile  $x_i$  der Oxide  $i$

Umrechnung von Stoffmengen- in Massenanteile über  $w_i = M_i x_i / \sum (M_j x_j)$  liefert:

$$w_{\text{Si}}^{\text{Me}} = \frac{M_{\text{Si}} \cdot a_{\text{SiO}_2}^{\text{Sil}}}{(M_{\text{Si}} x_{\text{Si}}^{\text{Me}} + M_{\text{Fe}} x_{\text{Fe}}^{\text{Me}} + M_{\text{Ni}} x_{\text{Ni}}^{\text{Me}}) K_f(\text{SiO}_2) \cdot \gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}} \cdot \frac{f_{\text{O}_2}}{p^\ominus}} \quad (7.7)$$

Die in Gleichung 7.7 benötigten Größen wurden auf diese Weise erhalten:

Für  $a_{\text{SiO}_2}^{\text{Sil}}$  wurde ein Wert von 0,5 [41] verwendet;  $K_f(\text{SiO}_2)$  wurde berechnet über die Freie Bildungsenthalpie von SiO<sub>2</sub>, diese wurden [29] entnommen.

$\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  wurde folgendermaßen erhalten: Aus den in Kapitel 6.1 angegebenen Regressionsgeraden (Gleichungen 6.1, 6.2, 6.3, 6.4) wurde  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  für die Ni-Massenanteile 5 % und 10 % entnommen. Daraus ergab sich Tabelle 7.2; in ihr sind die verwendeten Regressionsgeraden, die Ni-Massenanteile sowie die resultierenden  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  mit ihren Fehlern  $\Delta\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$ , erhalten aus der Gaußschen Fehlerfortpflanzung, enthalten.

Diese Werte wurden in einem  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$ -versus- $\Theta$  -Diagramm aufgetragen. Mit dem Programm „Origin“ wurden dann exponentielle Wachstumsfunktionen an die Kurven beider Ni-Massenanteile angepaßt. Zusammen mit den Punkten aus Tabelle

## 7.2. BERECHNETE SI-GEHALTE VON EISENMETEORITEN

Berechnet aus Gl.	$\Theta/^\circ\text{C}$	$w_{\text{Ni}}^{\text{Me}}/\%$	$\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$	$\Delta\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$
6.1	1250	5	$3,15 \cdot 10^{-4}$	$1,53 \cdot 10^{-4}$
6.2	1300	5	$3,87 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{-4}$
6.3	1350	5	$3,61 \cdot 10^{-4}$	$4,18 \cdot 10^{-5}$
6.4	1400	5	$5,30 \cdot 10^{-4}$	$6,13 \cdot 10^{-5}$
6.1	1250	10	$2,61 \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$
6.2	1300	10	$3,20 \cdot 10^{-4}$	$2,08 \cdot 10^{-4}$
6.3	1350	10	$3,05 \cdot 10^{-4}$	$3,58 \cdot 10^{-5}$
6.4	1400	10	$4,55 \cdot 10^{-4}$	$5,34 \cdot 10^{-5}$

**Tabelle 7.2:** Berechnung der  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  für  $w_{\text{Ni}}^{\text{Me}} = 5\%$  und  $10\%$  aus den Geradengleichungen in Kapitel 6.1

7.2 sind diese in Abbildung 7.3 aufgetragen.

Die Gleichung der Exponentialfunktionen aus Abbildung 7.3 lautet

$$\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}} = \gamma_0 + Ae^{\frac{T}{\tau}} \quad (7.8)$$

Die dabei vom Rechner angepaßten Parameter  $\gamma_0$ ,  $A$  und  $\tau$  sind in Tabelle 7.3 wiedergegeben.

$w_{\text{Ni}}^{\text{Me}}/\%$	$\gamma_0$	$A$	$\tau/\text{K}$
5	$2,48 \cdot 10^{-4}$	$3,61 \cdot 10^{-17}$	61,18
10	$2,09 \cdot 10^{-4}$	$1,91 \cdot 10^{-17}$	59,08

**Tabelle 7.3:** Werte der Parameter zur exponentiellen Anpassung der Temperaturkurve für  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  in Legierungen mit  $w_{\text{Ni}}^{\text{Me}} = 5\%$  und  $10\%$

Diese Parameter wurden nun dazu verwendet,  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  für verschiedene Temperaturen zu berechnen.

Damit sind alle Größen, die zur Berechnung der theoretischen Si-Massenanteile von Eisenmeteoriten nach Gleichung 7.7 benötigt werden, bekannt. Rechnung für

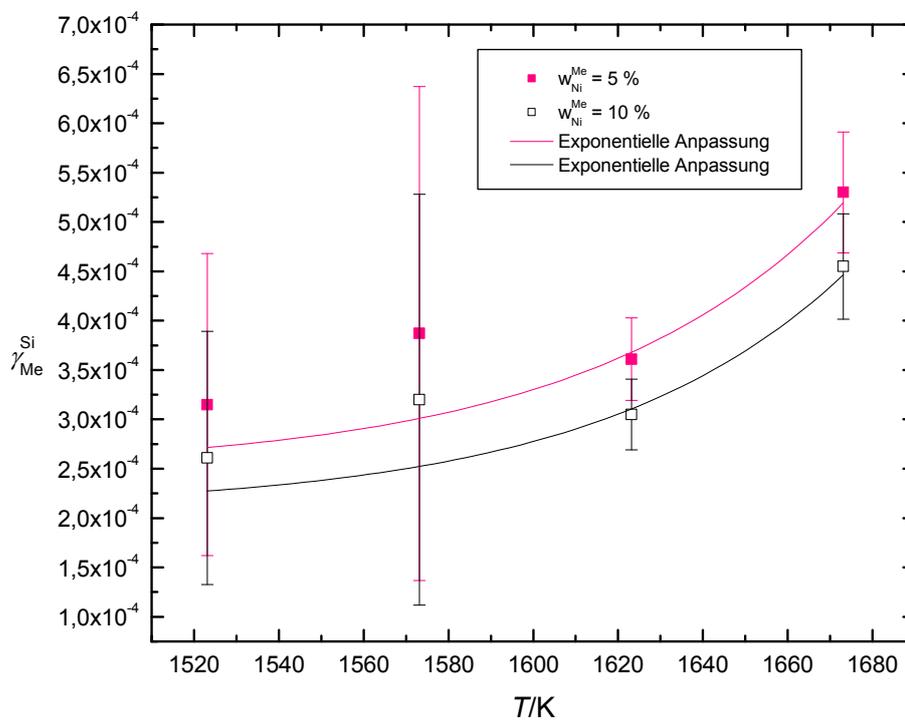


Abbildung 7.3: Temperatur-Extrapolation der  $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$  für  $w_{\text{Ni}}^{\text{Me}} = 5\%$  und  $10\%$

## 7.2. BERECHNETE SI-GEHALTE VON EISENMETEORITEN

verschiedene Temperaturen für Legierungen mit 5 % und 10 % Massenanteil Ni liefert dann folgende Ergebnisse:

$\Theta/^\circ\text{C}$	$w_{\text{Ni}}^{\text{Me}}/\%$	$\lg\left(\frac{f_{\text{O}_2}}{p^\ominus}\right)$	$\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$	$w_{\text{Si}}^{\text{Me}}/\text{ppm}$
1200	5	-12,77	$2,49 \cdot 10^{-4}$	0,06
	10	-12,72	$2,10 \cdot 10^{-4}$	0,07
1250	5	-12,23	$2,50 \cdot 10^{-4}$	0,20
	10	-12,18	$2,12 \cdot 10^{-4}$	0,21
1300	5	-11,73	$2,53 \cdot 10^{-4}$	0,62
	10	-11,68	$2,16 \cdot 10^{-4}$	0,64
1350	5	-11,26	$2,60 \cdot 10^{-4}$	1,70
	10	-11,21	$2,25 \cdot 10^{-4}$	1,75
1400	5	-10,81	$2,75 \cdot 10^{-4}$	4,30
	10	-10,76	$2,47 \cdot 10^{-4}$	4,26
1600	5	-9,29	$9,63 \cdot 10^{-4}$	38,0
	10	-9,24	$1,33 \cdot 10^{-3}$	24,5

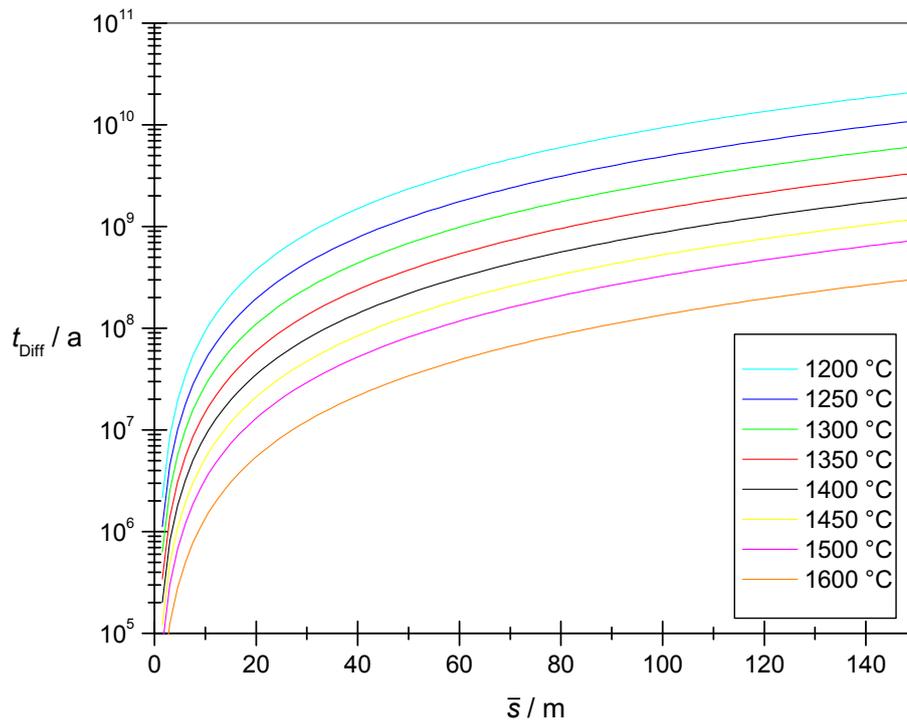
**Tabelle 7.4:** Berechnete Si-Massenanteile in Eisenmeteoriten nach Gl. 7.7 bei verschiedenen Temperaturen.

In Tabelle 7.4 ebenfalls eingetragen sind die zur Berechnung verwendete Sauerstoffugazität und der verwendete Aktivitätskoeffizient für Si in FeNi.

Der Vergleich der hier berechneten Werte mit denen in Tabelle 6.12 in Kapitel 6.3 zeigt: Vorausgesetzt, daß die Eisenmeteorite bei ihrer Bildung einer ähnlichen Sauerstoffugazität ausgesetzt sind wie diejenige, die in einem Gleichgewicht mit einer eukritischen Schmelze entstände, sind die gemessenen Si-Massenanteile nur mit Äqilibrierungstemperaturen von ca. 1250 °C vereinbar. Eine höhere Temperatur würde zu höheren Si-Massenanteilen von 20-30 ppm führen. Dies hat wichtige Konsequenzen für die planetare Kernbildung.

### 7.3 Die Diffusion als zeitbestimmender Faktor

Die Überlegungen aus dem letzten Kapitel werden dadurch beeinflusst, daß die Diffusion des Si in die Metallphase den Bildungszeitraum von Eisenmeteoriten einschränkt. Wenn man die schon im Kapitel 6.2.1 verwendeten Gleichungen 6.5 und 6.6 für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D = D_{\infty} \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}}$  und  $\bar{s} = (2Dt_{\text{Diff}})^{\frac{1}{2}}$  für die Diffusionsstrecke ansetzt, können unter Verwendung der Werte für  $D_{\infty}$  und  $E_A$  von MEHRER aus [32] die Diffusionszeiten von Si in Fe in Abhängigkeit von der Diffusionsstrecke berechnet werden. Nach MEHRER gilt:  $D_{\infty} = 7,00 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  sowie  $E_A = 2,43 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ .



**Abbildung 7.4:** Auftragung der Diffusionszeit gegen die Diffusionsstrecke für Silicium bei verschiedenen Temperaturen.

#### 7.4. IMPLIKATIONEN FÜR PLANETARE DIFFERENTIATIONSPROZESSE

Zu beachten ist hier allerdings, daß diese Werte nur für reines Eisen gelten. Daß sich Fe-Ni-Legierung mit Ni-Massenanteil von 5 % bis 10 % ähnlich wie reines Eisen verhält, kann in erster Näherung jedoch angenommen werden.

Trägt man die aus den Gleichungen 6.5 und 6.6 für verschiedene Temperaturen erhaltenen Diffusionszeiten gegen die Diffusionsstrecke auf, erhält man Abbildung 7.4. Ihr kann entnommen werden, welche Zeit zur diffusiven Äquilibration von Körpern verschiedener Größe bei verschiedenen Temperaturen benötigt wird.

Aus Abbildung 7.4 ist daher folgendes ersichtlich: Um bei einer niedrigen Temperatur (1250 °C) ein komplettes diffusives Gleichgewicht mit homogenem Si-Gehalt in einer realisierbaren Zeit zu erreichen, darf der Körper nicht größer als wenige Meter sein.

### **7.4 Implikationen für planetare Differentiationsprozesse**

Die gemessenen, sehr niedrigen Si-Massenanteile in Eisenmeteoriten können auf zwei verschiedene Arten erklärt werden:

1. Hohe Sauerstoffugazität (vgl. Gleichung 3.9)
2. Niedrige Äquilibrationstemperatur

Zunächst soll der erste Fall betrachtet werden.

Über Massenbilanzrechnungen soll im Folgenden geklärt werden, ob eine hohe Sauerstoffugazität bei der Äquilibration mit den in Eisenmeteoriten beobachteten Ni-Massenanteilen als sinnvoll erachtet werden kann. Dazu wird ein C1-chondritisches Elementverhältnis angenommen.

Allgemein kann hier nämlich folgender Trend beobachtet werden: Eine hohe Sauerstoffugazität führt dazu, daß bei einem Planetoiden mit Fe-Ni-Kern und Silicatmantel Eisen aus dem Kern oxidiert wird und als Oxid in den Mantel wandert (siehe Kapitel 7.2). Dadurch vergrößert sich sowohl der FeO-Massenanteil im Mantel als auch der Ni-Massenanteil im Kern. Gleichzeitig sinkt der Anteil des Kerns an

der Gesamtmasse, der Anteil des Mantels steigt an. (Da Ni unter diesen Bedingungen wesentlich stärker siderophil ist, wird es fast vollständig im Metallkern zurückbleiben.)

Die Kenntnis des Ni-Anteils an der Kernmasse hängt demnach direkt mit der Sauerstoffugazität zusammen. Es soll daher der theoretisch zu erwartende Ni-Massenanteil im Kern eines Planetoiden in Abhängigkeit vom FeO-Massenanteil berechnet werden. Ein Vergleich mit dem in Eisenmeteoriten maximal gefundenen Ni-Gehalten liefert dann eine Abschätzung der höchsten bei der Kernbildung möglichen Sauerstoffugazität.

(Bei den nachstehenden Berechnungen werden die verwendeten Größensymbole für Masse  $m$  und Massenanteil  $w$  nach folgendem Schema gebildet: Der Index bezeichnet die Substanz, auf den sich die Größe bezieht, der Exponent die Planetoidenkomponente, für die die Größe gelten soll; dabei steht „K“ für den Metallkern, „M“ für den Silicatmantel und „ges“ für den gesamten Planetoiden. Der Exponent wird allerdings nicht bei allen Größen benötigt, z. B. bei der Gesamtmasse  $m_{\text{ges}}$ .)

Zunächst wird die Oxidmassenbilanz im Mantel aufgestellt. Hierbei wird die Summe Oxid-Massenanteile der Hauptelemente näherungsweise gleich 1 gesetzt:

$$1 = w_{\text{MgO}}^{\text{M}} + w_{\text{SiO}_2}^{\text{M}} + w_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{M}} + w_{\text{CaO}}^{\text{M}} + w_{\text{FeO}}^{\text{M}} \quad (7.9)$$

$$= w_{\text{MgO}}^{\text{M}} \left( 1 + \frac{w_{\text{SiO}_2}^{\text{M}}}{w_{\text{MgO}}^{\text{M}}} + \frac{w_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{M}}}{w_{\text{MgO}}^{\text{M}}} + \frac{w_{\text{CaO}}^{\text{M}}}{w_{\text{MgO}}^{\text{M}}} \right) + w_{\text{FeO}}^{\text{M}} \quad (7.10)$$

Rechnet man im Klammerterm Oxide in Elemente um über  $w_{\text{A}\mu\text{O}_\nu} = \frac{w_{\text{A}} \cdot M_{\text{A}\mu\text{O}_\nu}}{\mu \cdot M_{\text{A}}}$  (mit  $M_{\text{A}}$  als den Molaren Massen der Elemente und  $M_{\text{A}\mu\text{O}_\nu}$  als den Molaren Massen der Oxide  $\text{A}\mu\text{O}_\nu$ ), folgt

$$1 = w_{\text{MgO}}^{\text{M}} \left( 1 + \frac{M_{\text{SiO}_2} \cdot M_{\text{Mg}} \cdot w_{\text{Si}}^{\text{M}}}{M_{\text{Si}} \cdot M_{\text{MgO}} \cdot w_{\text{Mg}}^{\text{M}}} + \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{Mg}} \cdot w_{\text{Al}}^{\text{M}}}{2 \cdot M_{\text{Al}} \cdot M_{\text{MgO}} \cdot w_{\text{Mg}}^{\text{M}}} + \frac{M_{\text{CaO}} \cdot M_{\text{Mg}} \cdot w_{\text{Ca}}^{\text{M}}}{M_{\text{Ca}} \cdot M_{\text{MgO}} \cdot w_{\text{Mg}}^{\text{M}}} \right) + w_{\text{FeO}}^{\text{M}} \quad (7.11)$$

#### 7.4. IMPLIKATIONEN FÜR PLANETARE DIFFERENTIATIONSPROZESSE

Einsetzen der Molaren Massen liefert

$$1 = w_{\text{MgO}}^{\text{M}} \left( 1 + 1,290 \cdot \frac{w_{\text{Si}}^{\text{M}}}{w_{\text{Mg}}^{\text{M}}} + 1,139 \cdot \frac{w_{\text{Al}}^{\text{M}}}{w_{\text{Mg}}^{\text{M}}} + 0,844 \cdot \frac{w_{\text{Ca}}^{\text{M}}}{w_{\text{Mg}}^{\text{M}}} \right) + w_{\text{FeO}}^{\text{M}} \quad (7.12)$$

Dann werden die Verhältnisse der Massenanteile im Mantel als gleich zu den in chondritischen Meteoriten vorhandenen gesetzt:

$$\left( \frac{w_{\text{Si}}}{w_{\text{Mg}}} \right)_{\text{C1}} = \frac{10,65}{9,587}; \quad \left( \frac{w_{\text{Al}}}{w_{\text{Mg}}} \right)_{\text{C1}} = \frac{0,85}{9,587}; \quad \left( \frac{w_{\text{Ca}}}{w_{\text{Mg}}} \right)_{\text{C1}} = \frac{0,9070}{9,587}$$

Eingesetzt in 7.12 ergibt sich nach Umstellung der MgO-Massenanteil  $w_{\text{MgO}}^{\text{M}}$  im Planetoidenmantel:

$$1 = 2,614 w_{\text{MgO}}^{\text{M}} + w_{\text{FeO}}^{\text{M}} \quad (7.13)$$

$$\Leftrightarrow w_{\text{MgO}}^{\text{M}} = \frac{1 - w_{\text{FeO}}^{\text{M}}}{2,614} \quad (7.14)$$

Als Nächstes wird die Massenbilanz von Eisen betrachtet:  $m_{\text{Fe}}^{\text{ges}} = m_{\text{Fe}}^{\text{K}} + m_{\text{Fe}}^{\text{M}}$  Mit der Definition des Eisenmassenanteils in Kern  $w_{\text{Fe}}^{\text{K}} = m_{\text{Fe}}^{\text{K}}/m_{\text{K}}$  und Mantel  $w_{\text{Fe}}^{\text{M}} = m_{\text{Fe}}^{\text{M}}/m_{\text{M}}$  folgt

$$m_{\text{Fe}}^{\text{ges}} = w_{\text{Fe}}^{\text{K}} \cdot m_{\text{K}} + w_{\text{Fe}}^{\text{M}} \cdot m_{\text{M}} \quad (7.15)$$

Division durch die Gesamtmasse liefert

$$w_{\text{Fe}}^{\text{ges}} = w_{\text{Fe}}^{\text{K}} \cdot w_{\text{K}}^{\text{ges}} + w_{\text{Fe}}^{\text{M}} \cdot w_{\text{M}}^{\text{ges}} \quad (7.16)$$

$$= w_{\text{Fe}}^{\text{K}} \cdot w_{\text{K}}^{\text{ges}} + w_{\text{Fe}}^{\text{M}} \cdot (1 - w_{\text{K}}^{\text{ges}}) \quad (7.17)$$

Für Nickel können ebenfalls Massenbilanzgleichungen, denjenigen von Eisen entsprechend, formuliert werden. Allerdings ist Ni unter den betrachteten Bedingungen, wie oben schon ausgeführt, siderophil, demnach befindet sich Ni komplett im Kern, der Ni-Massenanteil im Mantel ist null. Der dem rechten Summanden in 7.17 entsprechende Term verschwindet demnach für Nickel, und es folgt

$$w_{\text{Ni}}^{\text{ges}} = w_{\text{Ni}}^{\text{K}} \cdot w_{\text{K}}^{\text{ges}} \quad (7.18)$$

Dividiert man dann Gleichung 7.17 durch Gleichung 7.18 und setzt gleichzeitig für das Fe/Ni-Massenverhältnis den C1-chondritischen Wert von  $\left(\frac{w_{\text{Fe}}}{w_{\text{Ni}}}\right)_{\text{C1}} = 17,18$  ein, ergibt sich

$$\frac{w_{\text{Fe}}^{\text{ges}}}{w_{\text{Ni}}^{\text{ges}}} = 17,18 \quad (7.19)$$

$$= \frac{w_{\text{Fe}}^{\text{K}} \cdot w_{\text{K}}^{\text{ges}}}{w_{\text{Ni}}^{\text{K}} \cdot w_{\text{K}}^{\text{ges}}} + \frac{w_{\text{Fe}}^{\text{M}} (1 - w_{\text{K}}^{\text{ges}})}{w_{\text{Ni}}^{\text{K}} \cdot w_{\text{K}}^{\text{ges}}} \quad (7.20)$$

Mit  $w_{\text{Fe}}^{\text{K}} = 1 - w_{\text{Ni}}^{\text{K}}$  und der Umrechnung von  $w_{\text{Fe}}^{\text{M}}$  in  $w_{\text{FeO}}^{\text{M}}$  über  $w_{\text{Fe}}^{\text{M}} = 0,777 \cdot w_{\text{FeO}}^{\text{M}}$  erhält man nach Vereinfachung:

$$17,18 = \frac{1 - w_{\text{Ni}}^{\text{K}}}{w_{\text{Ni}}^{\text{K}}} + \frac{0,777 \cdot w_{\text{FeO}}^{\text{M}} \cdot (1 - w_{\text{K}}^{\text{ges}})}{w_{\text{Ni}}^{\text{K}} \cdot w_{\text{K}}^{\text{ges}}} \quad (7.21)$$

Auflösen nach  $w_{\text{Ni}}^{\text{K}}$  ergibt für den Ni-Massenanteil am Kern:

$$w_{\text{Ni}}^{\text{K}} = \frac{1 + \frac{0,777 \cdot w_{\text{FeO}}^{\text{M}} \cdot (1 - w_{\text{K}}^{\text{ges}})}{w_{\text{K}}^{\text{ges}}}}{18,18} \quad (7.22)$$

Im letzten Schritt wird nun die Massenbilanz von Magnesium betrachtet. Diese kann entsprechend den Gleichungen 7.15 und 7.17 angesetzt werden. Hier muß aber nun beachtet werden, daß Mg lithophil und daher nicht im Kern zu finden ist. In diesem Fall verschwindet der Term  $w_{\text{Mg}}^{\text{K}} \cdot w_{\text{Mg}}^{\text{ges}}$  in dem Gleichung 7.17 entsprechenden Ausdruck für Magnesium. Übrig bleibt

$$w_{\text{Mg}}^{\text{ges}} = w_{\text{Mg}}^{\text{M}} \cdot w_{\text{M}}^{\text{ges}} \quad (7.23)$$

$$= w_{\text{Mg}}^{\text{M}} \cdot (1 - w_{\text{K}}^{\text{ges}}) \quad (7.24)$$

Division von Gleichung 7.17 durch Gleichung 7.24 und Gleichsetzung des Fe/Mg-Verhältnisses mit dem C1-chondritischen Wert  $\left(\frac{w_{\text{Fe}}}{w_{\text{Mg}}}\right)_{\text{C1}} = 1,91$  führt zum Aus-

#### 7.4. IMPLIKATIONEN FÜR PLANETARE DIFFERENTIATIONSPROZESSE

druck

$$\frac{w_{\text{Fe}}^{\text{ges}}}{w_{\text{Mg}}^{\text{ges}}} = 1,91 \quad (7.25)$$

$$= \frac{w_{\text{Fe}}^{\text{K}} \cdot w_{\text{K}}^{\text{ges}} + w_{\text{Fe}}^{\text{M}} \cdot (1 - w_{\text{K}}^{\text{ges}})}{w_{\text{Mg}}^{\text{M}} \cdot (1 - w_{\text{K}}^{\text{ges}})} \quad (7.26)$$

Umrechnung der Mg- und Fe-Massenanteile in die der Oxide über  $w_{\text{Mg}}^{\text{M}} = w_{\text{MgO}}^{\text{M}} \cdot 0,603$  und  $w_{\text{Fe}}^{\text{M}} = w_{\text{FeO}}^{\text{M}} \cdot 0,777$  liefert nach Umstellung den Massenanteil von MgO im Mantel des Planetoiden:

$$w_{\text{MgO}}^{\text{M}} = \frac{w_{\text{Fe}}^{\text{K}} \cdot w_{\text{K}}^{\text{ges}}}{1,152 \cdot (1 - w_{\text{K}}^{\text{ges}})} + w_{\text{FeO}}^{\text{M}} \cdot 0,675 \quad (7.27)$$

Gleichung 7.27 wird dann mit Gleichung 7.14 gleichgesetzt. Umformung ergibt

$$\frac{1 - w_{\text{K}}^{\text{ges}}}{w_{\text{K}}^{\text{ges}}} = \frac{1 - w_{\text{Ni}}^{\text{K}}}{0,441 - 1,219 \cdot w_{\text{FeO}}^{\text{M}}} \quad (7.28)$$

Die Gleichungen 7.22 und 7.28 enthalten jeweils die gleichen drei Unbekannten; durch Einsetzen kann das lineare Gleichungssystem gelöst werden. Gleichsetzung über  $w_{\text{K}}^{\text{ges}}$  liefert den Ni-Massenanteil des Kerns  $w_{\text{Ni}}^{\text{K}}$  als Funktion des FeO-Massenanteils im Mantel  $w_{\text{FeO}}^{\text{M}}$ :

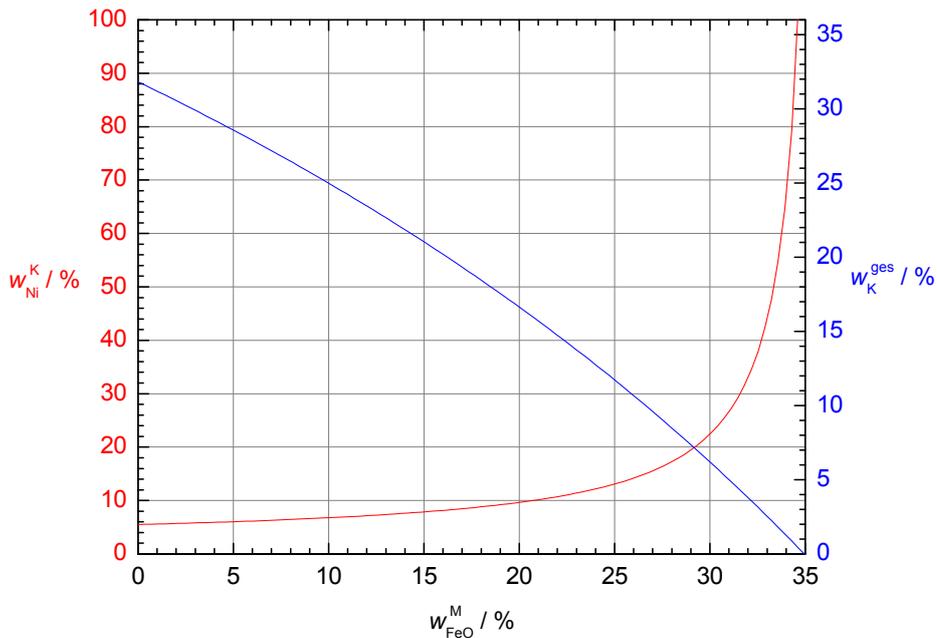
$$w_{\text{Ni}}^{\text{K}} = \frac{-0,497 \cdot w_{\text{FeO}}^{\text{M}} + 0,441}{8,017 - 22,384 \cdot w_{\text{FeO}}^{\text{M}}} \quad (7.29)$$

Gleichsetzung über  $w_{\text{Ni}}^{\text{K}}$  liefert den Kernmassenanteil des Planetoiden  $w_{\text{K}}^{\text{ges}}$  als Funktion des FeO-Massenanteils im Mantel  $w_{\text{FeO}}^{\text{M}}$ :

$$w_{\text{K}}^{\text{ges}} = \frac{1}{1 + \frac{17,18}{8,017 - 22,938 \cdot w_{\text{FeO}}^{\text{M}}}} \quad (7.30)$$

In Abbildung 7.5 sind beide Funktionen eingezeichnet. (Blaue Kurve: Anteil des Kerns an der Gesamtmasse des Planetoiden. Rote Kurve: Nickelanteil an der

Kernmasse.)



**Abbildung 7.5:** Auftragung des Kern-Massenanteils des Planetoiden (blaue Kurve, rechte Achse) und der Ni-Massenanteil des Kerns (rote Kurve, linke Achse) gegen den FeO-Massenanteil im Silicat.

Im Diagramm kann anhand des Ni-Gehaltes eines Eisenmeteoriten der FeO-Gehalt im Mantel seines Mutterkörpers abgelesen werden. Die meisten Eisenmeteorite haben Ni-Massenanteile kleiner als ca. 10 %, welches einem FeO-Massenanteil im Silicat von 21 % entsprechen würde. Damit kann auch in einem Mutterkörper magmatischer Eisenmeteorite kein höherer FeO-Gehalt aufgetreten sein.

In Tabelle 7.5 wurden wie in Tabelle 7.4 in Kapitel 7.2 die theoretischen Si-Gehalte in einem hypothetischen Eisenmeteoriten für diese höhere Sauerstoffugazität berechnet. Der Vergleich mit den ebenfalls eingetragenen Werten aus Tabelle

#### 7.4. IMPLIKATIONEN FÜR PLANETARE DIFFERENTIATIONSPROZESSE

7.4 zeigt, daß die resultierenden Si-Gehalte sich bei gleichen Temperaturen nicht merklich von denjenigen unterscheiden würden, die bei niedrigerer  $f_{\text{O}_2}$  errechnet wurden.

Die in realen Meteoriten in dieser Arbeit gemessenen niedrigen Gehalte wären bei der maximal möglichen Sauerstoffugazität nur mit Äquilibrationstemperaturen von höchstens 1275 °C vereinbar, wie aus Tabelle 7.5 hervorgeht.

Für die niedrigen Si-Gehalte in Eisenmeteoriten kann demnach nur eine niedrige Temperatur verantwortlich sein, wie schon in Kapitel 7.2 gefolgert wurde. Ein Erreichen der beobachteten Si-Gehalte durch Hochtemperaturäquilibration bei hohen  $f_{\text{O}_2}$  ist demnach sehr unwahrscheinlich.

$\Theta/^\circ\text{C}$	$w_{\text{Ni}}^{\text{K}}/\%$	Werte aus Tabelle 7.4		Werte aus Massenbilanz	
		$\lg\left(\frac{f_{\text{O}_2}}{p^\ominus}\right)$	$w_{\text{Si}}^{\text{K}}/\text{ppm}$	$\lg\left(\frac{f_{\text{O}_2}}{p^\ominus}\right)$	$w_{\text{Si}}^{\text{K}}/\text{ppm}$
1200	5	-12,77	0,06	-12,55	0,04
	10	-12,72	0,07	-12,50	0,04
1250	5	-12,23	0,20	-12,01	0,12
	10	-12,18	0,21	-11,96	0,13
1300	5	-11,734	0,62	-11,51	0,37
	10	-11,684	0,64	-11,46	0,39
1350	5	-11,26	1,70	-11,04	1,02
	10	-11,21	1,75	-10,99	1,05
1400	5	-10,81	4,30	-10,59	2,59
	10	-10,76	4,26	-10,54	2,56
1600	5	-9,29	38,00	-9,07	22,86
	10	-9,24	24,51	-9,02	14,74

**Tabelle 7.5:** Vergleich der theoretischen Si-Gehalte in Eisemeteoriten mit einer  $f_{\text{O}_2}$ , die einem Gleichgewicht mit einer eukritischen Schmelze entspricht, mit denjenigen, die bei maximal möglicher  $f_{\text{O}_2}$  erhalten würden.

## 7.5 Schlußfolgerungen

Wie gezeigt werden konnte, müssen Eisenmeteoriten bei relativ niedrigen Temperaturen um 1250 °C entstanden sein. Hohe Sauerstoffugazität bei hohen Temperaturen kann die niedrigen Gehalte nicht erklären.

Die Diffusionszeitberechnungen zeigen, daß die Mutterkörpergröße im Meterbereich zu suchen ist, da sonst eine Äquilibration des Si nicht hätte stattfinden können.

Bei diesen Überlegungen ist zu berücksichtigen, daß alle stattgefundenen Prozesse die Unterschiede in den Gehalten anderer Spurenelemente, wie z.B. Ga, Ge und Ir, nicht eliminiert haben.

Weiterhin muß beachtet werden, daß sowohl in magmatischen wie in nichtmagmatischen Eisenmeteoriten gleiche Gehalte vorliegen, obwohl diese unterschiedliche Herkunft haben. Damit unterliegt der Prozeß, der die niedrigen Si-Gehalte in Eisenmeteoriten verursacht hat, einigen Beschränkungen.

Die Entstehung der Eisenmeteorite ist, wie schon in Kapitel 2 dargelegt, eng mit der Differentiation des Mutterkörpers verknüpft [42]. Der akkretierte Körper muß relativ kurz nach seiner Bildung eine Aufheizung erfahren haben [43], deren genaue Natur aber noch nicht geklärt ist. (Eine Aufheizung durch Zerfall von  $^{26}\text{Al}$  erscheint hier wahrscheinlich [44; 2].) Die einzelnen Gruppen von Eisenmeteoriten scheinen gleiche Abkühlraten und damit gleiche Entstehungstiefen zu haben, wie die Untersuchung der WIDMANNSTÄTTENSchen Figuren zeigt [45; 46].

KELLY und LARIMER [42] beschreiben nun drei verschiedene Möglichkeiten der Metallabtrennung durch Aufschmelzen: Aufschmelzen im Gleichgewicht, durch fraktioniertes Schmelzen (d.h., rasche Entfernung aus dem Gleichgewicht nach Schmelzbildung) sowie fraktioniertes Schmelzen mit Zusammenführung aller zuerst räumlich getrennten Einzelschmelzen.

Die Abkühlung erfolgt dann sehr langsam bei niedrigen Temperaturen.

Eine Möglichkeit zur Erklärung der niedrigen Si-Gehalte könnten Sulfide oder Phosphide sein, die die Schmelztemperatur der Fe-Ni-Legierung erniedrigen und so ein Aufschmelzen bei kleineren Temperaturen bewirken. Eine Gleichgewichtseinstellung des Si bei niedrigen Temperaturen ließe sich so realisieren.

Ein Beispiel hierfür wäre der Eisenmeteorit Mundrabilla (anom), der einen Schwe-

## 7.5. SCHLUSSFOLGERUNGEN

---

felmassenanteil von 8 % (siehe [4]) besitzt. Die bei vielen anderen Eisenmeteoriten allerdings niedriger liegenden S-Gehalte könnten durch nachfolgende Abtrennung des Schwefels erklärt werden.

# Anhang A

## Abkürzungs- und Größenverzeichnis

$a_A$	Aktivität des Stoffes A
$a_A^B$	Aktivität des Stoffes A in Phase B
$B$	Magnetische Flußdichte
$C_A$	Teilchenzahlkonzentration des Stoffes A
$D_\infty$	Diffusionskoeffizient für $T \rightarrow \infty$
$D$	Diffusionskoeffizient
$\Delta_r G$	Freie Bildungsenthalpie
$\Delta\gamma_A^B$	Fehler des Aktivitätskoeffizienten von A in Phase B
$\Delta w_A$	Fehler des Massenanteils von A
$E$	Elektromotorische Kraft
$e$	Elementarladung, $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
$E_{\text{kin}}$	Kinetische Energie
$E_A$	Aktivierungsenergie
$E_{\text{El}}$	Energie des elektrischen Feldes
$F$	Faradaykonstante, $F = 96485,31 \text{ C/mol}$
$F_L$	Lorentzkraft
$F_Z$	Zentripetalkraft
$f_A$	Fugazität des Stoffes A
$\gamma_A^B$	Aktivitätskoeffizient des Stoffes A in Phase B

---

$I$	Signalintensität; Stromstärke
$IW$	Sauerstoffugazität des Eisen-Wüstit-Puffers, $IW = \lg \left( \frac{f_{O_2}}{p^\ominus} \right)_{IW}$
$K$	Gleichgewichtskonstante
$K_f(A_xO_y)$	Bildungskonstante des Oxids $A_xO_y$
$m$	Masse
$M_A$	Molare Masse des Stoffes A
$n_A$	Stoffmenge des Stoffes A
$\nu_A$	Stöchiometrischer Koeffizient des Stoffes A
$p$	Druck
$p^\ominus$	Standarddruck, $p^\ominus = 1 \text{ bar}$
$Q$	Ladungsmenge
$r$	Radius
$R$	Allgemeine Gaskonstante, $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$
$RSF_{A/B}$	Relativer Empfindlichkeitsfaktor des Elements A, bezogen auf das (Referenz-)Element B
$RSF'_{A/B}$	Relativer Empfindlichkeitsfaktor des Nuklids A, bezogen auf das (Referenz-)Nuklid B
$\Theta$	Celsius-Temperatur, $[\Theta] = ^\circ\text{C}$
$T$	Thermodynamische Temperatur, $[T] = \text{K}$
$t_{Aeq}$	Äquilibrierungszeit
$t_{Diff}$	Diffusionszeit
$U$	Spannung
$U_{Thermo}$	Thermospannung
$v$	Geschwindigkeit
$w_A$	Massenanteil des Stoffes A
$w_A^B$	Massenanteil des Stoffes A in Phase B
$x_A$	Stoffmengenanteil (Molenbruch) des Stoffes A
$x_A^B$	Stoffmengenanteil (Molenbruch) des Stoffes A in Phase B
$z$	Ladungszahl

# Anhang B

## Tabellen

### B.1 System Si-Fe-Ni

Probennr.	$w_{\text{Ni}}^{\text{Me}} / \%$	$w_{\text{Fe}}^{\text{Me}} / \%$	$\lg \left( \frac{f_{\text{O}_2}^{\text{Zelle}}}{p^{\ominus}} \right)$	$\lg \left( \frac{f_{\text{O}_2}^{\text{FeO}}}{p^{\ominus}} \right)$	$t_{\text{Aeq}} / \text{h}$	$w_{\text{Si}}^{\text{Me}} / \%$	$\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$	$\Delta \gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$
131003A	0,15	99,03	-15,13	-15,17	72	3,25E-04	2,92E-04	1,84E-04
131003B	10,25	88,44	-15,13	-15,09	72	2,04E-04	2,19E-04	1,00E-04
131003D	36,65	62,58	-15,13	-15,04	72	1,00E-04	1,11E-04	4,59E-05
131003E	49,63	51,18	-15,13	-14,99	72	7,85E-05	8,57E-05	3,25E-05
131003C	98,50	1,09	-15,13	-15,08	72	7,18E-06	8,05E-06	3,40E-06

**Tabelle B.1:** Versuche System Si-Fe-Ni bei 1250 °C, gemessen mit EMPA

Probennr.	$w_{\text{Ni}}^{\text{Me}} / \%$	$w_{\text{Fe}}^{\text{Me}} / \%$	$\lg \left( \frac{f_{\text{O}_2}^{\text{Zelle}}}{p^{\ominus}} \right)$	$\lg \left( \frac{f_{\text{O}_2}^{\text{FeO}}}{p^{\ominus}} \right)$	$t_{\text{Aeq}} / \text{h}$	$w_{\text{Si}}^{\text{Me}} / \%$	$\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$	$\Delta \gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$
131003A	0,15	99,03	-15,13	-15,17	72	4,44E-02	2,01E-04	1,14E-04
131003B	10,25	88,44	-15,13	-15,09	72	3,17E-02	2,34E-04	1,15E-04

**Tabelle B.2:** Versuche System Si-Fe-Ni bei 1250 °C, gemessen mit SIMS

Probennr.	$w_{\text{Ni}}^{\text{Me}} / \%$	$w_{\text{Fe}} / \%$	$\lg \left( \frac{f_{\text{O}_2}^{\text{Zelle}}}{p^{\ominus}} \right)$	$\lg \left( \frac{f_{\text{O}_2}^{\text{FeO}}}{p^{\ominus}} \right)$	$t_{\text{Aeq}} / \text{h}$	$w_{\text{Si}}^{\text{Me}} / \%$	$\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$	$\Delta \gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$
290605D	0,07	100,31	-14,04	-13,82	43	1,34E-02	2,94E-04	2,38E-04
290605B	9,49	90,45	-14,04	-13,79	44	1,70E-02	2,10E-04	1,40E-04
290605C	36,67	62,52	-14,04	-13,80	43	2,72E-02	1,32E-04	6,43E-05
290605A	48,90	50,40	-14,04	-13,70	43	3,21E-02	8,81E-05	3,92E-05
290605E	97,06	1,55	-14,04	-13,78	44	3,04E-01	1,09E-05	3,49E-06

**Tabelle B.3:** Versuche System Si-Fe-Ni bei 1300 °C, gemessen mit EMPA

## B.1. SYSTEM SI-FE-NI

Probennr.	$w_{\text{Ni}}^{\text{Me}} / \%$	$w_{\text{Fe}}^{\text{Me}} / \%$	$\lg \left( \frac{f_{\text{O}_2}^{\text{Zelle}}}{p^\ominus} \right)$	$\lg \left( \frac{f_{\text{O}_2}^{\text{FeO}}}{p^\ominus} \right)$	$t_{\text{Aeq}} / \text{h}$	$w_{\text{Si}}^{\text{Me}} / \%$	$\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$	$\Delta\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$
281003A	0,03	100,95	-13,40	-13,56	48	3,97E-02	4,52E-04	1,40E-04
010703B	10,16	90,56	-13,05	-12,86	48	1,47E-02	2,48E-04	5,54E-05
310103B	37,05	62,38	-13,04	-12,87	48	2,63E-02	1,40E-04	2,63E-05
310103C	49,95	49,49	-13,04	-12,78	48	3,30E-02	9,10E-05	1,72E-05
140203A	97,55	1,36	-13,03	-12,82	48	2,13E-01	1,47E-05	2,70E-06

**Tabelle B.4:** Versuche System Si-Fe-Ni bei 1350 °C, gemessen mit EMPA

Probennr.	$w_{\text{Ni}}^{\text{Me}} / \%$	$w_{\text{Fe}}^{\text{Me}} / \%$	$\lg \left( \frac{f_{\text{O}_2}^{\text{Zelle}}}{p^\ominus} \right)$	$\lg \left( \frac{f_{\text{O}_2}^{\text{FeO}}}{p^\ominus} \right)$	$t_{\text{Aeq}} / \text{h}$	$w_{\text{Si}}^{\text{Me}} / \%$	$\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$	$\Delta\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$
281003A	0,03	100,95	-13,40	-13,56	48	2,97E-02	6,04E-04	1,87E-04
010703B	10,16	90,56	-13,05	-12,86	48	1,51E-01	2,42E-05	7,50E-06

**Tabelle B.5:** Versuche System Si-Fe-Ni bei 1350 °C, gemessen mit SIMS

Probennr.	$w_{\text{Ni}}^{\text{Me}} / \%$	$w_{\text{Fe}}^{\text{Me}} / \%$	$\lg \left( \frac{f_{\text{O}_2}^{\text{Zelle}}}{p^\ominus} \right)$	$\lg \left( \frac{f_{\text{O}_2}^{\text{FeO}}}{p^\ominus} \right)$	$t_{\text{Aeq}} / \text{h}$	$w_{\text{Si}}^{\text{Me}} / \%$	$\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$	$\Delta\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$
030203A	0,33	100,07	-13,00	-12,74	48	3,84E-02	5,62E-04	7,46E-05
120203B	10,02	90,65	-13,06	-12,82	48	5,49E-02	4,50E-04	6,88E-05
030203B	37,30	62,77	-13,00	-12,69	48	8,20E-02	2,21E-04	3,91E-05
030203C	50,32	49,58	-13,00	-12,77	48	1,31E-01	1,71E-04	3,14E-05
120203A	95,87	2,88	-13,06	-12,82	48	7,33E-01	3,10E-05	4,21E-06

**Tabelle B.6:** Versuche System Si-Fe-Ni bei 1400 °C, 1. Reihe, gemessen mit EMPA

Probennr.	$w_{\text{Ni}}^{\text{Me}} / \%$	$w_{\text{Fe}}^{\text{Me}} / \%$	$\lg \left( \frac{f_{\text{O}_2}^{\text{Zelle}}}{p^\ominus} \right)$	$\lg \left( \frac{f_{\text{O}_2}^{\text{FeO}}}{p^\ominus} \right)$	$t_{\text{Aeq}} / \text{h}$	$w_{\text{Si}}^{\text{Me}} / \%$	$\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$	$\Delta\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$
030203A	0,33	100,07	-13,00	-12,74	48	7,00E-02	2,87E-04	9,58E-05
120203B	10,02	90,65	-13,06	-12,82	48	4,10E-02	5,97E-04	1,80E-04
030203B	37,30	62,77	-13,00	-12,69	48	7,72E-02	2,31E-04	6,98E-05
030203C	50,32	49,58	-13,00	-12,77	48	1,16E-01	1,80E-04	5,45E-05

**Tabelle B.7:** Versuche System Si-Fe-Ni bei 1400 °C, 1. Reihe, gemessen mit SIMS

Probennr.	$w_{\text{Ni}}^{\text{Me}} / \%$	$w_{\text{Fe}}^{\text{Me}} / \%$	$\lg \left( \frac{f_{\text{O}_2}^{\text{Zelle}}}{p^\ominus} \right)$	$\lg \left( \frac{f_{\text{O}_2}^{\text{FeO}}}{p^\ominus} \right)$	$t_{\text{Aeq}} / \text{h}$	$w_{\text{Si}}^{\text{Me}} / \%$	$\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$	$\Delta\gamma_{\text{Si}}^{\text{Me}}$
060705A	1,12	99,33	-12,87	-12,94	48	0,062	5,20E-04	1,57E-04
060705B	10,00	89,60	-12,87	-12,88	48	0,060	4,57E-04	1,38E-04
060705C	37,73	62,26	-12,87	-12,88	48	0,114	2,41E-04	7,30E-05
060705D	48,38	50,71	-12,87	-12,77	48	0,123	1,71E-04	5,15E-05
060705E	92,64	5,79	-12,87	-12,87	48	0,855	3,03E-05	9,18E-06

**Tabelle B.8:** Versuche System Si-Fe-Ni bei 1400 °C, 2. Reihe, gemessen mit EMPA

## B.2 System Cr-Fe-Ni

Probennr.	$w_{\text{Ni}}^{\text{Me}} / \%$	$w_{\text{Fe}}^{\text{Me}} / \%$	$t_{\text{Aeq}} / \text{h}$	$\lg \left( \frac{f_{\text{O}_2}^{\text{Zelle}}}{p^{\ominus}} \right)$	$w_{\text{Cr}}^{\text{Me}} / \%$	$\gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}}$	$\Delta\gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}}$
070605A	0,01	99,56	72	-13,15	0,30	2,17	0,39
070605B	11,03	88,13	72	-13,15	0,33	1,94	0,29
070605C	50,66	48,26	72	-13,15	0,80	0,79	0,14
140606B	53,40	46,35	72	-13,2	0,54	1,16	0,24
140605C	98,17	0,83	72	-13,2	1,78	0,35	0,07

**Tabelle B.9:** Versuche System Cr-Fe-Ni bei 1300 °C, gemessen mit EMPA

Probennr.	$w_{\text{Ni}}^{\text{Me}} / \%$	$w_{\text{Fe}}^{\text{Me}} / \%$	$t_{\text{Aeq}} / \text{h}$	$\lg \left( \frac{f_{\text{O}_2}^{\text{Zelle}}}{p^{\ominus}} \right)$	$w_{\text{Cr}}^{\text{Me}} / \%$	$\gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}}$	$\Delta\gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}}$
020505A	0,01	98,71	48	-12,60	1,32	0,72	0,12
250405C	0,03	98,38	48	-11,98	0,31	3,03	0,67
020505B	10,94	88,52	48	-12,60	1,17	0,81	0,12
250405B	45,63	52,78	48	-11,98	0,51	0,82	0,10
250405A	56,12	43,75	48	-11,98	0,48	0,68	0,07
020505C	94,52	1,74	48	-12,60	2,84	0,11	0,01

**Tabelle B.10:** Versuche System Cr-Fe-Ni bei 1350 °C, gemessen mit EMPA

Probennr.	$w_{\text{Ni}}^{\text{Me}} / \%$	$w_{\text{Fe}}^{\text{Me}} / \%$	$t_{\text{Aeq}} / \text{h}$	$\lg \left( \frac{f_{\text{O}_2}^{\text{Zelle}}}{p^{\ominus}} \right)$	$w_{\text{Cr}}^{\text{Me}} / \%$	$\gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}}$	$\Delta\gamma_{\text{Cr}}^{\text{Me}}$
240804A	0,00	101,57	33	-11,25	0,21	1,52	0,33
240804B	11,45	89,99	33	-11,25	0,24	1,34	0,37
240804C	39,56	61,32	33	-11,25	0,30	1,05	0,22
310804C	98,51	0,00	33	-11,20	0,76	0,36	0,04
310804B	51,79	47,05	33	-11,20	0,46	0,61	0,10
310804A	39,79	59,61	33	-11,20	0,94	0,31	0,04

**Tabelle B.11:** Versuche System Cr-Fe-Ni bei 1400 °C, gemessen mit EMPA

## B.3 Gleichgewichtskonstanten

$\Theta/^\circ\text{C}$	$\Delta_f G_{\text{FeO(l)}}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$K_f(\text{FeO})$
1200	-164,95	7,06E+05
1250	-162,69	3,80E+05
1300	-160,45	2,13E+05
1350	-158,22	1,24E+05
1400	-156,01	7,42E+04
1450	-153,81	4,60E+04
1500	-151,61	2,93E+04
1550	-149,44	1,91E+04
1600	-147,27	1,28E+04

**Tabelle B.12:** Freie Enthalpien und Gleichgewichtskonstanten der Bildungsreaktion von flüssigem FeO, berechnet nach  $\Delta_f G_{\text{FeO(l)}}(T) = A + BT + CT \ln(T/K)$ , mit  $A = -244,118 \text{ kJ/mol}$ ,  $B = 115,559 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/(mol K)}$ ,  $C = -8,474 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/(mol K)}$  aus [30] und  $K = \exp\{\Delta_f G_{\text{FeO(l)}}/(RT)\}$

$\Theta/^\circ\text{C}$	$\Delta_f G_{\text{SiO}_2}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$K_f(\text{SiO}_2)$
1250	-639,21	8,35E+21
1300	-630,48	8,61E+20
1350	-621,75	1,02E+20
1400	-613,02	1,38E+19

**Tabelle B.13:** Freie Enthalpien und Gleichgewichtskonstanten der Bildungsreaktion von SiO<sub>2</sub>, berechnet nach  $\Delta_f G_{\text{SiO}_2}(T) = A + BT + CT^{-2}$ , mit  $A = -9,047 \cdot 10^2 \text{ kJ/mol}$ ,  $B = 1,744 \cdot 10^{-1} \text{ kJ/(mol K)}$ ,  $C = -3,39 \cdot 10^5 \text{ kJ K}^2/\text{mol}$  aus [29] und  $K = \exp\{\Delta_f G_{\text{SiO}_2}/(RT)\}$

$\Theta/^\circ\text{C}$	$\Delta_f G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$K_f(\text{Cr}_2\text{O}_3)$
1300	-724,021	1,09E+24
1350	-711,356	7,77E+22
1400	-698,691	6,47E+21

**Tabelle B.14:** Freie Enthalpien und Gleichgewichtskonstanten der Bildungsreaktion von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, berechnet nach  $\Delta_f G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}(T) = A + BT + CT^{-2}$ , mit  $A = -1,1225 \cdot 10^3 \text{ kJ/mol}$ ,  $B = 2,533 \cdot 10^{-1} \text{ kJ/(mol K)}$ ,  $C = -5,635 \cdot 10^{-1} \text{ kJ K}^2/\text{mol}$  aus [29] und  $K = \exp\{\Delta_f G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}/(RT)\}$

# Literaturverzeichnis

- [1] Weigert, A.; Zimmermann, H. *Lexikon der Astronomie*; Spektrum Akademischer Verlag: Heidelberg, 1995.
- [2] Fish, R. A.; Goles, G. G.; Anders, E. The record in meteorites-III. On the development of meteorites in asteroidal bodies. *Astrophys. J.* **1960**, *132*, 243–258.
- [3] van Schmus, W. R.; Wood, J. A. A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1967**, *31*, 747–765.
- [4] Buchwald, V. F. *Handbook of Iron Meteorites*; volume 1 University of California Press: Berkeley, 1975
- [5] Wasson, J. T. The chemical classification of iron meteorites; I, A study of iron meteorites with low concentrations of gallium, germanium. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1967**, *31*, 161–180.
- [6] Wasson, J. T. The chemical classification of iron meteorites; III, Hexahedrites and other irons with germanium concentrations between 80 and 200 ppm. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1967**, *33*, 179–198.
- [7] Wasson, J. T. The chemical classification of iron meteorites; IV, Irons with Ge concentrations greater than 190 ppm and other meteorites associated with group I. *Icarus* **1970**, *12*, 407–423.
- [8] Wasson, J. T.; Kimberlin, J. The chemical classification of iron meteorites; II, Irons and pallasites with germanium concentrations between 8 and 100 ppm. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1967**, *31*, 149–178.

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- [9] Wasson, J. T.; Schaudy, R. The chemical classification of iron meteorites; V, Groups IIC and IIID and other irons with germanium concentrations between 1 and 25 ppm. *Icarus* **1971**, *14*, 59–70.
- [10] Scott, E. R. D.; Wasson, J. T. Classification and properties of iron meteorites. *Rev. Geophys. Space Sci.* **1975**, *13*, 527–546.
- [11] Mittlefehldt, D. A.; Jones, R. H.; McCoy, T. J.; Goodrich, C. A.; Kracher, A. Non-Chondritic Meteorites from asteroidal bodies. In *Planetary Materials*, Vol. 36; Papike, J. J., Ed.; The Mineralogical Society of America: Washington, 1998.
- [12] McSween, H. Y. *Meteorites and their parent planets.*; Cambridge University Press: Cambridge, 1999.
- [13] Wasson, J. T.; Wai, C. M. Explanation for the very low Ga and Ge concentrations in some iron meteorite groups. *Nature* **1970**, *261*, 114–116.
- [14] Wai, C. M.; Wasson, J. T. Nebular condensation of Ga, Ge and Sb and the chemical classification of iron meteorites. *Nature* **1970**, *282*, 790–793.
- [15] Kracher, A. Crystallization of a S-saturated Fe,Ni-melt and the origin of the iron meteorite groups IAB and IIICD. *Geophys. Res. Letters* **1982**, *9*, 412–415.
- [16] Wasson, J. T.; Willis, J.; Wai, C. M.; Kracher, A. Origin of meteorite groups IAB and IIICD. *Z. Naturforsch.* **1980**, *35a*, 781–795.
- [17] Choi, B.-G.; Ouyang, X.; Wasson, J. T. Classification and origin of IAB and IIICD iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59* (3), 593–612.
- [18] Wedler, G. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*; VCH: Weinheim, 1987.
- [19] Atkins, P. W. *Physikalische Chemie*; VCH: Weinheim, 1996.
- [20] Skoog, D. A.; Leary, J. J. *Instrumentelle Analytik*; Springer-Verlag: Berlin, 1996

- [21] Stadermann, F. J.; Floss, C. Sekundärionen-Massenspektrometrie. In *Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften*, Vol. 1; Pavićević, M. K.; Amthauer, G., Eds.; Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung: Stuttgart, 2000.
- [22] Nafziger, R. H.; Ulmer, G. C.; Woermann, E. Gaseous Buffering for the Control of Oxygen Fugacity at One Atmosphere. In *Research for High Pressure and High Temperature*; Ulmer, G. C., Ed.; Springer Verlag: Berlin, 1971.
- [23] Mendybaev, R. A.; Beckett, J. R.; Stolper, E.; Grossman, L. Measurement of oxygen fugacities under reducing conditions: Non-Nernstian behaviour of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped zirconia oxygen sensors. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1998**, *62* (18), 3131–3139.
- [24] Schmalzried, H. Über Zirkondioxyd als Elektrolyt für elektrochemische Untersuchungen bei höheren Temperaturen. *Z. Elektrochem.* **1962**, *66*, 572–576.
- [25] Schmalzried, H. Ionen- und Elektronenleitung in binären Oxiden und ihre Untersuchungen mittels EMK-Messungen. *Z. Phys. Chem. n. Folge* **1963**, *38*, 87–102.
- [26] Wagner, C. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs. *Z. Phys. Chem.* **1933**, *B21*, 25–41.
- [27] Potts, P. J. *A Handbook of Silicate Rock Analysis*; Blackie and sons: London, 1987.
- [28] Pavićević, M. K. Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA). In *Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften*, Vol. 1; Pavićević, M. K.; Amthauer, G., Eds.; Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung: Stuttgart, 2000.
- [29] Robie, R. A.; Hemingway, B. S. *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 bar Pressure and Higher Temperatures*; US Geological Survey Bulletin: , 1995.

- [30] Holzheid, A.; Palme, H.; Chakraborty, S. The activities of NiO, CoO and FeO in silicate melts. *Chem. Geol.* **1997**, *139*, 21–38.
- [31] Swartzendruber, L. J. The Fe-Ni (Iron-Nickel) System. *J. Phase Eq.* **1991**, *12*, 288–312.
- [32] LeClaire, A.; Neumann, G. 3.2.8 Iron group metals, 3.2 The impurity diffusion tables. In *Landolt-Börnstein, New Series, Diffusion in solid metals and alloys*, Vol. III/26; Mehrer, H., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1990.
- [33] Sakao, H.; Elliot, J. F. Thermodynamics of Dilute bcc Fe-Si Alloys. *Met. Trans A* **1975**, *6A*, 1849–1851.
- [34] Bowles, P. J.; Ramstad, H. F.; Richardson, F. D. Activities of silicon in metals and alloys. *J. Iron Steel Inst.* **1964**, *202* (2), 113–121.
- [35] Miettinen, J. Thermodynamic description of solution phases of systems Fe-Cr-Si and Fe-Ni-Si with low silicon contents and with applications to stainless steels. *Calphad* **1999**, *23* (2), 249–262.
- [36] Alcock, C. B.; Richardson, F. D. Dilute solutions in molten metals and alloys. *Acta Metall.* **1958**, *6*, 385–393.
- [37] Alcock, C. B.; Richardson, F. D. Dilute solutions in alloys. *Acta Metall.* **1960**, *8*, 882–887.
- [38] Hultgren, R.; Desai, P. D.; Hawkins, D. T.; Gleiser, M.; Kelley, K. K., Eds.; *Selected values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*; American Society for Metals: Metals Park, 1973.
- [39] Wai, C.; Wasson, J. Silicon contents in the metal of iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1969**, *33*, 1465–1471.
- [40] *Basaltic Volcanism on terrestrial Planets*; Pergamon Press Inc.: New York, 1981.
- [41] Fechner, J. H. *Die experimentelle Bestimmung der chemischen Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten von Oxidkomponenten in Silikatschmelzen und*

*Mineralen mittels Sensor-Metall Equilibrierungstechnik*, Doktorarbeit, Universität zu Köln, 2000.

- [42] Kelly, W. R.; Larimer, J. W. Chemical fractionations in meteorites—VIII. Iron meteorites and the cosmochemical history of the metal phase. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1977**, *41*, 93–111.
- [43] Anders, E. Origin, age, and composition of meteorites. *Space Sci. Rev.* **1964**, *3*, 583–714.
- [44] Urey, H. The cosmic abundances of potassium, uranium, and thorium and the heat balances of the Earth, the Moon, and Mars. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1955**, *41*, 127–144.
- [45] Wood, J. A. The cooling rates of and parent planets of several iron meteorites. *Icarus* **1963**, *2*, 152–180.
- [46] Goldstein, J. I.; Ogilvie, R. E. The growth of the Widmannstätten pattern in metallic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1965**, *29*, 893–920.



# Danksagung

Zuerst möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Herbert Palme, für die Betreuung und Begleitung meiner Promotion danken.

Herrn Prof. Dr. U. K. Deiters sei für die Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn Prof. Dr. G. Ilgenfritz für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission recht herzlich gedankt.

Meiner Freundin Sylvia Ebert danke ich für ihre Unterstützung und Zuneigung während unserer gemeinsam erlebten Zeit.

Meinem Vater Rüdiger Vogel danke ich für all das, was er in den langen Jahren des Studiums für mich getan hat, es alles aufzuzählen wäre hier bei weitem nicht genug Platz.

Ein besonderes Dankeschön geht auch an meine Kollegen Philip Kegler (der mein „Leidensgenosse“ beim Zusammenschreiben war und bei allen Problemen mit der Grafikbearbeitung schnell und gerne half), Dominik Hezel (der dankenswerter Weise die Rolle des Schriftführers in der Disputation übernahm) und Thorbjörn Schönbeck (der die phantastische Modifikation des BibTeX-achemso-Stiles erstellte). Weiterhin sollen hier auch meine (zumindest zeitweiligen) Zimmergenossen PD Dr. Alexander Borisov, dessen Hilfe bei experimentellen Fragen unschätzbar war, und Dr. Gerd Weckwerth, der stets interessante Gespräche zu führen wußte, genannt werden. Mit Almuth Katzemich als Verstärkung wagte ich mich des öfteren mittags in den studentischen Gourmet-Tempel namens Mensa.

An Kollegen aus anderen Forschungseinrichtungen möchte ich noch Dr. Astrid Holzheid aus Münster erwähnen, die immer geduldig telefonisch Auskunft gab, wenn mal wieder das ein oder andere experimentelle Problem auftrat, sowie Dr. Andreas Pack aus Hannover, der mit mir zusammen die SIMS-Messungen in Nancy durchgeführt hat. An die anderen Kollegen in Nancy geht ebenfalls ein herz-

licher Gruß, sie haben meine Zeit in Frankreich angenehm und gastfreundlich gestaltet.

Ein herzliches Dankeschön geht an dieser Stelle auch an Flora, Sofia, Keck und Arnulf, die mit ihrem unnachahmlichen Humor immer für gute Stimmung sorgten.

Dr. Isaak Leitschkis und Toni Schulz hatten immer ein aufmunterndes Wort parat. Eine Dissertation wäre nicht schaffbar, gäbe es da nicht die vielen Helfer, die dafür sorgen, daß von der Probenpräparation bis zu Ofenumbauten alles gut und schnell erledigt wird: Herr Garcia und Herr Maas von der Schleifwerkstatt, Herr Schlösser, Herr Scheid und sein Werkstatteam, Frau Gölden aus den mineralogisch-chemischen Laboratorien.

# Erklärung

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe, daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat, daß sie – abgesehen von den unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Herbert Palme betreut worden.

## Teilpublikationen

- Vogel, I.A., Borisov, A., Palme, H. Experimental determination of activity coefficients of silicon in metal and their relevance for silicate-metal equilibria in planetesimals. *Meteorit. Planet. Sci.* **2003**, 38 (suppl.), A131

- Vogel, I. A., Palme, H. Activity Coefficients of Silicon in Iron-Nickel Alloys: Experimental Determination and Relevance for Planetary Differentiation. #1592, XXXV Lunar and Planetary Science Conference, Houston, 2004
- Vogel, I. A., Palme, H. Activity coefficients of silicon in FeNi-alloys: Experimental determination and implications for core formation in asteroids. *LITHOS* **2004** 73 (1-2, suppl.), S116-S116
- Vogel, I. A., Palme, H. Experimental Determination of Activity Coefficients of Si in FeNi-alloys and their Relevance for Planetary Differentiation. *Berichte der Deutschen Mineralogischen Ges., Beih. z. Eur. J. Mineral.* **2004**, 16(1), 153
- Vogel, I. A., Pack, A., Luais, B., Palme, H. Significance of low silicon contents in iron meteorites. *Meteorit. Planet. Sci.* **2005**, 40 (suppl.), A163
- Vogel, I., Pack, A., Palme, H. Silicon in iron meteorites. *Berichte der Deutschen Mineralogischen Ges., Beih. z. Eur. J. Mineral.* **2005**, 17(1), 143

# Lebenslauf

## Persönliche Angaben

Name: Ingo Alexander Vogel  
Familienstand: Ledig  
Geburtsdatum: 16.8.1972 in Köln-Porz  
Nationalität: Deutsch  
Eltern: Rüdiger Vogel, Leitender Regierungsdirektor a. D., Jurist  
Annemarie Vogel, geb. Kohmann, Posthauptsekretärin a. D.  
Adresse: Vochemer Straße 17, 50969 Köln

## Schul- und Universitätsausbildung

Aug. 2002 - Dez. 2005: Promotion bei Prof. Dr. H. Palme an der Universität zu Köln,  
Institut für Geologie und Mineralogie  
Okt. - Dez. 2004: Forschungsaufenthalt in Nancy, Frankreich am  
Centre de Recherches Péetrographiques et Géochimiques  
Nov. 2001: Diplomarbeit bei Prof. Dr. G. Ilgenfritz an der Universität zu Köln,  
Institut für Physikalische Chemie  
Dez. 2000: Diplom-Hauptprüfungen im Fach Chemie  
Mai 1997: Diplom-Vorprüfungen im Fach Chemie  
Okt. 1992–Nov. 2001: Studium der Fächer Mineralogie und Chemie  
Apr. 1992: Abitur  
Sept. 1983–Apr. 1992: Städtisches Hildegard-von-Bingen-Gymnasium, Köln  
Sept. 1979–Jul. 1983: Städtische Gemeinschaftsgrundschule Hohe Straße, Köln

## **Beruflicher Werdegang**

- Seit Februar 2005:           Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Geologie  
und Mineralogie der Universität zu Köln
- Aug. 2004 - Jan. 2005:    Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Geologie  
und Mineralogie der Universität zu Köln
- Jul. 2002 - Jul. 2004:     Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Geologie  
und Mineralogie der Universität zu Köln
- Dez. 2001 bis Feb. 2002:  Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Physikalische  
Chemie der Universität zu Köln