

## Die Oxydationsgeschwindigkeit von Nickel bei kleinen Zusätzen von Chrom und Mangan

Beitrag zur Theorie des Anlaufvorganges

CARL WAGNER\* und KARL-ERIK ZIMENS

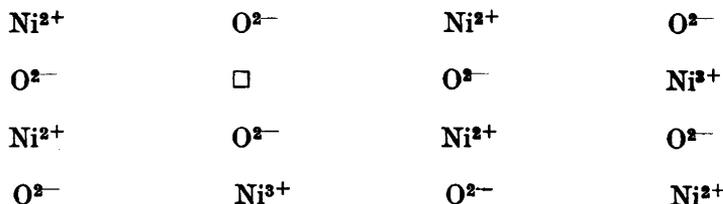
*Laboratoriet för Kärnkemi och Institutionen för Silikatkemisk Forskning, Chalmers Tekniska  
Högskola, Göteborg, Schweden*

Beim Erhitzen von Kupfer, Nickel und verwandten Metallen in oxydieren der Atmosphäre entsteht nach kurzer Zeit eine praktisch porenfreie Deckschicht. In früheren Mitteilungen<sup>1</sup> wurde gezeigt, dass die Diffusion in der Deckschicht als eine Wanderung von einzelnen Ionen und Elektronen beschrieben werden kann. Im besonderen konnte für  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{NiO}$  gezeigt werden, dass die Bewegung der Kationen als Nachrücken von Gitterionen auf Leerstellen des Kationengitters darzustellen ist.

Durch heterotype Mischkristallbildung ist es möglich, sowohl die Zahl der Leerstellen als auch die Zahl der Ionen auf Zwischengitterplätzen willkürlich zu ändern \*\*. Beim Übergang vom reinen Metall zu einer Legierung mit einem Partner, der in der Oxydphase Besetzung von Zwischengitterplätzen oder Entstehung von Leerstellen verursacht, ist eine Erhöhung der Oxydationsgeschwindigkeit der Legierung gegenüber dem reinen Metall zu erwarten, sofern die Diffusion der Fehlstellen zeitbestimmend ist. Die vorliegende Arbeit enthält systematische Beobachtungen an Nickellegierungen. Bei der Oxydation von Nickel entsteht Nickeloxyd, das üblicherweise durch die Formel  $\text{NiO}$  beschrieben wird. Tatsächlich ist jedoch jeweils ein gewisser Sauerstoffüberschuss vorhanden, der je nach Temperatur und Sauerstoffdruck der umgebenden Gasatmosphäre verschieden ist, wie durch die Arbeiten von Le Blanc und Sachse<sup>3</sup> gezeigt wurde. Wagner und v. Baumbach<sup>4</sup> haben

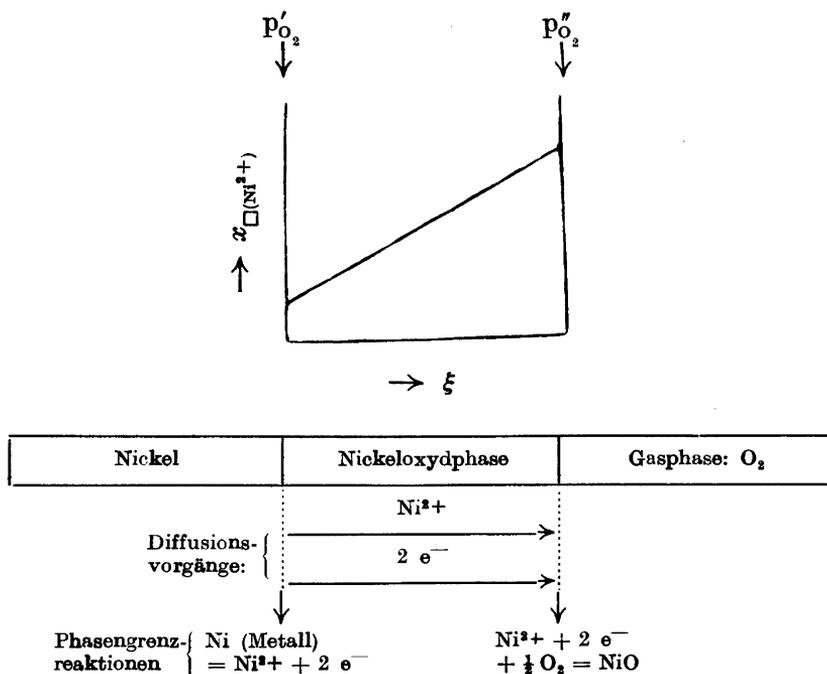
\* Derzeitige Adresse: Fort Bliss, El Paso, Texas, U. S. A.

\*\* Vergleiche hierzu unsere voranstehende Arbeit sowie die unter [2] zitierten Arbeiten.

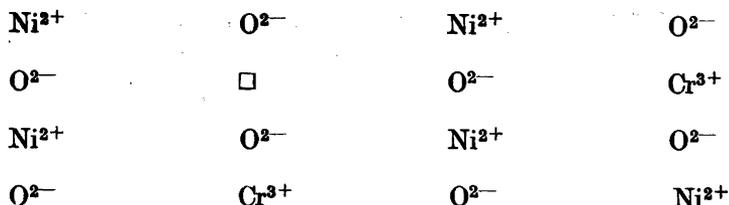


Figur 1. NiO-Gitter mit Sauerstoffüberschuss = Nickeldefizit ( $\square = \text{Ni}^{2+}$  Leerstelle).

im besonderen die Existenz eines definierten Gleichgewichtes durch Feststellung einer reversiblen Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffdruck der umgebenden Gasatmosphäre gezeigt. Je höher der Sauerstoffüberschussgehalt gegenüber der Formel NiO ist, in desto grösserer Zahl sind  $\text{Ni}^{3+}$ -Ionen an Stelle von  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen vorhanden und die Elektroneutralität wird durch die Existenz einer entsprechenden Zahl von Ni-Leerstellen hergestellt (vgl. Abb. 1). Die  $\text{Ni}^{3+}$ -Ionen enthalten gegenüber den normalen Gitterbestandteilen  $\text{Ni}^{2+}$  jeweils ein Elektron zu wenig; hierfür



Figur 2. Örtliche Verteilung der  $\text{Ni}^{2+}$  Leerstellen in Nickeloxyd ohne Fremdoxydzusatz und Erläuterung der Diffusionsvorgänge bei der Oxydation von reinem Nickel.



Figur 3. Nickeloxyd-Chromoxyd-Mischkristall.

wird auch die Bezeichnung Elektronendefektstelle benutzt. Bei der Bildung von Nickeloxyd auf Nickel in einer Sauerstoffatmosphäre ist der Sauerstoffüberschuss = Nickeldefizit der NiO-Phase am kleinsten an der Phasengrenze Ni/NiO, am grössten an der Phasengrenze NiO/Gas. Dementsprechend wandern Nickelionen und Elektronen von der Phasengrenze Ni/NiO zur Phasengrenze NiO/Gas, d. h. zu Stellen grösserer Leerstellenkonzentration (vgl. Abb. 2).

Ein Oxyd, das sich von einem Metall höherer Wertigkeitsstufe ableitet, kann in das NiO-Gitter unter zusätzlicher Ausbildung von Kationenleerstellen eingebaut werden. Abb. 3 erläutert den Einbau von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in NiO ohne Gegenwart eines Sauerstoffüberschusses: Je 2  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen ersetzen jeweils 3  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen und ergeben somit je 1  $\text{Ni}^{2+}$ -Leerstelle. Bei hinreichender Mischkristallbildung ist die  $\text{Ni}^{2+}$ -Leerstellenkonzentration im Mischkristall wesentlich höher als im Nickeloxyd und dementsprechend ist eine Erhöhung der Oxydationsgeschwindigkeit von Nickel durch kleine Zusätze von Chrom zu erwarten. Entsprechende Überlegungen gelten für Zusätze von anderen Metallen, die bevorzugt dreiwertige (oder höherwertige) Ionen liefern, also z.B. Mangan.

#### I. VERSUCHSMETHODIK UND ERGEBNISSE

Zur Prüfung der gemachten Voraussagen wurden vergleichende Messungen der Oxydationsgeschwindigkeit von reinem Nickel und von Ni-Cr-Legierungen mit 0,3, 1,3 und 10 Gewichts % Chrom und gleicherweise an Ni-Mn-Legierungen ausgeführt. Die Legierungen lagen in Form von Blechstreifen vor. Die Oxydationsgeschwindigkeit wurde gemessen, indem die Proben in einen senkrecht stehenden Röhrenofen von  $1000^\circ\text{C}$ , durch welchen reiner Sauerstoff von 1 Atm. Druck strömte, eingehängt wurden. Nach Versuchszeiten von 1, 4, 9 und 16 Stunden wurde die Gewichtszunahme bestimmt. Für jeden Versuch wurde eine neue Probe eingesetzt. Bei zeitbestimmender

Diffusion und sonst konstanten Bedingungen ist die Oxydationsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der Dicke der gebildeten Oxydschicht; vgl. hierzu auch die Gleichungen (46) und (51) in Abschnitt III. Hieraus folgt nach Tamman<sup>5</sup> sowie Pilling und Bedworth<sup>6</sup>, dass das Quadrat der Schichtdicke, bzw. das Quadrat der Gewichtszunahme pro cm<sup>2</sup> ( $\Delta m/q$ ) proportional mit der Versuchszeit  $t$  wachsen soll (parabolisches Zeitgesetz). Dementsprechend wurden für die einzelnen Versuche die Quotienten  $\frac{1}{t} \cdot \left(\frac{\Delta m}{q}\right)^2$  berechnet, die bei Gültigkeit aller Voraussetzungen unabhängig von der Versuchsdauer sein sollen und die wir als praktische Anlaufkonstanten  $k''$  bezeichnen.

Tabelle 1. Oxydationsgeschwindigkeit von reinem Nickel bei 1000° C.

$t$ (s)	$\Delta m/q$ (g/cm <sup>2</sup> )	$k'' = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{\Delta m}{q}\right)^2$ (g · cm <sup>-4</sup> · s <sup>-1</sup> )
4800	1,6 · 10 <sup>-3</sup>	5,5 · 10 <sup>-10</sup>
16080	2,5 · 10 <sup>-3</sup>	3,8 · 10 <sup>-10</sup>
44100	3,8 · 10 <sup>-3</sup>	3,3 · 10 <sup>-10</sup>
102600	4,9 · 10 <sup>-3</sup>	2,9 · 10 <sup>-10</sup>
172800	5,8 · 10 <sup>-3</sup>	1,9 · 10 <sup>-10</sup>

In Tabelle 1 sind die Versuchsergebnisse für reines Nickel mitgeteilt. Das parabolische Zeitgesetz ermöglicht keine vollständige Darstellung der Befunde, indem die Zahlenwerte der letzten Spalte von Tabelle 1 einen deutlichen Gang aufweisen. Die Gründe hierfür sind unbekannt.

In Tabelle 2 sind die Messungen für Ni-Cr-Legierungen zusammengestellt. Durch Vergleich mit Tabelle 1 ist ersichtlich, dass bereits durch Zusätze von 0,3 und 1 % Cr die Oxydationsgeschwindigkeit gegenüber reinem Nickel wesentlich erhöht wird. Damit sind die Voraussagen auf Grund der Modellvorstellungen bestätigt.

Bei Legierungen mit 10 Gewichts % Cr kommt die Oxydation nach einem anfänglichen Induktionsstadium praktisch zum Stillstand, indem die Werte  $\Delta m/q$  in Spalte 2 mit wachsender Versuchszeit kaum noch zunehmen. Analog zu Beobachtungen an anderen Legierungssystemen (Fe-Al; Fe-Si; Cu-Al; Cu — Be)<sup>7</sup> dürfte hier die Bildung einer neuen Phase (Ni-Cr-Spinell?)

Tabelle 2. Oxydationsgeschwindigkeit von Ni-Cr-Legierungen bei 1000° C.

Gew. % Cr	$t$ (s)	$\Delta m/q$ (g/cm <sup>2</sup> )	$k'' = \frac{1}{t} \cdot \left( \frac{\Delta m}{q} \right)^2$ (g · cm <sup>-4</sup> · s <sup>-1</sup> )
0,3	3 600	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$17 \cdot 10^{-10}$
»	14 400	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$15 \cdot 10^{-10}$
»	34 800	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$16 \cdot 10^{-10}$
»	57 600	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$14 \cdot 10^{-10}$
1,0	3 600	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$29 \cdot 10^{-10}$
»	14 400	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$28 \cdot 10^{-10}$
»	32 400	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$20 \cdot 10^{-10}$
»	57 600	$12,3 \cdot 10^{-3}$	$26 \cdot 10^{-10}$
3,0	3 600	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$26 \cdot 10^{-10}$
»	14 400	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$36 \cdot 10^{-10}$
»	32 400	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$20 \cdot 10^{-10}$
»	57 600	$13,4 \cdot 10^{-3}$	$31 \cdot 10^{-10}$
10,0	3 600	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$13 \cdot 10^{-10}$
»	14 400	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$
»	32 400	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-10}$
»	57 600	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$

mit besonders geringer Ionenbeweglichkeit in Form einer zusammenhängende Schutzschicht erfolgen. Der Befund ist praktisch wichtig, da Ni-Cr-Legierungen als Heizleiter viel benutzt werden und da hierfür eine möglichst hohe Zunderbeständigkeit gefordert wird.

Tabelle 3 enthält die Versuchsergebnisse für Ni-Mn-Legierungen. Auch hier wird die Oxydationsgeschwindigkeit bereits durch Zusätze von 0,3 bzw. 1 % Mn wesentlich gegenüber Reinnickel erhöht. Die Ergebnisse sind eine weitere Bestätigung der modellmässigen Voraussagen.

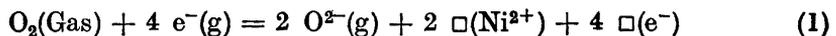
Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit gelegentlichen früheren Beobachtungen. Pilling und Bedworth<sup>6</sup> haben bei 1000°C für möglichst reines Nickel die praktische Anlaufkonstante  $k'' = 9,5 \cdot 10^{-10}$  bestimmt, während für weniger reines Nickel etwa der doppelte Wert mit  $k'' = 19 \cdot 10^{-10}$  gefunden wurde. v. Baumbach und Wagner<sup>4</sup> haben für Nickel, das im wesentlichen Magnesium und nur wenig Eisen als Verunreinigung enthielt,  $k'' = 4,9 \cdot 10^{-10}$  bei 1000° C gefunden ( $t = 1840$  bis  $35600$  s), was angenähert mit den Werten in Tabelle 1 übereinstimmt; für Nickel mit etwa 0,5 bis 1 % Mn wurde der etwas höhere Wert  $k'' = 15 \cdot 10^{-10}$  gefunden ( $t = 9000$  und  $21600$  s),

Tabelle 3. Oxydationsgeschwindigkeit von Ni-Mn-Legierungen bei 1000° C.

Gew. % Mn	t (s)	$\Delta m/q$ (g/cm <sup>2</sup> )	$k'' = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{\Delta m}{q}\right)^2$ (g · cm <sup>-4</sup> · s <sup>-1</sup> )
0,3	3 600	1,4 · 10 <sup>-3</sup>	5,7 · 10 <sup>-10</sup>
„	14 400	3,5 · 10 <sup>-3</sup>	8,6 · 10 <sup>-10</sup>
„	32 400	5,3 · 10 <sup>-3</sup>	8,7 · 10 <sup>-10</sup>
„	57 600	7,6 · 10 <sup>-3</sup>	10 · 10 <sup>-10</sup>
1,0	3 600	1,9 · 10 <sup>-3</sup>	10 · 10 <sup>-10</sup>
„	14 400	3,9 · 10 <sup>-3</sup>	11 · 10 <sup>-10</sup>
„	32 400	6,9 · 10 <sup>-3</sup>	12 · 10 <sup>-10</sup>
„	57 600	8,3 · 10 <sup>-3</sup>	17 · 10 <sup>-10</sup>
3,0	3 600	2,4 · 10 <sup>-3</sup>	16 · 10 <sup>-10</sup>
„	14 400	4,9 · 10 <sup>-3</sup>	16 · 10 <sup>-10</sup>
„	32 400	8,0 · 10 <sup>-3</sup>	20 · 10 <sup>-10</sup>
„	57 600	9,3 · 10 <sup>-3</sup>	15 · 10 <sup>-10</sup>
10,0	3 600	3,4 · 10 <sup>-3</sup>	32 · 10 <sup>-10</sup>
„	14 400	7,1 · 10 <sup>-3</sup>	35 · 10 <sup>-10</sup>
„	32 400	12,2 · 10 <sup>-3</sup>	46 · 10 <sup>-10</sup>
„	57 600	12,6 · 10 <sup>-3</sup>	28 · 10 <sup>-10</sup>

## II. THEORETISCHE BEHANDLUNG

Für das Gleichgewicht zwischen Nickeloxyd und der koexistierenden Sauerstoffatmosphäre mit dem Partialdruck  $p_{O_2}$  können wir als Umsetzungsgleichung formulieren:  $O_2$ -Moleküle der Gasphase reagieren mit 4 Elektronen  $e^-(g)$  von normalen Gitterbestandteilen und bilden Sauerstoffionen  $O^{2-}(g)$  auf Gitterplätzen einer aussen neu angelegten Netzebene, wozu gleichzeitig 2  $Ni^{2+}$ -Ionen aus dem Inneren des Gitters abgegeben werden. Insgesamt entstehen also auf 1  $O_2$ -Molekül aus der Gasphase je 2  $Ni^{2+}$ -Leerstellen  $\square(Ni^{2+})$  und 4 Elektronen-Defektstellen  $\square(e^-)$ :



Zur Formulierung des Massenwirkungsgesetzes definieren wir nach dem Vorgang von Schottky<sup>8</sup> als »Gitterkonzentration« (Symbol  $x$  mit zugehörigem Index) den Quotienten aus Fehlerrdnungsstellenzahl und der Zahl der normalen Gitterplätze der  $Ni^{2+}$ -Ionen bzw.  $O^{2-}$ -Ionen. Hiermit lautet das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{x^2_{\square(Ni^{2+})} \cdot x^4_{\square(e^-)}}{p_{O_2}} = K_1 \quad (2)$$

Ferner ist im Nickeloxyd ohne Zusatz nach Umsetzungsgleichung (1) die Zahl der Elektronendefektstellen doppelt so gross als die Zahl der  $\text{Ni}^{2+}$ -Leerstellen. Unter Einführung des oberen Index<sup>(0)</sup> zur Kennzeichnung der Konzentrationen im Nickeloxyd ohne Fremdoxyd bei gegebenem Sauerstoffdruck gilt also:

$$x_{\square(e^-)}^{(0)} = 2 x_{\square(\text{Ni}^{2+})}^{(0)} \quad (3)$$

Somit ergibt sich für Nickeloxyd ohne Fremdoxydzusatz nach Gleichung (2) und (3):

$$\frac{[x_{\square(\text{Ni}^{2+})}^{(0)}]^2 \cdot [x_{\square(e^-)}^{(0)}]^4}{p_{\text{O}_2}} = 16 \frac{[x_{\square(e^-)}^{(0)}]^6}{p_{\text{O}_2}} = K_1 \quad (4)$$

Bei gleichzeitig vorhandenem Chromgehalt in Form von  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen und Sauerstoffüberschuss = Ni-Defizit ist Gleichung (3) derart zu erweitern, dass die Zahl der Ni-Leerstellen gleich der halben Summe aus Elektronendefektstellen- und Chromkonzentration  $x_{\text{Cr}}$  ist, wie aus dem Prinzip der Elektroneutralität folgt:

$$x_{\square(\text{Ni}^{2+})} = \frac{1}{2} x_{\square(e^-)} + \frac{1}{2} x_{\text{Cr}} \quad (5)$$

Falls die Chromkonzentration  $x_{\text{Cr}}$  gross gegen die Fehlordnungskonzentration im Nickeloxyd ohne Chromzusatz ist, kann die Elektronendefektstellen-Konzentration auf der rechten Seite von (5) als additives Glied näherungsweise unberücksichtigt bleiben. Diese Annahme soll bei allen folgenden Überlegungen gelten:

$$x_{\square(\text{Ni}^{2+})} \approx \frac{1}{2} x_{\text{Cr}} \quad (\text{für } x_{\text{Cr}} \gg x_{\square(\text{Ni}^{2+})}^{(0)}) \quad (6)$$

Einsetzen in (2) ergibt:

$$\frac{\frac{1}{4} x_{\text{Cr}}^2 \cdot x_{\square(e^-)}^4}{p_{\text{O}_2}} = K_1 \quad (7)$$

Durch Vergleich mit (4) folgt für das Verhältnis der Elektronendefektstellen-Konzentration  $x_{\square(e^-)}$  im Nickeloxyd-Chromoxyd-Mischkristall gegenüber der Konzentration  $x_{\square(e^-)}^{(0)}$  im Nickeloxyd ohne Chromzusatz:

$$\frac{x_{\square(e^-)} (\text{Mischkristall})}{x_{\square(e^-)}^{(0)}} = \sqrt{\frac{2x_{\square(\text{Ni})}^{(0)}}{x_{\text{Cr}}}} \quad (\text{für } x_{\text{Cr}} \gg x_{\square(\text{Ni})}^{(0)}) \quad (8)$$

Aus Gleichung (8) ist zu entnehmen, dass der Nickeloxyd-Chromoxyd-Mischkristall eine wesentlich geringere Elektronendefektstellen-Konzentration und damit auch eine kleinere Leitfähigkeit als Nickeloxyd ohne Fremdoxyd be-

sitzen sollte, falls der Chromoxydgehalt gross gegen die Fehlordnungskonzentration im Nickeloxyd ohne Fremdoxydzusatz ist. Diesbezügliche Messungen haben noch nicht zu eindeutigen Ergebnissen geführt. Weitere Untersuchung bleibt vorbehalten.

Wie früher abgeleitet (vgl. Gleichungen (11 a) bis (11 c) in Wagner <sup>1a</sup>) gilt allgemein für die durch einen Querschnitt  $q$  hindurchwandernde Stoffmenge  $N_i$  einer Teilchenart  $i$  in Äquivalenten pro Sekunde:

$$N_i = q \cdot \frac{300}{96500} \cdot \frac{n_i \cdot \kappa}{|z_i| \cdot \varepsilon \cdot L} \cdot \left( - \frac{d\mu_i}{d\xi} - z_i \cdot L \cdot \varepsilon \cdot \frac{d\varphi}{d\xi} \right) \quad (9)$$

Hierin ist  $n_i$  der relative Stromleitungsanteil der Teilchen der Sorte  $i$ ,  $N$  die spezifische elektrische Gesamtleitfähigkeit ( $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  $\mu_i$  das chemische Potential (erg pro g-Atom),  $z_i$  die Wertigkeit der Teilchen der Sorte  $i$ ,  $L$  die Loschmidtsche Zahl,  $\varepsilon$  die Elementarladung ( $= 4,80 \cdot 10^{-10}$  abs.el.st.Einh.),  $\varphi$  das elektrische Potential (in abs.el.st.Einheiten) und  $\xi$  die Ortskoordinate in der Transportrichtung. Der Zahlenfaktor 300 stammt aus der Umrechnung von absoluten elektrostatischen Spannungseinheiten auf Volt; die Zahl 96500 ist gleich der Zahl der Coulomb pro elektrochemisches Äquivalent.

Unter den hier betrachteten Bedingungen fliesst insgesamt kein elektrischer Strom; die Summe der durch den Querschnitt  $q$  transportierten positiven Ladungen muss gleich der entsprechenden Zahl der negativen Ladungen sein. Im Falle von Kationen- und Elektronenwanderung ohne merkliche Anionenbewegung muss gelten:

$$\sum N_i \text{ (Kationen)} = N_{e^-} \quad (10)$$

Einsetzen der Ausdrücke (9) für jede einzelne Teilchensorte in (10) ergibt für das elektrische Potentialgefälle:

$$\frac{d\varphi}{d\xi} = \frac{1}{L \cdot \varepsilon} \left[ - \sum \frac{n_i}{z_i} \cdot \frac{d\mu_i}{d\xi} \text{ (Kationen)} + n_{e^-} \cdot \frac{d\mu_{e^-}}{d\xi} \right] \quad (11)$$

Entsprechend dem Verhalten der hier betrachteten Systeme wird im folgenden stets mit weitaus überwiegendem Elektronenanteil des Leitungsvermögens gerechnet:

$$n_{e^-} \cong 1 \text{ und } n_i \text{ (Kation)} \ll 1 \quad (12)$$

Hiermit folgt aus (11):

$$\frac{d\varphi}{d\xi} = \frac{1}{L \cdot \varepsilon} \cdot \frac{d\mu_{e^-}}{d\xi} \quad (13)$$

Einsetzen in (9) ergibt:

$$N_i \text{ (Kation)} = q \cdot \frac{300}{96500} \cdot \frac{n_i \cdot N}{z_i \cdot \varepsilon \cdot L} \cdot \left( -\frac{d\mu_i}{d\xi} - z_i \frac{d\mu_{e^-}}{d\xi} \right) \quad (14)$$

Auf Grund der Gleichgewichtsreaktion:

1 Metallion der Sorte  $i + z_i$  Elektronen = 1 Metallatom der Sorte  $i$  ergibt sich für die chemischen Potentiale  $\mu_{\text{Ni}}$  und  $\mu_{\text{Cr}}$  der elektroneutralen Metallatome:

$$\mu_{\text{Ni}^{2+}} + 2\mu_{e^-} = \mu_{\text{Ni}} \quad (15)$$

$$\mu_{\text{Cr}^{3+}} + 3\mu_{e^-} = \mu_{\text{Cr}} \quad (16)$$

Zur späteren Verwendung wird die Differenz des chemischen Potentials der Nickelatome gegenüber dem chemischen Potential  $\mu^{(\text{Ni})}$  des reinen Nickels gleich  $RT \cdot \ln a_{\text{Ni}}$  mit  $a_{\text{Ni}}$  als thermodynamische Aktivität eingeführt. Entsprechendes wird für Chrom angesetzt. Hiermit ergibt sich aus (15) und (16):

$$\mu_{\text{Ni}^{2+}} + 2\mu_{e^-} = \mu_{\text{Ni}} = \mu^{(\text{Ni})} + RT \ln a_{\text{Ni}} \quad (17)$$

$$\mu_{\text{Cr}^{3+}} + 3\mu_{e^-} = \mu_{\text{Cr}} = \mu^{(\text{Cr})} + RT \ln a_{\text{Cr}} \quad (18)$$

Ferner wird in (14) das Produkt  $n_i \cdot \kappa$  durch die Teilleitfähigkeit  $\kappa_i$  der Ionensorte  $i$  ersetzt. Hiermit, sowie nach Einsetzen von (17) und (18) folgt aus (14):

$$\begin{aligned} N_{\text{Ni}^{2+}} &= -q \cdot \frac{300}{96500} \cdot \frac{\kappa_{\text{Ni}^{2+}}}{2\varepsilon L} \cdot \frac{d\mu_{\text{Ni}}}{d\xi} \\ &= -q \cdot \frac{300}{96500} \cdot \frac{1}{2} \cdot \kappa_{\text{Ni}^{2+}} \cdot \frac{RT}{\varepsilon L} \cdot \frac{d \ln a_{\text{Ni}}}{d\xi} \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} N_{\text{Cr}^{3+}} &= -q \cdot \frac{300}{96500} \cdot \frac{\kappa_{\text{Cr}^{3+}}}{3\varepsilon L} \cdot \frac{d\mu_{\text{Cr}}}{d\xi} \\ &= -q \cdot \frac{300}{96500} \cdot \frac{1}{3} \cdot \kappa_{\text{Cr}^{3+}} \cdot \frac{RT}{\varepsilon L} \cdot \frac{d \ln a_{\text{Cr}}}{d\xi} \end{aligned} \quad (20)$$

Auf Grund der Umsetzungsgleichung:



gilt weiterhin:

$$\mu_{\text{Ni}} + \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{NiO}} \quad (22)$$

In dieser Gleichung ist die rechte Seite praktisch konstant zu setzen, da der Einfluss des Gehaltes an überschüssigem Sauerstoff und Chromoxyd auf das chemische Potential von NiO als Lösungsmittel in weitgehend zutreffender Näherung zu vernachlässigen ist. Unter gleichzeitiger Einführung des Sauerstoffdrucks  $p_{\text{O}_2}$  der koexistierenden Gasphase an der Stelle  $\xi$  ergibt sich:

$$\frac{d\mu_{\text{Ni}}}{d\xi} = RT \cdot \frac{d \ln a_{\text{Ni}}}{d\xi} = -\frac{1}{2} \frac{d\mu_{\text{O}_2}}{d\xi} = -\frac{1}{2} RT \cdot \frac{d \ln p_{\text{O}_2}}{d\xi} \quad (23)$$

Einsetzen in (19) ergibt für den Nickeltransport:

$$N_{\text{Ni}^{2+}} = q \cdot \frac{300}{96500} \cdot \frac{1}{4} x_{\text{Ni}^{2+}} \cdot \frac{RT}{\varepsilon L} \cdot \frac{d \ln p_{\text{O}_2}}{d\xi} \quad (24)$$

Die Teileitfähigkeit  $x_{\text{Ni}^{2+}}$  ist proportional der  $\text{Ni}^{2+}$ -Leerstellenkonzentration, also im Nickeloxyd-Chromoxyd-Mischkristall nach (6) auch proportional dem Chromgehalt  $x_{\text{Cr}}$ , sofern dieser gross gegen die Fehlordnungskonzentration im Nickeloxyd ohne Fremdoxyd ist. Folglich gilt für das Verhältnis der Transportgrösse des Mischkristalls gegenüber dem Wert  $N_{\text{Ni}^{2+}}^{(0)}$  für Nickeloxyd ohne Fremdoxyd:

$$\frac{N_{\text{Ni}^{2+}} \text{ (Mischkristall)}}{N_{\text{Ni}^{2+}}^{(0)}} = \frac{x_{\text{Cr}}}{x_{\square(\text{Ni}^{2+})}^{(0)}} \quad (\text{für } x_{\text{Cr}} \gg x_{\square(\text{Ni}^{2+})}^{(0)}) \quad (25)$$

Für weitere Schlussfolgerungen ist zu beachten, dass der Chromgehalt in einer Anlaufschicht keineswegs gleichmässig verteilt zu sein braucht.

Es erweist sich als zweckmässig, an Stelle der Wanderungsvorgänge in einer ständig dicker werdenden Schicht zunächst die Wanderungsvorgänge in einer Schicht vorgegebener Dicke zu betrachten. Entsprechend Figur 2 soll rechts ein grösserer Sauerstoffdruck ( $p'_{\text{O}_2}$ ) als links ( $p''_{\text{O}_2}$ ) vorgegeben sein. Dann wandert fortlaufend Nickel und Chrom von links nach rechts zu Orten höheren Sauerstoffpotentials unter Sauerstoffaufnahme aus dem Gasraum rechts und unter Anlage von neuen Netzebenen des Oxydgitters auf dieser Seite, während auf der linken Seite Abbau erfolgt. Da die Mengen an Nickel und Chrom vorgegeben sind, ist als Stationaritätsbedingung zu fordern, dass die transportierten Mengen (in Äquivalenten) sich wie die Äquivalentkon-

zentrationen der beiden Metalle verhalten. Da die Äquivalentkonzentrationen  $z_i$  mal so gross als die Konzentrationen in g-Atom sind, und da das Verhältnis von Chrom zu Nickel einfach durch den Chromgehalt  $x_{\text{Cr}}$  als Gitterkonzentration gegeben ist, so gilt:

$$\frac{N_{\text{Cr}^{3+}}}{N_{\text{Ni}^{2+}}} = \frac{x_{\text{Cr}}}{z_{\text{Ni}}} \cdot x_{\text{Cr}} = \frac{3}{2} \cdot x_{\text{Cr}} \quad (\text{unabhängig von } \xi) \quad (26)$$

Für das Verhältnis der wandernden Mengen folgt ferner durch Division von Gleichung (20) und (19):

$$\frac{N_{\text{Cr}^{3+}}}{N_{\text{Ni}^{2+}}} = \frac{2}{3} \cdot \frac{x_{\text{Cr}^{3+}}}{x_{\text{Ni}^{2+}}} \cdot \frac{d \ln a_{\text{Cr}}}{d \ln a_{\text{Ni}}} \quad (27)$$

Wie bereits erwähnt, wandern die  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen durch Sprung von  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen auf benachbarte Leerstellen. In gleicher Weise erfolgt auch die Wanderung von  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen. Das Verhältnis der Teilleitfähigkeiten für  $\text{Cr}^{3+}$ - und  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen ist somit zunächst durch das Verhältnis der Ladungszahlen ( $= \frac{3}{2}$ ) und das Verhältnis der Zahl der Einzelsprünge bei vorgegebener elektrischer Feldstärke gegeben.

Bei ideal ungeordneter Verteilung von  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen und  $\text{Ni}^{2+}$ -Leerstellen wäre die Zahl der geometrischen Sprungmöglichkeiten von  $\text{Cr}^{3+}$ - und  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen auf eine benachbarte Leerstelle einfach durch das Mengenverhältnis der beiden Ionen gegeben. Da  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen und  $\text{Ni}^{2+}$ -Leerstellen entsprechend den entgegengesetzten Überschussladungen einander elektrostatisch anziehen, ist das Verhältnis der tatsächlich vorhandenen geometrischen Sprungmöglichkeiten um einen gewissen Faktor  $\beta$  grösser (also gleich  $x_{\text{Cr}} \cdot \beta$ ).

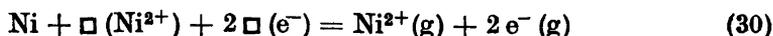
Das Zahlenverhältnis der in Richtung der gegebenen Feldstärke wandernden  $\text{Cr}^{3+}$ - und  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen ist gleich dem Verhältnis der geometrischen Sprungmöglichkeiten  $x_{\text{Cr}} \cdot \beta$  mal dem Verhältnis der Kräfte pro Ion ( $=$  Verhältnis der Ladungszahlen  $= \frac{3}{2}$ ) mal dem Verhältnis der elementaren Beweglichkeiten  $B_2$  und  $B_1$  für ein  $\text{Cr}^{3+}$ -Ion bzw.  $\text{Ni}^{2+}$ -Ion neben einer Kationen-leerstelle bei einer Kraft von 1 dyn pro Ion.

Insgesamt ergibt sich für das Verhältnis der Teilleitfähigkeiten:

$$\frac{x_{\text{Cr}^{3+}}}{x_{\text{Ni}^{2+}}} = \frac{3}{2} \cdot x_{\text{Cr}} \cdot \beta \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{B_2}{B_1} \quad (28)$$

$$\frac{d \ln a_{\text{Cr}}}{d \ln a_{\text{Ni}}} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{B_1}{B_2} \quad (29)$$

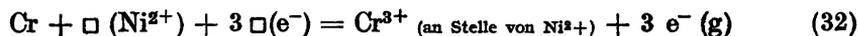
Die chemischen Aktivitäten  $a_{\text{Ni}}$  und  $a_{\text{Cr}}$  sind noch zu den Konzentrationen der Fehlordnungsstellen in Beziehung zu setzen. Einbau eines Nickelatoms in Nickeloxyd erfolgt durch Auffüllung einer  $\text{Ni}^{2+}$ -Leerstelle und zweier Elektronendefektstellen:



Die Gleichgewichtsbedingung lautet unter der Voraussetzung der Gesetzmässigkeiten verdünnter Lösungen:

$$a_{\text{Ni}} \cdot x_{\square (\text{Ni}^{2+})} \cdot (x_{\square (\text{e}^-)})^2 = K_2 \quad (31)$$

Einbau eines Chromatoms in Nickeloxyd erfolgt durch Auffüllung einer  $\text{Ni}^{2+}$ -Leerstelle sowie von 3 Elektronendefektstellen:



Hierzu gehört die Gleichgewichtsbedingung:

$$a_{\text{Cr}} \cdot x_{\square (\text{Ni}^{2+})} \cdot (x_{\square (\text{e}^-)})^3 = K_3 \cdot x_{\text{Cr}} \quad (33)$$

Aus (31) und (33) folgt unter Benutzung von (6):

$$d \ln a_{\text{Ni}} = -d \ln x_{\text{Cr}} - 2 d \ln x_{\square (\text{e}^-)} \quad (34)$$

$$d \ln a_{\text{Cr}} = -3 d \ln x_{\square (\text{e}^-)} \quad (35)$$

Gleichung (34) wird mit  $\frac{3}{2}$  multipliziert und von (35) subtrahiert:

$$d \ln a_{\text{Cr}} = \frac{3}{2} d \ln a_{\text{Ni}} + \frac{3}{2} d \ln x_{\text{Cr}} \quad (36)$$

Hieraus ist die linke Seite von Gleichung (29) zu bilden:

$$\frac{d \ln a_{\text{Cr}}}{d \ln a_{\text{Ni}}} = \frac{3}{2} + \frac{3}{2} \frac{d \ln x_{\text{Cr}}}{d \ln a_{\text{Ni}}} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{B_1}{B_2} \quad (37)$$

Unter Benutzung der Beziehung  $d \ln a_{\text{Ni}} = -\frac{1}{2} d \ln p_{\text{O}_2}$  nach (23) ergibt sich:

$$\frac{d \ln x_{\text{Cr}}}{d \ln p_{\text{O}_2}} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{\beta} \cdot \frac{B_1}{B_2} \right) \quad (38)$$

Wegen der höheren Ladung der  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen kann man ansetzen, dass diese Ionen entsprechend ihrer festeren Bindung weniger beweglich sind (also  $B_2 < B_1$ ). Da jedoch der Faktor  $\beta$  als Maass für die elektrostatisch begünstigte Aufenthaltswahrscheinlichkeit von  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen neben  $\text{Ni}^{2+}$ -Leerstellen grösser als 1 ist, erweist sich eine einfache Voraussage über den Zahlenwert der Grösse  $\frac{1}{\beta} \cdot \frac{B_1}{B_2}$  in Gleichung (38) als nicht möglich.

Im folgenden wird zur Abkürzung für die rechte Seite der Gleichung (38) das Symbol  $\gamma$  eingeführt:

$$\gamma = \frac{1}{2} \cdot \left( 1 - \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{\beta} \cdot \frac{B_1}{B_2} \right). \quad (39)$$

Gleichung (38) wird integriert. Als Grenzen werden die Zustandswerte  $p'_{\text{O}_2}$  und  $p''_{\text{O}_2}$  an den Phasengrenzflächen links und rechts (vgl. Abb. 2) eingesetzt. Die zugehörigen Chromgehalte werden mit  $x'_{\text{Cr}}$  und  $x''_{\text{Cr}}$  bezeichnet. Nach Delogarithmierung ergibt sich:

$$\frac{x''_{\text{Cr}}}{x'_{\text{Cr}}} = \left( \frac{p'_{\text{O}_2}}{p''_{\text{O}_2}} \right)^\gamma \quad (40)$$

Nach Gleichung (38) und (39) kann für  $d \ln p_{\text{O}_2}$  in (24) die Grösse  $\frac{1}{\gamma} \cdot d \ln x_{\text{Cr}}$  eingesetzt werden. Gleichzeitig ist gemäss unseren Modellvorstellungen die  $\text{Ni}^{2+}$ -Teilleitfähigkeit  $\kappa_{\text{Ni}^{2+}}$  proportional der  $\text{Ni}^{2+}$ -Leerstellenkonzentration bzw. nach (6) auch proportional dem Chromgehalt zu setzen:

$$\kappa_{\text{Ni}^{2+}} = K_0 \cdot \kappa_{\square(\text{Ni}^{2+})} = \frac{1}{2} K_0 \cdot x_{\text{Cr}} \quad (41)$$

Aus (24), (38) und (41) folgt, dass die Transportgeschwindigkeit  $N_{\text{Ni}^{2+}}$  unmittelbar proportional dem Konzentrationsgefälle an Chrom wird:

$$N_{\text{Ni}^{2+}} = q \cdot \frac{300}{96500} \cdot \frac{RT}{\varepsilon L} \cdot \frac{K_0}{8\gamma} \cdot \frac{dx_{\text{Cr}}}{d\xi} \quad (42)$$

Im stationären Zustand einer Schicht mit konstanter Dicke muss aber die Nickeltransportgeschwindigkeit unabhängig von der Ortskoordinate  $\xi$  sein. Folglich muss das Konzentrationsgefälle an Chrom konstant sein, also die

Chromkonzentration eine lineare Funktion der Ortskoordinate  $\xi$ . Hieraus folgt weiter, dass der mittlere Chromgehalt  $\bar{x}_{\text{Cr}}$  der Schicht gleich dem arithmetischen Mittel an den Phasengrenzen ist:

$$\bar{x}_{\text{Cr}} = \frac{1}{2} (x'_{\text{Cr}} + x''_{\text{Cr}}) \quad (43)$$

Aus den beiden Gleichungen (40) und (43) sind die Chromgehalte  $x'_{\text{Cr}}$  und  $x''_{\text{Cr}}$  an den Phasengrenzen zu berechnen, wenn die zugehörigen Sauerstoffdrucke  $p'_{\text{O}_2}$  und  $p''_{\text{O}_2}$ , sowie der mittlere Chromgehalt  $\bar{x}_{\text{Cr}}$  der Schicht gegeben ist:

$$x'_{\text{Cr}} = \frac{2\bar{x}_{\text{Cr}}}{1 + (p''_{\text{O}_2}/p'_{\text{O}_2})^\gamma} \quad (44)$$

$$x''_{\text{Cr}} = \frac{2\bar{x}_{\text{Cr}} \cdot (p''_{\text{O}_2}/p'_{\text{O}_2})^\gamma}{1 + (p''_{\text{O}_2}/p'_{\text{O}_2})^\gamma} \quad (45)$$

Die Differenz dieser Werte dividiert durch die Dicke  $\Delta\xi$  der Oxydschicht ergibt das Konzentrationsgefälle  $dx_{\text{Cr}}/d\xi$ . Nach Einsetzen in (42) ergibt sich für die Transportgeschwindigkeit:

$$N_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{q}{\Delta\xi} \cdot \frac{300}{96500} \cdot \frac{1}{\kappa_{\text{Ni}^{2+}}} \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{RT}{\varepsilon L} \cdot \frac{2}{\gamma} \cdot \frac{(p''_{\text{O}_2}/p'_{\text{O}_2})^\gamma - 1}{(p''_{\text{O}_2}/p'_{\text{O}_2})^\gamma + 1} \quad (46)$$

Hierin ist  $\kappa_{\text{Ni}^{2+}}$  die spezifische elektrische Teileitfähigkeit, die dem mittleren Chromgehalt entspricht; auf Grund von Gleichung (41) gilt:

$$\kappa_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{1}{2} K_0 \cdot \bar{x}_{\text{Cr}} \quad (47)$$

Hierbei sind folgende Fälle zu unterscheiden:

1. Wenn  $\gamma = 0$ , nach (39) also  $\beta \cdot (B_2/B_1) = \frac{2}{3}$  ist, dann ist nach (38) für den Chromgehalt kein Konzentrationsgefälle vorhanden. Gleichung (46) ergibt im Grenzübergang zu  $\gamma = 0$ :

$$N_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{q}{\Delta\xi} \cdot \frac{300}{96500} \cdot \frac{1}{\kappa_{\text{Ni}^{2+}}} \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{RT}{\varepsilon L} \cdot \ln \frac{p''_{\text{O}_2}}{p'_{\text{O}_2}} \quad (\text{für } \gamma = 0) \quad (48)$$

Die Transportgeschwindigkeit  $N_{Ni^{2+}}$  ist nur langsam mit dem Sauerstoffdruck veränderlich, da dieser nur logarithmisch eingeht.

2. Wenn  $\gamma > 0$ , also  $\beta \cdot (B_2/B_1) > \frac{2}{3}$  ist, dann findet nach (38) Chromanreicherung auf der Seite des höheren Sauerstoffpartialdrucks statt. Für  $p''_{O_2} \gg p'_{O_2}$  ist der letztstehende Bruch in (46) praktisch gleich 1, also die Transportgeschwindigkeit näherungsweise unabhängig von den Sauerstoffdrucken. Dieser Ausdruck ist von gleicher Grössenordnung wie unter Fall 1), da an Stelle des Faktors  $\ln \frac{p''_{O_2}}{p'_{O_2}}$  in (48) der Faktor  $\frac{2}{\gamma}$  tritt; vgl. Formel (49).

3. Wenn  $\gamma < 0$ , also  $\beta \cdot (B_2/B_1) < \frac{2}{3}$ , dann findet nach (38) Chromanreicherung auf der Seite des kleineren Sauerstoffpartialdrucks statt, indem das Chrom dem Nickel nur langsam folgt. Für  $p''_{O_2} \ll p'_{O_2}$  wird der letztstehende Bruch in (46) gleich  $-1$ . Für die Transportgeschwindigkeit ergibt sich für Grenzfall 2 und 3 die gleiche Formel:

$$N_{Ni^{2+}} = \frac{q}{\Delta\xi} \cdot \frac{300}{96500} \cdot \frac{1}{\kappa_{Ni^{2+}}} \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{RT}{\varepsilon L} \cdot \left| \frac{2}{\gamma} \right| \quad (\text{für } \gamma \geq 0 \text{ und } p''_{O_2} \ll p'_{O_2}) \quad (49)$$

Vorstehende Ausdrücke sind mit dem entsprechenden Ausdruck für reines Nickeloxyd zu vergleichen. Nach Gleichung (4) ist die  $Ni^{2+}$ -Leerstellenkonzentration und damit auch die  $Ni^{2+}$ -Teilleitfähigkeit proportional der 6. Wurzel der Sauerstoffdrucks. Im besonderen kann unter Einführung der  $Ni^{2+}$ -Teilleitfähigkeit  $\kappa''_{Ni^{2+}}$  für Nickeloxyd unter dem Sauerstoffdruck  $p''_{O_2}$  gesetzt werden:

$$\frac{\kappa_{Ni^{2+}}}{\sqrt[6]{p'_{O_2}}} = \frac{\kappa''_{Ni^{2+}}}{\sqrt[6]{p''_{O_2}}} \quad (50)$$

Diese Bezeichnung wird in Gleichung (24) eingesetzt, linke und rechte Seite mit  $d\xi$  multipliziert und integriert. Hierbei ist die Transportgeschwindigkeit  $N_{Ni^{2+}}$  aus Stationaritätsgründen unabhängig von  $\xi$ . Nach Division mit  $\Delta\xi$  folgt:

$$N_{Ni^{2+}} \text{ (in NiO rein)} = \frac{q}{\Delta\xi} \cdot \frac{300}{96500} \cdot \kappa''_{Ni^{2+}} \cdot \frac{6 RT}{4 \varepsilon L} \cdot \left[ 1 - \sqrt[6]{\frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}}} \right] \quad (51)$$

Für  $p_{O_2}'' \gg p_{O_2}'$  ist die letztstehende Wurzel als subtraktives Glied gegen 1 zu vernachlässigen. Aus dem Vergleich von (48) bzw. (49) mit (51) ergibt sich, dass das Verhältnis der Transportgeschwindigkeiten für  $Ni^{2+}$ -Ionen im Mischkristall und im reinem NiO im wesentlichen durch das Verhältnis der  $Ni^{2+}$ -Teilleitfähigkeiten bzw.  $Ni^{2+}$ -Leerstellen im Mischkristall und reinem Nickeloxyd unter dem höheren Druck  $p_{O_2}''$  bestimmt ist. Wenn gemäss allgemeiner Voraussetzung der Chromgehalt im Mischkristall gross gegen die  $Ni^{2+}$ -Leerstellenkonzentration im reinen Nickeloxyd unter dem Sauerstoffdruck  $p_{O_2}'$  ist, dann soll auch die Transportgeschwindigkeit im Mischkristall gross gegenüber dem Wert für reines Nickeloxyd sein.

Aus den vorstehenden Gleichungen ergeben sich noch folgende Einzelaussagen über die treibenden Kräfte der Ionenbewegung:

1. Wenn  $\beta \cdot (B_2/B_1) = \frac{2}{3}$ , dann ist nach Gleichung (38) der Chromgehalt im Nickeloxyd an verschiedenen Stellen mit verschiedenem Sauerstoffdruck gleich gross. Dann existiert in der Anlaufschicht weder für die  $Ni^{2+}$ -Leerstellen noch für den Chromgehalt ein wesentliches Konzentrationsgefälle. Die Wanderung von  $Ni^{2+}$ - und  $Cr^{3+}$ -Ionen in der Anlaufschicht erfolgt in diesem Falle ausschliesslich unter der Wirkung des Diffusionspotentials (wie z.B. die Wanderung von  $Ag^+$ -Ionen in einer  $\alpha Ag_2S$ -Schicht gemäss den Angaben in Wagner<sup>1b</sup>). Das Diffusionspotential ist nach Gleichung (13) durch das Gefälle des chemischen Potentials der Elektronen bestimmt. Unter Benutzung von Gleichung (13) und (34) ist zu setzen:

$$\frac{d\psi}{d\xi} = \frac{1}{\varepsilon L} \cdot \frac{d\mu_e^-}{d\xi} = -\frac{RT}{\varepsilon L} \cdot \frac{d \ln x_{\square(e^-)}}{d\xi} = \frac{RT}{\varepsilon L} \cdot \left[ \frac{1}{2} \frac{d \ln a_{Ni}}{d\xi} + \frac{1}{2} \frac{d \ln x_{Cr}}{d\xi} \right] \quad (52)$$

Mit (23) und (38) folgt weiter:

$$\frac{d\varphi}{d\xi} = -\frac{1}{4} \frac{RT}{\varepsilon L} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{\beta} \cdot \frac{B_1}{B_2} \cdot \frac{d \ln p_{O_2}}{d\xi} \quad (53)$$

Im speziellen gilt für  $\beta \cdot (B_2/B_1) = \frac{2}{3}$ :

$$\frac{d\varphi}{d\xi} = -\frac{1}{4} \cdot \frac{RT}{\varepsilon L} \cdot \frac{d \ln p_{O_2}}{d\xi} \quad \left( \text{für } \beta \cdot \frac{B_2}{B_1} = \frac{2}{3} \right) \quad (54)$$

Aus Gleichung (54) ist nunmehr quantitativ ersichtlich, um wieviel das elektrische Potential an Orten höheren Sauerstoffdrucks negativer ist, sodass hierdurch  $Ni^{2+}$ - und  $Cr^{3+}$ -Ionen in dieser Richtung auch ohne Konzentrationsgefälle wandern.

2. Wenn  $\beta \cdot (B_2/B_1) < \frac{2}{3}$ , dann ist der Chromgehalt und damit nach (6) auch die  $\text{Ni}^{2+}$ -Leerstellenkonzentration gerade an Orten mit niedrigem Sauerstoffpotential besonders gross. Die Nickelionen wandern auch in diesem Falle nach der allgemeinen Gleichung (24) nach Orten höheren Sauerstoffdrucks, hier mit geringer  $\text{Ni}^{2+}$ -Leerstellenkonzentration, da  $d\psi/d\xi$  nach (53) stärker negativ als nach (54) wird, und infolgedessen erzwingt das Diffusionspotential eine Wanderung entgegen dem Konzentrationsgefälle.

3. Wenn  $\beta \cdot (B_2/B_1) > \frac{2}{3}$ , dann erfolgt nach (38) eine Chromanreicherung an den Stellen eines höheren Sauerstoffdrucks. Somit wandern  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen zu Orten mit höherer  $\text{Ni}^{2+}$ -Leerstellenkonzentration (also zu Orten kleinerer Ni-Konzentration). Das Diffusionspotential liefert hier nach (53) einen kleineren Beitrag als nach Gleichung (54).

Vorstehende Überlegungen gelten zunächst für die stationäre Bewegung in einer Ni-Cr-Oxydschicht von fest vorgegebener Schichtdicke. Für die Vorgänge bei der Oxydation von Ni-Cr-Legierungen mit stetig wachsender Dicke der Oxydschicht kann die bisherige Stationaritätsbedingung (26) zur Berechnung der örtlichen Verteilung des Chroms in Oxyd-Mischkristall in Strenge nicht benutzt werden. Wenn  $\beta \cdot (B_2/B_1)$  kleiner oder grösser als  $\frac{2}{3}$  ist, dann reichert sich Chrom in der wachsenden Schicht entweder auf der Metallseite oder auf der Aussenseite fortlaufend an. Dort ist notwendigerweise die Zudiffusion von Chrom grösser als die Wegdiffusion von Nickel. Bei wachsender Schicht ist anzusetzen, dass die Zusammensetzung der Oxydphase bei gegebenem Verhältnis des Abstandes von der Legierungsoberfläche zur Gesamtschichtdicke zeitlich konstant bleibt. Diese Art der Stationaritätsbedingung lässt sich jedoch nicht nach den sonst bekannten Verfahren zur Berechnung des Konzentrationsgefälles innerhalb der Oxydphase weiterverarbeiten, so dass auf die Formulierung an dieser Stelle verzichtet wird. Es darf jedoch angenommen werden, dass qualitativ die Schlussfolgerungen die gleichen bleiben wie für die Transportgeschwindigkeit in einer Schicht vorgegebener Dicke nach Gleichung (46), (48) und (49).

Eine besondere Erläuterung ist noch für die Höhe des mittleren Chromgehaltes in Anlaufschichten auf Ni-Cr-Legierungen erforderlich. Falls die Platzwechselgeschwindigkeit in der Metallphase klein gegenüber der Platzwechselgeschwindigkeit im Mischkristall angenommen wird, dann ist der mittlere Chromgehalt der Oxydphase gleich dem Chromgehalt der Legierung. Andernfalls geht das Chrom als unedler Bestandteil bevorzugt in die Oxydphase und diffundiert innerhalb der Metallphase in Richtung auf die Phasengrenze Metall/Oxyd, wie an anderen Systemen von verschiedenen Autoren diskutiert<sup>9</sup>. Mangels Unterlagen erübrigt sich eine Untersuchung an dieser Stelle. Zunächst kann man grössenordnungsmässig den mittleren Chromgehalt der

Anlaufschicht gleich dem Chromgehalt der zu oxydierenden Legierung setzen.

Die vorstehenden Ausführungen sind sinngemäss auf andere Systeme zu übertragen. Von allgemeineren Formulierungen wird hier abgesehen, da die einigermaßen verwickelten Beziehungen unter stetigem Hinweis auf einen konkreten Einzelfall leichter verständlich sind. Der Umfang der sonstigen Anwendungsmöglichkeiten ist noch nicht abzuschätzen, da zur Zeit die Kenntnis der Fähigkeit von oxydischen und sulfidischen Phasen zur Mischkristallbildung noch ausserordentlich beschränkt ist.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Oxydationsgeschwindigkeit von Nickel wird durch kleine Zusätze von Chrom und von Mangan erheblich erhöht. Dieser Befund wird durch Bildung einer heterotypen Mischoxydphase mit erhöhter  $\text{Ni}^{2+}$ -Leerstellenkonzentration und dementsprechend grösserer Platzwechsellhäufigkeit der  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen im Vergleich zu reinem Nickeloxyd gedeutet. Die treibenden Kräfte für Wandervorgänge in derartigen Mischoxydphasen werden im einzelnen analysiert. Bei Ni-Cr-Legierungen mit höherem Cr-Gehalt sinkt die Oxydationsgeschwindigkeit wieder ab; in Analogie zu anderen Systemen ist die Bildung einer neuen Phase mit geringerer Ionen-Beweglichkeit anzunehmen.

#### LITERATUR

1. (a) Wagner, C. *Z. phys. Chem.* **B 21** (1933) 25; (b) Wagner, C. *Z. phys. Chem.* **32** (1936) 447; (c) Wagner, C., und Grunewald, K. *Z. phys. Chem.* **B 40** (1938) 455.  
Wagner, C., in *Handbuch der Metallphysik*, (Leipzig 1940) Bd. 1 Teil 2, S. 161; Wagner, C., und Koch E. *Z. phys. Chem.* **B 38** (1937) 295.
2. Le Blanc, M., und Sachse, H. *Z. Elektrochem.* **32** (1926) 58; *Abhandl. math. phys. Klasse sächs. Akad. Wiss.* **82** (1930) 133.
3. von Baumbach, H. H., und Wagner, C. *Z. phys. Chem.* **B 24** (1934) 59.
4. Tammann, G. *Z. anorg. allg. Chem.* **111** (1920) 78.
5. Pilling, N. B., und Bedworth, R. E. *J. Inst. Met.* **29** (1923) 529.
6. Dunn, J. S. *Proc. Roy. Soc. London (A)* **111** (1926) 203; Dunn, J. S. *J. Inst. Metals* **46** (1931) 25; Pilling, N. B., und Bedworth, R. E. *Ind. Eng. Chem.* **17** (1925) 372; v. Schwartz, H. *Mitt. Forsch. Inst. Ver. Stahlwerke* **2** (1932) 263; Scheil, E., und Schultz, E. H. *Arch. Eisenhüttenwesen* **6** (1932/33) 155; Schell, E., und Kivit, K. *Arch. Eisenhüttenwesen* **8** (1935/36) 405; Portevin, A., Pretet, E., und Jolivet, H. *J. Iron. Steel Inst.* **130** (1934) 219; Portevin, A., Pretet, E., und Jolivet, H. *J. Rev. Metallurg.* **31** (1934) 101, 186, 219; Fröhlich, K. W. *Z. Metallkunde* **28** (1936) 368; Price, L. E., und Thomas, G. J. *J. Inst. Metals* **63** (1938) 21. Wagner, C. *Handbuch der Metallphysik* (Leipzig 1940) Bd. 1 Teil 2, S. 162—164.

8. Schottky, W. *Z. phys. Chem. B* **29** (1935) 1.
9. Vergleiche hierzu: Tammann, G., und Bredemeier, H. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **136** (1924) 337; Tammann, G., und Rienäcker, G. *Z. anorg. allg. Chem.* **156** (1926) 261; Pfeil, M. B. *J. Iron Steel Inst.* **46** (1931) 25; Scheil, E., und Kiwit, K. *Arch. Eisenhüttenwesen* **9** (1935/36) 405; Portevin, A., Pretet, E., und Jolivet, H. J. *Rev. Metallurg.* **31** (1934) 101, 186, 219 und *J. Iron Steel Inst.* **130** (1934) 219; Frölich, K. W. *Z. Metallk.* **28** (1937) 368; Wagner, C., und Grünewald, K. *Z. phys. Chem. B* **40** (1938) 455; Wagner, C. *Handbuch der Metallphysik* (Leipzig 1940) Bd. 1, Teil 2, S. 157 ff.; Kubaschewski, O. *Z. Elektrochem.* **49** (1943) 466.

Eingegangen am 21. Juli 1947.