

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

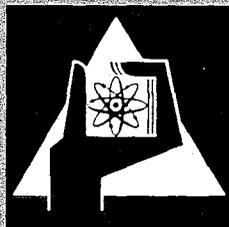
Dezember 1970

KFK 1312

Institut für Material- und Festkörperforschung

Experimentelle Beiträge zum Jost-Mechanismus
bei Festkörperreaktionen

H. Kleykamp



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Dezember 1970

KFK 1312

Institut für Material- und Festkörperforschung

Experimentelle Beiträge zum Jost-Mechanismus

bei Festkörperreaktionen*

von

H. Kleykamp

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG mbH KARLSRUHE

* Auszugsweise vorgetragen auf der dritten Gemeinschaftstagung der DPG, DKG und DGG am 10./11.4.1969 in Mainz: Transportvorgänge in anorganischen nichtmetallischen Werkstoffen und Struktur dieser Stoffe

22.12.1970

Zusammenfassung

Unter den Festkörperreaktionen mit zwei Ausgangsphasen nehmen die doppelten Umsetzungen $AX + BY = AY + BX$ eine besondere Stellung ein. Wenn die Reaktionen nach dem Jost-Mechanismus ablaufen, bilden sich die Produkte schichtenförmig zwischen den Ausgangsphasen. Die Schichtenfolge ist abhängig von der Beweglichkeit der an der Reaktion beteiligten Ionen. Die Grenzfälle werden in vier Beispielen durch Gefügebildungen und Mikrosondenuntersuchungen sowie durch reaktionskinetische Betrachtungen erläutert. Die Reaktion $ZnS + CdO = ZnO + CdS$ läuft durch gegenseitige Kationendiffusion, die Reaktion $UN + ZrO_2 = UO_2 + ZrN$ durch gegenseitige Anionendiffusion ab. Sind vorwiegend Kationen und Anionen nur einer Komponente beweglich, so ist die Produktbildung nach dem Jost-Mechanismus unter Auftreten des Kirkendall-Effektes möglich. Als Beispiele werden die Reaktion $PbCl_2 + BaO = BaCl_2 + PbO$ und im Falle nur einer beweglichen Komponente die Reaktion $UAl_3 + Al = UAl_4$ diskutiert.

Summary

In solid state reactions with two initial phases the double decomposition $AX + BY = AY + BX$ takes on a particular form. After reacting, following the Jost mechanism, the products form layers between the initial phases. The order of these layers depends on the mobility of the ions taking part in the reaction. The extreme cases are illustrated using microstructure pictures and microanalysis investigations as well reaction kinetics observations. The reaction $ZnS + CdO = ZnO + CdS$ is a process of simultaneous cation diffusion, the reaction $UN + ZrO_2 = UO_2 + ZrN$ one of simultaneous anion diffusion. If the cations and anions are predominantly mobile in one component then the Kirkendall effect will possibly occur to the products following the Jost mechanism. As examples, the reaction $PbCl_2 + BaO = PbO + BaCl_2$ and $UAl_3 + Al = UAl_4$ in the case of only one mobile component are discussed.

Obwohl zahlreiche experimentelle Ergebnisse über Festkörperreaktionen vorliegen und große Anstrengungen um deren Verständnis, insbesondere von Pulverreaktionen gemacht wurden, ist der Reaktionsmechanismus in den überwiegenden Fällen bisher ungeklärt [1,2]. Gerade bei Pulverreaktionen, die als Sonderfall zu den Festkörperreaktionen gezählt werden, können topochemische Einflüsse, wie Größe und Form der Teilchen sowie deren Verteilung, Packungsdichte, Porosität und andere Faktoren zu unüberschaubaren Verwicklungen führen. Die Klärung der Einzelvorgänge ist wegen der geringen Ausdehnung der Phasen bei Pulverreaktionen mit besonderen Schwierigkeiten verbunden.

Andererseits ist es verwunderlich, daß reaktionskinetische Zeitgesetze, die zunächst nur formal den zeitlichen Umsatz von Reaktionen bei isothermem Verlauf wiedergeben, so gut mit den experimentellen Befunden übereinstimmen. Ähnlich wie in der homogenen Kinetik läßt sich aus dem Geschwindigkeitsgesetz von Pulverreaktionen aber keine Aussage über den Reaktionsmechanismus ableiten. In diesem Fall kann nur entschieden werden, ob die Gitterdiffusion oder andere Prozesse den gesamten Reaktionsablauf bestimmen.

Zur Klärung des Reaktionsmechanismus ist es also nicht sinnvoll, Pulverreaktionen durchzuführen; es ist zweckmäßiger, Festkörperreaktionen in der Form von aufeinandergepreßten Tabletten (gesintertes polykristallines Material oder Einkristalle) ablaufen zu lassen.

In dieser Arbeit soll sich die Diskussion auf Reaktionen zwischen zwei festen Ausgangsphasen der allgemeinen Gleichung $AX + BY = AY + BX$ ohne Beteiligung der Gasphase beschränken. Dabei wird die Bruttoreaktion durch eine der folgenden Teilreaktionen gesteuert:

1. Phasengrenzreaktion,
2. Keimbildung oder Kristallwachstum,
3. Diffusion längs Poren oder Korngrenzen,
4. Diffusion durch das kompakte Reaktionsprodukt.

Für den letzten Fall können wieder drei Möglichkeiten unterschieden werden:

- a. Diffusion der Kationen A und B in entgegengesetzter Richtung,
- b. Diffusion der Anionen X und Y in entgegengesetzter Richtung,
- c. Diffusion eines Kations und Anions A und X oder B und Y in nur einer Richtung. In diesem Fall spricht man von gleichgerichteter Diffusion.

Es müssen also mindestens zwei der vier Ionen oder Atome beweglich sein. In allen Fällen liegt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Diffusion durch das Reaktionsprodukt, das sich in Form von parallelen Schichten zwischen den Ausgangsphasen bildet. Dieser Mechanismus heißt Jost-Mechanismus [3]. Der Wagner-Mechanismus [4], der auf dem Kurzschlußmodell beruht, soll hier nicht erörtert werden. Eine geringe Löslichkeit der diffundierenden Komponente im Reaktionsprodukt muß vorausgesetzt werden, damit ein hinreichender Diffusionsstrom nach der Trennung der Ausgangsphasen durch das Produkt aufrechterhalten wird. Je nachdem, in welchem Maße ein Reaktionsprodukt mit seiner benachbarten Ausgangsphase mischbar ist, werden sich Mischkristalle oder zwei von den Ausgangsphasen getrennte Phasen ausbilden.

Die drei Grenzfälle der Kationendiffusion, Anionendiffusion und der gleichgerichteten Diffusion sollen an experimentellen Beispielen durch Gefügebildungen und in einigen Fällen durch Konzentrationsprofile, die mit der Mikrosonde hergestellt wurden, näher erläutert werden.

Im ersten Beispiel liegt eine Reaktion mit einer gegenseitigen Kationendiffusion vor [5,6,7]. Eine Zinksulfid- und Cadmiumoxidtablette wurden aufeinandergedrückt und 14 Tage lang in einer Argon-Atmosphäre bei 540°C zur Reaktion gebracht. Aus der Gefügaufnahme (Abb. 1) folgt, daß sich die Produkte in getrennter Form zwischen den Ausgangsphasen ausscheiden. Es ergibt sich die Schichtenfolge ZnS / CdS / ZnO / CdO, woraus folgt, daß eine entgegengesetzte Diffusion der Kationen Zn^{2+} und Cd^{2+} vorliegt. In der entsprechenden Mikrosondenaufnahme (Abb. 2) erkennt man weiterhin, daß die Phase CdS sich nicht rein, sondern als zinkhaltiger Mischkristall (Cd,Zn)S ausbildet. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt liegt in der Diffusion eines der Kationen in den Reaktionsprodukten Zinkoxid und Cadmiumsulfid. Es ist aber nicht zu entscheiden, ob er in der Selbst- oder Fremddiffusion des Zinks oder Cadmiums in Zinkoxid oder Cadmiumsulfid liegt.

Dieselbe Reaktion wurde eine Stunde bei 774°C, also einer wesentlich höheren Temperatur durchgeführt [8]. Die Konzentrationsprofile (Abb. 3) zeigen deutlich ein Zink-Maximum, das wieder der Zinkoxid-Schicht zugeordnet wird, jedoch tritt anstelle eines Cadmium-Maximums ein über eine breite Zone sich erstreckender Abfall der Cadmium-Konzentration und ein entsprechender Anstieg der Zink-Konzentration ein, die auf einen Cadmiumsulfid-Zinksulfid-Mischkristall hinweisen.

Die Bildung der Cadmiumsulfid-Phase bei niedrigen Reaktionstemperaturen läßt sich dahingehend deuten, daß der Diffusionskoeffizient von Cadmium in Zinksulfid so gering ist, daß das gebildete Cadmiumsulfid nicht schnell genug in das Innere des Zinksulfids transportiert wird.

Bei niedrigen Temperaturen (540°C) ist also der Fremddiffusionskoeffizient von Cd in ZnS klein gegenüber demjenigen von Cd in ZnO, während bei hohen Temperaturen (774°C) das entgegengesetzte Verhalten beobachtet wird. Daraus läßt sich die allgemeine Feststellung ableiten, daß für ein System ein bei einer bestimmten Temperatur angegebener Diffusionsmechanismus nur in einem bestimmten Temperaturbereich Gültigkeit besitzt. Bei höheren Temperaturen kann sich darüber hinaus eine zusätzliche Anionendiffusion bemerkbar machen, die sich der Kationendiffusion überlagert und zu Ausscheidungen der einen Produktphase in der zweiten führt.

Die Frage, ob die Reaktion diffusionsbestimmt ist oder Phasengrenzreaktionen geschwindigkeitsbestimmend sind, läßt sich jedoch auch durch das Zeitgesetz einer Pulverreaktion beantworten. Für den Fall, daß eine Komponente einer bestimmten Korngröße von der zweiten als zusammenhängende Matrix umgeben ist, wurden mehrere Zeitgesetze aufgestellt [9-15], denen in allen Fällen das Tammannsche Quadratwurzelgesetz zugrunde liegt und die teilweise die gekrümmte Reaktionsfläche [10,11,12,14], den veränderlichen Diffusionsquerschnitt [10,11,14], die Änderung des Volumens der Produktphasen gegenüber den Ausgangsphasen [12], die Korngrößenverteilung [15] und andere topochemische Parameter berücksichtigen.

Für die Reaktion zwischen Zinksulfid und Cadmiumoxid sind diese Zeitgesetze in einem großen Umsatzbereich erfüllt, und man kann annehmen, daß diese Reaktion diffusionsbestimmt ist. Darauf deutet auch die hohe Aktivierungsenergie von $q = 66 \text{ kcal/mol}$ hin, die nach dem Gleichwertverfahren berechnet wurde [5]. Obwohl die geometrischen Einflüsse in den Zeitgesetzen von

Pulverreaktionen sehr wohl berücksichtigt werden können, läßt sich für sie keine Universalformel aufstellen, weil Abweichungen vom Tammanschen Quadratwurzelgesetz folgende Ursachen haben können:

1. Induktionsperiode während der Keimbildung,
2. Phasengrenzreaktionen,
3. Abweichung der Elektroneutralität an den Phasengrenzen,
4. Hohlraumbildung an den Phasengrenzen,
5. Risse in der gebildeten Reaktionsschicht,
6. Bildung von instabilen Zwischenprodukten,
7. Verdampfungsprozesse an den Phasengrenzen.

Aufgrund dieser Verhältnisse ist die Aussagekraft der Zeitgesetze von Pulverreaktionen nur beschränkt.

Im zweiten Beispiel liegt eine Platzwechselreaktion zwischen zwei binären Verbindungen vor, in der die Anionen die beweglichen Ionen sind [16]. Es wurden zwei gesinterte und geschliffene Tabletten aus Urannitrid und Zirkondioxid aufeinandergepreßt und zwei Tage unter geringem Stickstoffdruck bei 1550°C zur Reaktion gebracht. Die Tabletten ließen sich nach der Reaktion leicht trennen. Deshalb sind die Ausgangssubstanzen mit ihren jeweils benachbarten Reaktionsprodukten in der Gefügaufnahme (Abb. 4) getrennt abgebildet. Man erkennt die Schichtenfolge $\text{UN}/\text{UO}_2/\text{ZrN}/\text{ZrO}_2$. In der entsprechenden Mikrosondenaufnahme (Abb. 5) sind die Konzentrationsprofile von Uran, Zirkon und Stickstoff dargestellt. Wegen des hohen Untergrunds bei leichten Elementen ist es sehr schwierig, quantitative Aussagen über die Verteilung von Stickstoff und Sauerstoff zu machen. Das Sauerstoffprofil ließ sich in diesem Fall nicht bestimmen. Im rechten Teilbild ist eine höhere Stickstoffkonzentration in der gebildeten Zirkonnitrid-Phase und ein

Anstieg der Zirkonkonzentration im Zirkonnitrid wegen einer höheren Zirkondichte gegenüber Zirkondioxid zu erkennen. Der Sauerstoff diffundiert durch die gebildete Produktphase Zirkonnitrid, er ist in ihr bei 1600°C bis zu 15 % löslich [17]. Ein Transport des Stickstoffs über die Gasphase ist wahrscheinlich. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt liegt vermutlich in der Diffusion des Sauerstoffs durch das gebildete Reaktionsprodukt Zirkonnitrid.

Die Reaktion zwischen Urannitrid und Zirkondioxid wurde ebenfalls als Pulverreaktion untersucht. Unter der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der kugelförmigen ZrO_2 -Teilchen in der UN-Matrix wurde durch Lösung der Diffusionsgleichung ein Zeitgesetz aufgestellt, das die experimentellen Ergebnisse befriedigend wiedergibt [16]:

$$kt = 2 - (1-\alpha x)^{2/3} - (1+\alpha x)^{2/3} .$$

Dabei ist α das Volumenverhältnis zwischen ZrN und ZrO_2 nach abgeschlossener Reaktion. Auch in diesem Gesetz ist das Tammansche Quadratwurzelgesetz implizit enthalten. Ein weiterer Hinweis auf die diffusionsbestimmte Reaktion ist der hohe Wert der Aktivierungsenergie $q = 80 \text{ kcal/mol}$.

Der dritte Fall, die gleichgerichtete Diffusion, bei der Kationen und Anionen nur eines Reaktionspartners beweglich sind, soll an zwei Beispielen illustriert werden. Die Reaktion zwischen Bleichlorid und Bariumoxid in der Form von zwei aufeinandergepreßten Tabletten ist eine doppelte Umsetzung im festen Zustand, bei der die Produkte Bleioxid und Bariumchlorid entstehen [18]. Die Reaktion wurde bei 300°C in Argon-Atmosphäre durchgeführt [20]. Die Reaktionszeit betrug 36 Stunden. Zwischen den Ausgangsphasen befand sich eine Wolfram-Markierung mit dem Durchmesser 10 μm . Das Reaktions-

Produkt hatte sich während der Reaktion nur auf der Seite des Bariumoxids gebildet (Abb. 6). In diesem Falle liegt also eine Reaktion mit Kirkendalleffekt vor, bei der die Blei- und Chlorionen in dieselbe Richtung diffundieren. Auf der Bleichlorid-Seite scheiden sich Leerstellen aus, die zu einer porösen Zone führen sollten. Die Bildung der Reaktionsprodukte in zwei getrennten Schichten konnte nicht nachgewiesen werden.

Ein zweites Beispiel für den dritten Fall der gleichgerichteten Diffusion ist die Reaktion zwischen UAl_3 und Al [20]. Zur Klärung des Diffusionsmechanismus wurden zwei aufeinandergepreßte Tabletten zwei Tage bei $600^\circ C$ im Hochvakuum zur Reaktion gebracht [21]. Abb. 7 stellt eine elektrolytisch angeätzte Gefügaufnahme der Reaktion dar, in der die gebildete Phase UAl_4 in der Farbaufnahme blau erscheint. Aus der scharfen Begrenzung zwischen Aluminium und der Phase UAl_4 ist zu schließen, daß sich das Reaktionsprodukt durch ausschließliche Diffusion des Aluminiums in die Ausgangsphase UAl_3 bildet. Markierungsversuche konnten jedoch nicht mit Erfolg durchgeführt werden.

Die Reaktion zwischen UAl_3 und Al wurde ebenfalls als Pulverreaktion untersucht [20]. Im Umsatzbereich bis zu 15 % konnte eine Induktionsperiode festgestellt werden. Bei Heitztischuntersuchungen wurde beobachtet, daß die Reaktion während der Induktionsperiode an energetisch bevorzugten Stellen einsetzt. Das bei Pulverreaktionen übliche Auftreten einer geschlossenen Reaktionszone wurde in diesem Fall nicht beobachtet. Die

Aufstellung eines Zeitgesetzes für die Pulverreaktion im gesamten Umsatzbereich führt zu Schwierigkeiten, weil die graphische Darstellung einen s-förmigen Verlauf hat, der durch die Induktionsperiode der Reaktion (reaktionshemmende Oxidfilme oder Spaltbildung zwischen den Reaktionsschichten) gegeben ist. Im weiteren Verlauf der Reaktion tritt ein Wechsel des Mechanismus ein. Der Reaktionsverlauf kann aufgrund der bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse nicht durch die diskutierten Zeitgesetze [9-15] dargestellt werden, aus denen sich eine diffusionsbestimmte Reaktion eindeutig ergeben würde.

Aus einigen experimentellen Beispielen ergab sich, daß der Mechanismus bei Festkörperreaktionen im allgemeinen durch Diffusionsvorgänge einzelner im Gitter beweglicher Ionen bestimmt wird. Es wurden die drei Grenzfälle bei Reaktionen mit zwei binären Ausgangsphasen besprochen. Dabei kann durch die Schichtenfolge der Reaktion eine Aussage über die beweglichen Ionen gemacht werden. Ein weitergehendes Verständnis des Mechanismus ist nur möglich, wenn die Diffusionskoeffizienten der Komponenten sowie Art und Konzentration der ionischen und elektronischen Fehlordnungszentren bekannt sind.

Literatur

- [1] J.A. Hedvall, Einführung in die Festkörperchemie, Braunschweig, 1952
- [2] K. Hauffe, Reaktionen in und an festen Stoffen, Berlin, 1966, S. 869
- [3] W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen, Dresden, 1937
- [4] C. Wagner, Z. anorg. Chem. 236 (1938) 320
- [5] H. Kleykamp, G.M. Schwab, R. Sizmann, Z. physik. Chemie NF 44 (1965) 15
- [6] H. Kleykamp, G.M. Schwab, R. Sizmann, Z. physik. Chemie NF 61 (1968) 16
- [7] G.M. Schwab, in J.W. Mitchell, R.C. DeVries, R.W. Roberts, P. Cannon (Ed.), Proc. 6th Intern. Symp. React. Solids, Schenectady, 1968, S. 163
- [8] V. Leute, in J.W. Mitchell, R.C. DeVries, R.W. Roberts, P. Cannon (Ed.), Proc. 6th Intern. Symp. React. Solids, Schenectady, 1968, S. 605
- [9] W. Jander, Z. anorg. Chem. 163 (1927) 1
- [10] G. Valensi, Compt. Rend. 202 (1936) 309
- [11] B. Serin, R.T. Ellickson, J. Chem. Phys. 9 (1941) 742
- [12] R.E. Carter, J. Chem. Phys. 34 (1961) 2010

- [13] A.M. Ginstling, B.I. Brounshtein, J. Chem. Phys. 35 (1961) 1137
- [14] P.Barret, in G.M. Schwab (Ed.), Proc. 5th Intern. Symp. React. Solids, München, 1964, S. 442
- [15] H. Kleykamp, Diss., München, 1967
- [16] H. Kleykamp, P. Korogiannakis , C. Politis, F. Thümmeler, H. Wedemeyer, KFK 771 (1968)
- [17] H. Holleck, F. Thümmeler, J. Nucl. Mat. 23 (1967) 88
- [18] G.M. Schwab, M. Kohler-Rau, S. Ehrenstorfer, in H.J. de Boer (Ed.), Proc. 4th Intern. Symp. React. Solids, Amsterdam, 1960, S. 392
- [19] H. Kleykamp, Dipl.-Arbeit, München, 1964
- [20] S. Nazare, Diss., Karlsruhe, 1969
- [21] H. Kleykamp, unveröffentl. Erg. (1969)

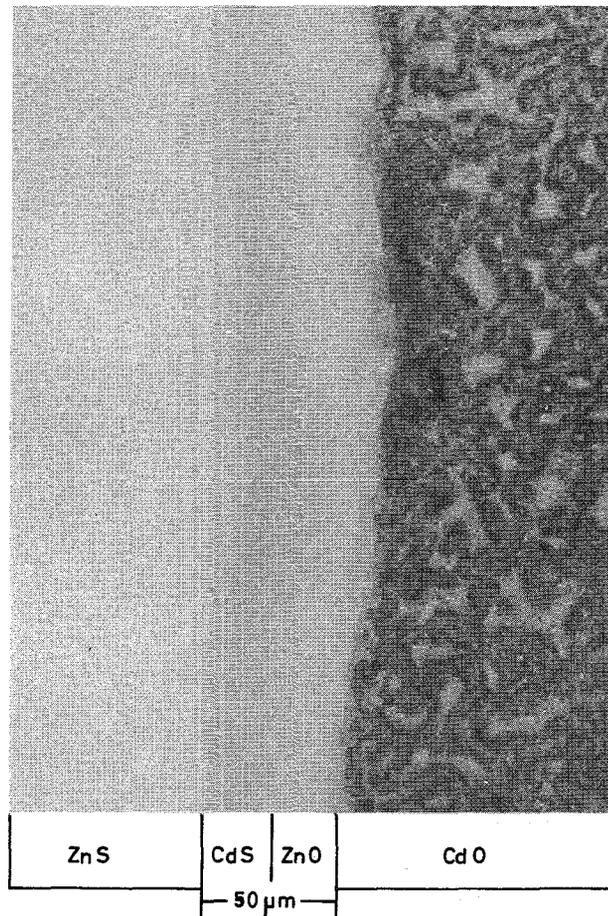


Abb. 1 Schlifffbild der Festkörperreaktion zwischen ZnS und CdO. $T = 540^{\circ}\text{C}$, $t = 14$ Tage. Schichtenfolge ZnS/CdS/ZnO/CdO. Dicke des Reaktionsprodukts $50 \mu\text{m}$. Endvergrößerung 400 fach

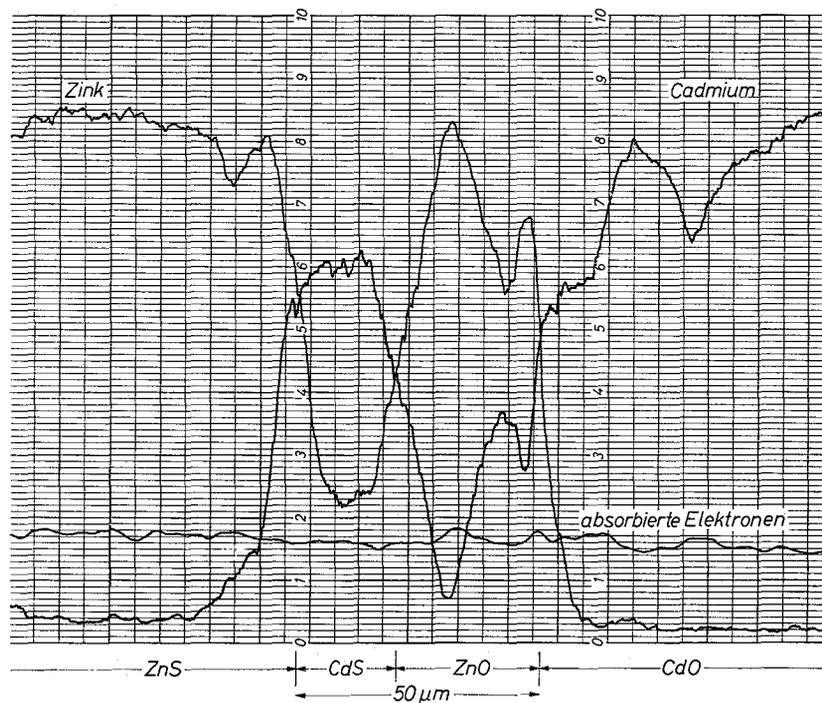


Abb. 2 Konzentrationsprofil der Festkörperreaktion zwischen ZnS und CdO. $T = 540^{\circ}\text{C}$, $t = 14$ d. ZnO und CdS bilden sich als zwei getrennte Phasen, CdS jedoch als zinkhaltiger CdS-Mischkristall

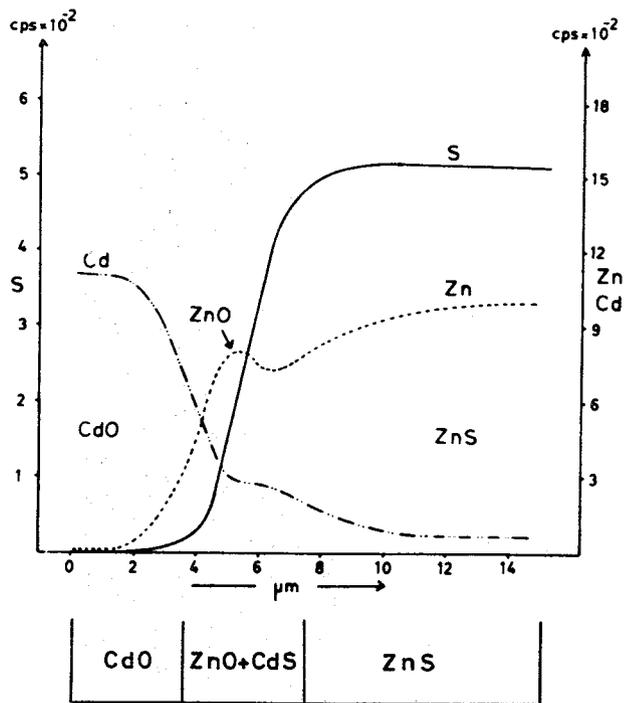


Abb. 3 Konzentrationsprofil der Festkörperreaktion zwischen ZnS und CdO. $T = 774^{\circ}\text{C}$, $t = 1$ Stunde. Das Reaktionsprodukt CdS bildet sich im ZnS nur als (Zn,Cd)S-Mischkristall ohne Cd-Maximum

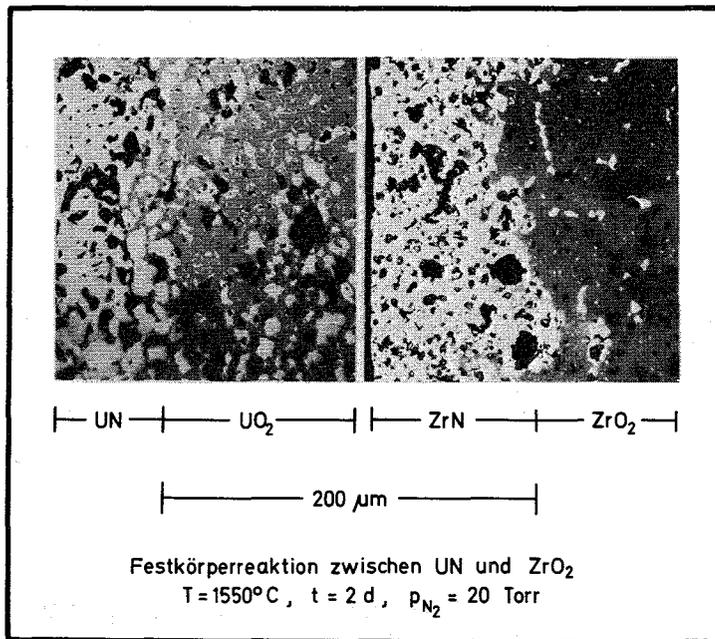


Abb. 4 Schliffbild der Festkörperreaktion zwischen einer UN- und ZrO₂-Tablette. T = 1550°C, t = 2 Tage. Schichtenfolge UN / UO₂ / ZrN / ZrO₂. Dicke des Reaktionsprodukts 200 μm. Endvergrößerung 250 fach

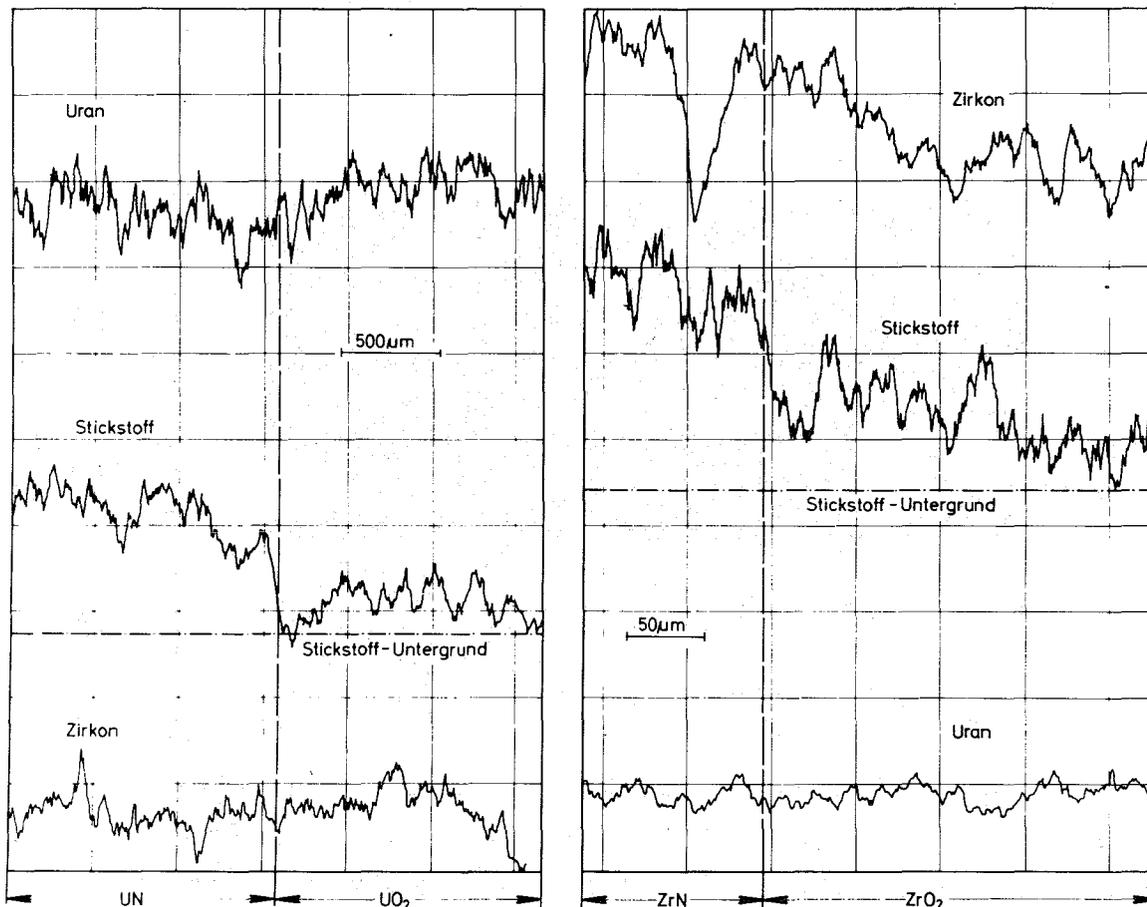


Abb. 5 Konzentrationsprofil der Festkörperreaktion zwischen UN und ZrO₂. T = 1550°C, t = 2 Tage. Konzentrationen in willkürlichen Einheiten. Abszissen der Teilbilder in verschiedenen Maßstäben

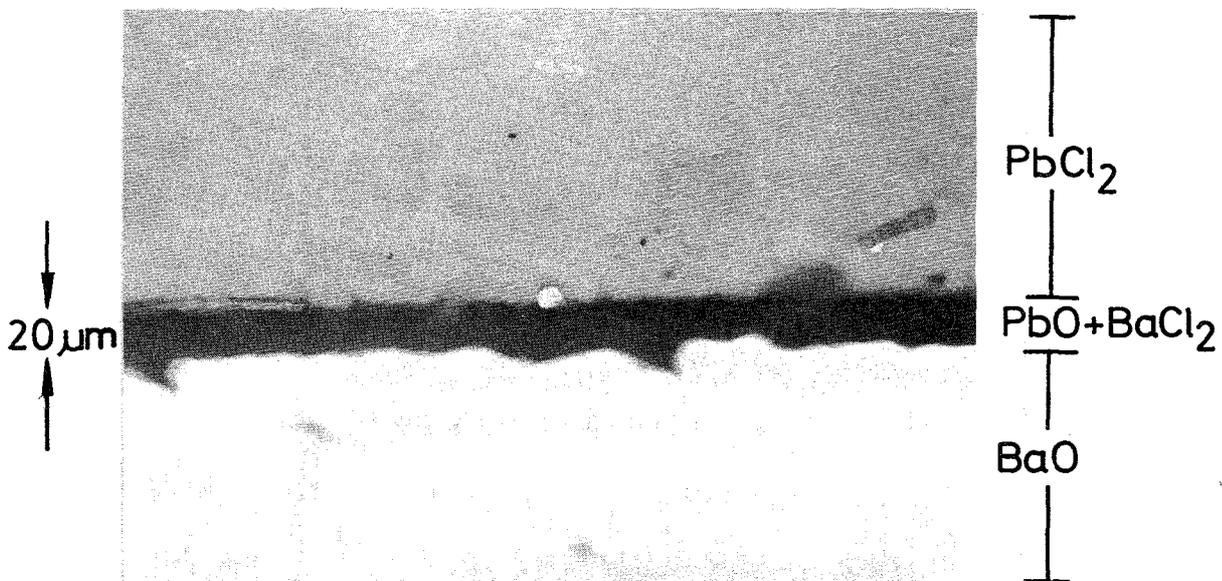


Abb. 6 Schliffbild der Festkörperreaktion zwischen einer PbCl_2 - und BaO -Tablette. $T = 300^\circ\text{C}$, $t = 36$ Stunden. Schichtenfolge $\text{PbCl}_2 / \text{PbO} + \text{BaCl}_2 / \text{BaO}$. Die Reaktionsprodukte (Dicke $20\ \mu\text{m}$) bilden sich auf der BaO -Seite unterhalb der Wolfram-Markierung. Endvergrößerung 300 fach

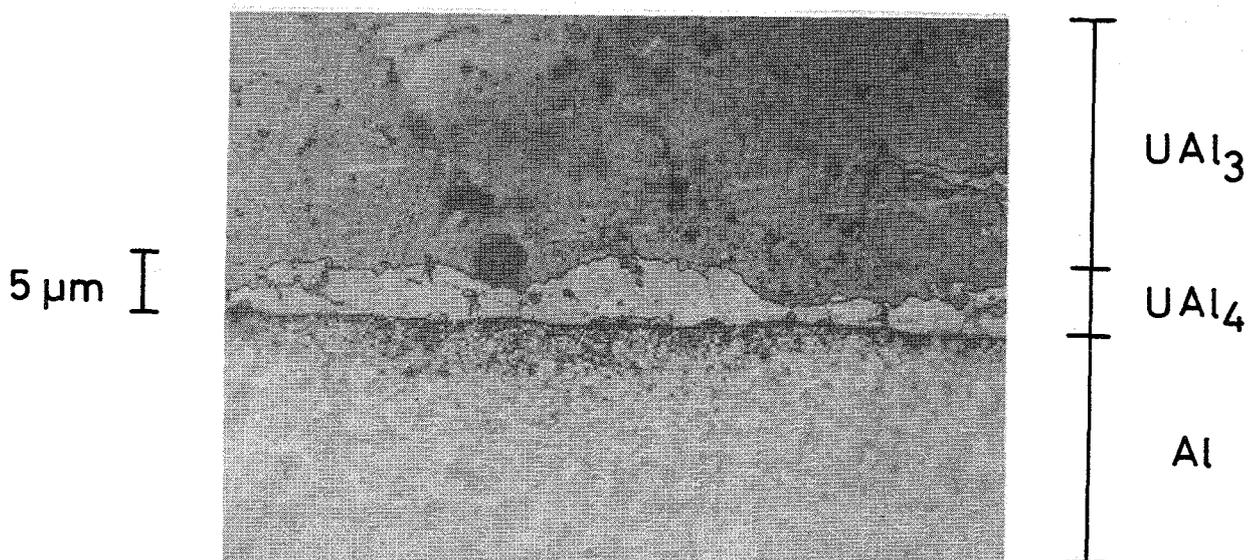


Abb. 7 Schliffbild der Festkörperreaktion zwischen einer UAl_3 - und Al -Tablette. $T = 600^\circ\text{C}$, $t = 2$ Tage. Schichtenfolge $\text{UAl}_3 / \text{UAl}_4 / \text{Al}$. Das Reaktionsprodukt UAl_4 bildet sich auf der UAl_3 -Seite. Endvergrößerung 1600 fach