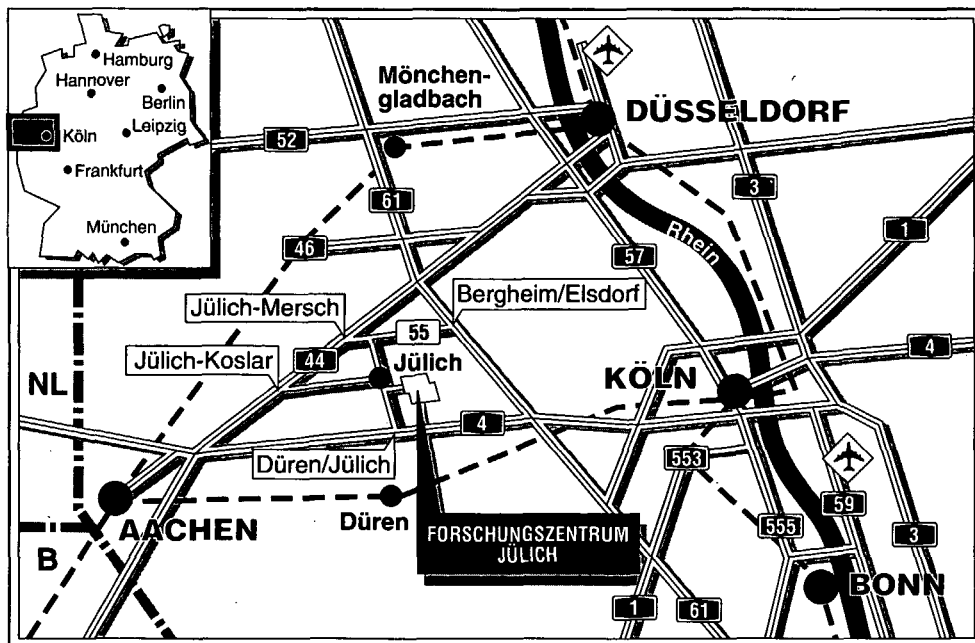


Institut für Reaktorwerkstoffe

2475

**Der Einfluß des Sauerstoffpartial-
druckes auf das quasi-ternäre
System Cr-Mn-Ti-Oxid**

C. García-Rosales u.a.



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2475

ISSN 0366-0885

Institut für Reaktorwerkstoffe Jül-2475

D 82 (Diss. T.H. Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Jül-2475

Mai 1991

ISSN 0366-0885

Der Einfluß des Sauerstoffpartial- druckes auf das quasi-ternäre System Cr-Mn-Ti-Oxid

C. García-Rosales*

H.A. Schulze

A. Naoumidis

H. Nickel

* Dissertation

The Influence of the Oxygen Partial Pressure on the Quasi-Ternary System Cr-Mn-Ti-Oxide

by

C. García-Rosales

H.A. Schulze

A. Naoumidis

H. Nickel

Abstract

The passivation layers formed by the oxidizing corrosion of high temperature alloys consist primarily of oxides and mixed oxides of the elements chromium, manganese and titanium. For a reproducible formation and characterization of such oxide layers it is necessary to know the phase equilibria of these oxide systems at temperature and oxygen partial pressure conditions which will be relevant during their application.

For the investigation of the quasi-ternary system Cr-Mn-Ti-oxide, oxide powders were prepared and annealed at 1000°C under different oxygen partial pressures ranging from 0.21 bar to 10^{-21} bar. Phase identification and determination of lattice parameter using x-ray diffraction analysis as well as the direct measurement of phase boundaries as a function of oxygen partial pressure using the emf-method were carried out for these investigations.

In the quasi-ternary system Cr-Mn-Ti-oxide the spinels play a decisive role in the oxygen partial pressure range examined. The spinel MnCr_2O_4 may be regarded as the most significant compound. Part of the chromium can be replaced by trivalent manganese at high oxygen partial pressures and by trivalent titanium at low pressures, and the formation of a solid solution with the spinel Mn_2TiO_4 is possible in all cases. In this way a coherent single-phase spinel region is observed which extends over the entire oxygen partial pressure range from 0.21 bar to 10^{-21} bar examined at 1000°C.

Der Einfluß des Sauerstoffpartialdruckes auf das quasi-ternäre System Cr-Mn-Ti-Oxid

von

C. García-Rosales

H.A. Schulze

A. Naoumidis

H. Nickel

Kurzfassung

Die passivierenden Schichten, die sich bei der oxidierenden Korrosion von hochwarmfesten Legierungen bilden, bestehen hauptsächlich aus Oxiden bzw. Mischoxiden der Elemente Chrom, Mangan und Titan. Für die reproduzierbare Bildung und Charakterisierung solcher Oxidschichten ist die Kenntnis der Phasengleichgewichte der entsprechenden oxidischen Systeme bei den für die Anwendung in Frage kommenden Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken erforderlich.

Zur Untersuchung des quasi-ternären Systems Cr-Mn-Ti-Oxid wurden Oxidpulver erzeugt und bei 1000°C unter verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken im Bereich zwischen 0,21 bar und 10^{-21} bar angelassen. Die Untersuchung erfolgte mittels röntgendiffraktometrischer Phasen- und Gitterparameterbestimmungen sowie durch die direkte Messung von Phasengrenzen in Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck mit der EMK-Methode.

Im quasi-ternären System Cr-Mn-Ti-Oxid spielen die Spinelle eine maßgebliche Rolle im gesamten untersuchten Sauerstoffpartialdruckbereich. Als zentrale Verbindung kann der Spinell MnCr_2O_4 angesehen werden. Ein Teil des Chroms im Spinell kann bei hohen Sauerstoffpartialdrücken durch dreiwertiges Mangan und bei niedrigen Drücken durch dreiwertiges Titan substituiert werden, und in allen Fällen ist die Bildung eines Mischkristalls mit dem Spinell Mn_2TiO_4 möglich. Auf diese Weise ergibt sich ein zusammenhängendes, einphasiges Spinellgebiet, das sich über den gesamten bei 1000°C untersuchten Sauerstoffpartialdruckbereich von 0,21 bar bis 10^{-21} bar erstreckt.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
1.1 Problemstellung	1
1.2 Stand der Kenntnis	2
1.3 Zielsetzung der Arbeit	5
2. Theoretische Grundlagen	6
2.1 Die EMK einer galvanischen Zelle	6
2.2 Auswahl der Elektrolyte	11
2.3 Auswahl der Referenzelektroden	14
2.4 Grundlagen des Meßverfahrens	15
2.4.1 EMK-Messungen	15
2.4.2 Coulometrische Titration	15
2.4.3 Meßtechnik	17
3. Experimentelles	21
3.1 Herstellung der Mischoxide	21
3.1.1 Elektrolyte	21
3.1.1.1 Zirkonium-Basis Elektrolyte	21
3.1.1.2 Thorium-Basis Elektrolyte	23
3.1.2 Meßproben	25
3.1.2.1 Das HPE-Verfahren	25
3.1.2.1 Glühungen	28
3.1.3 Feste Referenzproben	30
3.2 Röntgenographische Untersuchungen	32
3.3 Beschreibung der Meßapparatur	33
3.3.1 Aufbau	33
3.3.2 Mögliche Fehlerquellen	40
3.3.2.1 Einfluß des äußeren Sauerstoffpartialdruckes	40

3.3.2.2	Thermospannungen	42
3.3.3	Steuerung und Datenerfassung	43
3.4	Durchführung der Messungen	45
3.4.1	Testmessungen	45
3.4.2	Meßablauf	49
3.4.3	Reproduzierbarkeit und Fehlerrechnung	51
4.	Ergebnisse und Diskussion	52
4.1	Die quasi-binären Systeme	52
4.1.1	Das System Ti-Cr-Oxid	52
4.1.2	Das System Cr-Mn-Oxid	58
4.1.3	Das System Mn-Ti-Oxid	66
4.2	Das quasi-ternäre System Cr-Mn-Ti-Oxid	73
4.2.1	Standard-Bedingungen	73
4.2.2	Die Abhängigkeit des quasi-ternären Systems vom Sauerstoffpartialdruck	78
4.3	Schlußfolgerung	91
5.	Zusammenfassung	93
6.	Anhang	96
7.	Literaturverzeichnis	101
8.	Liste der verwendeten Symbole	114

1. Einleitung

1.1 Problemstellung

Hochtemperaturlegierungen auf Nickel- und Eisen/Nickel-Basis werden für wärmetauschende Komponenten und andere Bestandteile von modernen Energieumwandlungsanlagen eingesetzt. Die steigenden Anforderungen an diese Werkstoffe haben in den letzten Jahren zu einer deutlichen Entwicklung zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften geführt ^{1,2)}. Mit wachsender Temperatur kommt aber auch der Frage der Korrosionsbeständigkeit eine immer größere Bedeutung zu.

Ein Beispiel wirtschaftlicher Energieumwandlung stellen die Anlagen zur Erzeugung nuklearer Prozeßwärme in einem heliumgekühlten Hochtemperaturreaktor (HTR) dar. Bei einer nuklearen Prozeßwärmanlage soll die Wärme, die in einem HTR erzeugt wird, für die Durchführung chemischer Prozesse ausgenutzt werden. Ein möglicher Prozeß ist hierbei die Methanreformierung, aus der chemisch gebundene Energie erzeugt werden kann ³⁾. Methan und Wasserdampf werden unter Einkoppelung von Wärme zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff umgewandelt. Das Produktgas wird dem Verbraucher zugeleitet und kann wieder zu Methan und Wasserdampf reagieren, wobei die chemische Bindungsenergie rückgewonnen wird. Das Einkoppeln der Wärme in das Methan-Wasserdampf-Gemisch geschieht bei hohen Temperaturen im Bereich zwischen 800 und 1000°C. Als Wärmequelle könnte hierbei der Hochtemperaturreaktor dienen. Die großen Wärmemengen, die das Reaktorcore eines HTR produziert, werden über einen Heliumkreislauf aus dem Core transportiert. Dabei treten die höchsten Temperaturen an den metallischen Werkstoffen in den Heißgasleitungen und im Röhrenspaltöfen auf. Die dafür verwendeten Werkstoffe müssen neben einer guten Langzeitfestigkeit auch eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Für die notwendige Qualifikation der Hochtemperaturlegierungen unter diesen Bedingungen sind umfangreiche Untersuchungen unternommen worden ⁴⁾.

Während des normalen Reaktorbetriebes sind im Kühlgas Helium Spurenverunreinigungen im μbar Bereich. Es handelt sich vorwiegend um H_2 , H_2O , CO , CO_2 und CH_4 . Diese Verunreinigungen können zu partieller Oxidation, zu Auf- oder Entkohlung und damit zu einer deutlichen Ver-

änderung der Langzeitfestigkeit der Werkstoffe führen, abhängig von der Temperatur, vom Partialdruck der gasförmigen Verunreinigungen und von der Legierungszusammensetzung ^{5,6,7)}. Im Gegensatz dazu tritt bei chemischen Prozeßgasen, die im wesentlichen aus CH_4 , H_2O , H_2 und CO im mbar-Bereich bestehen, nur Oxidation auf.

Umfangreiche Untersuchungen der Gas-Metallwechselwirkung haben deutlich gemacht, daß durch die Barrierewirkung von Oxidschichten mit definierten Eigenschaften, die unter dem Einfluß der verunreinigten Helium- bzw. der Prozeßgasatmosphäre auf den Wärmetauscherwänden gebildet werden, Kohlungsreaktionen weitgehend verhindert werden ⁶⁾.

Eine weitere wichtige Frage stellt die Tritium- und Wasserstoffpermeation dar: der in der Prozeßwärmanlage erzeugte Wasserstoff des Prozeßgases kann durch die Wärmetauscherwände bis zum Reaktorcore vordringen und mit den graphitischen Corebauteilen reagieren. Andererseits kann Tritium, das in geringer Menge hauptsächlich aus der Brennstoffspaltung, aus Kernumwandlungen des Lithiums im Graphit und des He-3 im Kühlgas Helium entsteht, durch Permeation durch die Wärmetauscherwände das Prozeßgas kontaminieren ⁴⁾. Durch die Erzeugung einer dichten oxidischen Deckschicht auf der verwendeten Metallegierung unter dem Einfluß der verunreinigten Helium- bzw. Prozeßgasatmosphäre kann die Wasserstoff- bzw. Tritiumpermeation wirksam zurückgehalten werden ⁸⁾.

Die durch gezielte Voroxidation reproduzierbare Herstellung solcher definierten Barrieren sowie deren Wirkungsweise verlangt eine detaillierte Kenntnis des Aufbaus, der Struktur und der chemischen Zusammensetzung der oxidischen Schichten.

1.2 Stand der Kenntnis

Untersuchungen, in denen Ni- und Fe/Ni-Basislegierungen mit einem Chromgehalt von etwa 20 Gew.% sowohl in Prozeßwärmanlagen als auch in Labortests einer Prozeßgasatmosphäre ausgesetzt wurden, haben gezeigt, daß die oxidischen Oberflächenschichten hauptsächlich aus Chromoxid und aus verschiedenen Spinellen und anderen Oxiden der Metalle Cr, Mn, Ti und Al bestehen ^{9,10,11)}. Die Abbildung 1.1 zeigt die ty-

pischen Linescanningkurven verschiedener Elemente in einer Probe aus INCOLOY 800H, die während 2000 Stunden bei 950°C einer Prozeßgasatmosphäre [$p_{O_2} \approx 10^{-15}$ bar] ausgesetzt wurde. Die Untersuchungen wurden mit einer Mikrosonde durchgeführt ¹²⁾. Daraus wird deutlich, daß in der Chromoxidphase geringe Mengen an Titan gelöst sind und daß eine Chrom-Mangan-Titan-Verbindung an der Oberfläche auftritt.

Parallel dazu führten röntgendiffraktometrische Untersuchungen der Oberfläche solcher oxidierten Proben zu dem Ergebnis, daß eine Spinellphase in der äußersten Oxidationsschicht vorhanden ist.

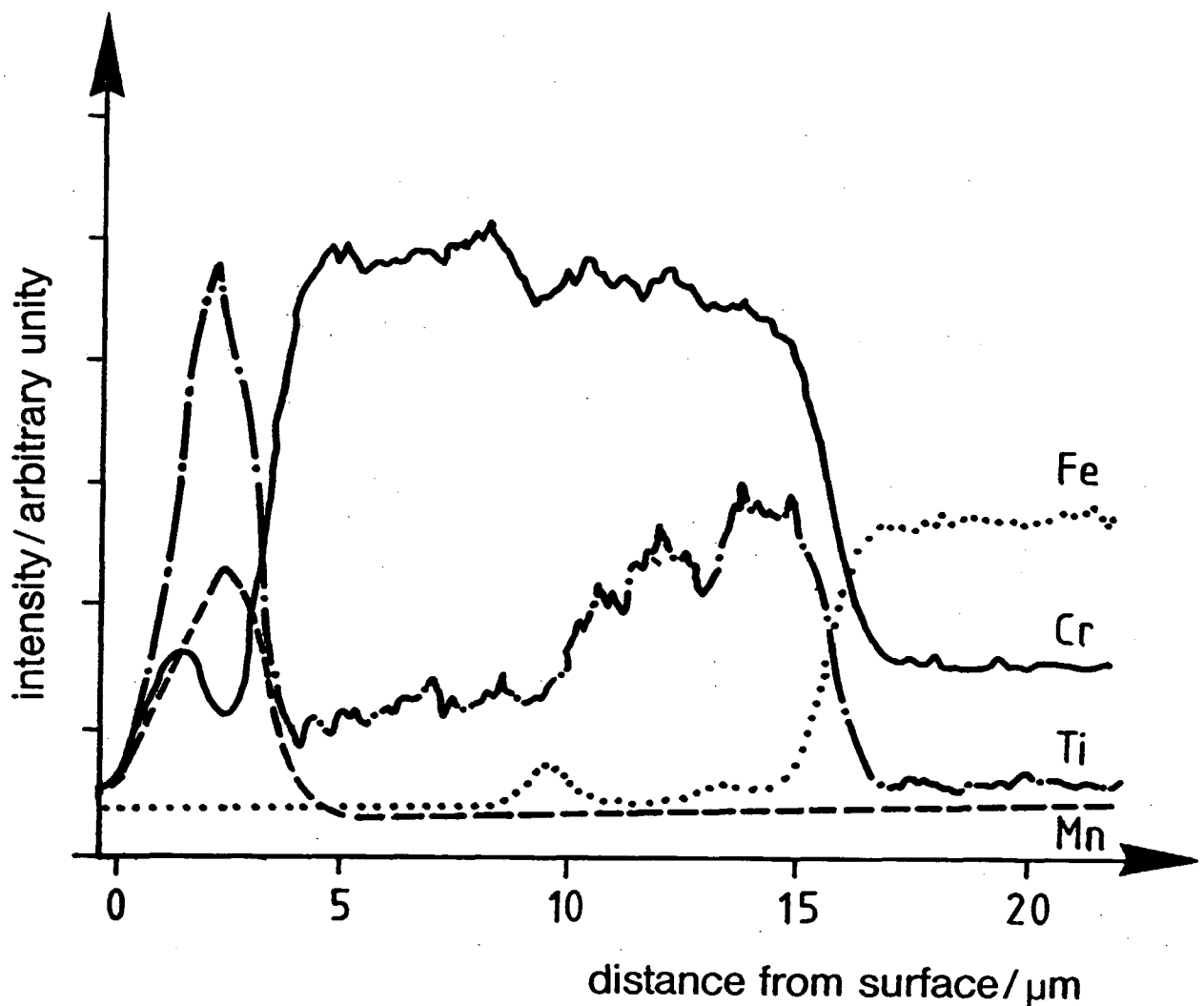


Abb. 1.1: Konzentrationsänderung von verschiedenen Elementen einer Probe aus INCOLOY 800H nach 2000 Stunden Anlassen bei 950°C in einer Prozeßgasatmosphäre [$p_{O_2} \approx 10^{-15}$ bar]. Die Linescannings wurden mit einer Mikrosonde gemessen ¹²⁾.

Für eine zerstörungsfreie Charakterisierung solcher dünnen Oxidations-schichten mittels Röntgendiffraktometrie ist es erforderlich, die Phasen-beziehungen der entsprechenden Oxidsysteme bei wesentlich niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken als Luft (z.B. $p_{O_2} \ll 10^{-6}$ bar) und bei den für die Anwendung in Frage kommenden Temperaturen, d.h. im Bereich 1000°C , zu kennen. In der Literatur wird über diese Systeme teilweise berichtet, die Untersuchungen wurden aber fast ausschließlich in einer Luft-atmosphäre ($p_{O_2} = 0,21$ bar) und bei höheren Temperaturen durchgeführt (13-20). Es fehlen Angaben über die Phasengleichgewichte und die Stabilität der Mischoxide unter reduzierenden Sauerstoffpartialdrücken und bei 1000°C . Diese Gleichgewichte sind vor allem für die Mischoxide wichtig, bei denen Metalle beteiligt sind, die in verschiedenen Oxidationsstufen auftreten können, wie z.B. Mangan und Titan ¹¹⁾.

Mittels Röntgendiffraktometrie wurde kürzlich das Phasendiagramm des quasi-ternären Systems Cr-Mn-Ti-Oxid bei 1000°C sowohl unter Luft ($p_{O_2} = 0,21$ bar) als auch unter sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken ($p_{O_2} \approx 10^{-21}$ bar) untersucht ²¹⁾. Hierfür wurden Oxidmischungen mit definiertem Anteil an Cr, Mn und Ti hergestellt und abschließend bei 1000°C unter Luft bzw. unter einen Gasgemisch aus Ar + 4% H_2 geglüht und abgeschreckt. Durch die röntgendiffraktometrische Phasen- bzw. Intensitäts- und Gitterparameterbestimmung solcher Proben war es möglich, das quasi-ternäre System Cr-Mn-Ti-Oxid für zwei feste Sauerstoffpartialdrücke ($0,21$ bzw. 10^{-21} bar) zu erstellen. Diese Methode erlaubt allerdings nicht eine direkte Messung von Phasenübergängen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

Eine wichtige Ergänzung dieser Untersuchungen bildet hierbei die sogenannte EMK-Methode, mit der Phasengrenzen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck direkt gemessen werden können. Dabei wird die elektromotorische Kraft (EMK) einer galvanischen Kette gemessen, die aus zwei Elektroden (Meßprobe bzw. Referenzprobe) und einem sauerstoffionen-leitenden Elektrolyt auf der Basis von Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 bzw. ThO_2 besteht. Die Meßproben sind Mischoxide des zu untersuchenden Systems. Die EMK der Kette ist abhängig von der Temperatur und der Sauerstoffpotentialdifferenz beider Elektroden. Aus dem bekannten Sauerstoffpartialdruck der Referenzelektrode kann der Sauerstoffpartialdruck ermittelt werden, bei dem ein Phasenübergang in der Meßprobe erfolgt.

Darüberhinaus kann mit Hilfe der sogenannten coulometrischen Titration die Sauerstoffstöchiometrie der Meßprobe gezielt variiert werden.

1.3 Zielsetzung der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das Phasendiagramm des quasi-ternären Systems Cr-Mn-Ti-Oxid für 1000°C und in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck für den Sauerstoffpartialdruckbereich von 0,21 bis 10^{-21} bar durch Kombination von röntgendiffraktometrischen Phasenbestimmungen und EMK-Messungen zu untersuchen.

Dafür soll eine Meßapparatur nach dem Modell von Schleifer et al. ²¹⁾ aufgebaut und getestet werden. Zunächst sollen die drei quasi-binären Systeme Ti-Cr-Oxid, Cr-Mn-Oxid bzw. Mn-Ti-Oxid untersucht werden, die die Kanten des quasi-ternären Systems Cr-Mn-Ti-Oxid bilden. Mit diesen Informationen und unterstützt durch einzelne röntgenographische Phasenuntersuchungen bei mittleren Sauerstoffpartialdrücken (d.h. zwischen 0,21 und 10^{-21} bar) sollen gezielte EMK-Messungen im quasi-ternären System durchgeführt werden, so daß die Erstellung des Phasendiagramms im gesamten zu untersuchenden Sauerstoffpartialdruckbereich möglich wird.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Die EMK einer galvanischen Zelle

EMK-Messungen an galvanischen Ketten mit festen sauerstoffionenleitenden Elektrolyten sind in den letzten 30 Jahren für thermodynamische Untersuchungen bei hohen Temperaturen zahlreich eingesetzt worden. Obwohl feste Elektrolyte schon seit Beginn des Jahrhunderts bekannt sind ^{23,24}], erhielt ihr Einsatz den entscheidenden Anstoß durch die Pionierarbeiten von Kiukkola und Wagner ^{25,26}], die erstmals EMK-Messungen mit dotierten Zirkonium- und Thoriumoxid-elektrolyten durchführten. Danach sind eine Reihe von theoretischen und experimentellen Studien über die technische Anwendung der galvanischen Festkörperketten durchgeführt worden ²⁷⁻³³], gefolgt von einer Vielzahl an Arbeiten zur Bestimmung thermodynamischer Daten mit Hilfe galvanischer Festkörperketten. In letzter Zeit hat die Untersuchung galvanischer sauerstoffionenleitender Festkörperketten durch die rasche Entwicklung der Brennstoffzellentechnik große Impulse erhalten. In Hochtemperaturbrennstoffzellen mit keramischen Festelektrolyten können billige Kohlenwasserstoffe unter Zusatz von Kohlendioxid und Wasserdampf als Brennstoff eingesetzt werden. Die erzielten Leistungsdichten ermöglichen die Anwendung dieses Brennstoffzellentyps zur wirtschaftlichen Stromerzeugung ³⁴⁻³⁶].

Im folgenden Abschnitt wird eine Übersicht über die elektrochemischen Grundlagen der galvanischen Festkörperkette mit sauerstoffionenleitenden Elektrolyten gegeben.

Eine galvanische Kette besteht aus zwei Elektroden mit unterschiedlichen chemischen Sauerstoffpotentialen μ'_{O_2} und μ''_{O_2} , getrennt durch einen sauerstoffionenleitenden Elektrolyten (s. Abb.2.1). Ein solcher Elektrolyt ist ein Mischoxid, das ein Sauerstoffionenteilgitter mit Leerstellen aufweist. Die am häufigsten verwendeten sauerstoffionenleitenden Elektrolyten basieren auf Mischoxiden des Zirkoniums oder des Thoriums, denen bestimmte Konzentrationen eines Oxids mit niedrigerer Wertigkeit wie z.B. Y_2O_3 zugesetzt wird. Thoriumoxid weist die kubische Fluoritstruktur (CaF_2 , s. Abb. 2.2) auf. Y_2O_3 besitzt die C- M_2O_3 Struktur,

die man sich als eine modifizierte Fluoritstruktur vorstellen kann, in der ein Viertel der Anionen aus dem Gitter entfernt worden ist ³⁷⁾. Während die Kationen im CaF_2 -Gitter durch acht Anionen umgeben sind, besitzen die Kationen im $\text{C-M}_2\text{O}_3$ -Gitter die Koordinationszahl sechs. Wenn daher Y_2O_3 in ThO_2 gelöst wird, entstehen Sauerstoffionenleerstellen im Anionenteilgitter, die für das Auftreten einer Sauerstoffionenleitfähigkeit verantwortlich sind. Auch das mit Y_2O_3 stabilisierte ZrO_2 zeigt bei ausreichenden Y_2O_3 -Konzentrationen eine kubische Fluoritstruktur mit Leerstellen im Sauerstoffionenteilgitter (bei nicht dotierten ZrO_2 tritt die Fluoritstruktur erst oberhalb etwa 2400°C auf).

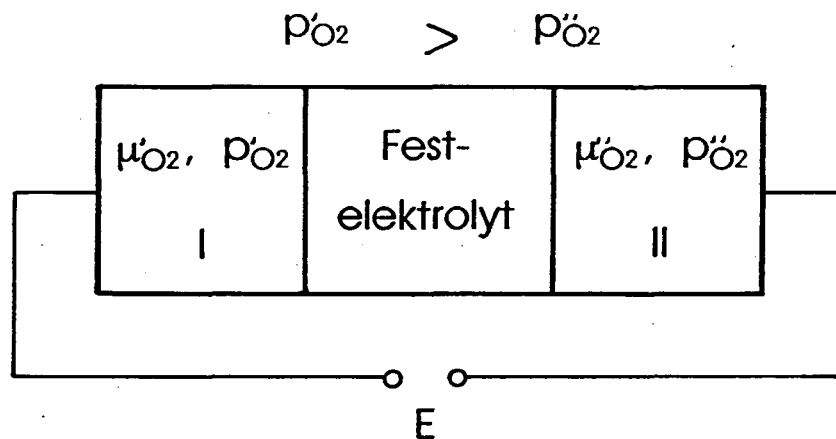
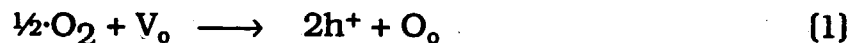
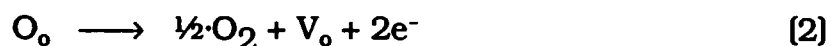


Abb. 2.1: Schematischer Aufbau einer galvanischen Kette

Aufgrund der Differenz der Sauerstoffpotentiale der Elektroden wird auf der Seite des höheren Potentials Sauerstoff im Elektrolyt eingebaut gemäß der Fehlordnungsreaktion



Auf der Seite II des niedrigeren Potentials wird dagegen Sauerstoff aus dem Elektrolyt abgebaut gemäß der Reaktion



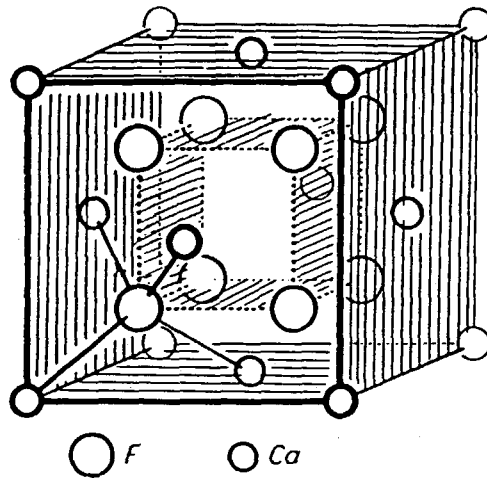


Abb. 2.2: Fluoritstruktur

Dabei bedeuten:

V_o	Sauerstoffionen-Leerstelle im Elektrolyt
O_o	Sauerstoffion auf einem Gitterplatz im Elektrolyt
e^-	Überschußelektron
h^+	Defektelektron

[Hierbei wurde die Kröger-Vinksche Notation ³⁸⁾ verwendet].

Ebenso können aber auch beim Einbau des Sauerstoffs Überschusselektronen e^- bzw. beim Ausbau des Sauerstoffs Defektelektronen h^+ aufgezehrt werden.

Aufgrund der Ladungsüberschüsse an beiden Seiten der Kette stellt sich im Gleichgewicht bei einem offenen Stromkreis eine Potentialdifferenz E zwischen beiden Teilsystemen ein, die elektromotorische Kraft (EMK) genannt wird. Sie wird durch die von Wagner ³⁹⁾ entdeckte Gesetzmäßigkeit

$$E = -\frac{1}{4F} \int_{\mu'_{O_2}}^{\mu''_{O_2}} t_{ion} d\mu_{O_2} \quad [3]$$

beschrieben. Hierbei bezeichnet F die Faraday-Konstante, der Faktor 4 im Nenner ist die Anzahl der Elementarladungen, die für die Ionisierung eines Sauerstoffmoleküls notwendig sind, und t_{ion} bezeichnet die Ionenüberföhrungszahl des Elektrolyten

$$t_{\text{ion}} = \frac{\sigma_{\text{ion}}}{\sigma_{\text{ion}} + \sigma_e + \sigma_h} \quad (4)$$

σ_{ion} bedeutet die Sauerstoffionenleitfähigkeit und σ_e bzw. σ_h die Elektronen- bzw. Defektelektronenleitfähigkeit des Elektrolyten. Somit bezeichnet t_{ion} den Anteil der Sauerstoffionenleitfähigkeit an der Gesamtleitfähigkeit. σ_{ion} ist unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Gasphase, während σ_e und σ_h vom Sauerstoffpartialdruck abhängig sind ^{29,31)} nach der Beziehung

$$\sigma_e \sim p_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (5)$$

$$\sigma_h \sim p_{\text{O}_2}^{+1/4} \quad (6)$$

Bei hohen Sauerstoffpartialdrücken überwiegt die Defektelektronenleitung, während bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken die Elektronenleitung dominiert. Darüberhinaus sind alle drei Teilleitfähigkeiten temperaturabhängig, da mit fallender Temperatur die Beweglichkeit der Sauerstoffionenleerstellen sowie der Elektronen und Defektelektronen abnimmt. Durch Wahl geeigneter Elektrolyte und unter bestimmten experimentellen, im folgenden noch zu besprechenden Bedingungen, können die Leitfähigkeiten durch Elektronen σ_e bzw. durch Defektelektronen σ_h gegenüber der Ionenleitfähigkeit σ_{ion} vernachlässigt werden, so daß in hinreichend guter Näherung

$$t_{\text{ion}} \approx 1 \quad (7)$$

gilt. Unter Beachtung von

$$\mu_{\text{O}_2} = \mu^{\circ}_{\text{O}_2} + RT \cdot \ln p_{\text{O}_2} \quad [8]$$

ergibt sich dann aus Gleichung (3) die Beziehung

$$E = - \frac{RT}{4F} \ln \frac{p''_{\text{O}_2}}{p'_{\text{O}_2}} \quad [9]$$

R ist die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und p'_{O_2} und p''_{O_2} sind die Sauerstoffpartialdrücke auf beiden Seiten des Elektrolyten. Das negative Vorzeichen in den Gleichungen (3) und (9) entspricht der Stockholmer Konvention ⁴⁰⁾.

Gleichung (9) ist mit der Beziehung

$$E = - \frac{\Delta G}{4F} \quad [10]$$

gleichwertig. Hierbei bedeutet ΔG die Gibbs'sche freie Reaktionsenthalpie der Zellreaktion.

Durch Messung der elektromotorischen Kraft E einer galvanischen Kette ist es also möglich, aus dem bekannten Sauerstoffpartialdruck einer der Elektroden [Referenzelektrode] den Sauerstoffpartialdruck der zweiten Elektrode [Meßelektrode] zu bestimmen.

2.2 Auswahl des Elektrolyten

Die verwendeten Elektrolyte sollen, wie bereits erwähnt, eine möglichst reine Ionenleitfähigkeit besitzen. Die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Teilleitfähigkeiten führt zu einigen Einschränkungen hinsichtlich des Bereiches, in dem die Elektronen- und Defektelektronenleitung vernachlässigt werden kann.

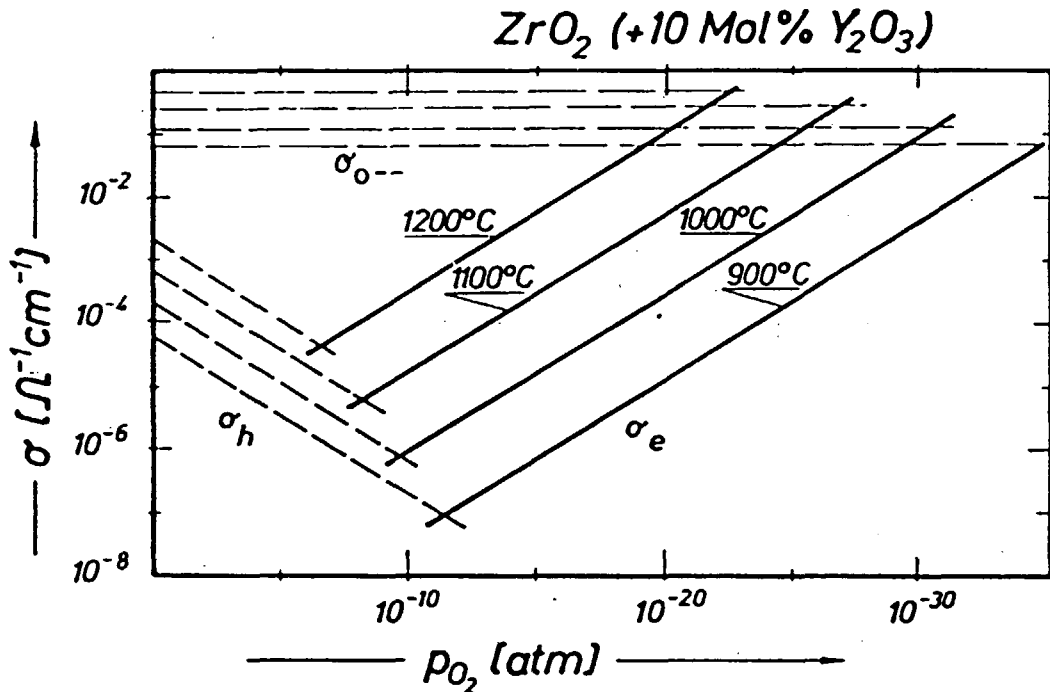


Abb. 2.3: Teilleitfähigkeiten in ZrO_2 (+10 Mol% Y_2O_3) bei verschiedenen Temperaturen als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks nach Rickert³¹⁾

Elektrolyte auf der Basis vom ZrO_2 oder ThO_2 weisen eine verschwindend kleine Elektronenleitfähigkeit auf, solange der Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Atmosphäre und der der Elektroden innerhalb eines bestimmten Bereiches liegen. Für Y_2O_3 -stabilisiertes ZrO_2 (10 Mol% Y_2O_3) und für Temperaturen im Bereich 1000°C erstreckt sich der Bereich, in dem die Teilleitfähigkeiten σ_e und σ_h kleiner als 1% der Ionenleitfähigkeit sind, von 1 bis 10^{-20} bar, wie man aus Abbildung 2.3 erkennen kann. Dabei zeigt das mit Y_2O_3 stabilisierte ZrO_2 bessere elektrische Eigenschaften - höhere Ionenleitfähigkeit, niedrigere Aktivierungsenergie - als das mit CaO stabilisierte ZrO_2 ^{33,41-43}). Elektrolyte auf der Basis von

Thoriumoxid sind bis zu wesentlich geringeren Sauerstoffpartialdrücken einsetzbar. Der Bereich mit annähernd reiner Ionenleitung bei 1000°C erstreckt sich hier von 10^{-5} bis 10^{-30} bar (S. Abb. 2.4).

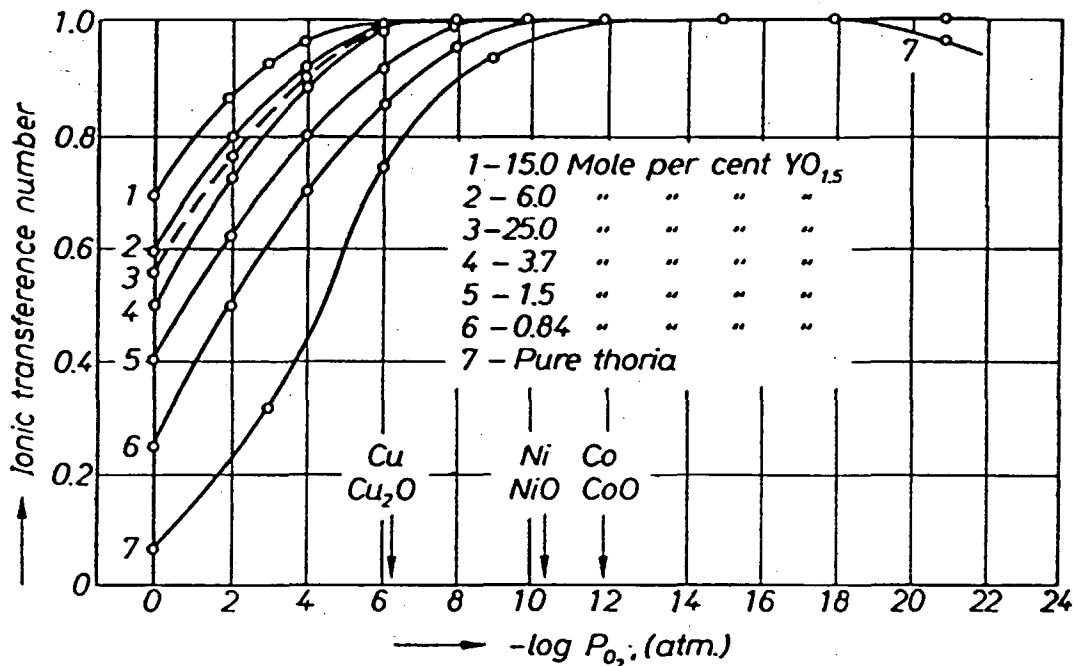


Abb. 2.4: Sauerstoffionen-Überföhrungszahlen für ThO_2 mit verschiedenen Konzentrationen an Y_2O_3 als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes bei 1000°C nach Lasker⁵¹⁾

Die Abbildungen 2.5 und 2.6 zeigen die Phasendiagramme der Systeme ZrO_2 - Y_2O_3 ⁴⁴⁾ und ThO_2 - Y_2O_3 ⁴⁵⁾. Der für EMK-Messungen interessante Bereich im ZrO_2 - Y_2O_3 -System ist der des einphasigen Mischkristalls mit Fluoritstruktur zwischen 10 und 20 Mol % Y_2O_3 .

Bei Temperaturen zwischen 800 und 1200°C ist dieser Konzentrationsbereich einphasig. Aus Festigkeitsgründen liefern die meisten Hersteller ZrO_2 Elektrolyte mit niedrigeren Y_2O_3 Konzentrationen und das Material ist daher zweiphasig. Allerdings enthält die Fluoritphase im Bereich 5 bis 10 Mol% Y_2O_3 eine genügend hohe Konzentration an Leerstellen, die für eine ausreichend hohe Ionenleitfähigkeit sorgen. Daher werden ZrO_2 -Elektrolyte mit 5 bis 10 Mol% Y_2O_3 vielfach für EMK-Messungen ein-

gesetzt 31,33,41,46-50]. In der vorliegenden Arbeit werden ZrO_2 -Elektrolyte mit jeweils 8, 5 und 4,5 Mol% Y_2O_3 verwendet.

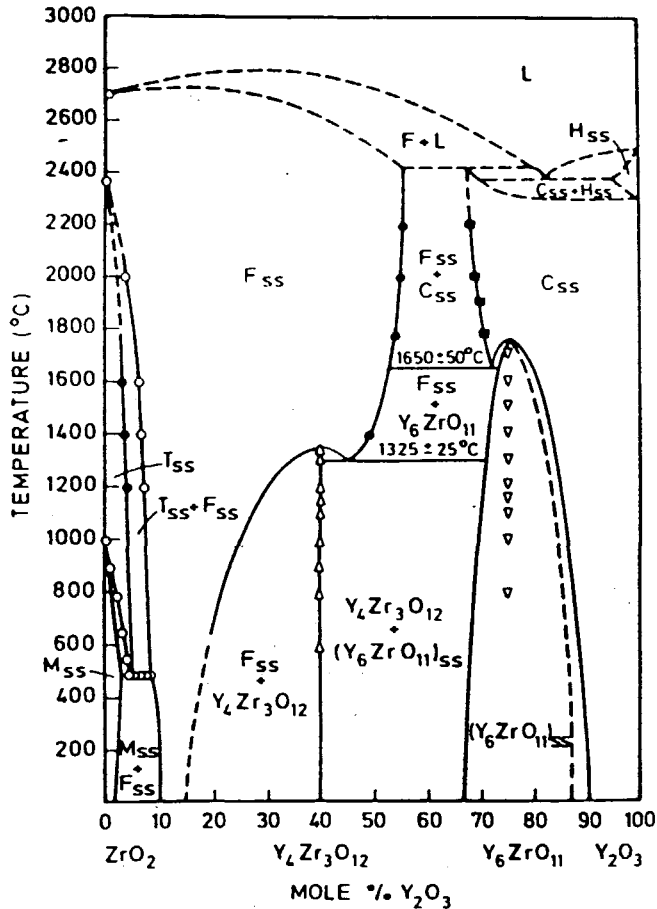


Abb. 2.5: Phasendiagramm des Systems ZrO_2 - Y_2O_3 ⁴⁴⁾

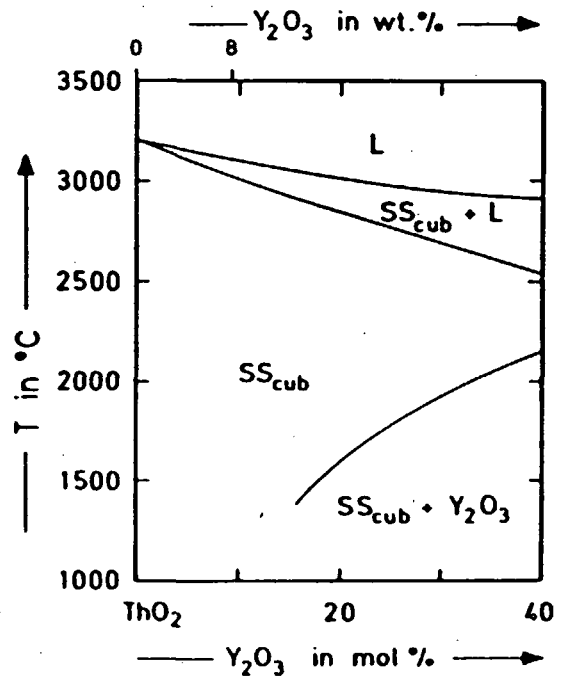
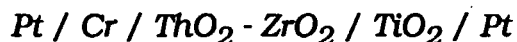


Abb. 2.6: Phasendiagramm des Systems ThO_2 - Y_2O_3 ⁴⁵⁾

Das ThO_2 - Y_2O_3 -System zeigt keine Phasenübergänge in dem für EMK-Messungen relevanten Bereich. Thoriumoxid-Elektrolyte mit 5 bis 10 Mol% Y_2O_3 weisen eine relativ hohe Ionenleitfähigkeit auf (s. Abb. 2.4) und finden zahlreiche Verwendung für EMK-Messungen 28-29,31-33,41,46,51-56]. In der vorliegenden Arbeit werden ThO_2 -Elektrolyte mit einer Y_2O_3 Konzentration von 8 Mol% (15 Mol% $\text{YO}_{1,5}$) eingesetzt.

Wenn eine der Elektroden einer galvanischen Kette einen hohen Sauerstoffpartialdruck besitzt während die andere Elektrode einen niedrigen Sauerstoffpartialdruck aufweist, empfiehlt sich die Verwendung

zweier Elektrolyten in Reihe ⁵⁷⁾: die Elektrode mit dem höheren Sauerstoffpartialdruck ist dann in Kontakt mit einem ZrO_2 -Elektrolyten, während die mit dem niedrigen Sauerstoffpartialdruck in Kontakt mit einem ThO_2 -Elektrolyten ist. Eine solche Elektrolytkombination wurde beispielsweise für die Bestimmung des p_{O_2} des Überganges $\text{TiO}_2/\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ mit der Kette



verwendet.

2.3 Auswahl der Referenzelektroden

Als Referenzelektroden eignen sich sowohl Gasgemische als auch feste Referenzproben. Als gasförmige Elektrode wird meistens Luft bzw. reiner Sauerstoff unter Atmosphärendruck mit einem von der Temperatur unabhängigen Sauerstoffpartialdruck von 0,21 bzw. 1 bar verwendet. Feste Referenzelektroden bestehen aus einer Mischung eines Metalls mit seinem sauerstoffärmsten Oxid $[\text{Me}+\text{MeO}_x]$ oder aus einer Mischung zweier verschiedener Oxide eines Metalls. In einer solchen Mischung, in der im Gleichgewicht zwei Phasen nebeneinander vorliegen, stellt sich ein nur von der Temperatur abhängiger Sauerstoffpartialdruck ein. Verändert sich der Sauerstoffgehalt der Mischung, so bleibt ihr Sauerstoffpartialdruck so lange konstant, wie die Probe noch zweiphasig vorliegt. In der vorliegenden Arbeit werden vorwiegend Mischungen aus Eisen und Wüstit $(\text{Fe}+\text{FeO})$, Manganosit und Hausmannit $(\text{MnO}+\text{Mn}_3\text{O}_4)$ sowie Chrom und Chromoxid $(\text{Cr}+\text{Cr}_2\text{O}_3)$ eingesetzt.

2.4 Grundlagen des Meßverfahrens

2.4.1 EMK-Messungen

Die Spannungsmessung an einer galvanischen Kette muß stromlos erfolgen. Eine derartige Messung kann mit Hilfe eines Spannungsmeßgerätes erfolgen, dessen Innenwiderstand mindestens drei Zehnerpotenzen höher als der Widerstand der galvanischen Kette ist, so daß Verluste durch Übergangswiderstände in der Meßkette vernachlässigt werden können. Gleichung (3) setzt darüberhinaus Konstanz von Druck und Temperatur voraus. Diese Bedingungen können mit relativ geringem experimentellen Aufwand erfüllt werden.

2.4.2 Coulometrische Titration

Mit Hilfe der sogenannten coulometrischen Titration ist es möglich, die Stöchiometrie einer Elektrode in einer galvanischen Kette gezielt zu variieren. Diese Technik wurde zuerst von Wagner ⁵⁸⁾ für nichttoxische Verbindungen eingeführt, und wurde später bei zahlreichen Autoren für Messungen an Metallschmelzen ⁵⁹⁻⁶²⁾ und an festen binären und ternären Oxidverbindungen mit sauerstoffionenleitenden Elektrolyten verwendet ⁶³⁻⁶⁸⁾. Bei der coulometrischen Titration, anders als bei der EMK Messung, wird mit einem geschlossenen Stromkreis gearbeitet. Wird der Stromkreis der galvanischen Kette von Abb. 2.1 geschlossen, so wandern die Überschusselektronen von der Seite II des höheren zur Seite I des niedrigeren Sauerstoffpotentials. Das Verschwinden der Elektronen an der Seite II bewirkt eine Verschiebung der Reaktion (2) zur rechten Seite. Das zerstörte Gleichgewicht wird durch die Wanderung von Sauerstoffionen durch den Elektrolyten kompensiert. Die durch den Stromkreis fließende Ladungsmenge ist ein Maß für die Sauerstoffmenge, die durch den Elektrolyt von einer Elektrode zur anderen gewandert ist. Wenn sich die Stöchiometrie eines Metalloxids in einer galvanischen Zelle nach der Reaktion



verändert, dann ist die durch den Elektrolyt wandernde Ladungsmenge durch das Faradaysche Gesetz

$$\Delta Q = I \cdot \Delta t = \frac{m_{\text{MeOx}}}{M_{\text{MeOx}}} \cdot \Delta x \cdot 2 \cdot F \quad [12]$$

gegeben. Hier ist I der gemessene Strom, Δt die Titrationszeit, m_{MeOx} die durch Wägung bestimmte Masse des Metalloxids, M_{MeOx} die molare Masse des Metalloxids (d.h. $m_{\text{MeOx}}/M_{\text{MeOx}}$ ist die Molzahl des Oxids) und Δx sind die transportierte Sauerstoffgrammatome. Der Faktor 2 entspricht der Wertigkeit des Sauerstoffs und F ist die Faradaysche Konstante.

Durch Anlegen einer Spannung wird der Prozeß beschleunigt. Darüberhinaus kann durch Umpolung die Richtung der Titration geändert werden. Es muß allerdings darauf geachtet werden, daß die Zersetzungsspannung des Festelektrolyten nicht überschritten wird. Die Zersetzungsspannung läßt sich errechnen aus Gleichung [10], wobei die Gibbs'sche Reaktionsenthalpie für die Bildung von reinem ZrO_2 durch die Beziehung

$$\Delta G = 1079,8 - 0,178 \cdot T \text{ kJ/Mol} \quad [13]$$

gegeben ist ⁶⁹⁾. Damit ergibt sich für eine Temperatur von 1000°C eine Zersetzungsspannung von $E = -2,21 \text{ V}$. Für reines ThO_2 beträgt die entsprechende Zersetzungsspannung $E = -2,54 \text{ V}$, die sich aus der Gibbs'schen Reaktionsenthalpie

$$\Delta G = 1219,3 - 0,192 \cdot T \text{ kJ/Mol} \quad [14]$$

ergibt ⁷⁰⁾. Um diese Zersetzungsspannungen nicht zu überschreiten, sollten die durch den Stromkreis fließenden Ströme nicht höher sein als etwa 2 mA . Durch Wahl geeigneter Spannungen kann die gewünschte Stromstärke eingestellt werden.

Nach der Titration muß die aufgebaute Polarisation abklingen, damit Gleichgewichtsbedingungen wieder eintreten. Die dann gemessene EMK gibt Aufschluß über den Sauerstoffpartialdruck der durch die Titration

veränderte Zusammensetzung der Elektroden.

2.4.3 Meßtechnik

Die bei der vorliegenden Untersuchung zu bestimmende Meßgröße ist der Sauerstoffpartialdruck, bei dem ein Phasenübergang erfolgt. Dabei wird die Temperatur konstant gehalten.

Um den Mechanismus einer Messung zu beschreiben, muß man bei der zu messenden Elektrode zwischen zwei Fällen unterscheiden:

Fall 1: In diesem Fall soll der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} bestimmt werden, bei dem ein Phasenübergang zwischen zwei benachbarten Oxiden MeO_{x_1} und MeO_{x_2} mit $x_1 < x_2$ erfolgt. Unterhalb von p_{O_2} liegt das Oxid MeO_{x_1} vor, oberhalb p_{O_2} dagegen liegt MeO_{x_2} vor. Nur an der Phasengrenze liegen beide Oxide im Gleichgewicht nebeneinander vor. Der aus der gemessenen EMK der Zelle berechnete Sauerstoffpartialdruck

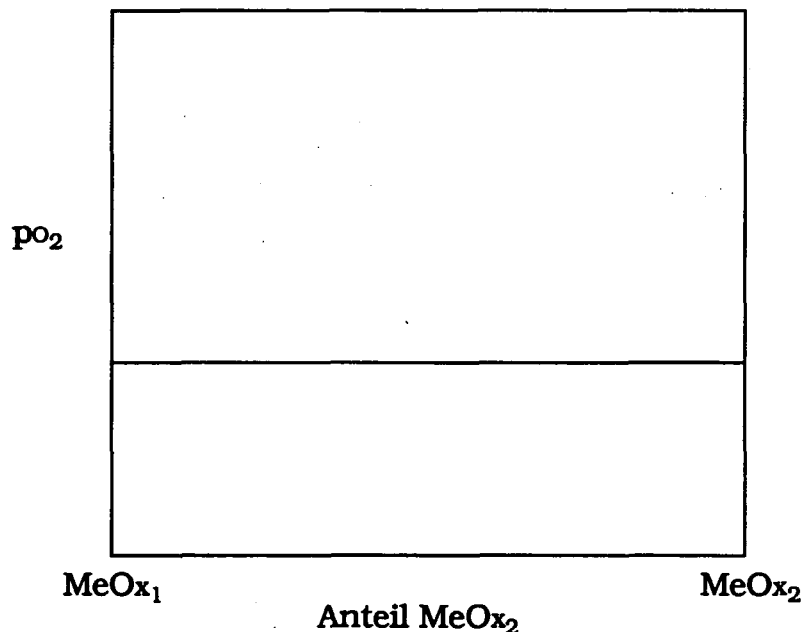
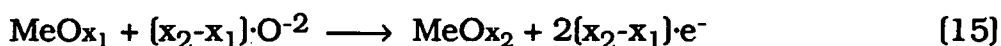


Abb. 2.7: p_{O_2} des Überganges MeO_{x_1}/MeO_{x_2}

ist unabhängig davon, wie groß das Verhältnis beider Oxide in der Meßelektrode ist. Dies wird in der Abbildung 2.7 veranschaulicht.

Wird beispielsweise eine Referenzelektrode verwendet, die einen höheren Sauerstoffpartialdruck als den des zu bestimmenden Phasenübergangs aufweist, so erfolgt an der Seite der Meßelektrode am Übergang Elektrode/Elektrolyt folgende Reaktion:



Die Sauerstoffionen werden vom Elektrolyten geliefert und hinterlassen dabei Leerstellen. Es wird so viel Sauerstoff geliefert - und dementsprechend so viel MeO_{x_2} gebildet - wie es notwendig ist, um ein Ladungsgleichgewicht in der Zelle zu erreichen. Dabei bildet sich das MeO_{x_2} nur am Übergang Meßelektrode/Elektrolyt und in sehr geringen Mengen im Vergleich zur Gesamtprobe. Aus der Reaktionsgleichung wird auch ersichtlich, daß es in diesem Fall ausreicht, wenn die Meßprobe nur aus dem sauerstoffärmsten Oxid besteht. Aufgrund des höheren Sauerstoffpotentials der Referenzprobe bildet sich dann am Übergang Meßelektrode/Elektrolyt die zweite Phase aus.

Elektroden dieser Art eignen sich besonders als feste Referenzelektroden. Bei einer coulometrischen Titration mit einer solchen zweiphasigen Referenzelektrode ($\text{MeO}_{x_1} + \text{MeO}_{x_2}$ mit $x_1 > x_2$) bestimmt sich die für die Titration zu Verfügung stehende Sauerstoffmenge aus dem Anteil der Phase, von der Sauerstoff weggenommen (MeO_{x_2}) oder an die Sauerstoff geliefert wird (MeO_{x_1}).

Fall 2: In diesem Fall ist die Meßelektrode MeO_x im allgemeinen einphasig, wobei ihre Stöchiometrie innerhalb eines bestimmten Existenzbereiches $x_2 - x_1$ variieren kann. Der Sauerstoffpartialdruck ändert sich dann innerhalb dieses Existenzbereiches kontinuierlich mit der Zusammensetzung

der Meßprobe. Dies wird in der Abbildung 2.8 veranschaulicht.

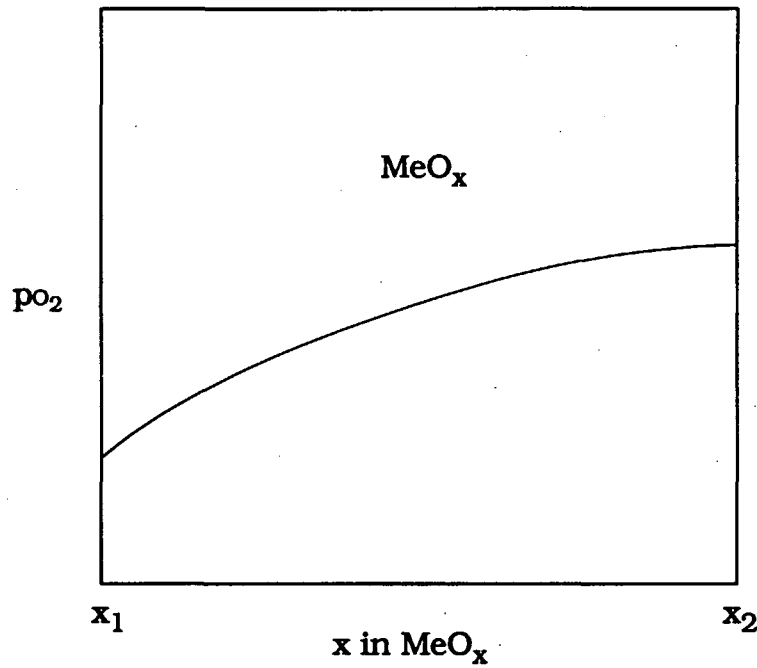
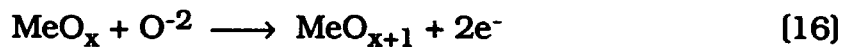


Abb. 2.8: p_{O_2} eines Oxides MeO_x mit veränderlicher Stöchiometrie

Wird eine Referenzelektrode mit höherem Sauerstoffpartialdruck als dem des Meßoxides innerhalb seines Existenzbereiches $x_2 - x_1$ verwendet, so findet am Übergang Meßelektrode/Elektrolyt folgende Reaktion statt:



Um den Verlauf eines solchen Phasenübergangs im gesamten Stöchiometriebereich des Oxids $x_2 - x_1$ zu bestimmen, müssen in diesem Fall EMK-Messungen und coulometrische Titrations nacheinander durchgeführt werden. Aus der ersten EMK-Messung wird der Sauerstoffpartialdruck bestimmt, der dem Oxid mit der bekannten Zusammen-

setzung in der Meßelektrode entspricht. Danach erfolgt die coulometrische Titration, wobei aus der gemessenen Ladungsmenge die neue Zusammensetzung der Meßelektrode bestimmt wird. Wird dann wiederum die EMK gemessen, so entspricht der daraus errechnete Sauerstoffpartialdruck dem der neuen Zusammensetzung. Durch Aneinanderreihen weiterer Titrations- und EMK-Messungen kann der gesamte Stöchiometriebereich des Oxides erfaßt werden.

3. Experimentelles

3.1 Herstellung der Mischoxide

3.1.1 Elektrolyte

Bei den verwendeten Elektrolyten handelt es sich zum Teil um kommerziell erworbenes Material (Rohre, Tiegel), zum Teil um selbst hergestellte Pellets.

3.1.1.1 Zirkonium-Basis Elektrolyte

Es wurden drei unterschiedliche Elektrolyt-Geometrien verwendet: dünne Pellets, einseitig geschlossene Rohre und Tiegel. Die zwei letzten wurden kommerziell bezogen, dagegen wurden die dünnen Elektrolytpellets aus Pulver (Hersteller: Tosho Corporation, Tokyo) selbst geformt. Aus der vom Hersteller angegebenen Y_2O_3 Konzentration von 8 Mol% geht hervor, daß das Material vollstabilisiert ist, das heißt, daß in dem für EMK-Messungen relevanten Temperaturbereich das Material einphasig kubisch ist (s. Phasendiagramm in Abb. 2.5).

Das Pulver weist eine spezifische Oberfläche von $21,9 \text{ m}^2/\text{g}$ und einen mittleren Korndurchmesser von $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ auf (Herstellerangaben). Es handelt sich also um ein extrem feines Pulver mit hoher Reinheit (Die chemische Analyse ergibt weniger als 0,06 Gew.% Verunreinigungen).

Für die Herstellung von dünnen Pellets wurde folgendermaßen vorgegangen: zunächst wurde das Pulver einaxial mit einem Druck von 50 MPa vorgepreßt, um formstabile Scheiben zu erhalten. Dabei wurde kein Bindemittel zu Hilfe genommen. Anschließend wurden die Proben kaltisostatisch verdichtet. Dazu wurden sie einzeln in Vinylfolie eingeschweißt, wobei gleichzeitig Vakuum gezogen wurde. Die Nachverdichtung der Proben erfolgte in einem Ölbad mit einem Druck von rund 350 MPa. Der Vorteil des kaltisostatischen Pressens liegt darin, daß Dichteunterschiede im Grünkörper, die beim Sintern zu Rissen führen könnten, weitgehend vermieden werden. Für das Sintern wurden die Proben unter Luftatmosphäre mit einer Aufheizrate von etwa $100^\circ\text{C}/\text{h}$ bis auf 1450°C

aufgeheizt und anschließend 15 Stunden gegläht.

Die Proben wurden nach dem Sintern röntgenographisch untersucht. Abbildung 2.9 zeigt die Beugungslinien einer gemessenen Probe, die - wie erwartet - die kubische Fluoritstruktur aufweist. Der Gitterparameter beträgt $513,46 \pm 0,09$ pm. Daraus läßt sich die theoretische Dichte von $5,971 \pm 0,003$ g/cm³ berechnen (s. Anhang).

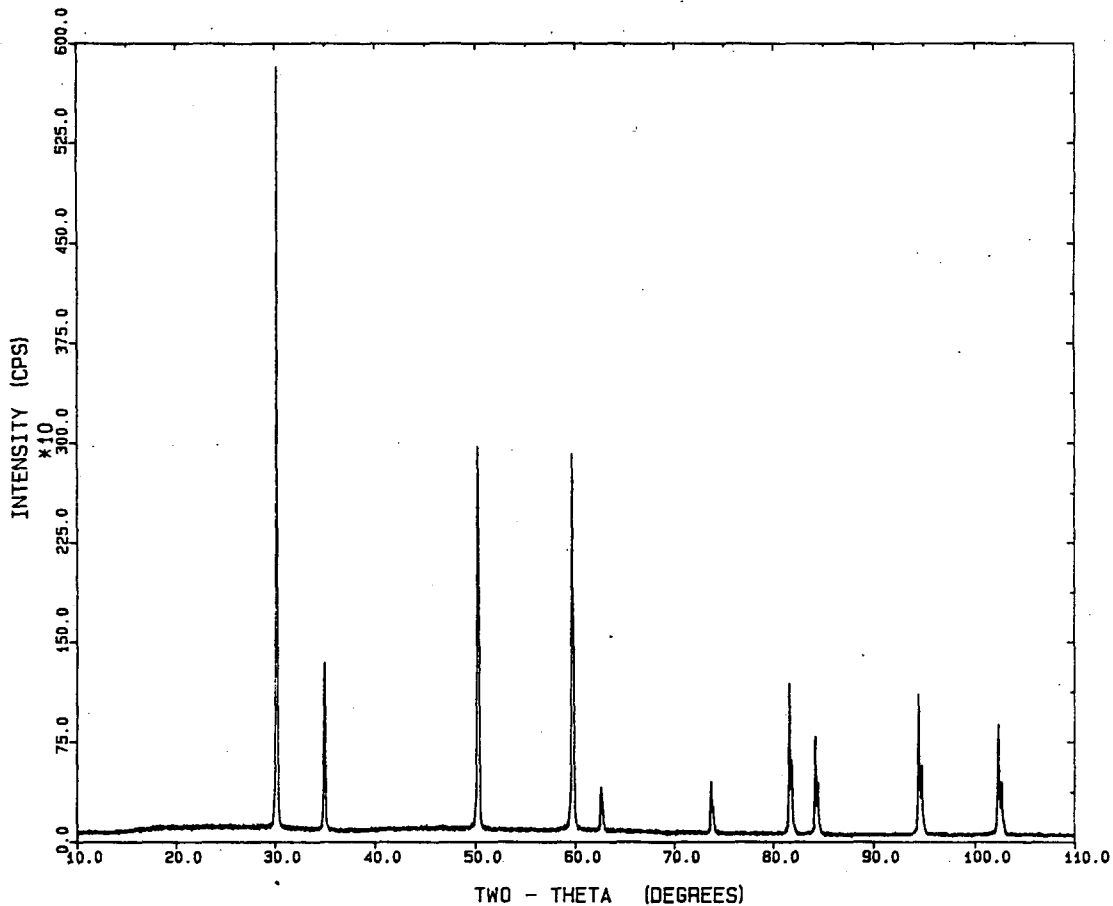


Abb. 2.9: Beugungsdiagramm von gesintertem ZrO_2 . Die Probe ist einphasig kubisch ($a = 513,5$ pm).

Die Raumdichte der Proben wurde aus der Messung der Masse und des Volumens nach dem Archimedischen Prinzip bestimmt, wobei Werte im Bereich $5,90 \pm 0,05$ g/cm³ erreicht wurden. Das ergibt 98 bis 99% der theoretischen Dichte. Es wurden keramographische Anschliffe von einigen Proben angefertigt und lichtmikroskopisch untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Proben zunächst in Epoxidharz eingebettet und anschließend geschliffen und poliert.

Die Abbildung 2.10 zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme einer Probe bei 500-facher Vergrößerung. Aus dem Vergleich der geometrischen und der nach Archimedes bestimmten Dichte kann vermutet werden, daß nur geschlossene Porosität vorliegt.

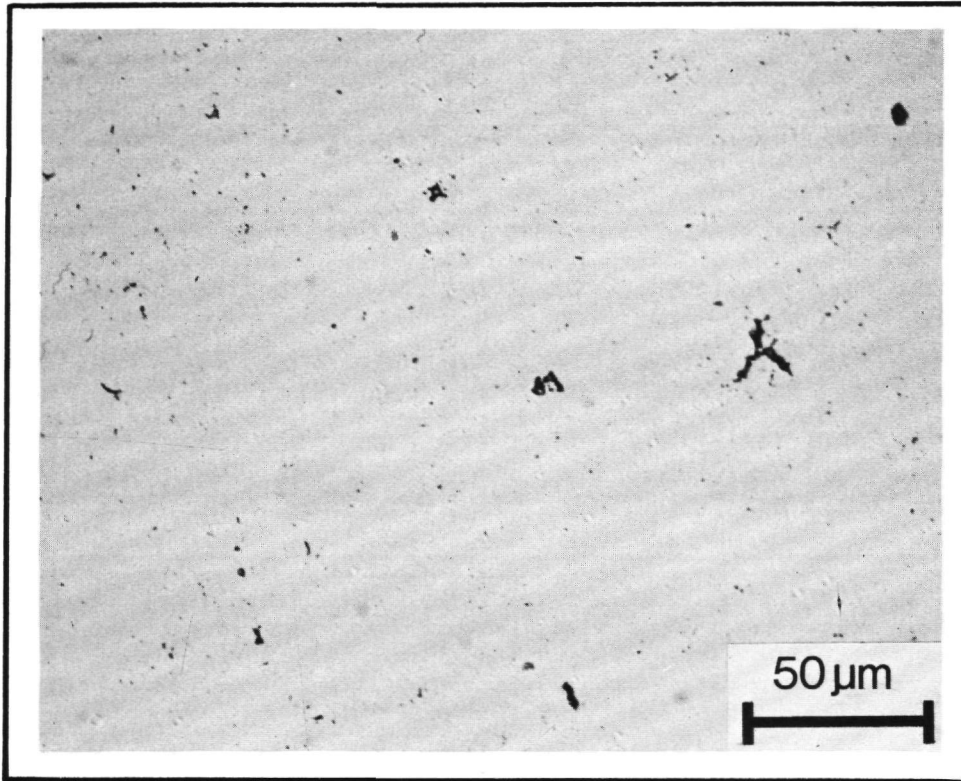


Abb. 2.10: Lichtmikroskopische Aufnahme einer gesinterten ZrO_2 -Probe

Vor dem Einsatz in die Apparatur wurde jede Probe bis auf eine Dicke von 2 bis 3 mm geschliffen und poliert. Die Pellets hatten einen Durchmesser von 7,1 mm [wenn der Durchmesser der vorgepreßten Proben 10 mm betrug] bzw. von 5,8 mm [wenn der Durchmesser der vorgepreßten Proben 8 mm betrug].

3.1.1.2 Thorium-Basis Elektrolyte

Das Pulver für das Sintern von Yttrium-stabilisierten ThO_2 -Pellets wurde nach dem Sol-Gel Verfahren hergestellt ⁷¹⁾. Es wurde eine Zusammensetzung gewählt, bei der 15 Mol% $\text{YO}_{1,5}$ im ThO_2 -Gitter gelöst sind (dies entspricht 8,1 Mol% Y_2O_3). Als Ausgangsstoffe dienten $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

und $\text{YCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Abbildung 2.11 zeigt das Fließschema für die Pulverherstellung. Das Endpulver hatte eine mittlere Teilchengröße von $3 \mu\text{m}$ und eine spezifische Oberfläche [BET] von $57 \text{ m}^2/\text{g}$.

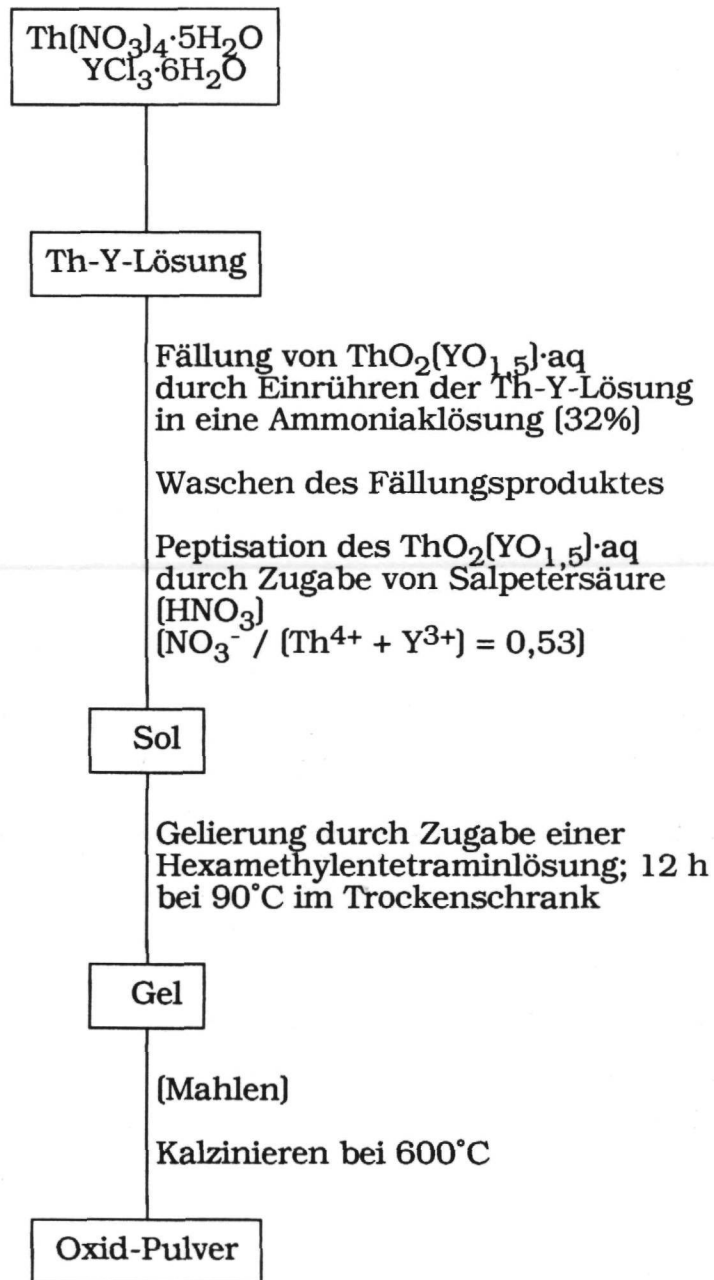


Abb. 2.11: Fließschema für die $\text{ThO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ -Pulverherstellung

Aus der Röntgenbeugungsaufnahme des Pulvers, die - wie erwartet -

ebenfalls die Fluoritstruktur zeigte, ergab sich eine Gitterkonstante von 556,7 pm. Mit Hilfe dieses Wertes berechnet sich die theoretische Dichte zu $9,29 \text{ g/cm}^3$ (s. Anhang).

Auch dieses Pulver eignete sich sehr gut zum Trockenpressen. Der Prozeß für die Herstellung von Pellets ist derselbe wie für ZrO_2 -Pellets: Vorpressen, kaltisostatisches Nachpressen, Sintern. In diesem Fall wurde das Pulver mit 140 MPa vorgepreßt und mit 320 MPa kaltisostatisch nachgepreßt. Die Sintertemperatur mußte höher gewählt werden: es wurde bei 1700°C unter Luftatmosphäre mit einer Aufheizrate von 100°C pro Stunde und einer Haltezeit von 12 Stunden gegläht.

Die Raumdichte nach dem Sintern - gemessen nach dem Archimedischen Prinzip - betrug $9,2 \text{ g/cm}^3$, was 99% der theoretischen Dichte ausmacht. Es wurden auch lichtmikroskopische Anschliffe hergestellt, die ebenfalls nur kleine runde Poren zeigten. Es ist daher zu vermuten, daß auch hier nur geschlossene Porosität vorliegt.

3.1.2 Meßproben

Alle Meßproben wurden aus einem homogenen, nach der Heißpetroleum-Emulsionstrocknungsmethode (HPE) hergestellten Pulver geformt und anschließend bei 1000°C unter Atmosphären mit definiertem Sauerstoffpartialdruck gegläht.

3.1.2.1 Das HPE Verfahren

Für die Durchführung von Gleichgewichtsuntersuchungen ist es erforderlich, über eine Methode zu verfügen, mit der man homogene Mischoxidpulver auf reproduzierbarer Weise herstellen kann. In der Literatur wird von der Herstellung solcher homogener Pulver nach dem Hydrolyseverfahren, ausgehend von Salzlösungen, berichtet ⁷²⁾. Es zeigte sich allerdings, daß diese Methode nicht immer zu homogenem Oxidpulver führte, da es bei der Verdampfung des Wassers zur Entmischung der Salze kam.

Aus diesem Grund wurden die Pulver für die Formung der Meßproben mit

vorgegebenen Anteilen Chrom, Mangan und Titan mit Hilfe der Heißpetroleum-Emulsionstrocknungsmethode (HPE) hergestellt. Mit dieser Methode lassen sich feine homogene Pulver mit definierter chemischer Zusammensetzung auf einfache Weise aufbereiten. Sie wurde von Reynen et al. für die Herstellung einer Vielzahl von Keramikpulvern mit Erfolg angewendet [73-75].

Als Ausgangsprodukte dienen hochkonzentrierte (mindestens 50%) Metallsalzlösungen. Im vorliegenden Fall wurden Chrom- und Mangan-nitrate ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) sowie Titan (III)-Chlorid (15%ige TiCl_3 Lösung in etwa 10%iger Salzsäure) eingesetzt. Die Salze werden im gewünschten Atomverhältnis gemischt. Daraus wird eine konzentrierte wässrige Lösung hergestellt und 1/3 des Volumens an Petroleum sowie ein Emulgator (Span 85, Atlas Chemie Essen; Menge ca 2% des Gesamtvolumens) dazugegeben. Aus der Mischung wird mit Hilfe eines Hochgeschwindigkeits-Rhrgertes (Ultra-Turrax T50, Janke & Kunkel) eine Emulsion aufbereitet, die unter Rhren in ein Bad von 160 bis 170°C heißem Petroleum eingetropft wird (s. Abb. 2.12). Das Wasser verdampft rasch und das getrocknete Pulver bleibt im Petroleum zurück. Die Trennung des Pulvers vom Petroleum erfolgt durch Zentrifugieren. Das Pulver wird dann im Trockenschrank bei ca. 100°C getrocknet und 15 Stunden bei 450°C kalziniert. Als Produkt erhält man ein homogenes Pulver mit einer Korngröße von weniger als 1 μm .

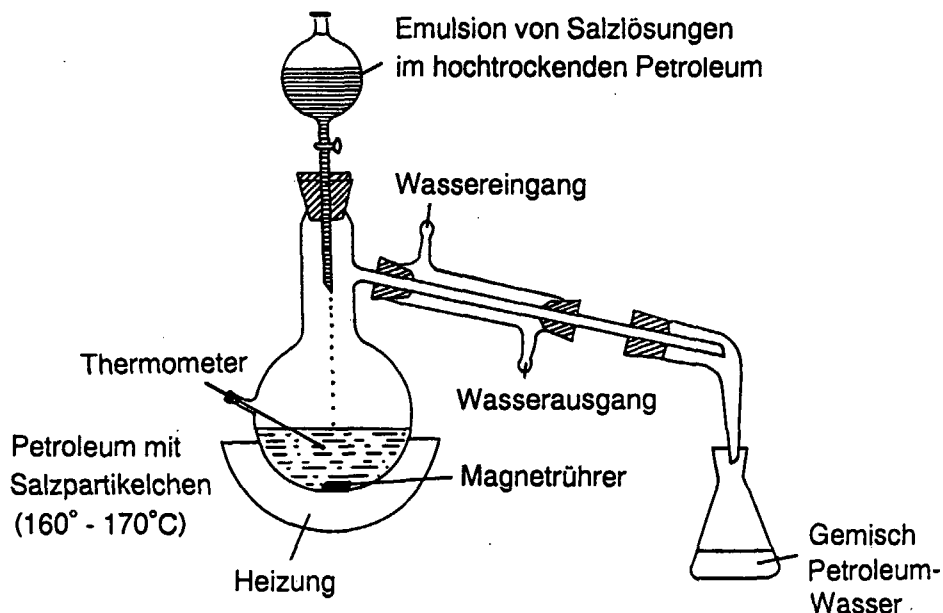


Abb. 2.12 : Prinzip der Heißpetroleum-Emulsionstrocknung

Es wurden einige mit dem HPE Verfahren hergestellte Pulver chemisch analysiert. Der Vergleich zwischen der eingewogenen und der aus der Analyse ermittelten Zusammensetzung zeigt, daß sich diese Methode für die Herstellung von Pulvern mit vorgegebener Zusammensetzung mit einer Genauigkeit besser als 1% eignet (s. Tabelle 3.1).

vorgegebene Zusammensetzung Cr/Mn/Ti At %	aktuelle Zusammensetzung Cr/Mn/Ti At %
71 / 29 / -	70,6 / 29,4 / -
40 / 60 / -	39,5 / 60,5 / -
56 / 44 / -	55,7 / 44,3 / -
45 / 55 / -	44,3 / 55,7 / -
63 / 37 / -	62, / 37,3 / -
68 / 32 / -	67,7 / 32,3 / -
42 / 50 / 08	42,1 / 9,6 / 8,3
28 / 60 / 12	28,3 / 59,3 / 12,4
13 / 70 / 17	13,2 / 69,3 / 17,5
90 / - / 10	89,2 / - / 10,8
80 / - / 20	79,1 / - / 20,9
- / 75 / 25	- / 74,8 / 25,2
- / 25 / 75	- / 24,5 / 75,4
05 / 70 / 25	5,2 / 68,8 / 26,0
10 / 65 / 25	10,2 / 63,5 / 26,3

Tabelle 3.1: Vergleich zwischen der vorgegebenen und der mit optischer Emissionsspektroskopie [ICP] bestimmten Zusammensetzung mehrerer Mischoxide

Das Pulver eignete sich hervorragend zum Trockenpressen. Dies erfolgte auf die gleiche Weise wie das Pressen der ZrO_2 -Pellets: Vorpressen und kaltisostatisches Nachpressen. Der Vordruck variierte je nach Pulver zwischen 50 und 100 MPa. Es wurde kein Bindemittel zu Hilfe genommen. Das kaltisostatische Pressen erfolgte ebenfalls bei einem Druck von rund 350 MPa. Die vorgepreßten Proben hatten einen Durchmesser von 8 mm und eine Dicke von 2 bis 3 mm. Nach dem Glühen schrumpften die Pro-

ben bis zu einem Durchmesser zwischen 6 und 7 mm je nach Zusammensetzung.

3.1.2.2 Glühungen

Nach dem Pressen wurden die Proben bei 1000°C unter verschiedenen Atmosphären mit jeweils definiertem Sauerstoffpartialdruck gegläht. Die zwei Standard-Atmosphären waren trockene Luft - mit einem Sauerstoffpartialdruck von 0,21 bar - und ein Gasgemisch aus Ar und 4% H₂ mit einem Gesamt-Sauerstoffgehalt von 10⁻⁵ [Angaben der chemischen Analyse]. Die Restfeuchtigkeit dieses Gasgemisches entspricht dann einem Wasseranteil von etwa 2·10⁻⁵. Der daraus errechnete Sauerstoffpartialdruck beträgt rund 10⁻²¹ bar bei 1000°C. Um andere Sauerstoffpartialdrücke im Bereich zwischen 10⁻²¹ und 0,21 bar zu erhalten, wurde der Sauerstoffpartialdruck des Ar/H₂-Gemisches durch Anfeuchten erhöht. Die Sättigung des Gasgemisches mit Wasserdampf erfolgte bei Wassertemperaturen zwischen -30 und +80°C. Auf diese Weise konnten Sauerstoffpartialdrücke zwischen 10⁻¹⁸ und 10⁻¹² bar erreicht werden. Ähnlich wurden durch Anfeuchten von technischem Argon Sauerstoffpartialdrücke zwischen 10⁻⁶ und 10⁻⁴ bar erreicht. Abbildung 2.13 zeigt eine schematische Darstellung der Glühöfen mit Befeuchtungsanlage. Die Berechnung des Sauerstoffpartialdruckes der verschiedenen Atmosphären wird im Anhang 2 beschrieben.

Der Sauerstoffpartialdruck der Glühatmosfera wurde mit Hilfe einer kommerziellen Sauerstoffsonde (Hersteller: Fa. Friedrichsfeld GmbH, Mannheim) durch Messung der EMK der Kette



ermittelt. Die gemessenen Werte zeigten beim eingefeuchteten Ar/H₂ eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten (Faktor 0,7 bis 1,8). Dagegen waren die am technischen Argon gemessenen Sauerstoffpartialdrücke höher als die entsprechenden theoretischen Werte und zwar um einen Faktor 6. In der Tabelle 3.2 werden die berechneten und die gemessenen Sauerstoffpartialdrücke der verwendeten Glühatmosphären bei einer Glühtemperatur von 1000°C zusammengestellt.

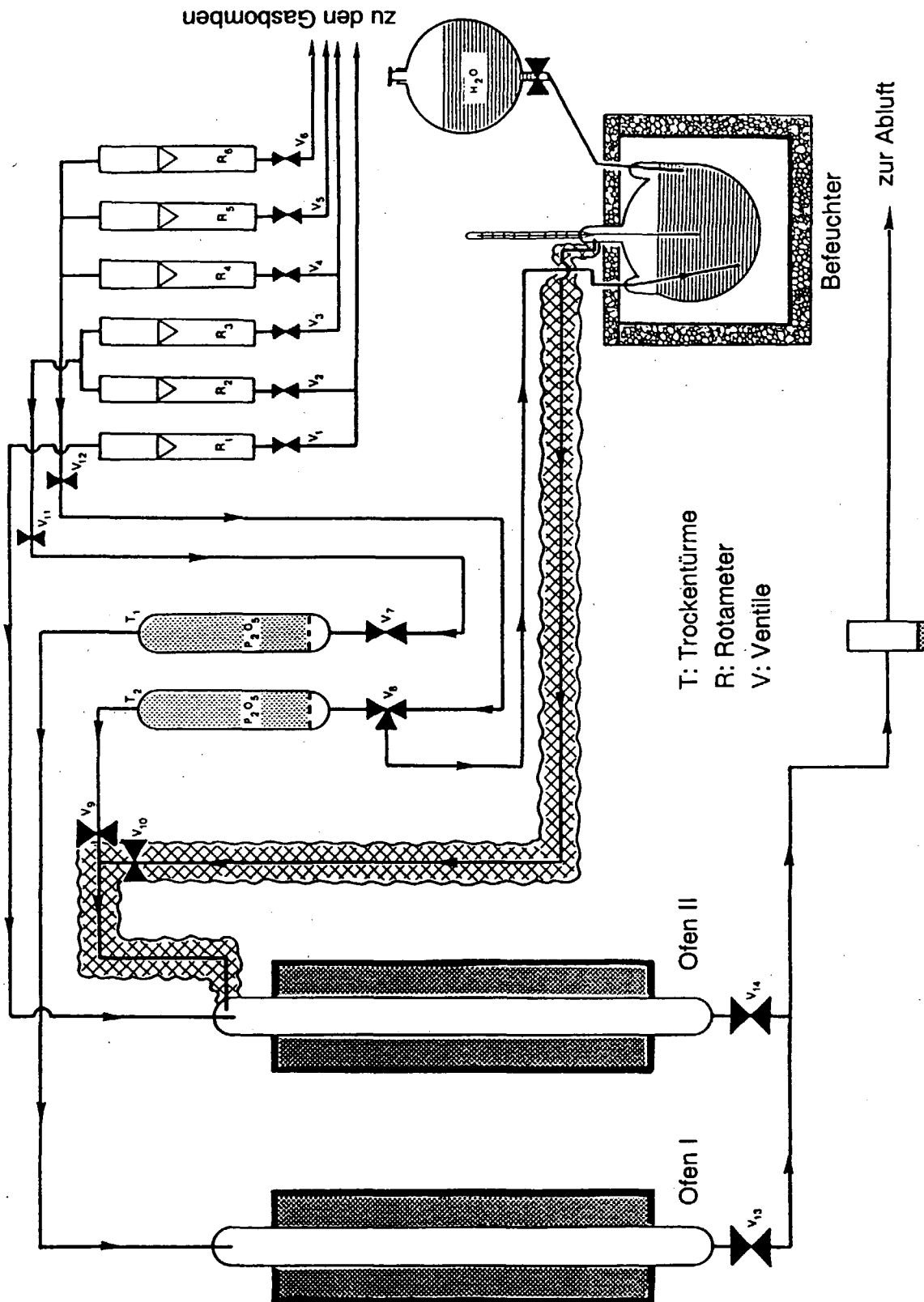


Abb. 2.13: Schematische Darstellung der Glühöfen mit Befeuchtungsanlage

Glühatmosfera	$\log p_{O_2}$ (berechnet)	$\log p_{O_2}$ (gemessen)	$\frac{p_{O_2}(\text{gemessen})}{p_{O_2}(\text{berechnet})}$
Ar/H ₂ - nicht befeuchtet	-21,16	-	-
Ar/H ₂ - befeuchtet bei -30°C	-18,36	-18,1	1,8
Ar/H ₂ - befeuchtet bei -20°C	-17,56	-17,3	1,8
Ar/H ₂ - befeuchtet bei +30°C	-14,52	-14,7	0,7
Ar/H ₂ - befeuchtet bei +80°C	-12,42	-12,2	1,7
reines Ar - befeuchtet bei +80°C	-5,27	-4,5	5,9
Luft	-0,68	-	-

Tabelle 3.2: Berechnete und gemessene Sauerstoffpartialdrücke der verwendeten Glühatmosphären bei 1000°C

Die Proben wurden erst 15 Stunden bei 1100°C und dann für eine längere Zeit (25 bis 100 Stunden) bei 1000°C geglüht. Bei Proben, bei denen man Phasenübergänge zwischen 1000 und 1100°C vermutete, erfolgte die Glühung von Anfang an bei 1000°C für Haltezeiten bis zu 660 Stunden. Alle Proben wurden in Wasser abgeschreckt. Die Glühungen wurden in einem senkrechten Ofen durchgeführt, wobei das Gas von oben nach unten floß, so daß beim Abschrecken kein Wasserdampf in die Glühatmosfera eindiffundieren konnte (s. Abb. 2.13).

3.1.3 Feste Referenzproben

Es wurden mehrere Referenzproben getestet, um ihre Eignung für die verwendeten Meßketten zu prüfen. Am besten bewährte sich eine Mischung aus Fe und FeO. Der Übergang Fe/FeO weist bei 1000°C einen

Sauerstoffpartialdruck von ca. $1,3 \cdot 10^{-15}$ bar auf 76-79]. Die Proben wurden folgendermaßen hergestellt: zunächst wurden Pellets mit 8 mm Durchmesser und ca. 6 mm Dicke aus Fe_3O_4 -Pulver (Fa. Alfa, Karlsruhe) vorgepreßt und kaltisostatisch nachgepreßt, entsprechend der für die ZrO_2 -Pellets beschriebene Methode. Die Fe_3O_4 -Proben wurden dann durch fünfstündiges Glühen bei 1000°C unter strömendem $\text{Ar}/4\% \text{H}_2$ soweit gesintert und reduziert, daß sie einen metallischen Fe-Mantel und einen oxidischen Kern aus FeO aufwiesen. Nach Abschleifen bis zum Oxidkern eigneten sie sich recht gut als Referenzproben. Der metallische Fe-Mantel verhinderte weitgehend die Reduktion des FeO-Kerns, so daß selbst nach mehreren coulometrischen Titrationsen immer noch beide Phasen in ausreichender Menge vorlagen.

Dennoch hatten die Fe+FeO-Referenzproben den Nachteil, daß sie nach längeren Meßzyklen eine merkliche Kontamination des Elektrolyten durch Eisendiffusion verursachten, die sich an einer schwarzen Färbung der Elektrotoberfläche bemerkbar machte. Solange die Diffusion sich nur auf die Oberfläche beschränkte, war keine merkliche Veränderung der Elektrolytleitfähigkeit festzustellen. Nach längerem Einsatz zeigte sich allerdings eine deutliche Abnahme der EMK als Folge der Eisendiffusion im Elektrolyt, die zu einer Art "Kurzschluß" führte. So mußte bei den Meßketten mit Fe+FeO als Referenzprobe die Meßzeit bei 1000°C bis auf etwa eine Woche beschränkt werden.

Auch die Mischung aus MnO und Mn_3O_4 eignete sich gut als Referenzprobe. Der Übergang $\text{MnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ weist bei 1000°C einen Sauerstoffpartialdruck von ca. $2,5 \cdot 10^{-7}$ bar auf [78,80-82]. Die Proben wurden aus einer 1:1 molaren Mischung aus MnO- und Mn_3O_4 -Pulver (bezogen von der Fa. Alfa, Karlsruhe) durch Vorpressen und kaltisostatisches Nachpressen hergestellt. Die nachgepreßten Proben zeigten eine genügend hohe Stabilität, so daß sie für die Messungen eingesetzt werden konnten.

In einigen Fällen wurden Referenzproben aus metallischem Chrom für den Einsatz bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken verwendet. Sie wurden ebenfalls aus metallischem Pulver (Firma Merck) durch Vorpressen und kaltisostatisches Nachpressen hergestellt. Ihr Einsatz war allerdings zeitlich sehr beschränkt, denn das metallische Chrom oxidierte bereits durch die Verunreinigungen der umgebenden inerten Atmosphäre

allmählich zu Cr_2O_3 . Solange genug metallisches Chrom vorhanden war, konnte eine solche Referenzprobe verwendet werden. Dies war der Fall für Meßzeiten bis zu 48 Stunden bei 1000°C . Der Übergang $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ weist bei dieser Temperatur einen Sauerstoffpartialdruck von ca. $2 \cdot 10^{-22}$ bar ⁸³⁻⁸⁶⁾ auf.

3.2 Röntgenografische Untersuchungen

Alle Meßproben wurden vor und nach Einsatz in der EMK-Apparatur röntgenographisch analysiert, um die vorhandenen Phasen zu identifizieren und um gegebenenfalls die Gitterparameter zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde die zu untersuchende Probe pulverisiert und auf einem Glaträger mittels doppelseitiger Klebefolie als Dünnschichtpräparat aufgebracht. Mit einem entsprechenden Dünnschichtpräparat, einer Mischung aus Fluorophlogopit (SRM 675)- und Si-Pulver, war das zur Messung verwendete Röntgendiffraktometer kalibriert worden. Hierbei handelte es sich um ein mikroprozessorgesteuertes Diffraktometersystem D500 MP der Firma Siemens AG, gekoppelt mit einem PDP-11/23-plus Computer der Digital Equipment Corporation. Das Diffraktometer war ausgerüstet mit einer Kupfer-Röhre, einer mit dem Beugungswinkel automatisch variierenden Divergenzblende und einem Graphitmonochromator. Für die Diffraktometersteuerung und die Datenerfassung wurde die Siemens-Software DIFFRAC 11 benutzt.

Für die Aufspaltung der Beugungslinien sind die dicht beieinander liegenden Wellenlängen des K_α -Dubletts der verwendeten Cu-Strahlung verantwortlich. Für die Auswertung werden die Schwerpunkte der α_1 -Peaks verwendet, die α_2 -Peaks werden mathematisch eliminiert. Somit konnten Gitterparameter mit einer Genauigkeit von $\pm 0,05$ pm bestimmt werden.

3.3 Beschreibug der Meßapparatur

3.3.1 Aufbau

Wie oben bereits erwähnt, wurde in der vorliegenden Arbeit sowohl mit festen als auch mit gasförmigen Referenzelektroden gearbeitet. Daraus ergibt sich die Verwendung zweier unterschiedlicher Versuchsanordnungen.

Abbildung 3.1 zeigt eine schematisch vereinfachte Darstellung der Meßkette fester Referenzelektroden (im folgenden mit Meßkette I bezeichnet). Als Festkörperelektrolyt dient ein Tiegel aus ZrO_2 , der mit 4,5 mol% Y_2O_3 partiell stabilisiert ist. Die Tiegel wurden von der Firma Ceram-Aix, Aachen, bezogen und haben einen Innendurchmesser von 8 mm, eine Wandstärke von 1 mm und eine Höhe von 15 mm. In dem Tiegel befindet sich die zu untersuchende Oxidprobe, unterhalb des Tiegels ist die feste Referenzelektrode angebracht. Die elektronische Zuleitung erfolgt mittels zweier Platinplättchen jeweils im Kontakt mit der Außenfläche der Meß- und der Referenzelektrode. An den Platinplättchen ist ein dünner Platindraht angeschweißt, der zum Spannungsmeßgerät führt.

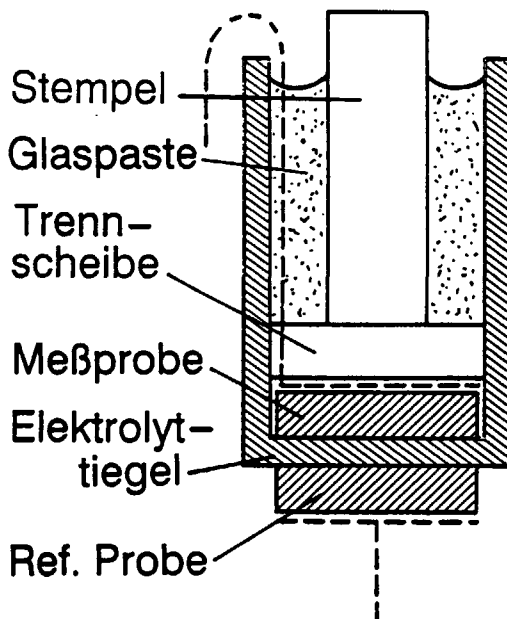


Abb. 3.1:
Schematischer Aufbau
der Meßkette I

Um eine Reaktion der Probe mit dem Außengas zu verhindern, wurde die Meßprobe im Tiegel abgedichtet. Als Dichtungsmasse diente ein Glaspulver (Schott Glaswerke, Mainz, Nr. 8330) angepasst mit ca. 20-25 Gew.% Wasser. Bei 1000°C war diese Glaspaste ausreichend dünnflüssig, so daß eine Benetzung und temporäre Abdichtung erfolgen konnte. Diese Technik wurde bereits von anderen Experimentatoren mit Erfolg angewendet [87,88]. Durch das Einfügen einer Trennscheibe aus Al_2O_3 oder ZrO_2 wird eine Reaktion der Glaspaste mit der Meßprobe verhindert. Ein guter Kontakt innerhalb der Meßkette wird durch ein Stempel erreicht, der auf die Trennscheibe drückt.

Die Meßkette wird von einem Al_2O_3 -Rohr getragen, in dessen Innerem sich ein Mehrfachkapillarröhrchen für die Führung der Platinzuleitungen und der Thermoelemente befindet.

Es wurden auch andere Zellanordnungen verwendet. Auf diese wird später bei der Beschreibung der Fehlerquellen eingegangen.

Der prinzipielle Aufbau der Meßkette II geht aus der Abbildung 3.2 hervor. In diesem Fall ist die Bezugselektrode gasförmig, wobei entweder getrocknete Luft oder reiner Sauerstoff Verwendung finden. Als Elektrolyt dient ein einseitig geschlossenes Rohr aus ZrO_2 mit 5 mol% Y_2O_3 , das von der Firma Friedrichsfeld, Mannheim, bezogen wurde. Das Rohr hatte einen Innendurchmesser von 9 mm, eine Wandstärke von 2 mm und eine Länge von 340 mm. Auf der geschlossenen Seite des Rohres, die plangeschliffen und poliert wurde, war der Tiegel aus ZrO_2 mit der Meßprobe angebracht. Die Anordnung im Tiegel entspricht der von der Meßkette I. Die geschlossene Seite des Rohres wurde innen mit einer Platinpaste (Firma Heraeus, Hanau) bestrichen. Daran wurde ein in einem Mehrfachkapillarröhrchen aus Al_2O_3 geführter Platindraht durch Federkraft von unten angedrückt. Durch Brennen bei 800 bis 900°C bildete sich eine mit angeschweißtem Platindraht versehene Platinschicht, die als elektronische Zuleitung an der Seite der Referenzelektrode diente. Das Bezugsgas floß durch das Mehrfachkapillarrohr zur Phasengrenze Platin/Elektrolyt mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 10 l/h gegen Atmosphärendruck. Die Meßkette II hat den Vorteil eines unerschöpflichen Sauerstoffreservoirs für coulometrische Titrationsen.

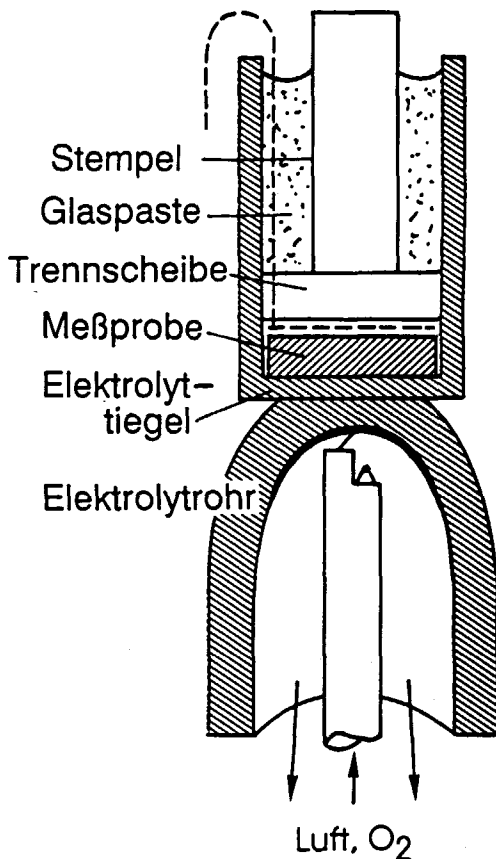


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau der Meßkette II

Die Meßkette wird von gereinigtem Schutzgas umspült, um unerwünschte Oxidationen bzw. Reduktionen der Proben zu vermeiden. Wegen der hohen Anforderungen an die Schutzgasreinheit wurde die gesamte Apparatur vom Beginn der Schutzgasreinigung bis zum Ausströmen des Schutzgases aus Duran-Glas hergestellt. Als Folge davon empfiehlt sich der Einsatz einer induktiven Beheizung. Diese erfolgte mit Hilfe einer dreiwendigen Hochfrequenz-Spule, die koaxial um das Glasrohr angebracht war, in dem sich die Meßkette befand. Die Einkopplung der induktiven Energie erfolgte über ein Tantal-Rohr (19 mm Innendurchmesser, 0,5 mm Wandstärke, 20 mm Höhe), in dessen Innerem sich die Meßkette befindet und das gleichzeitig die Abschirmung des Meßraumes gegen das HF-Feld bewirkt. Die HF-Leistung von maximal 25 kW wurde von einem HF-Röhrengenerator der Firma HWG geliefert, der mit einer Frequenz im Bereich 0,7 bis 0,9 MHz arbeitete. Abbildung 3.3 zeigt einen Schnitt durch das Reaktionsrohr.

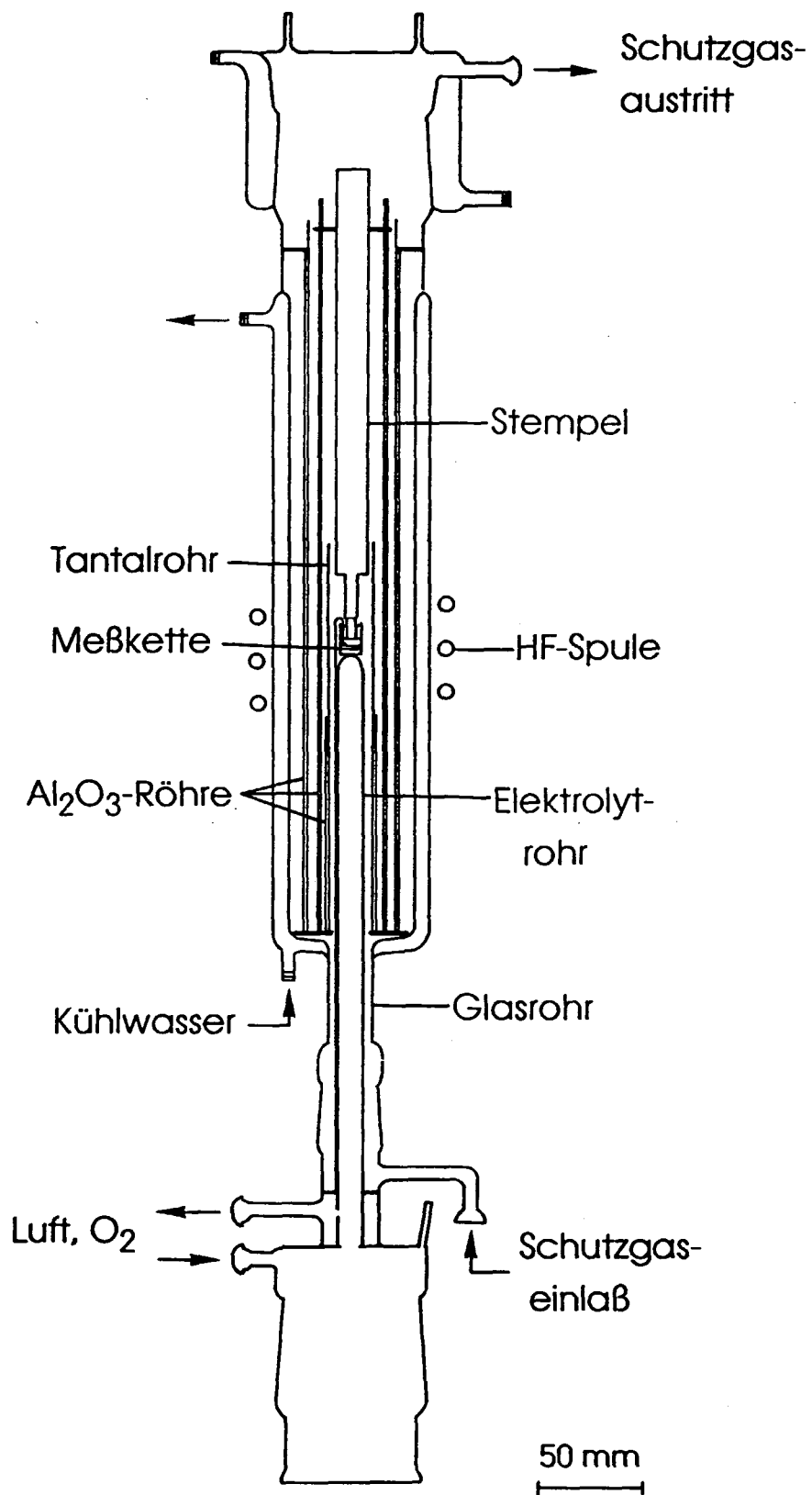


Abb. 3.3: Schnitt durch das Reaktionsrohr

Das Glasrohr (sowie die HF-Spule) wird in seiner vollen Länge (ca. 350 mm) von Wasser mit einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 5 l/min gekühlt. Zwischen Kühlmantel und Tantalrohr befinden sich zwei Al_2O_3 -Rohre, um den Verlust thermischer Energie durch Abstrahlung zu verhindern. Die Meßzelle, von einem Al_2O_3 -Rohr (Meßkette I) bzw. vom Elektrolytrohr (Meßkette II) getragen, konnte von unten in die Meßkammer eingeschoben werden.

Die Temperaturmessung erfolgte mittels zweier dicht unterhalb und oberhalb der Meßzelle angebrachter Thermoelemente (PtRh 10-Pt, Typ S). Ein drittes zwischen Meßkette und Tantalrohr angebrachtes PtRh-Pt-Thermoelement diente zur Regelung der HF-Heizung.

Die Messung der EMK erfolgte über ein hochohmiges Digitalmultimeter (PREMA 6031) mit einem Eingangswiderstand von 10 G Ω . Der Titrationsstrom wurde über den Spannungsabfall eines 1k Ω -Widerstandes (Genauigkeit 0,1%) ebenfalls mit dem Digitalmultimeter gemessen.

Als Schutzgas wurde hochreines Argon (99,9997 %) verwendet. Vor Eintritt in das Reaktionsrohr durchläuft es zunächst einen oxidierten BTS-Katalysator (Fluka, R 3-11) bei einer Temperatur von 200°C zur Entfernung von H_2 und CO. Anschließend wird das Gas über P_2O_5 getrocknet und durch eine mit einer Mischung aus CuO und Cu_2O gefüllte Säule geführt. Der auf das Gleichgewicht $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ eingestellte Sauerstoffgehalt des Schutzgases konnte durch die Temperatur der Kupferoxidsäule gezielt verändert werden. Der Sauerstoffpartialdruck dieses Gleichgewichtes in Abhängigkeit von der Temperatur (in K) ergibt sich aus der Beziehung ⁵⁷⁾

$$\log p_{\text{O}_2} = -\frac{15287}{T} - 2,7 \cdot \log T + 19,4 . \quad (17)$$

Abbildung 3.4 zeigt den Verlauf von $\log p_{\text{O}_2}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für das Gleichgewicht $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$. Bei einer Säulentemperatur von beispielsweise 300°C würde der Sauerstoffpartialdruck des Schutzgases nach Durchströmen des Kupferoxid-Gemisches einen Wert von

$2 \cdot 10^{-15}$ bar haben. Bei der Verwendung der Kupferoxid-Säule muß darauf geachtet werden, daß die Säulen-Temperatur nicht zu niedrig gewählt wird, denn bei zu niedrigen Temperaturen ist die Einstellung des Gleichgewichtes nicht mehr gewährleistet. Aus diesem Grund wurde ein Erfahrungswert von 250°C nicht unterschritten.

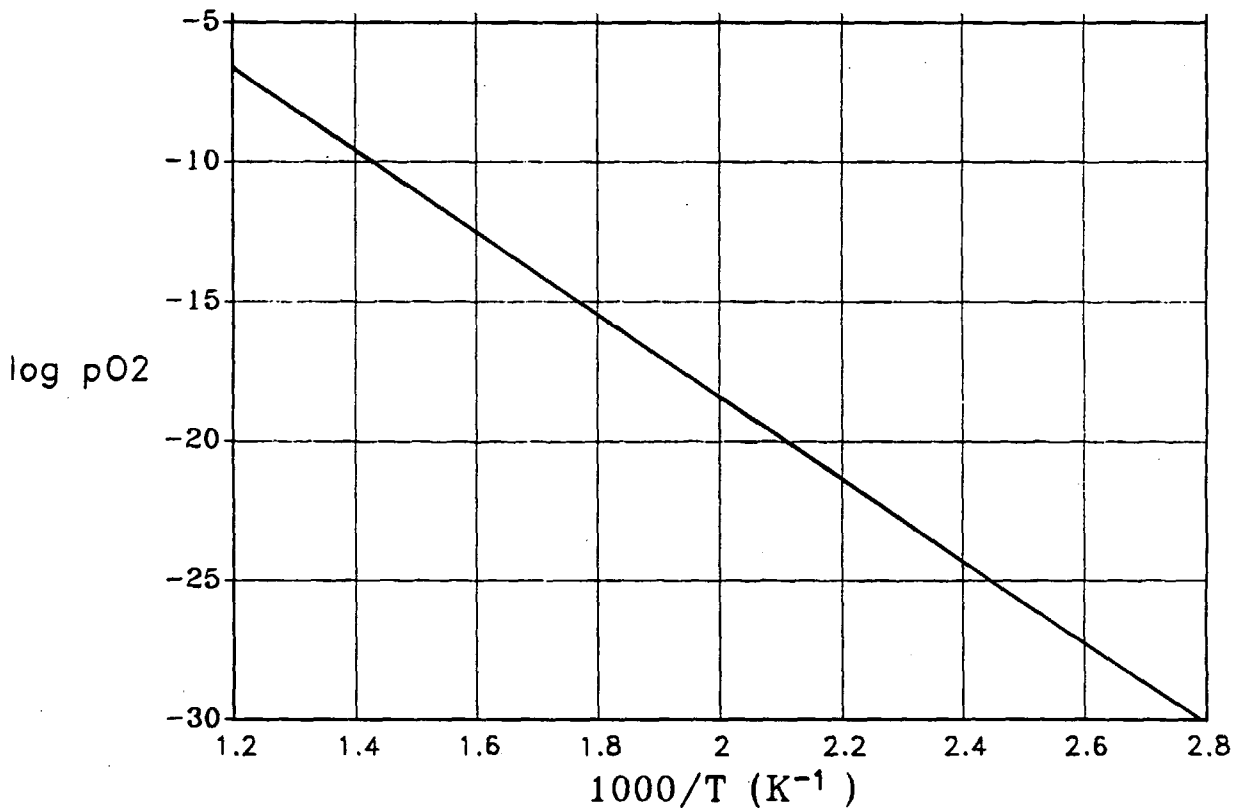


Abb. 3.4: $\log p_{\text{O}_2}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für das Gleichgewicht $\text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2} \cdot \text{O}_2 \longrightarrow 2 \cdot \text{CuO}$

Das Schutzgas strömte in die Apparatur mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 20 l/h gegen Atmosphärendruck.

Abbildung 3.5 zeigt eine schematische Darstellung der Schutzgasreinigung. In der Abbildung 3.6 wird die gesamte Apparatur mit Reaktionsrohr (links) und Gasreinigungsanlage gezeigt.

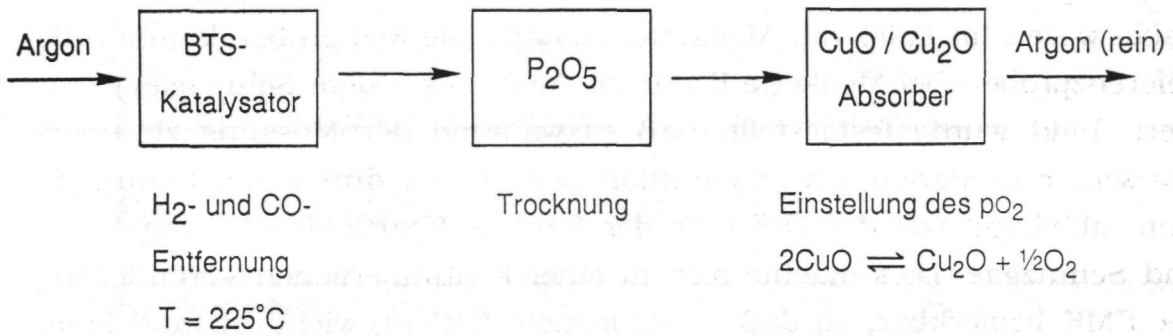
Schutzgasreinigung

Abb. 3.5: Schematische Darstellung der Schutzgasreinigung

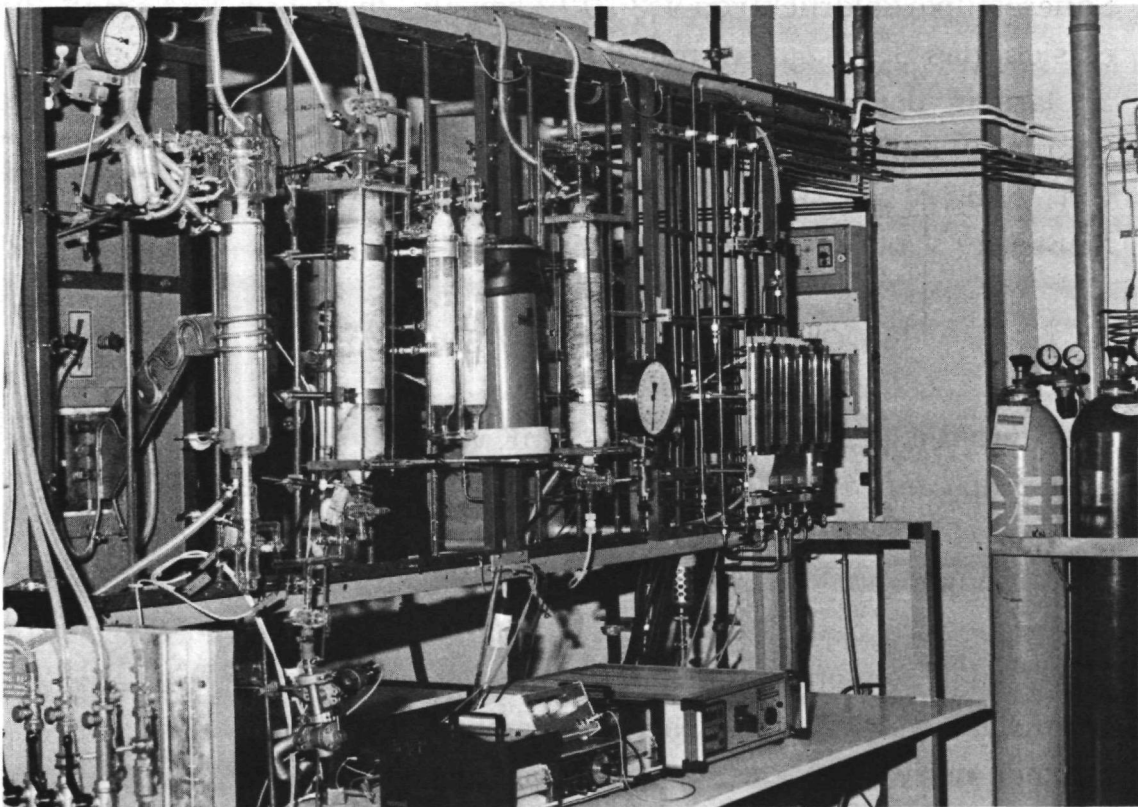


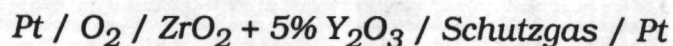
Abb. 3.6: Apparatur mit Reaktionsrohr (links) und Gasreinigungsanlage

3.3.2 Mögliche Fehlerquellen

3.3.2.1 Einfluß des äußeren Sauerstoffpartialdruckes

Ursprünglich wurde ohne Abdichtung der Meßprobe im Tiegel gearbeitet. Dabei waren im Falle von Meßkette I sowohl die Meßprobe als auch die Referenzprobe - bei Meßkette II nur die Meßprobe - dem Schutzgas exponiert. Bald wurde festgestellt, daß es während der Messung zu unerwünschter Oxidation bzw. Reduktion der Proben durch das Schutzgas kam, abhängig von der Differenz der Sauerstoffpartialdrücke von Probe und Schutzgas. Dies machte sich in einer kontinuierlichen Veränderung der EMK bemerkbar, so daß es zu keinem Gleichgewichtszustand kam. Aus diesem Grund wurde der Versuch unternommen, eine der Elektroden der Meßkette I in einem gasdichten Tiegel einzuschließen und den Sauerstoffpartialdruck des Schutzgases dem der anderen Elektrode anzupassen. Für die Meßkette I ergaben sich also folgende Möglichkeiten:

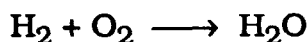
1. Verwendung von Fe/FeO als Referenzprobe und Einschluß der Meßprobe in den Tiegel. Bei 1000° C weist das Gleichgewicht Fe/FeO einen Sauerstoffpartialdruck von $1,3 \cdot 10^{-15}$ bar auf. In diesem Fall empfiehlt es sich, das Schutzgas durch die Kupferoxid-Säule bei 300°C strömen zu lassen, denn - wie aus Abbildung 3.4 ersichtlich - erhält das Schutzgas auf diese Weise einen theoretischen Sauerstoffpartialdruck von $2 \cdot 10^{-15}$ bar. Dieser Wert wurde auch experimentell mit der Meßkette



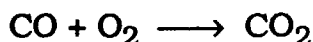
bestätigt: die Messung ergab eine EMK von 935 mV; daraus errechnet sich ein p_{O_2} von $1,6 \cdot 10^{-15}$ bar.

2. Verwendung von MnO/Mn₃O₄ als Referenzprobe und Einschluß der Meßprobe in den Tiegel. Bei 1000°C weist das Gleichgewicht MnO/Mn₃O₄ einen Sauerstoffpartialdruck von $2,5 \cdot 10^{-7}$ bar auf. Als Schutzgas wurde in diesem Fall gereinigtes Argon - ohne Durchströmen der Kupferoxid-Säule - verwendet. Der Sauerstoffpartialdruck des Schutzgases wird dann durch die geringen Verunreinigungen des gereinigten Argongases bestimmt und wird hauptsächlich durch die

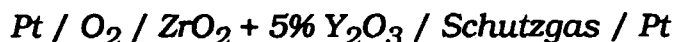
Reaktionen



und



gesteuert. Er wurde ebenfalls mit der Meßkette



gemessen. In diesem Fall ergab sich allerdings kein konstanter EMK-Wert: die EMK schwankte im Bereich von 600 bis 700 mV, was einem p_{O_2} von $10^{-9,5}$ bis 10^{-11} bar entspricht. Die Schwankungen der EMK und der niedrige Wert des resultierenden Sauerstoffpartialdruckes könnte auf eine mögliche Getterung des Sauerstoffes im Schutzgas - der in sehr geringen Mengen vorhanden ist - durch das Tantalrohr hinweisen, wodurch die oben genannten Gleichgewichte stark beeinflußt werden würden.

3. Wenn die Referenzprobe einen niedrigeren Sauerstoffpartialdruck aufweist, z.B. im Falle von $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -mit einem Sauerstoffpartialdruck von $1,6 \cdot 10^{-22}$ bar bei 1000°C - ist es angebracht, die Referenzprobe in den Tiegel einzuschließen und die höher oxidierte Meßprobe dem Schutzgas zu exponieren.
4. In Fällen, in denen Meßprobe und Referenzprobe sich nicht stark gegenseitig beeinflussen und in denen ihre Sauerstoffpartialdrücke nicht leicht dem des Schutzgases anzupassen sind, wurde die Anordnung von Abb. 3.7 mit Erfolg angewendet. Hierbei werden als Elektrolyt die im Abschnitt 3.1.1.1 beschriebenen ZrO_2 -Pellets verwendet.

Im Falle von Meßkette II war bereits der Meßprobenraum vom Referenzgasraum abgetrennt, so daß lediglich eine Anpassung des Sauerstoffpartialdruckes des Schutzgases an den der Meßprobe notwendig war. So konnte oft die Anordnung von Abbildung 3.8 mit Erfolg verwendet werden. War die Anpassung schwierig, so wurde die Meßprobe gemäß Abb. 3.2 in den Tiegel eingeschlossen.

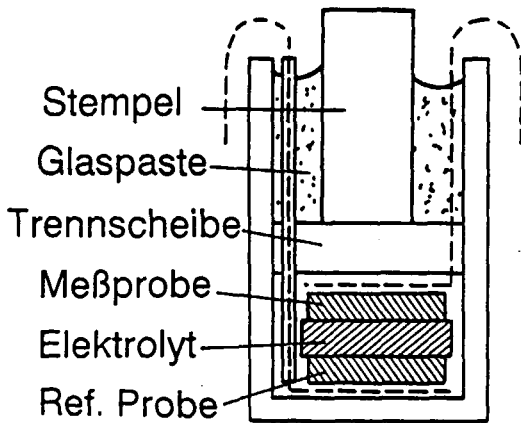


Abb. 3.7: Meßkette I
ohne Abtrennung von
Meß- und Referenzprobe

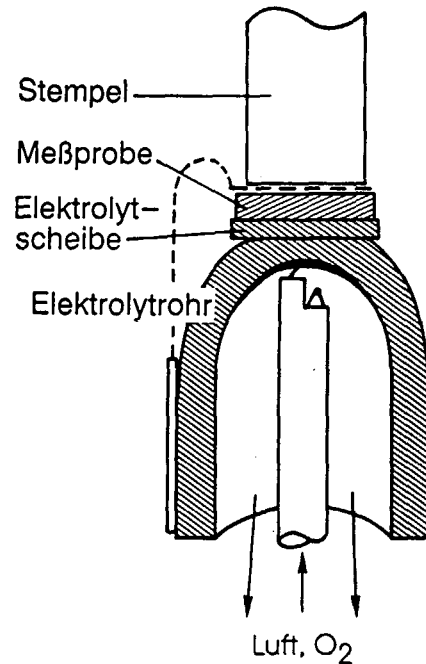


Abb. 3.8: Meßkette II
ohne Abdichtung der
Meßprobe

3.3.2.2 Thermospannungen

Befinden sich die Potentialabgriffe in einer Festelektrolytzelle nicht auf gleicher Temperatur, so enthält die gemessene Zellspannung neben der rein galvanischen EMK eine für den Elektrolyten charakteristische Thermospannung:

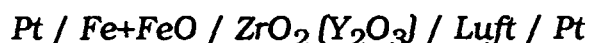
Zellspannung = galvanische EMK + Thermospannung (Elektrolyt) ³²⁾

Für die meßbare nicht isotherme EMK gilt unter bestimmten hier geltenden Voraussetzungen ³²⁾ die Gleichung

$$E = -\frac{1}{4F} \cdot (\mu''_{O_2}(T_2) - \mu'_{O_2}(T_1)) - \alpha \cdot (T_2 - T_1) \quad [18]$$

Der Koeffizient α [$\text{mV} \cdot \text{K}^{-1}$] entspricht der Thermokraft des Festelektrolyten in der Zelle. Für Zirkonium-Basis Elektrolyte weist α (nach Goto et al. ⁸⁹⁾) einen Wert von $0,095 \pm 0,005 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$ auf.

Wie später gezeigt wird, kann der maximale Temperaturgradient in der Meßzelle auf etwa 20°C geschätzt werden. Würde man die EMK der Kette



messen, wobei die Fe+FeO-Elektrode eine Temperatur von 1020°C, die Lufterlektrode aber 1000°C aufweist, so würde - nach Gleichung (18) - die gemessene EMK 0,886 V betragen. Bei gleicher Elektrodentemperatur (1000°C) würde dagegen die EMK einen Wert von 0,895 V haben. Der absolute Fehler beträgt in diesem Fall 9 mV.

Der EMK-Fehler aufgrund von Thermospannungen hängt davon ab, wie stark die zu messenden Gleichgewichte von der Temperatur abhängen. Im Mittel kann der EMK-Fehler bei einem Temperaturgradienten von 20°C ($\pm 10^\circ\text{C}$) auf etwa ± 5 mV geschätzt werden.

3.3.3 Steuerung und Datenerfassung

Die Steuerung des HF-Generators erfolgte - wie bereits erwähnt - über ein zwischen Meßkette und Tantalrohr angebrachtes Thermoelement, das an einen Mikroprozessor-gesteuerten Temperaturregler (Newtronic Micro 96) angeschlossen war. Damit bestand die Möglichkeit, ein vorgegebenes Temperaturprogramm automatisch ablaufen zu lassen.

Die Messung der EMK (sowie des Titrationsstromes) erfolgte über ein Digitalmultimeter (PREMA 6031, 10 G Ω Innenwiderstand) mit einem eingebauten 20-Kanal Meßstellenumschalter und IEEE 488-Schnittstelle für den Anschluß an den Computer.

Die Temperaturmessung erfolgte mittels PtRh-Pt-Thermoelemente. Jede Thermospannung wurde zu einem Meßumformer (Hartmann & Braun, TEU 315) geleitet, der als Ausgangssignal eine eingeprägte linearisierte Gleichspannung im Bereich 0 bis 10 V (entspricht 0 bis 1600°C für PtRh-Pt) lieferte. Das Signal wurde mit dem Digitalmultimeter gemessen und über die IEEE-Schnittstelle zum Computer geleitet (s. Abb. 3.9).

Die Datenerfassung erfolgte über ein Turbo-Pascal-Programm, das die

einzelnen Kanäle des Digitalmultimeters nacheinander abfragte, die Werte speicherte, die Umrechnung der EMK durchführte und den Meßablauf auf einem Bildschirm graphisch darstellte.

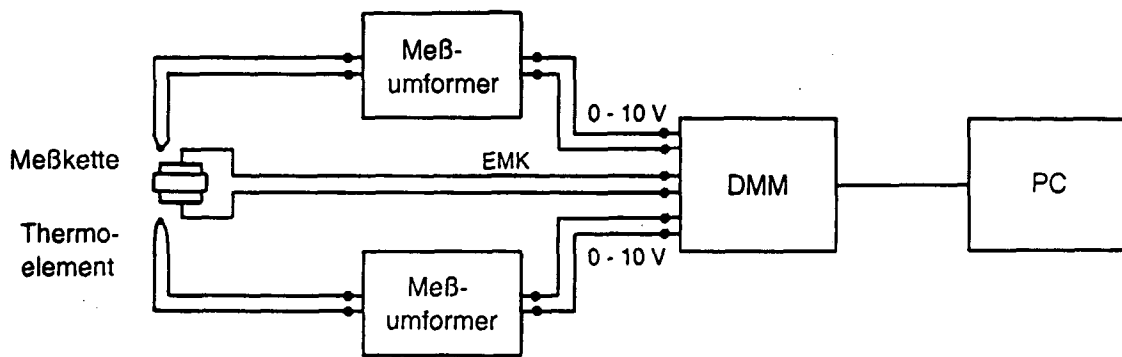


Abb. 3.9: Schematische Darstellung der Steuerungs- und Datenerfassungseinrichtungen für EMK-Messungen

3.4 Durchführung der Messungen

3.4.1 Testmessungen

Um die Eignung und Funktionstüchtigkeit der aufgebauten Meßapparatur zu testen, wurden einige Voruntersuchungen durchgeführt.

Zunächst wurde die Temperaturverteilung des Meßraumes in axialer und radialer Richtung gemessen, um die Temperaturkonstanz der Meßzelle zu überprüfen und um Angaben über mögliche Temperaturgradienten zu erhalten. Das Temperaturprofil in axialer Richtung für eine Temperatur um 1000°C ist in der Abbildung 3.10 dargestellt. Daraus resultiert ein etwa 18 mm hoher Bereich, in dem die Temperatur um $\pm 10^{\circ}\text{C}$ vom Mittelwert abweicht. Diese Temperaturabweichung entspricht einem absoluten EMK-Fehler von rund $\pm 5\text{ mV}$, wie im Abschnitt 3.3.2.2 gezeigt wurde. Der Temperaturgradient in radialer Richtung betrug nur wenige Grad und wurde vernachlässigt.

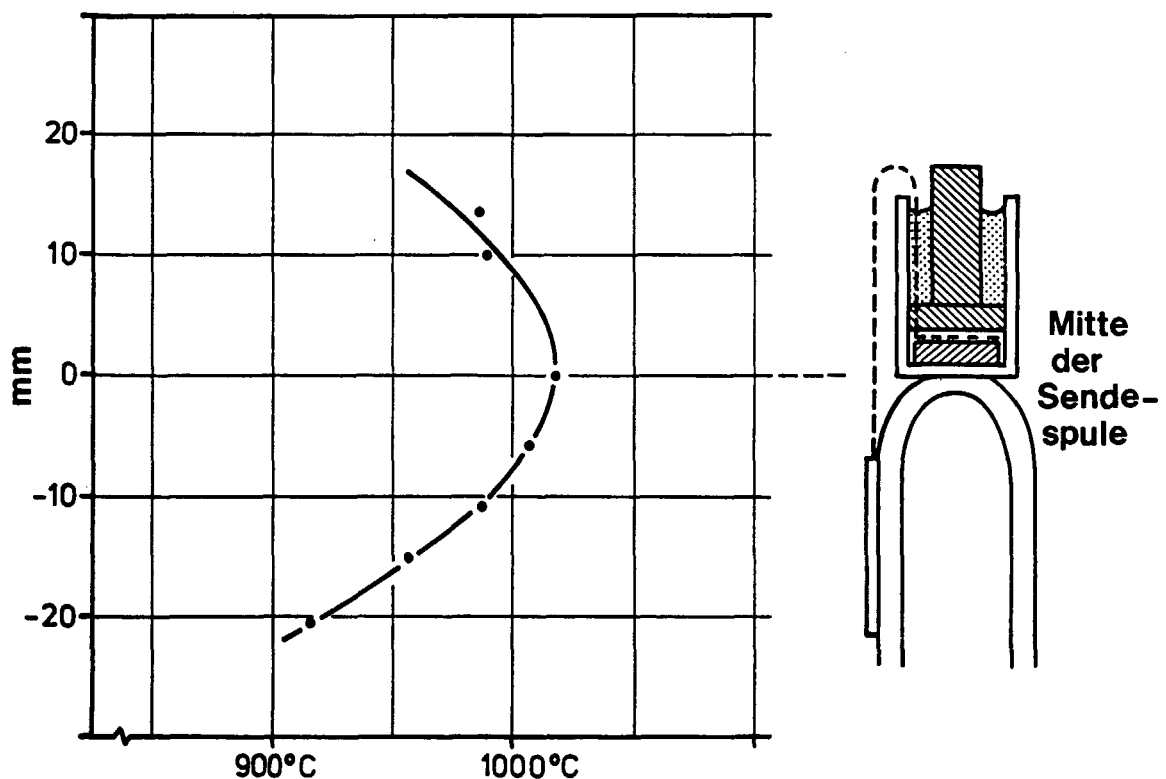
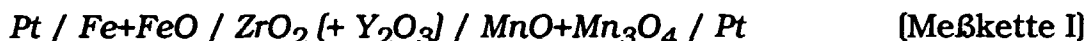


Abb. 3.10: Temperaturprofil des Meßraumes und Lage der Meßkette

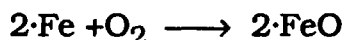
Die Funktionstüchtigkeit der beiden Meßketten I- und II wurde anhand von EMK-Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur an den Ketten



und



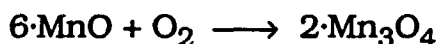
und durch Vergleich mit Literaturwerten getestet. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Abbildungen 3.11 und 3.12 dargestellt. Sie werden mit den von Charette und Flengas ⁷⁸⁾ für die Gleichgewichte Fe/FeO und MnO/Mn₃O₄ sowie mit den von Rizzo et al ⁷⁹⁾ für Fe/FeO und von Schaefer ⁸²⁾ für MnO/Mn₃O₄ gemessenen Werten verglichen. In beiden Meßketten ergibt sich eine gute Übereinstimmung. Aus der Messung mit der Meßkette II läßt sich die Gibbs'sche Reaktionsenthalpie des Gleichgewichtes



in Abhängigkeit von der Temperatur errechnen. Sie beträgt

$$\Delta G(\text{Fe/FeO}) = 527,05 - 0,129\cdot T \text{ kJ } (\pm 0,7) .$$

Mit dieser Gleichung kann aus der Messung mit der Meßkette I die Gibbs'sche Reaktionsenthalpie des Gleichgewichtes



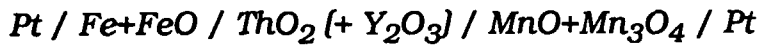
in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden. Sie beträgt

$$\Delta G(\text{MnO/Mn}_3\text{O}_4) = 450,7 - 0,229\cdot T \text{ kJ } (\pm 1) .$$

Für alle weiteren Messungen mit Fe/FeO oder MnO/Mn₃O₄ als Referenzelektrode wurden diese Werte für die Berechnung des p_{O_2} aus der gemessenen EMK verwendet.

Damit wird die Eignung der Meßapparatur für EMK-Messungen gezeigt.

Darüber hinaus wurde die EMK der Kette



[Meßkette I]

als Funktion der Temperatur gemessen, um die Eignung der hergestellten ThO_2 -Pellets als Elektrolyt zu testen. Die Ergebnisse dieser Messungen, sowie derjenigen mit ZrO_2 als Elektrolyt, sind in der Abbildung 3.13 dargestellt. Es ergibt sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten.

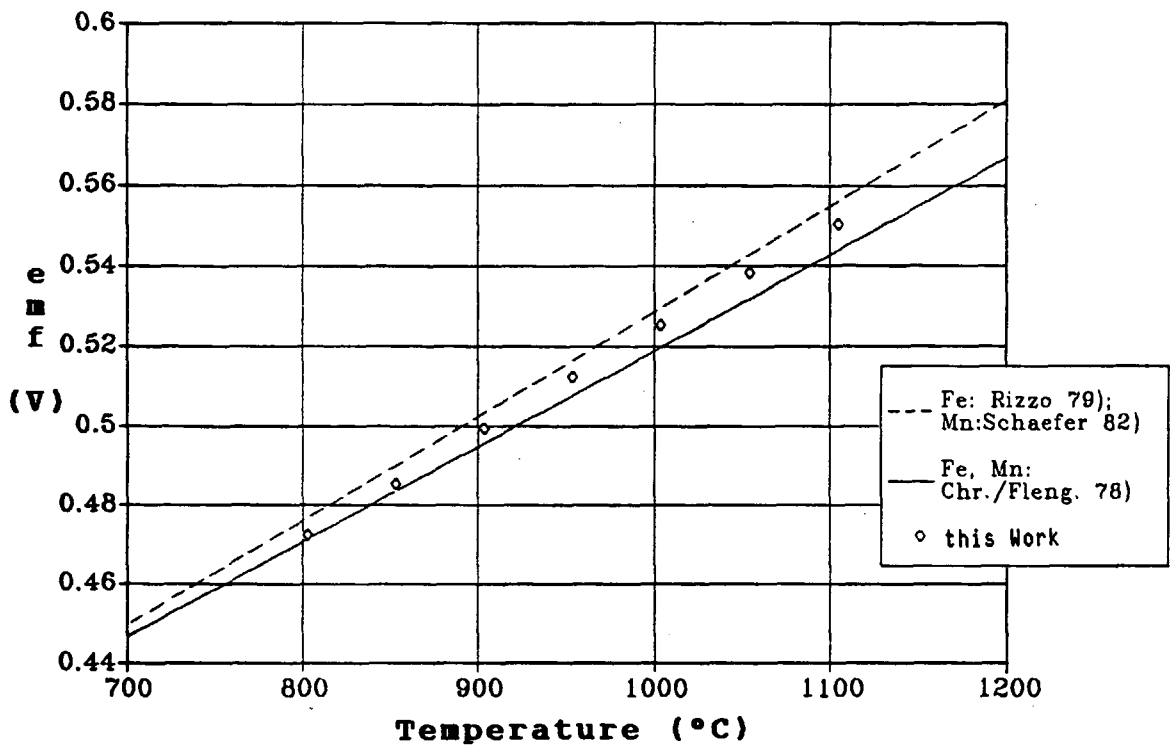


Abb. 3.11: EMK der Kette $\text{Pt} / \text{Fe}+\text{FeO} / \text{ZrO}_2 / \text{MnO}+\text{Mn}_3\text{O}_4 / \text{Pt}$ als Funktion der Temperatur

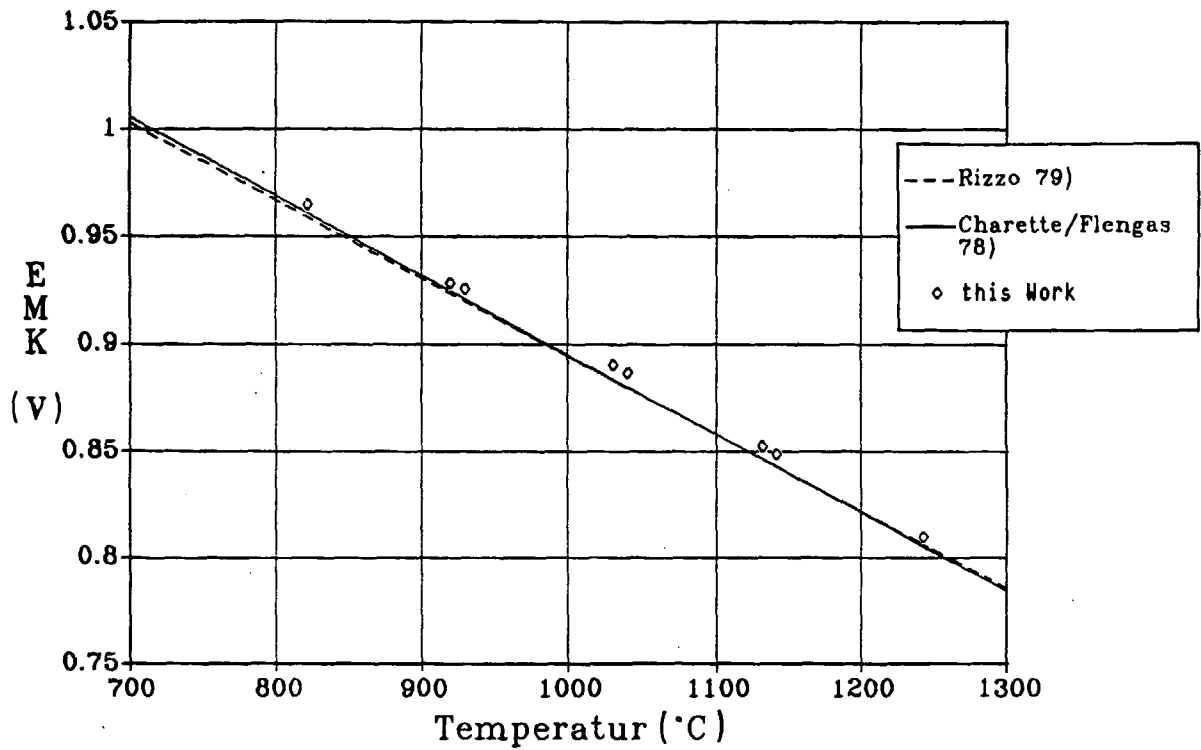


Abb 3.12: EMK der Kette $\text{Pt} / \text{Fe}+\text{FeO} / \text{ZrO}_2 / \text{Luft} / \text{Pt}$ als Funktion der Temperatur

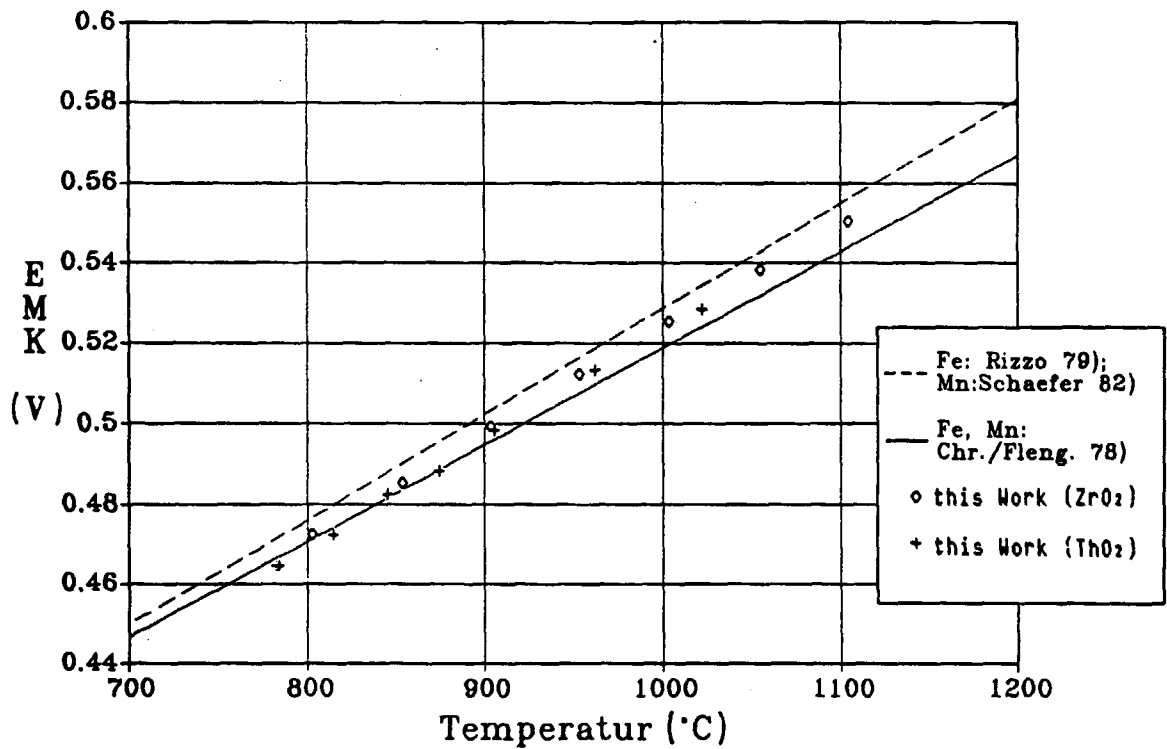


Abb. 3.13: EMK der Kette $\text{Pt} / \text{Fe}+\text{FeO} / \text{ThO}_2 / \text{MnO}+\text{Mn}_3\text{O}_4 / \text{Pt}$ als Funktion der Temperatur

3.4.2 Meßablauf

Nach der Herstellung des Pulvers, dem Pressen und Sintern der Proben (im Abschnitt 3.1.2 beschrieben), erfolgte die röntgenographische Phasenuntersuchung und gegebenenfalls die Bestimmung der Gitterparameter. Die Proben wurden anschließend geschliffen und gewogen, wobei Pellets mit einem Gewicht von durchschnittlich 250 mg eingesetzt wurden. Nach Einbau in der Meßkette und Abdichten mit Glaspaste, wurde die Kette in die Meßkammer eingeschleust. Durch mehrfaches Evakuieren und Spülen mit Schutzgas wurde das Meßrohr mit der eingebauten Meßkette von Sauerstoffspuren gereinigt. Innerhalb einer Stunde wurde dann die Meßkette auf 1000°C aufgeheizt. Je nach Zusammensetzung war eine Zeit von zwei Stunden bis zu mehreren Tagen erforderlich, bis sich ein stabiler Wert für die EMK einstellte. Anschließend erfolgte - falls notwendig - die coulometrische Titration. Nach jeder Titration war eine Zeit von mindestens fünf Stunden erforderlich, um die durch die Titration aufgebaute Polarisierung abklingen zu lassen, so daß eine konstante EMK gemessen werden konnte. Abbildung 3.14 zeigt den Ablaufplan einer Messung.

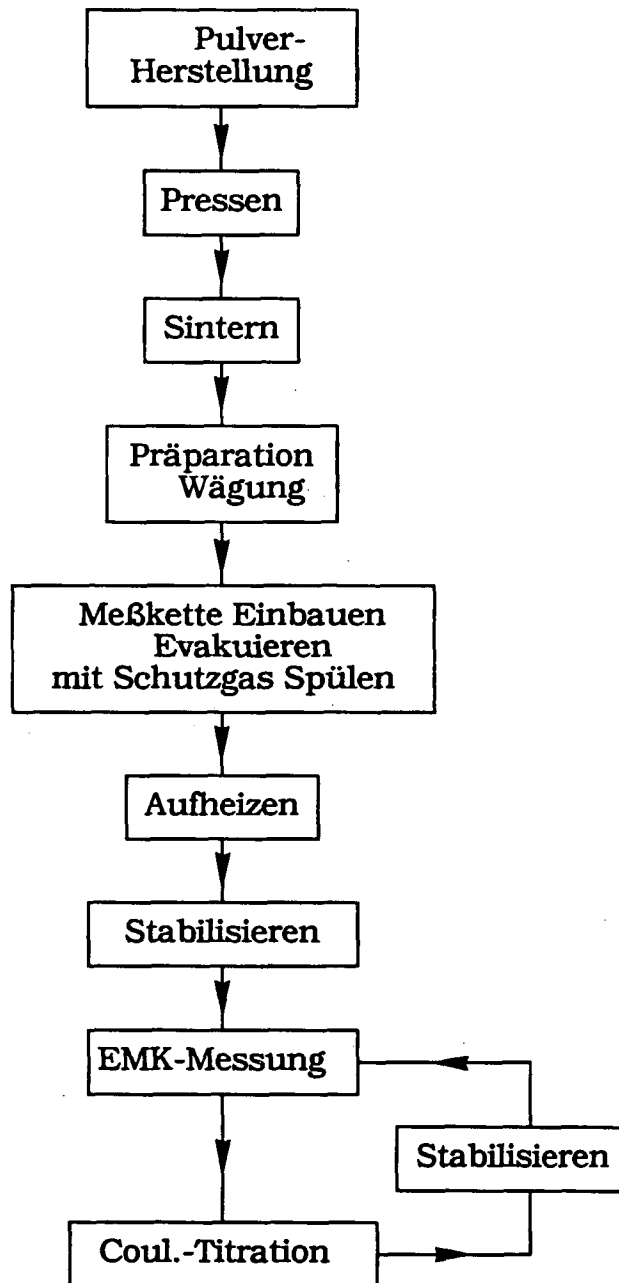


Abb. 3.14: Fließschema einer Messung

3.4.3 Reproduzierbarkeit und Fehlerrechnung

Die EMK-Messungen zeigten eine gute Reproduzierbarkeit, wobei sich bei ein und der selben Probe eine Abweichung von maximal ± 5 mV ergab. Die Addition dieser Unsicherheit zu dem Fehler von ± 5 mV aufgrund von Temperaturgradienten (s. Abschnitt 3.3.2.2) ergibt eine Gesamtunsicherheit von ± 10 mV.

Der entsprechende Fehler des $\log p_{O_2}$, $\sigma(\log p_{O_2})$, errechnet sich aus der Abweichung der EMK, $\sigma(E)$, mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetzes. Aus Gleichung (9) ergibt sich

$$\log p'_{O_2} = \frac{4F}{RT} \cdot \log e \cdot E + \log p''_{O_2} . \quad (19)$$

Aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz

$$\sigma(y) = \left[\sum \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \sigma(x_i) \right)^2 \right]^{1/2} \quad (20)$$

mit $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ folgt

$$\sigma(\log p'_{O_2}) = \frac{d(\log p'_{O_2})}{dE} \cdot \sigma(E) = \frac{4F}{RT} \cdot \log e \cdot \sigma(E) . \quad (21)$$

Für die im allgemeinen verwendete Meßtemperatur $T = 1273$ K und $\sigma(E) = 0,010$ V ergibt sich eine Unsicherheit des $\log p_{O_2}$ von $\pm 0,16$.

4. Ergebnisse und Diskussion

Zunächst werden die drei quasi-binären Systeme Ti-Cr-Oxid, Cr-Mn-Oxid und Mn-Ti-Oxid behandelt. Sie bilden die Kanten des quasi-ternären Systems Cr-Mn-Ti-Oxid, das im Anschluß daran behandelt wird. Die Untersuchungen wurden bei 1000°C im Sauerstoffpartialdruckbereich von 0,21 bis 10^{-21} bar ausgeführt.

4.1 Die quasi-binären Systeme

4.1.1 Das System Ti-Cr-Oxid

Beim System Ti-Cr-Oxid lagen bereits Phasen- und Gitterparameteruntersuchungen von Proben vor, die unter den Standard-Sauerstoffpartialdrücken 0,21 und 10^{-21} bar geglüht worden waren, ebenso wie einzelne Glühungen bei mittleren Sauerstoffpartialdrücken ($10^{-4,5}$, $10^{-12,3}$, $10^{-14,5}$, $10^{-17,3}$ und $10^{-18,3}$ bar, vgl. Abschnitt 3.1.2.2) ²¹⁾. Das sich aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen ergebende Phasendiagramm ist in der Abbildung 4.1 dargestellt. Eine horizontale Phasengrenze bei etwa 10^{-18} bar teilt das Diagramm in zwei Sauerstoffpartialdruckbereiche, in denen im wesentlichen jene Phasen vorhanden sind, die unter den zwei Standard-Bedingungen gefunden worden sind.

Oberhalb 10^{-18} bar findet man - neben Cr_2O_3 , das sich im gesamten Untersuchungsbereich unabhängig von p_{O_2} bildet - die Andersson Phasen $A_n = \text{Cr}_2\text{Ti}_{n-2}\text{O}_{2n-1}$ und Rutil (TiO_2). Der kontinuierliche Bereich der E-Phase, von dem in der Literatur bei Messungen oberhalb 1200°C unter Luft berichtet wird ^{14-17,90)}, wurde bei 1000°C nicht gefunden. Es tritt nur die A_5 -Verbindung $\text{Cr}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ auf, wobei diese Phase erst unterhalb etwa 10^{-12} bar stabil ist. Oberhalb 10^{-12} bar ist sie metastabil und zerfällt in Cr_2O_3 und A_n -Phase. Aus diesem Grund wird diese Phasengrenze im Phasendiagramm strichpunktiert dargestellt. Die kontinuierliche A-Phase ist auch bei 1000°C vorhanden. Wie bei höheren Temperaturen endet sie ebenfalls bei einem Chromanteil von 12%, sie beginnt allerdings nicht bei $n = 8$ oder 9, sondern wahrscheinlich erst bei $n = 11$ oder 12. Die genaue Abgrenzung dieses Bereiches ist aufgrund der zahlreichen Beugungslinien der triklin kristallisierenden A-Phasen nicht genau festzulegen. Der konti-

nuierliche Bereich der A-Phase wird daher im Phasendiagramm durch unterbrochene Begrenzungslinien dargestellt.

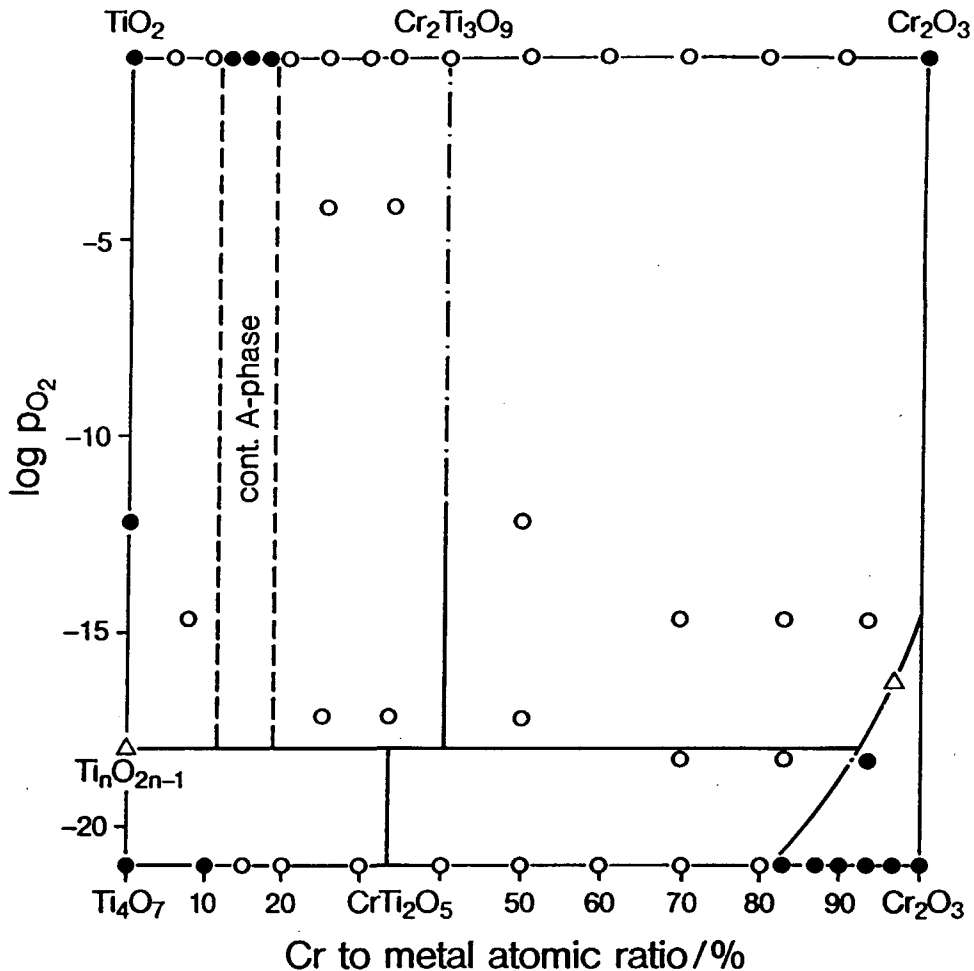


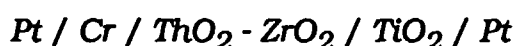
Abb. 4.1: Phasendiagramm des quasi-binären Systems Cr-Ti-Oxid bei 1000°C in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.
● = einphasig ; ○ = zweiphasig ; Δ = EMK-Messungen

Unterhalb 10^{-18} bar findet man - neben einem einphasigen Cr_2O_3 -Bereich mit einer deutlichen Titanlöslichkeit - die Verbindung $CrTi_2O_5$ sowie die Magneli-Phasen Ti_nO_{2n-1} . Der Index n weist bei 10^{-21} bar, in Übereinstimmung mit der Literatur ⁹¹⁻⁹²⁾, den Wert 4 auf und nimmt mit wachsendem Sauerstoffpartialdruck zu, wobei der Abstand zwischen den Phasengrenzen immer kleiner wird, bis sie schließlich in einem Kontinuum unterhalb 10^{-18} bar verschmelzen. Die monokline Verbindung $CrTi_2O_5$ wurde auch von Müller-Buschbaum und Bluhm ⁹³⁾ gefunden und charakterisiert.

Durch Glühen von Proben unterschiedlicher Zusammensetzung bei ein und demselben Sauerstoffpartialdruck und Bestimmung der Phasen sowie ihrer Intensitäten und Gitterparameter lassen sich vertikal verlaufende Phasengrenzen relativ genau bestimmen. Dagegen ist die Bestimmung bei nicht vertikal verlaufenden Phasengrenzen schwieriger, da hierzu Glühungen bei unterschiedlichen, nah aneinander liegenden Sauerstoffpartialdrücken erforderlich sind. Der gewünschte Sauerstoffpartialdruck läßt sich oft nicht genau genug einstellen oder ist mit den vorhandenen Methoden schwierig zu realisieren. Gerade solche nicht vertikal verlaufenden Phasengrenzen lassen sich mit Hilfe von EMK-Messungen - und gegebenenfalls coulometrischen Titrationsen - bestimmen, wodurch die ergänzende Funktion dieser Methode zur röntgenographischen Phasenbestimmung klar zum Ausdruck kommt.

Im System Ti-Cr-Oxid gibt es zwei nicht vertikal verlaufende Phasengrenzen: der horizontale Übergang bei etwa 10^{-18} bar, der das Phasendiagramm in zwei p_{O_2} -Bereiche teilt, in denen im wesentlichen die unter den zwei Standard-Bedingungen gefundenen Phasen vorhanden sind, und die Grenze des einphasigen Gebietes, in dem die Titanlöslichkeit im Cr_2O_3 mit steigendem Sauerstoffpartialdruck abnimmt.

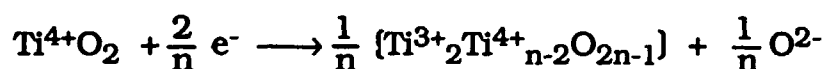
Um die genaue Lage der horizontalen Phasengrenze im Bereich 10^{-18} bar zu bestimmen wurde die EMK der Meßkette



bestimmt. Hierbei dienten als Elektrolyt zwei hintereinander geschaltete Elektrolyte, wie im Abschnitt 2.2 beschrieben. Das ThO_2 befindet sich an der Seite der niedriger oxidierenden Elektrode, in diesem Fall der Referenzelektrode Cr. Der ZrO_2 -Elektrolyt hat die Form eines Tiegels, in dessen Innerem sich die Pellets aus ThO_2 und aus Cr befinden. Der Tiegel wurde mit Glaspaste abgedichtet. Die am Übergang Elektrode/Elektrolyt ablaufenden Reaktionen sind



und



Die Messung ergab eine EMK von 0,228 V bei 1000°C, wobei nach Erreichen der Temperatur die Spannung bei diesem Maximalwert konstant blieb und nach etwa fünf Stunden zu sinken begann. Dies ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß die Magneli-Phasen $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ein Kontinuum am Übergang zum TiO_2 bilden.

Aus der Gibbs'schen Reaktionsenthalpie des Übergangs $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ nach Tretjakov ⁸⁵⁾

$$\Delta G = 179800 - 42,0 \cdot T \text{ cal}$$

ergibt sich für den Übergang $\text{TiO}_2/\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$

$$\log p_{\text{O}_2} = -18,2 \pm 0,2 .$$

In der Literatur ^{91,92)} findet man diesen Übergang bei $\log p_{\text{O}_2} = -18,8$. Dem widersprechen allerdings die Ergebnisse der Phasenbestimmungen der unter einen p_{O_2} von $10^{-18,3}$ bar geglühten Proben, aus denen hervorgeht, daß sie bereits unterhalb der Phasengrenze liegen.

Der Bereich der Magneli-Phasen wurde nicht näher untersucht. In der Literatur ^{91,92)} findet man den Übergang $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{Ti}_5\text{O}_9$ bei etwa 10^{-20} bar bei 1000°C und den Übergang $\text{Ti}_5\text{O}_9/\text{Ti}_6\text{O}_{11}$ bei etwa $10^{-19,8}$ bar. Alle weiteren Übergänge liegen zwischen $10^{-19,8}$ und $10^{-18,8}$ bar.

Eine Cr-Löslichkeit im Ti_4O_7 bei 1000°C und 10^{-21} bar ist offensichtlich vorhanden, wurde aber nicht näher untersucht.

Die Bestimmung der Löslichkeitsgrenze von Titan im Cr_2O_3 für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke wurde zum Teil aus Gitterparameter-, zum Teil aus EMK-Messungen bestimmt. Abbildung 4.2 zeigt das Volumen der Einheitszelle und das Verhältnis der Gitterparameter c/a der hexagonal indizierten Korund-Phase in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Aus diesem Diagramm wurde eine Titanlöslichkeit im Cr_2O_3 von 18% bei 10^{-21} bar bzw. 8% bei $10^{-18,3}$ bar entnommen.

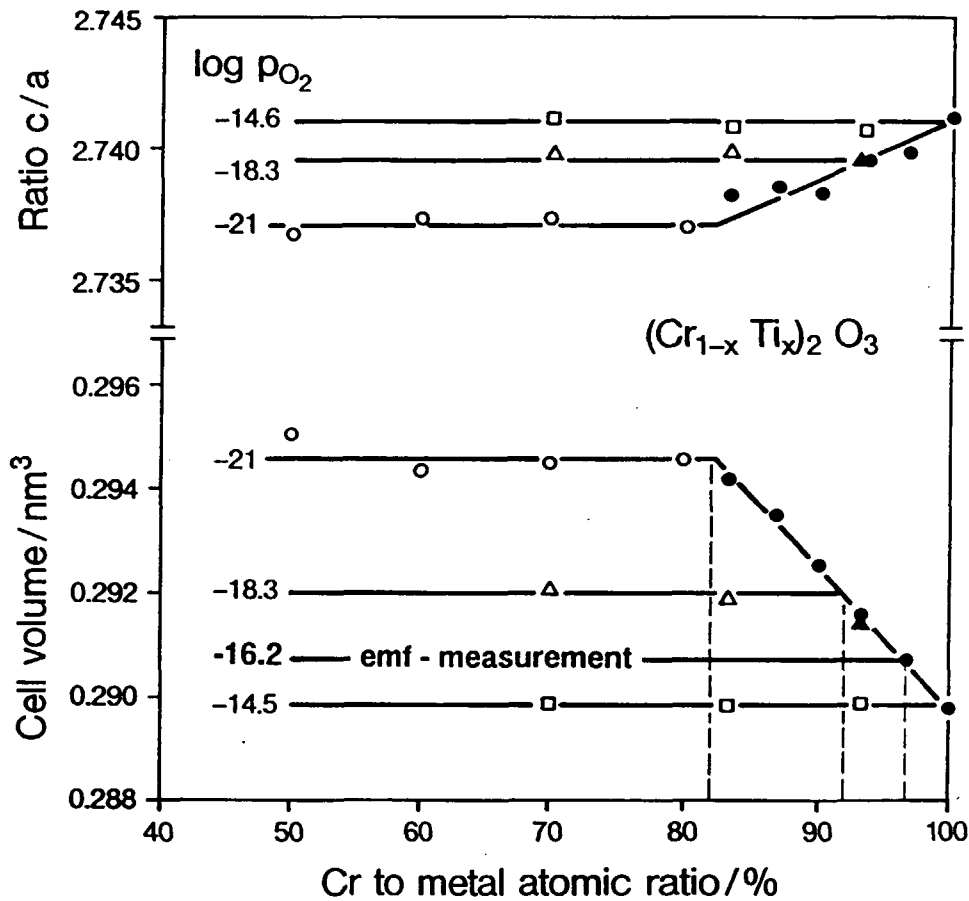
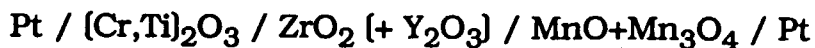
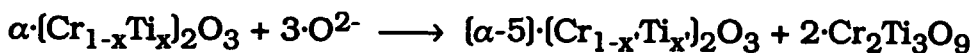


Abb. 4.2: Titanlöslichkeit im Cr_2O_3 (tetragonal indiziert) bei 1000°C und verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken

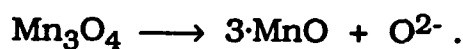
Ein weiterer Punkt auf der Phasengrenze dieses einphasigen Gebietes wurde durch die Messung der EMK der Kette



bestimmt, wobei die einphasige Meßprobe $[Cr,Ti]_2O_3$ einen Titananteil von 3,3% hatte. Die an den Übergängen Elektrode/Elektrolyt ablaufenden Reaktionen sind



und



Hierbei ist $x = 0,033$ und $x' = (\alpha-3)/(\alpha-5)$. Aus der Messung ergab sich

eine EMK von -0,610 V. Aus diesem Wert und der Gibbs'schen Reaktionsenthalpie des Überganges $\text{MnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ (s. Abschnitt 3.4.1) folgte $\log p_{\text{O}_2} = -16,2$. Somit wird die Bestimmung der Phasengrenze durch einen vierten Punkt belegt, wie aus den Abbildungen 4.1 und 4.2 ersichtlich wird. Bei 10^{-21} bar können etwa 18% der Chromatome durch Titan ersetzt werden. Man kann annehmen, daß das Titan in dem Mischoxid als dreiwertiges Kation auftritt, da die Löslichkeit mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck abnimmt und bei einem $\log p_{\text{O}_2} = -14,5$ endet. Bei höheren Sauerstoffpartialdrücken tritt nur vierwertiges Titan auf.

Oberhalb der Phasengrenze bei $p_{\text{O}_2} = 10^{-18}$ bar, die das Phasendiagramm in zwei Sauerstoffpartialdruckbereiche teilt, findet man kein dreiwertiges Titan mehr, außer beim $(\text{Cr,Ti})_2\text{O}_3$. Die Titanlöslichkeit im Cr_2O_3 reicht - wie bereits gesehen - bis zu einem p_{O_2} von $10^{-14,5}$ bar. Das bedeutet, daß durch die Lösung von dreiwertigen Titanionen in das Cr_2O_3 -Gitter eine Stabilisierung der Ti^{3+} -Wertigkeit erfolgt, was auf eine negative Mischungswärme zurückgeführt werden kann. Diese Mischungswärme kann aus den Sauerstoffpartialdrücken, bei denen die Ti^{3+} -Löslichkeit im Cr_2O_3 bzw. im übrigen Phasendiagramm verschwindet (d.h. $10^{-14,5}$ bzw. 10^{-18} bar), mit der Gleichung

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln p_{\text{O}_2}$$

berechnet werden. Sie beträgt $\Delta G = -90,17$ kJ.

4.1.2 Das System Cr-Mn-Oxid

Im quasi-binären System Cr-Mn-Oxid lagen bei 1000°C ebenfalls Phasen- und Gitterparameterbestimmungen von unter Standard-Bedingungen geglähten Proben vor ²¹⁾.

Unter Luft-Bedingungen ($p_{O_2} = 0,21$ bar) treten die Korund-Phase Cr_2O_3 , der Spinell $MnCr_2O_4$ und der Hausmannit Mn_3O_4 auf, der ebenfalls eine Spinell-Struktur besitzt ⁹⁴⁾. Im Cr_2O_3 können bis zu 1,6% der Chromionen durch Manganionen substituiert werden. Diese niedrige Manganlöslichkeit im Cr_2O_3 wird im folgenden außer Acht gelassen.

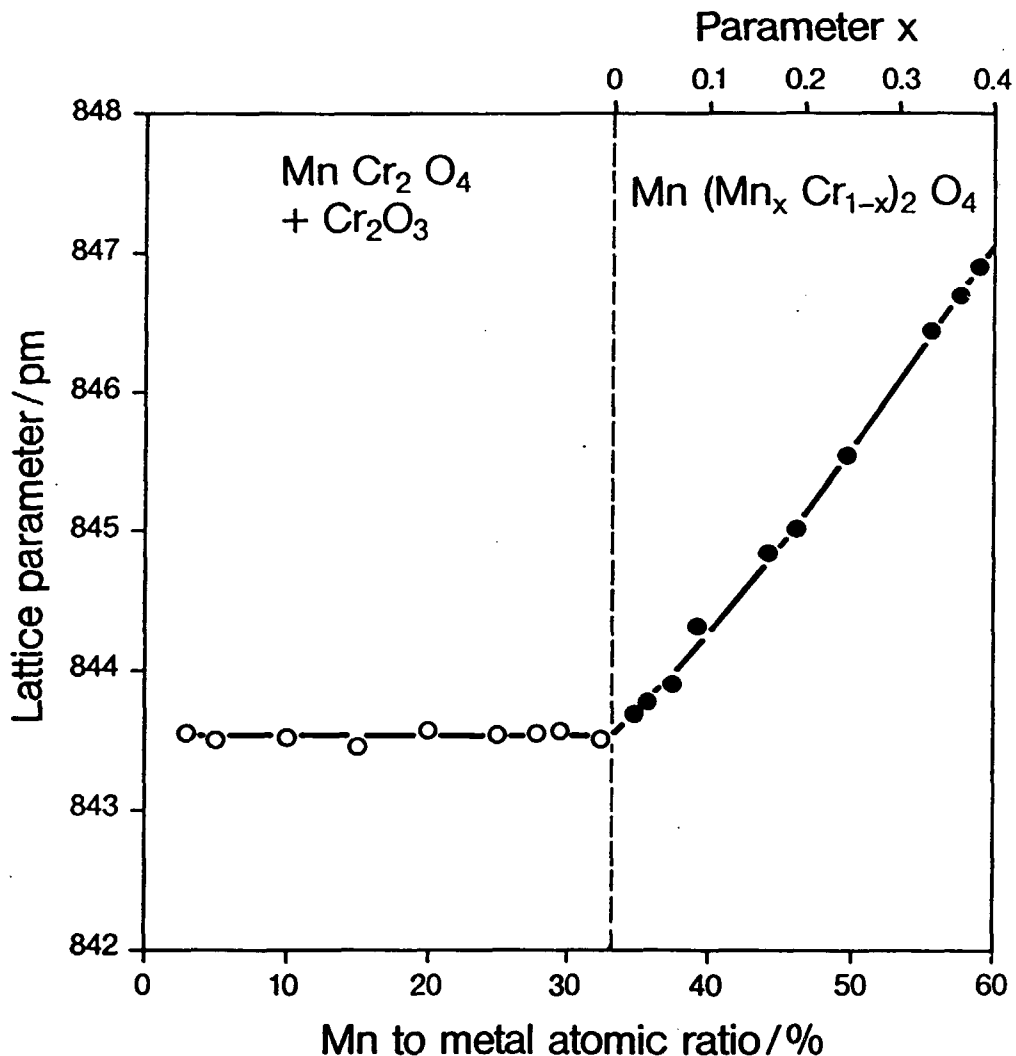


Abb. 4.3 : Gitterparameter der kubischen Spinellphase im System Cr-Mn-Oxid in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei 1000°C. ● = einphasig; ○ = zweiphasig ²¹⁾

Bei Mangananteilen der Metallionen von 33 bis 91% trat nur die Spinell-Phase $\text{Mn}^{2+}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})^{3+}_2\text{O}_4$ auf. Ausgehend vom Spinell $\text{Mn}^{2+}\text{Cr}^{3+}_2\text{O}_4$ entspricht der Parameter x dem Anteil an Chromionen, die durch dreiwertige Manganionen ersetzt worden sind. Der Gitterparameter des kubischen Spinells wächst mit zunehmendem Mangananteil (s. Abb 4.3). Der Schnittpunkt der durch die Gitterparameter des Spinells verlaufenden Linien im zweiphasigen Bereich mit Cr_2O_3 und im einphasigen kubischen Spinellbereich entspricht einen Mangananteil von 33%, d.h. der in dem zweiphasigen Bereich auftretende Spinell ist die stöchiometrische Verbindung MnCr_2O_4 . Für $x > 0,39$ (Mangananteil > 59%) wird der Spinell tetragonal.

Der Hausmannit Mn_3O_4 weist ebenfalls eine tetragonale Spinellstruktur auf. In ihm können bis zu 3,5 At% Chrom gelöst werden. Zwischen 91 und 96,5% des Mangananteils der Metallionen gibt es eine Mischungslücke, deren Existenz an Hand der Beugungslinien beider Spinelle für verschiedene Zusammensetzungen bewiesen wird (s. Abb 4.4). Abbildung 4.5 zeigt den Verlauf der Gitterparameter in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

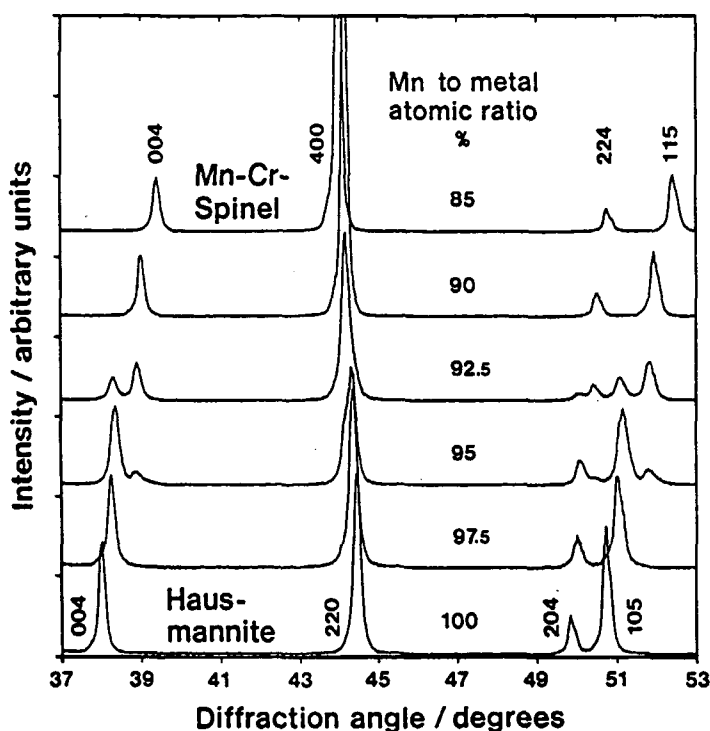


Abb. 4.4: Nachweis der Mischungslücke zwischen dem Cr-Mn-Spinell und Hausmannit an Hand der Beugungsdiagramme für verschiedene Zusammensetzungen (1000°C, Luft) ²¹⁾

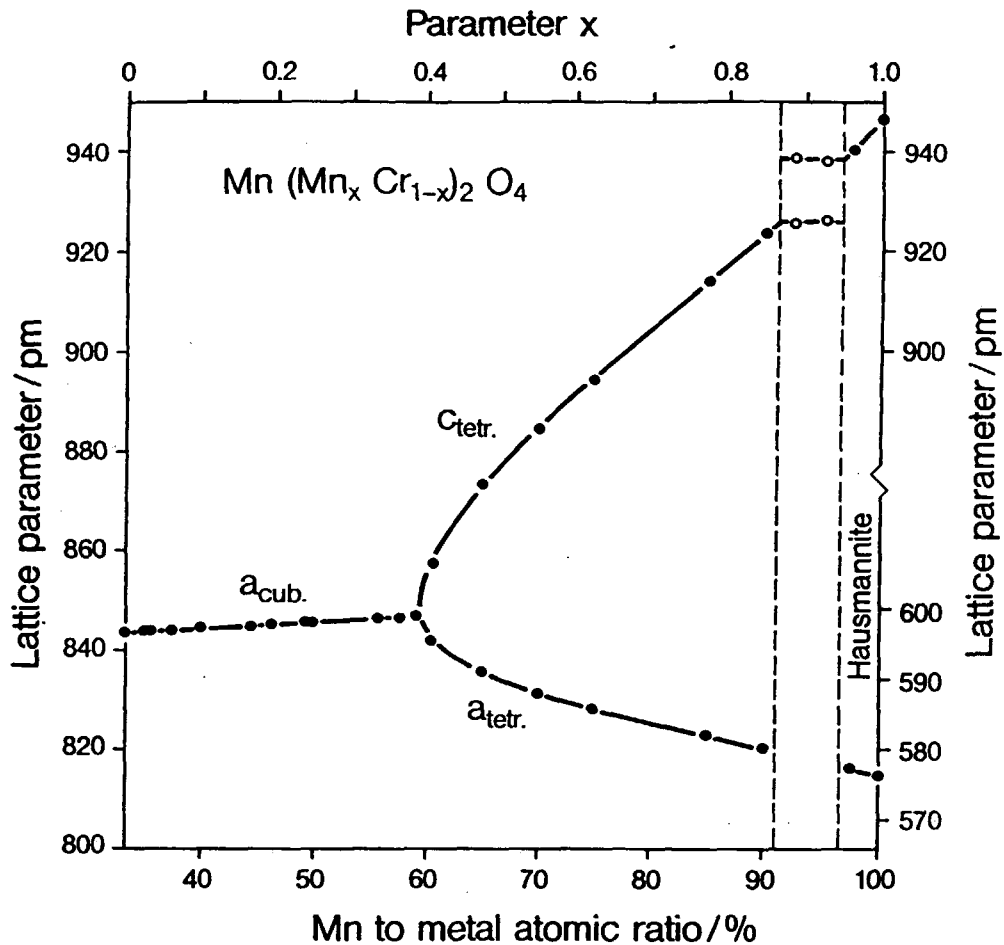


Abb. 4.5: Gitterparameter des kubischen und tetragonalen Cr-Mn-Spinells sowie vom Hausmannit als Funktion der Zusammensetzung [1000°C, Luft]. ● = einphasig; ○ = zweiphasig ²¹⁾

Es wurden auch einige Glühungen bei 900 und 1100°C durchgeführt, um die Existenz der Mischungslücke bei diesen Temperaturen zu untersuchen. Für die Bestimmung der Grenzen der Mischungslücke wurden in der Abbildung 4.6 die Intensitäten der koinzidenzfreien Interferenzen 004 vom Hausmannit und vom Spinell (oben) sowie 115 vom Hausmannit und 105 vom Spinell (unten) gegen die Zusammensetzung aufgetragen (siehe auch Abb. 4.4). Bei 900°C reicht die Mischungslücke von 89 bis 96% des Mangananteils der Metallionen. Bei 1100°C konnte mit den vorhandenen Glühungen keine Mischungslücke festgestellt werden. Die Abbildung 4.7 zeigt einen Ausschnitt des Phasendiagramms unter Luft an der manganreichen Seite. In den von Pollert et al. ¹⁹⁾ sowie Golikov et al. ⁹⁵⁾ veröffent-

lichten Phasendiagramme wird das Verschwinden der Mischungslücke erst oberhalb etwa 1160°C angegeben. Dieselben Autoren berichten darüberhinaus von einer Phasengrenze zwischen den zweiphasigen Gebieten mit Spinell + Hausmannit und mit Mn_2O_3 + Hausmannit bei einer Temperatur knapp oberhalb 900°C. In der vorliegenden Untersuchung traten dagegen bei den bei 900°C geglühten und in Wasser abgeschreckten Proben im wesentlichen nur tetragonaler Spinell und Hausmannit auf. Zum Teil wurden zusätzlich Spuren vom Mn_2O_3 nachgewiesen, die auf Effekte während des Abschreckvorgangs zurückzuführen sind.

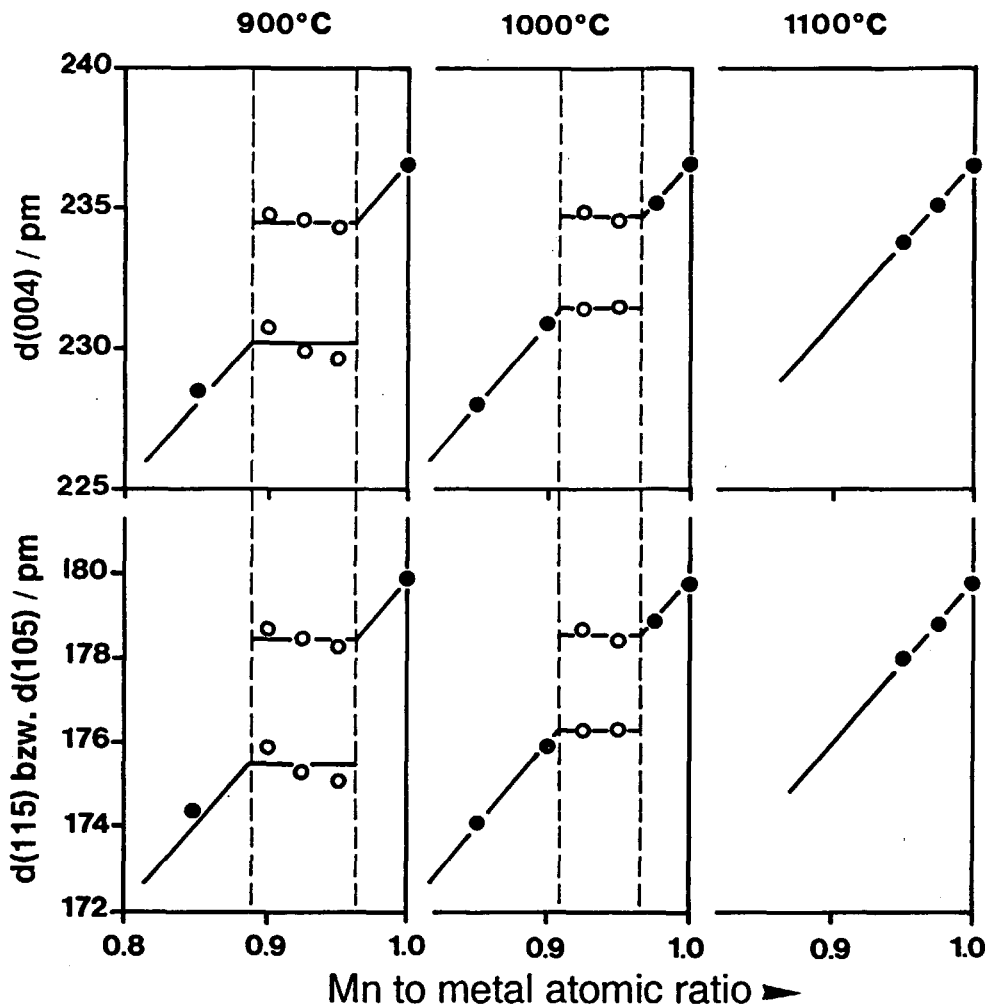


Abb. 4.6: Bestimmung der Grenze der Mischungslücke zwischen $\text{Mn}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ und Mn_3O_4 aus den Intensitäten der koinzidenzfreien Interferenzen vom Spinell und Hausmannit bei 900°, 1000° und 1100°C unter Luft. ● = einphasig; ○ = zweiphasig

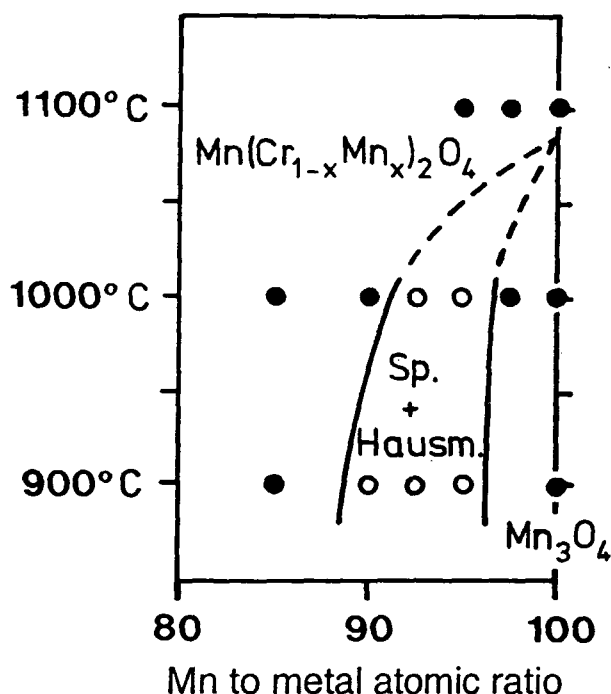
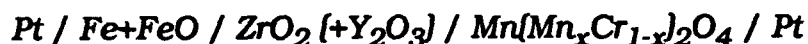


Abb. 4.7: Ausschnitt des Phasendiagramms Cr-Mn-Oxid an der manganreichen Seite unter Luft. ● = einphasig; ○ = zweiphasig

Die Glühungen unter 1000°C und einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-21} bar ergaben ausschließlich die drei Verbindungen Cr_2O_3 , MnCr_2O_4 und MnO (Manganosit). Löslichkeiten konnten nicht festgestellt werden. Das zweiphasige Gebiet Cr_2O_3 - MnCr_2O_4 wurde von der Glühatmosphäre nicht beeinflusst.

Der Übergang vom einphasigen Spinellgebiet $\text{Mn}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ bei hohen Sauerstoffpartialdrücken in das zweiphasige Gebiet mit MnCr_2O_4 und MnO bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken wurde durch Kombination von EMK-Messungen und coulometrischen Titrations untersucht. Dabei wurde die Meßkette



verwendet, wobei der Parameter x einen Wert von 0,85 hatte (entspricht einen Mangananteil von 90% der Metallionen). Die am Übergang Elektrode/Elektrolyt ablaufenden Reaktionen lauten



und



mit $x' = [x-\alpha]/[1-\alpha]$. Nach jeder EMK-Messung wurde coulometrisch titriert, so daß die Stöchiometrie des Spinells schrittweise verändert wurde. Dabei wird dem Spinell Sauerstoff entzogen, wodurch dreiwertige Manganionen zu zweiwertigen Ionen reduziert und aus dem Spinell herausgelöst werden unter Bildung von MnO. Es wurden 7 coulometrische Titrations durchgeführt. Dabei wurde der Meßprobe insgesamt soviel Sauerstoff entzogen, daß nach der letzten Titration kein dreiwertiges Mangan mehr im Spinell vorhanden sein sollte ($x = 0$). Die nach Beendigung der Messung durchgeführte röntgenographische Untersuchung der Meßprobe zeigte den kubischen stöchiometrischen Spinell und MnO neben geringen Mengen eines tetragonalen Spinells. Der Grund hierfür könnte eine mögliche partielle Oxidation der Probe durch die Schutzgasatmosphäre während der drei Wochen langen Messung sein, da bei dieser Meßkette die Meßprobe nicht von der Schutzgasatmosphäre abgedichtet wurde. Als Schutzgas wurde reines Argon ohne Kupferabsorber verwendet, der einen p_{O_2} im Bereich 10^{-9} bis 10^{-11} bar besitzt (vgl. Abschnitt 3.3.2.1). Aus den gemessenen EMK-Werten und der Gibbs'schen Reaktionsenthalpie des Übergangs Fe/FeO (s. Abschnitt 3.4.1) wurde der $\log p_{\text{O}_2}$ für die entsprechende, durch die Titration veränderte Stöchiometrie des Spinells berechnet. Abbildung 4.8 zeigt das Phasendiagramm des quasi-binären Systems Cr-Mn-Oxid bei 1000°C mit dem sich aus der Messung ergebenden Verlauf der Phasengrenze $\text{Mn}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4 / \text{Mn}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4 + \text{MnO}$ ($0 < x < 0,865$). Jede EMK wurde für die drei Temperaturen 950, 1000 und 1050°C gemessen. Dabei ergibt eine Temperaturzunahme von 50°C eine Erhöhung des p_{O_2} der Phasengrenze um etwa eine Zehnerpotenz. Abbildung 4.9 zeigt das Phasendiagramm des Cr-Mn-Oxidsystems für die drei oben genannten Temperaturen mit den aus der Abbildung 4.7 entnommenen Grenzen der Mischungslücke.

Um die Richtigkeit des gemessenen Verlaufs der Phasengrenze $\text{Mn}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4 / \text{Mn}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4 + \text{MnO}$ festzustellen, wurden EMK-Messungen mit derselben Kette durchgeführt, wobei hierzu Meßproben mit einem Mangananteil von jeweils 45 und 65% der Metallionen verwendet wurden. Es ergab sich eine gute Übereinstimmung.

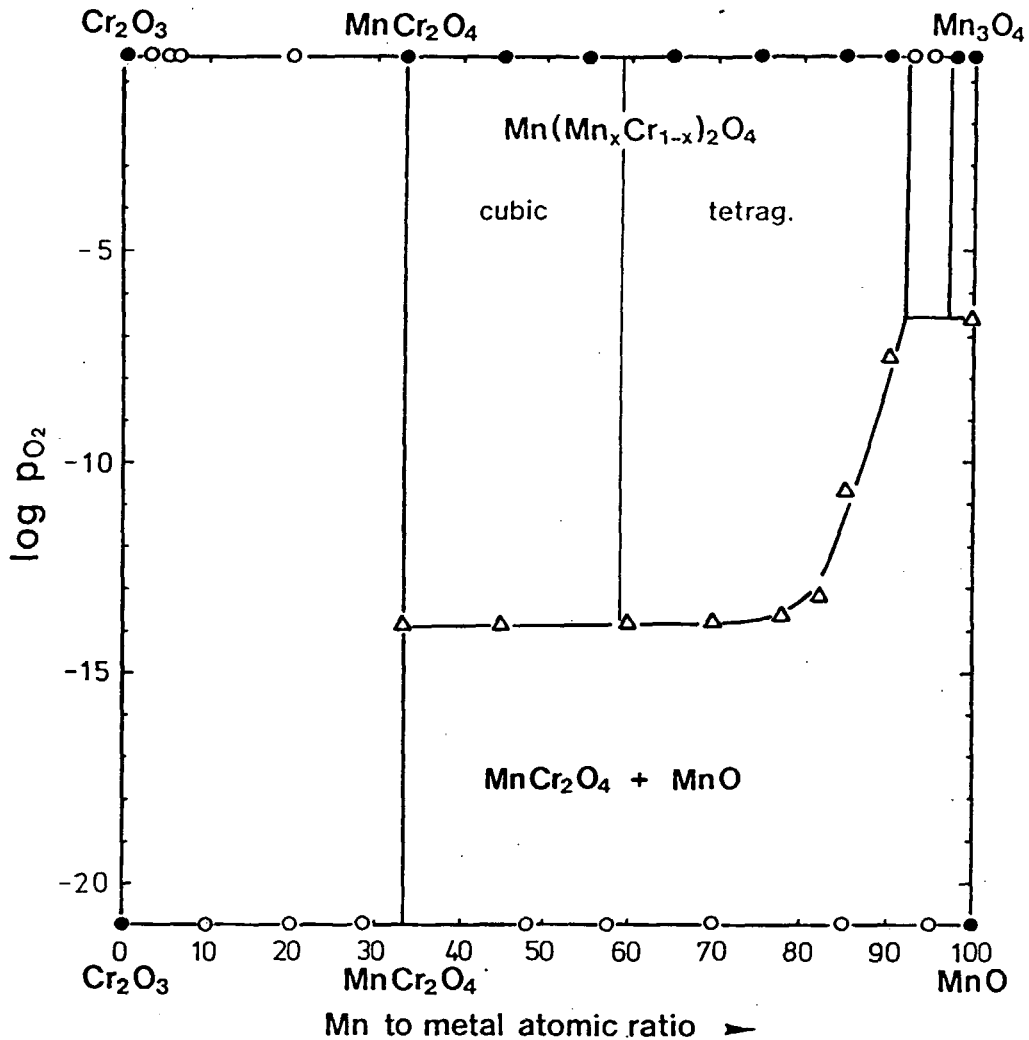


Abb. 4.8: Phasendiagramm des quasi-binären Systems Cr-Mn-Oxid bei 1000°C in Abhängigkeit vom $\log p_{O_2}$. ● = einphasig; ○ = zweiphasig; Δ = EMK-Messungen

Darüberhinaus wurden Glühungen bei Sauerstoffpartialdrücken im Bereich 10^{-12} bar und einem Mangananteil > 90% der Metallionen ausgeführt. Die dabei auftretenden Phasen waren stets der stöchiometrische kubische Spinell $MnCr_2O_4$ und MnO , was im Widerspruch mit den Ergebnissen der EMK-Messungen steht. Offenbar bildeten sich diese Phasen beim Aufheizen und sie konnten beim Erreichen der Temperatur und des gewünschten p_{O_2} nicht mehr miteinander reagieren. Der Sauerstoffpartialdruck der Glühatmosphäre (Ar/ H_2 -Gemisch, das mit H_2O bei +80°C gesättigt wurde) wächst mit zunehmendem Glühtemperatur: bei 1000°C beträgt er etwa 10^{-12} bar, bei

500°C allerdings nur etwa 10^{-26} bar, so daß beim Aufheizen alle vorhandenen Mn^{3+} -Ionen zu Mn^{2+} reduziert werden. Obwohl bei 1000°C und 10^{-12} bar die Lösung von dreiwertigen Manganionen im MnCr_2O_4 bereits möglich ist (negatives ΔG), muß vermutlich eine gewisse Aktivierungsenergie für diese Reaktion überwunden werden. Bei anderen, im quasi-binären System Mn-Ti-Oxid und im quasi-ternären System bei mittleren Sauerstoffpartialdrücken ausgeführten Glühungen wurde auch beobachtet, daß das beim Aufheizprozeß sich bildende MnO die Bildung weiterer Phasen verhindert. Offensichtlich verhält sich das MnO sehr inert beim Ablaufen einer weiteren Reaktion.

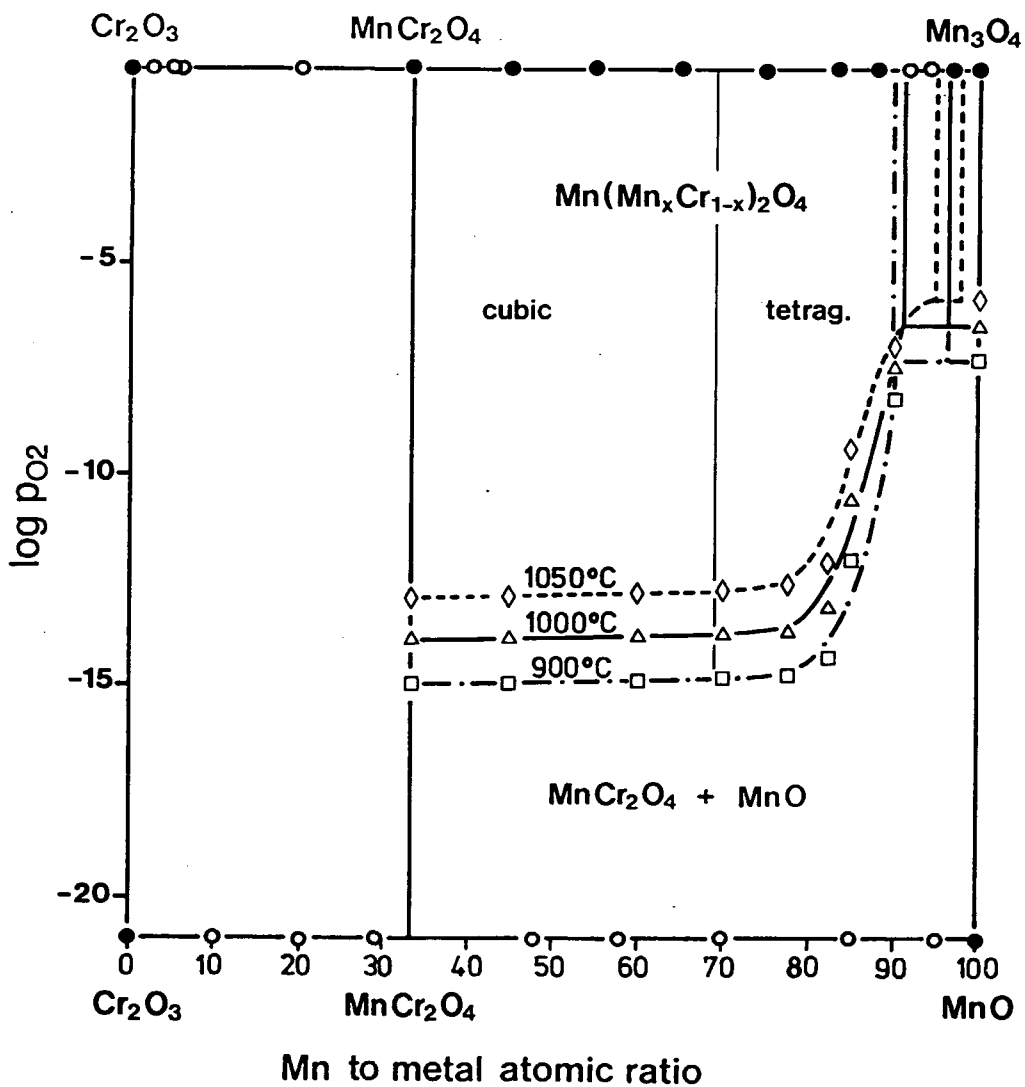


Abb. 4.9: Phasendiagramm des quasi-binären Systems Cr-Mn-Oxid bei 950°, 1000° und 1050°C in Abhängigkeit vom $\log p_{\text{O}_2}$. $\bullet$ = einphasig; $\circ$ = zweiphasig. $\diamond$, Δ und $\square$ = EMK-Messungen

4.1.3 Das System Mn-Ti-Oxid

Die Abbildung 4.10 zeigt das Phasendiagramm des quasi-binären Systems Mn-Ti-Oxid in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck, das sich aus den im folgenden beschriebenen Untersuchungen ergibt.

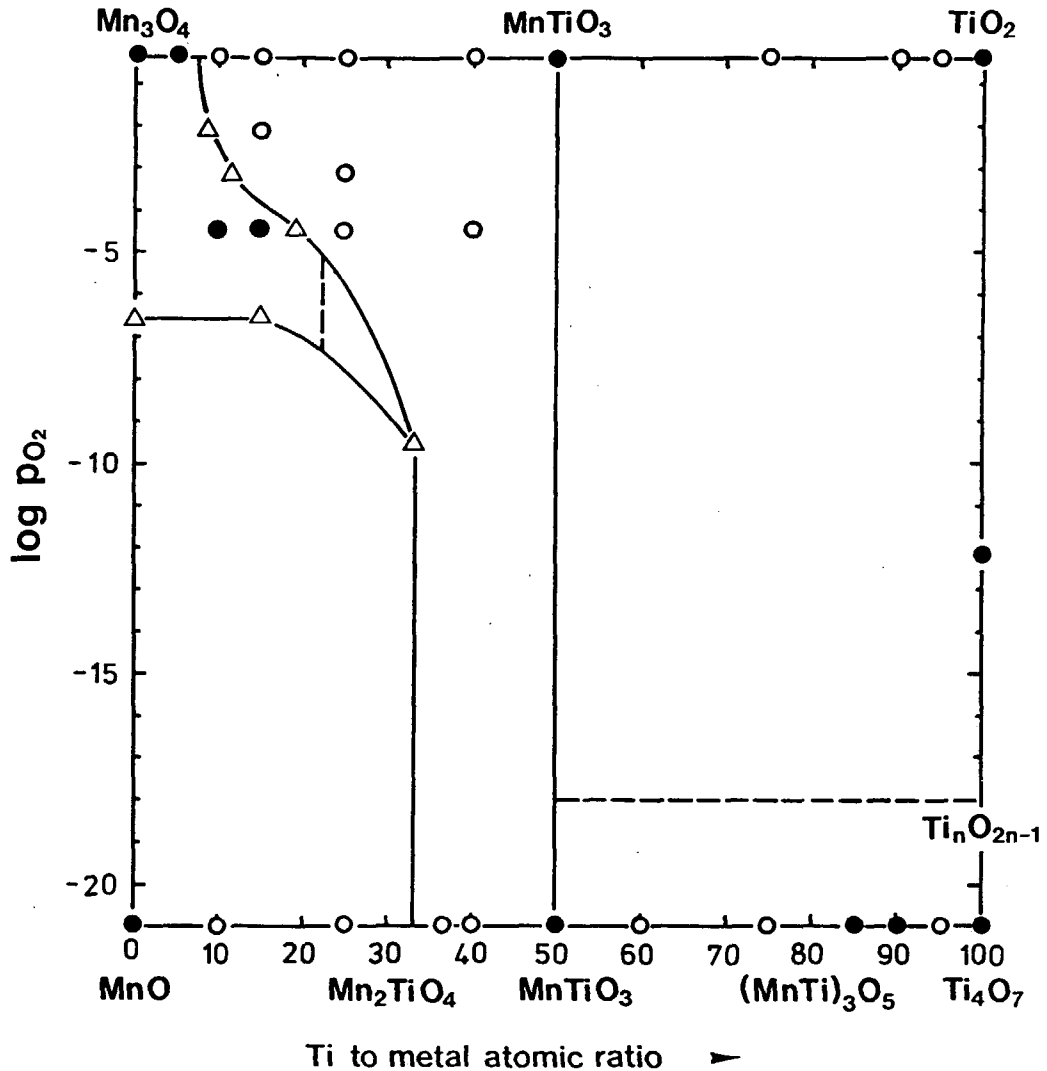


Abb. 4.10: Phasendiagramm des quasi-binären Systems Mn-Ti-Oxid bei 1000°C in Abhängigkeit von $\log p_{O_2}$. ● = einphasig; ○ = zweiphasig; Δ = EMK-Messungen

Die Phasenuntersuchungen von unter Luft geglühten Proben im quasi-binären System Mn-Ti-Oxid ergeben die drei Phasen Hausmannit (Mn_3O_4), Pyrophanit ($MnTiO_3$) und Rutil (TiO_2)²¹⁾. Eine Löslichkeit von Mangan in Rutil konnte nicht festgestellt werden, wie aus der Abbildung 4.11 zu entnehmen ist. Dort sind die Intensitäten der koinzidenzfreien

Interferenzen 104 und 110 von MnTiO_3 gegen die Zusammensetzung aufgetragen. Dagegen wurde eine Löslichkeit von Mn_2TiO_4 im Hausmannit von ca. 25% bei 1000°C und von ca. 31% bei 1100°C gefunden. Dies wird aus dem in der Abbildung 4.12 aufgetragenen Verhältnis der Gitterparameter bzw. des Zellvolumens von Hausmannit gegen die Zusammensetzung für 1000 und 1100°C deutlich. Das Zellvolumen des Hausmannits wächst mit zunehmendem Anteil an kubischem Spinell Mn_2TiO_4 bis zur Löslichkeitsgrenze. Für Proben in diesem Bereich des Phasendiagramms muß der Abschreckvorgang besonders schnell erfolgen, um die Bildung von Mn_2O_3 bei Temperaturen unterhalb 870°C zu verhindern. Aus diesem Grund wurden Pulverproben anstatt Pellets für das Abschrecken in Wasser verwendet.

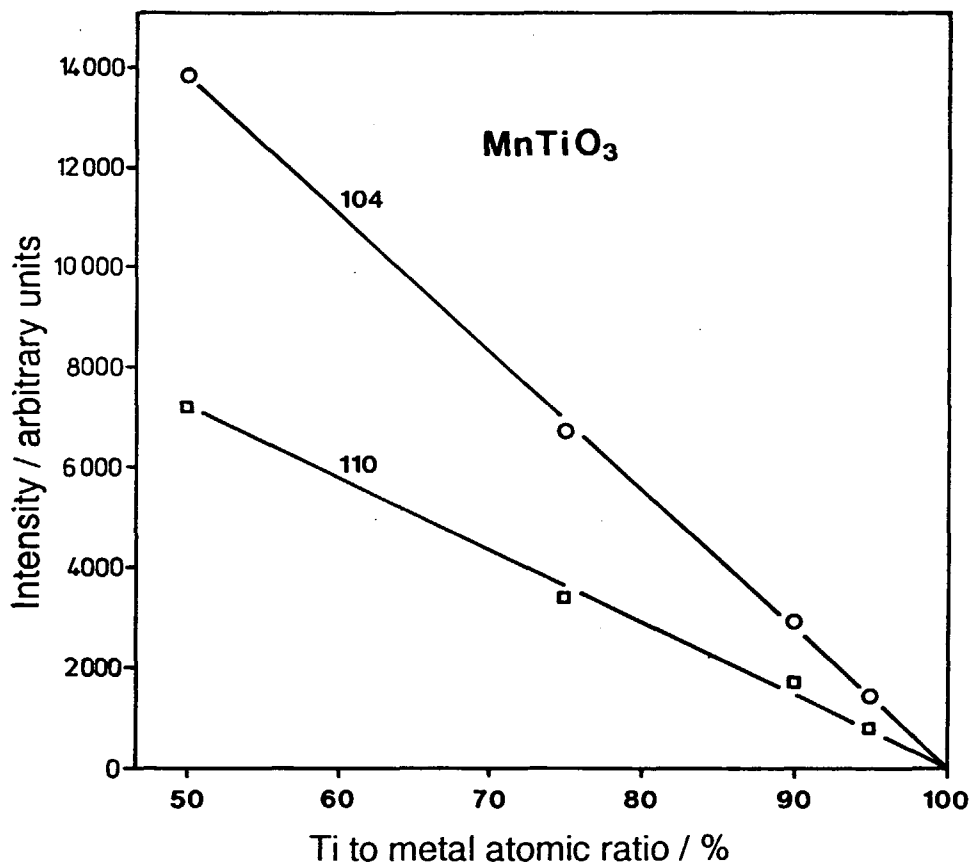


Abb. 4.11: Intensität der koinzidenzfreien Interferenzen 104 und 110 von MnTiO_3 als Funktion der Zusammensetzung bei 1000°C an Luft: es gibt keine Löslichkeit von Mn in TiO_2

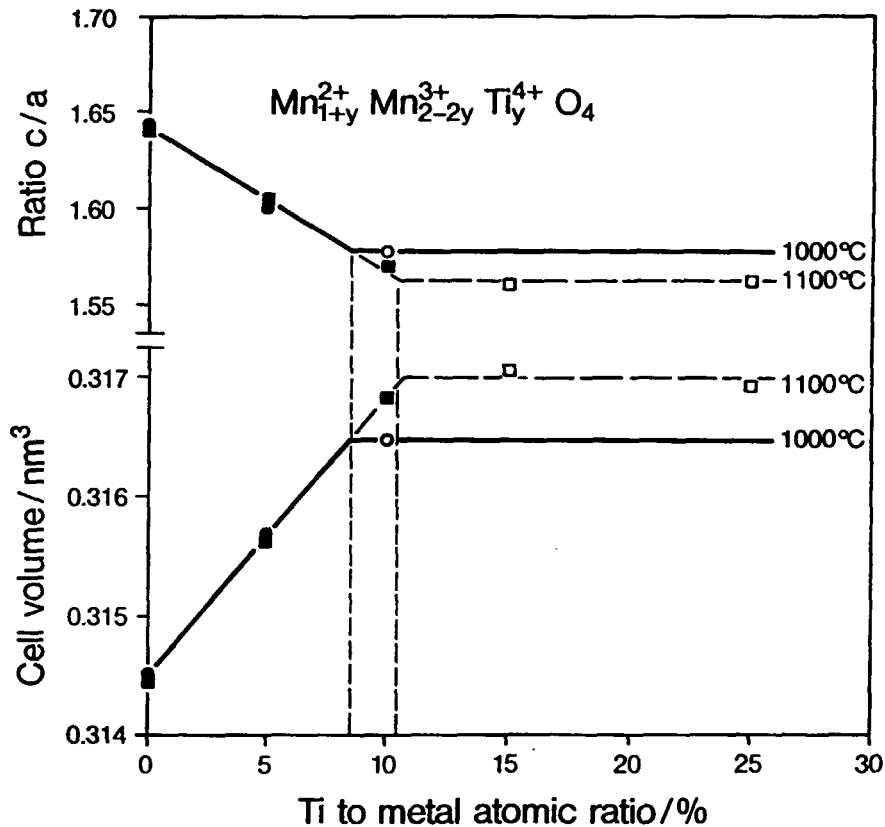


Abb. 4.12: Löslichkeit von Mn_2TiO_4 im tetragonalen Spinell Hausmannit unter Luft für 1000°C und 1100°C ²¹⁾

Die Löslichkeit von Mn_2TiO_4 im Hausmannit wächst mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck. Dies ergab sich zunächst aus dem unter einem p_{O_2} von $10^{-4,5}$ bar geglühten Proben mit Titanteilen von 10 und 15% der Metallionen. Beide Proben waren einphasig, anders als unter Luftbedingungen. In der Abbildung 4.13 ist das Verhältnis der Gitterparameter bzw. das Zellvolumen des Hausmannits für verschiedene Proben mit unterschiedlichen Titananteilen, die bei 1000°C und unter verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken geglüht worden sind, gegen den Titananteil aufgetragen. Die durch die Werte der einphasigen Proben verlaufende Gerade dient als Eichkurve, um aus den Gitterparametern des Hausmannit von zweiphasigen Proben die Lage der Löslichkeitsgrenze bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken zu bestimmen. So wurde aus den Gitterparametern der zweiphasigen, unter Luft und unter $10^{-4,5}$ bar (Glühatmosfera: $\text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$ (+80°C), s. Anhang) geglühten Proben die Lage der Löslichkeitsgrenze bei diesen Sauerstoffpartialdrücken bestimmt (s. Abbildung 4.13).

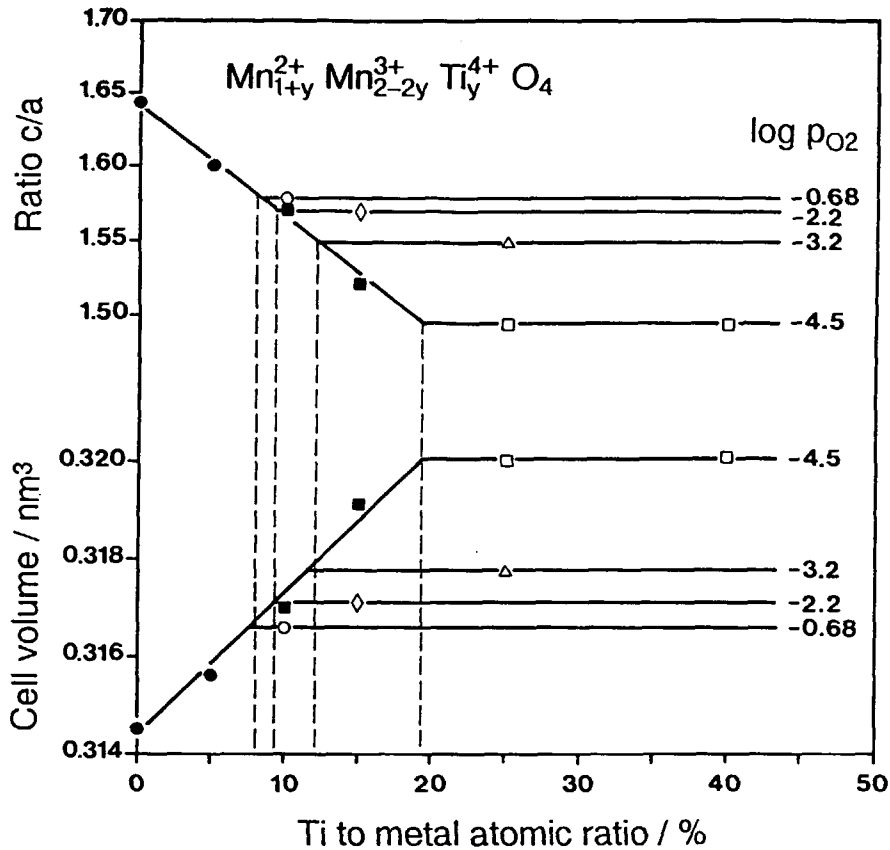
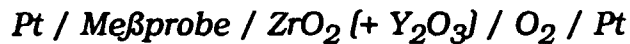
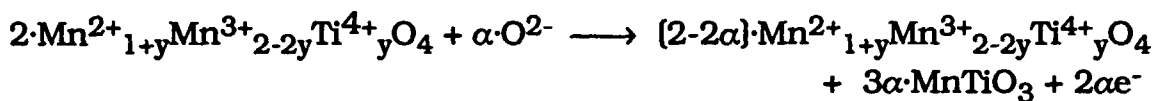


Abb. 4.13: Änderung der Löslichkeitsgrenze von Mn_2TiO_4 im Hausmannit mit dem Sauerstoffpartialdruck bei 1000°C

Um die Löslichkeitsgrenze in dem dazwischenliegenden Sauerstoffpartialdruckbereich zu bestimmen, wurden zwei Proben mit einem Titananteil von jeweils 15 und 25% der Metallionen unter $10^{-4,5}$ bar geglüht und abgeschreckt. Anschließend wurden sie in die EMK-Meßapparatur mit der Kette



eingesetzt. Es wurde zunächst coulometrisch titriert, um die Stöchiometrie des mit Mn_2TiO_4 gelösten Hausmannits in Richtung geringerer Löslichkeit zu verändern. Die dabei ablaufende Reaktion lautete



Hierbei ist $y' = [2y-3\alpha]/[2-2\alpha]$. y betrug für die zwei eingesetzten Proben

jeweils 0,45 und 0,58. Nach Abklingen der Polarisierung wurde die EMK gemessen und daraus der p_{O_2} berechnet, der der neuen Stöchiometrie entspricht. Abbildung 4.14 zeigt den Verlauf der EMK-Messung für die Probe mit einem Titananteil von 25%. Bei einer Temperaturänderung von rund 60°C verändert sich die EMK um etwa 40 mV. Die entsprechende Änderung des $\log p_{O_2}$ beträgt rund 0,8. Nach der EMK-Messung wurden die Proben röntgenographisch analysiert und die Gitterparameter des neuen, durch die Titration stöchiometrisch veränderten Hausmannits bestimmt. Aus der Eichkurve der Gitterparameter wurde dann die Lage der Löslichkeitsgrenze bei dem gemessenen Sauerstoffpartialdruck bestimmt (s. Abb. 4.13).

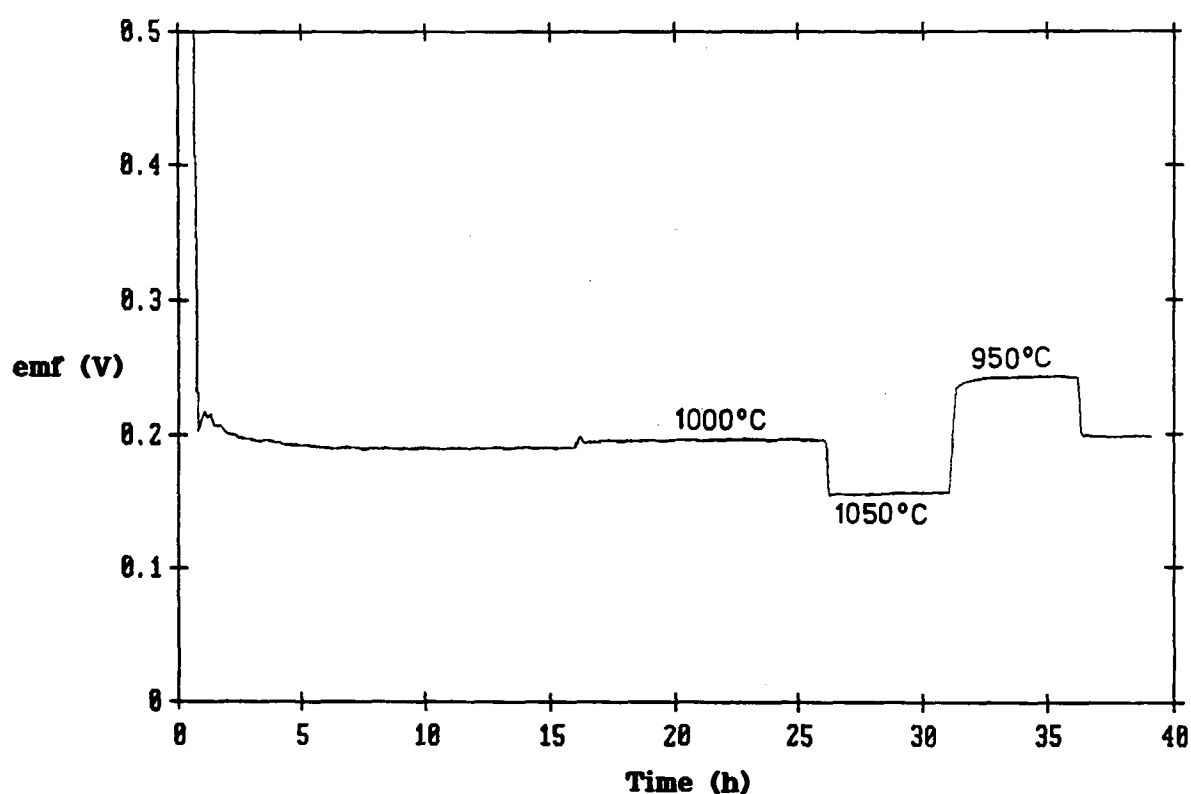
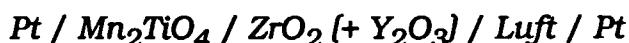


Abb. 4.14: Verlauf der EMK der Kette

$Pt / Mn^{2+}_{1+y}Mn^{3+}_{2-2y}Ti^{4+}_yO_4 / ZrO_2 / O_2 / Pt$ mit einer Meßprobe mit 25% Titan

Unter einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-21} bar (Glühung unter Ar/H_2) ist der kubische Spinell Mn_2TiO_4 stabil, während er bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,21 bar (Glühung unter Luft) nicht mehr in reiner Form

existiert. Wie oben bereits erwähnt, haben Glühungen bei 1000°C und $p_{O_2} = 10^{-4,5}$ bar und anschließenden Strukturuntersuchungen von Proben mit Titananteilen von 25% bzw 40% gezeigt, daß bei diesem p_{O_2} die Phasen $MnTiO_3$ + mit Mn_2TiO_4 gelöstem Hausmannit im Gleichgewicht stehen. Deshalb wurde mit einer weiteren EMK-Messung der Sauerstoffpartialdruck bestimmt, bei dem der kubische Spinell Mn_2TiO_4 mit zunehmendem p_{O_2} nicht mehr in reiner Form vorhanden ist. Dazu wurde die Kette



verwendet. Die Messung lieferte eine EMK von 0,555 V bei 1000°C, was einem $\log p_{O_2}$ von -9,5 entspricht. Dieser Wert liegt deutlich unterhalb des dem Übergang Mn_3O_4/MnO entsprechenden $\log p_{O_2}$ von rund -6,5 für 1000°C, so daß sich das einphasige Gebiet $Mn^{2+}_{1+y}Mn^{3+}_{2-2y}Ti^{4+}_yO_4$ mit zunehmendem Titangehalt mit einer Spitze in Richtung niedrigerer Sauerstoffpartialdrücke hinzieht (siehe das Phasendiagramm von Abb. 4.10). Dies stimmt mit den Ergebnissen der von Leusmann durchgeführten Untersuchungen dieses Gebietes bei 1200°C ⁹⁷⁾ überein, die auch die Existenz einer nach unten gezogenen Spitze zeigen.

Während Hausmannit tetragonal kristallisiert, weist Mn_2TiO_4 die kubische Spinellstruktur auf. Es muß daher einen Übergang von der tetragonalen in die kubische Struktur innerhalb des einphasigen Gebietes geben. Dieses Gebiet wurde eingehend von Leusmann bei 1200°C untersucht ⁹⁷⁾. Abbildung 4.15 zeigt die Ergebnisse der Gitterparameterbestimmungen von Leusmann bei 1200°C und der eigenen Messungen bei 1000°C in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Daraus läßt sich der Übergang der tetragonalen in die kubische Struktur bei einem Titananteil von 22% der Metallionen bestimmen. Dieser Wert wurde in der vorliegenden Arbeit für die weiteren Untersuchungen übernommen. Die von Leusmann bestimmten Gitterparameter im tetragonalen Bereich zeigen eine gute Übereinstimmung mit den von uns gemessenen Werten (s. Abb. 4.15).

Bei den Glühungen unter einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-21} bar wurden die vier Verbindungen MnO , Mn_2TiO_4 , $MnTiO_3$ und Ti_4O_7 detektiert ²¹⁾. Während bei einem Titananteil von 100% die Verbindung Ti_4O_7 gefunden wurde, bildete sich bei einem Mangananteil von 10 bis

15% der Metallionen eine Phase mit der Struktur des Ti_3O_5 . Eine Erklärung hierfür liefern die eingehenden Untersuchungen dieses Gebietes bei 1200°C von Grey et al. 96).

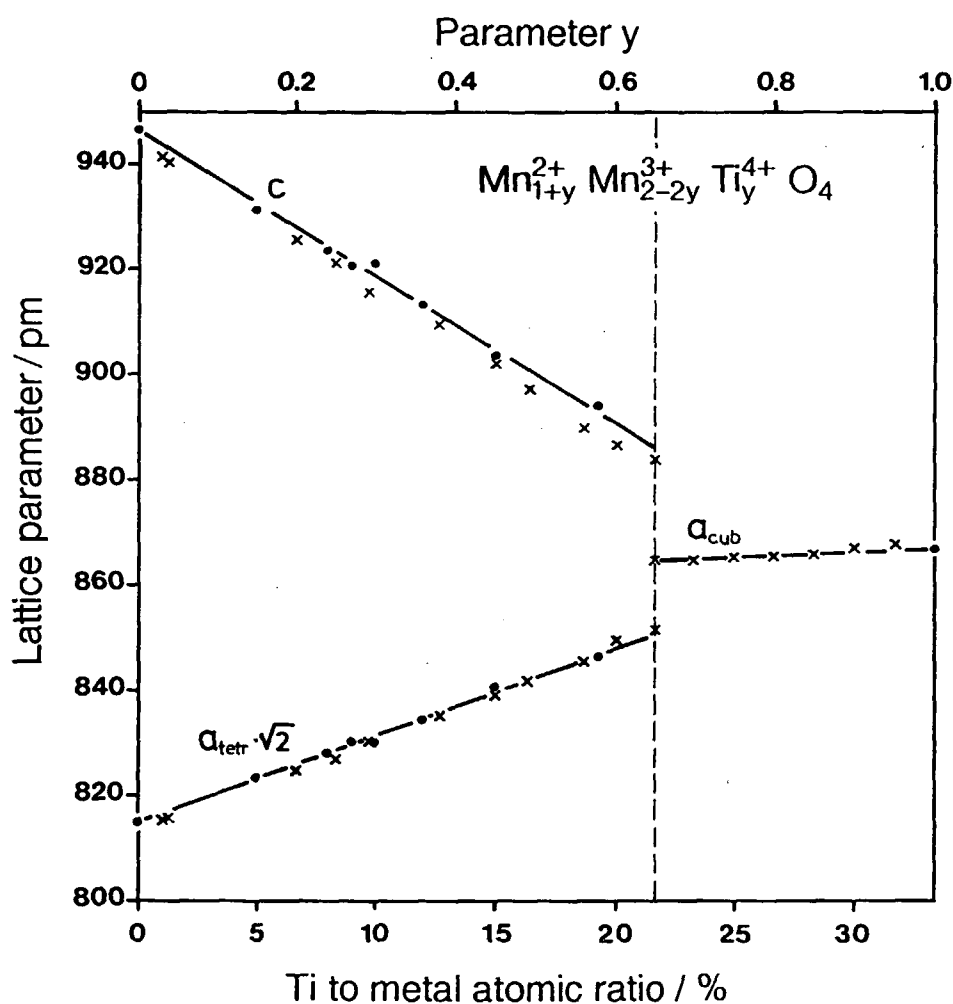


Abb. 4.15: Gitterparameter des tetragonalen und kubischen Spinells im einphasigen Spinellgebiet des quasi-binären Systems Mn-Ti-Oxid. x : Leusmann, 1200°C 97) ; • : eigene Messungen, 1000°C

4.2 Das quasi-ternäre System Cr-Mn-Ti-Oxid

4.2.1 Standard-Bedingungen

Die Ergebnisse der im Cr-Mn-Ti-Oxidsystem durchgeführten röntgen-diffraktometrischen Phasenuntersuchungen an unter Standardbedingungen und 1000°C geglühten Proben sind in den Phasendiagrammen der Abbildungen 4.16 [Luft] und 4.19 [Ar/H₂-Atmosphäre mit $p_{O_2} \approx 10^{-21}$ bar] zusammengefaßt ²¹⁾. Einphasige Gebiete sind dunkel dargestellt, zweiphasige Gebiete sind durch radial gerichtete Linien erkennbar, deren Anfang und Ende auf die Phasen zeigen, die im Gleichgewicht stehen. Dreiphasige Gebiete sind weiß.

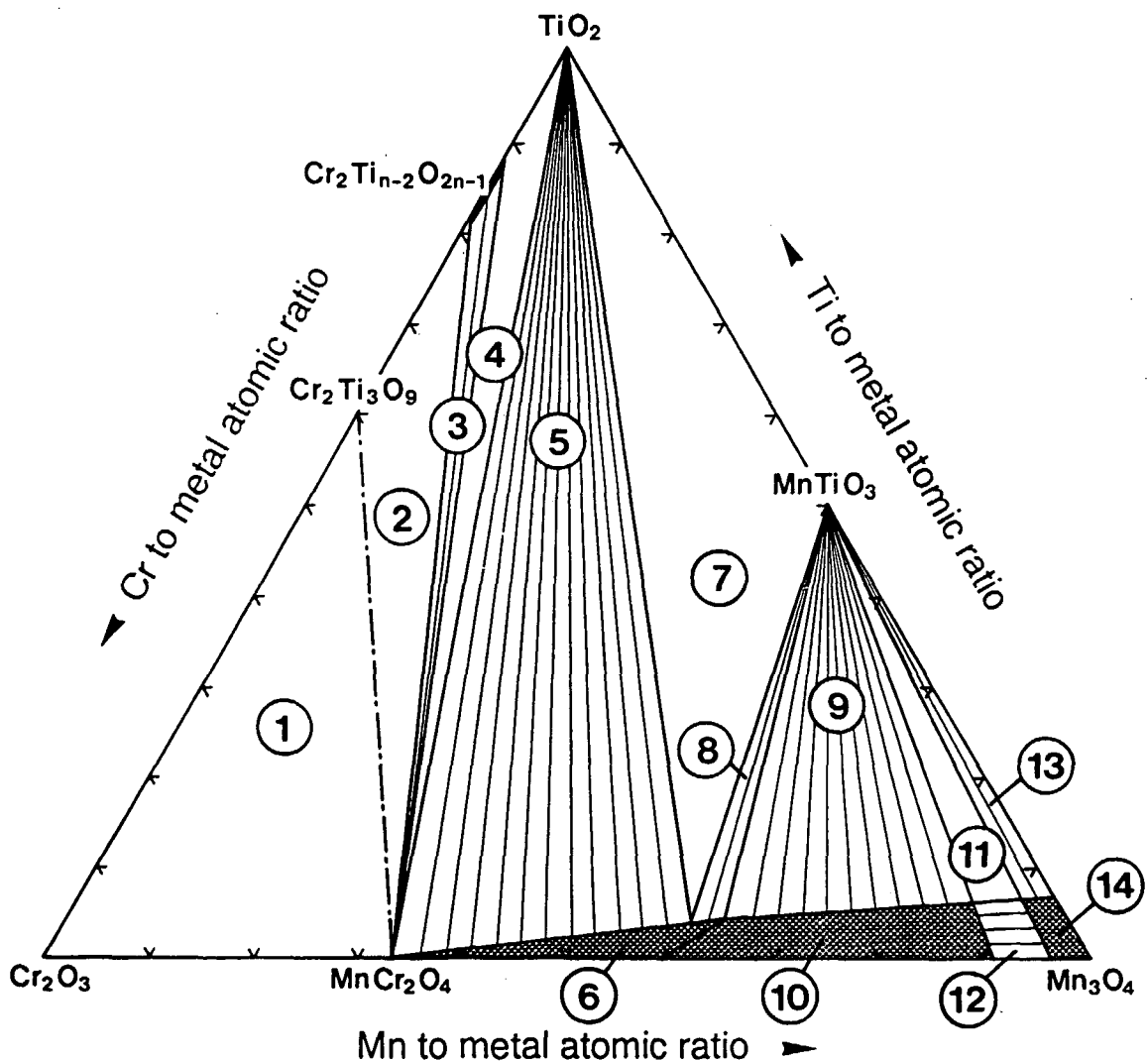


Abb. 4.16: Phasendiagramm des quasi-ternären Systems Cr-Mn-Ti-Oxid für 1000°C und $p_{O_2} = 0,21$ bar [Luft]

In beiden Diagrammen spielen die Spinelle eine entscheidende Rolle. Sie treten in allen Gebieten des quasi-ternären Systems auf außer im Bereich 9 der Abbildung 4.19. Die drei Phasen Cr_2O_3 , MnCr_2O_4 und MnTiO_3 bleiben unverändert im gesamten Sauerstoffpartialdruckbereich.

Bei Glühungen unter Luft [s. Abb. 4.16] bilden die durch die Formel $\text{Mn}^{2+}[\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x}]^{3+}_2\text{O}_4$ darstellbaren Spinelle der quasi-binären Kante Cr-Mn-Oxid Mischkristalle mit dem kubischen Spinell Mn_2TiO_4 . Dadurch entstehen die drei einphasigen Gebiete 6, 10 und 14. Hierbei bezeichnet der Parameter x - wie bereits beim quasi-binären System Cr-Mn-Oxid erwähnt - den Anteil an Chromionen, die durch dreiwertige Manganionen ersetzt worden sind.

Im Gebiet 6 ist der Spinell kubisch, wobei das x von 0 bis 0,39 reicht. In den Gebieten 10 bzw. 14 ist der Spinell bzw. der Hausmannit tetragonal, wobei das x sich von 0,39 bis 0,87 bzw. von 0,95 bis 1 erstreckt. Die mit Mn_2TiO_4 gebildeten Mischkristalle können durch die Formel $\text{Mn}^{2+}_{1+y}[\text{Mn}_x(1-y)\text{Cr}_{(1-x)(1-y)}]^{3+}_2\text{Ti}^{4+}_y\text{O}_4$ beschrieben werden. Der Parameter y gibt dabei den Anteil des Spinells Mn_2TiO_4 in der Mischung an. Die Abbildung 4.17 zeigt die zu Beschreibung der Spinelle verwendeten Parameter x , y und z . Hier wird der Bereich mit variablen x und y und $z = 0$ betrachtet, d.h. das Gebiet zwischen den Spinellen MnCr_2O_4 , Mn_2TiO_4 und Mn_3O_4 . Der Anteil y des Spinells Mn_2TiO_4 liegt nach den Glühungen an Luft im Bereich $y < 0,16$. In der Abbildung 4.18 sind die Gitterparameter, die sich für die obere Phasengrenze des Bereiches 10 [vgl. Abb. 4.16] ergeben, als Funktion der Zusammensetzung eingetragen, zum Vergleich mit den ebenfalls eingetragenen Gitterparametern der Spinelle $\text{Mn}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ des quasi-binären Systems Cr-Mn-Oxid.

Bei den Glühungen unter einer Ar/H₂-Atmosphäre mit $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-21}$ bar [s. Abb. 4.19] entsteht ein einphasiges Mischspinellgebiet (7), das aus den Spinellen MnCr_2O_4 , Mn_2TiO_4 und Anteilen des hypothetischen MnTi_2O_4 gebildet wird. Die drei angrenzenden Gebiete 4, 6 und 8 sind folglich zweiphasig mit jeweils MnO , MnTiO_3 und "Ti₄O₇" als zweiter Phase. Es gibt zwei weitere zweiphasige Gebiete, die sich durch die Titanlöslichkeit im Cr_2O_3 [1] und die Chromlöslichkeit im Ti₄O₇ [9] ergeben. Dieses letzte Gebiet wurde nicht näher untersucht.

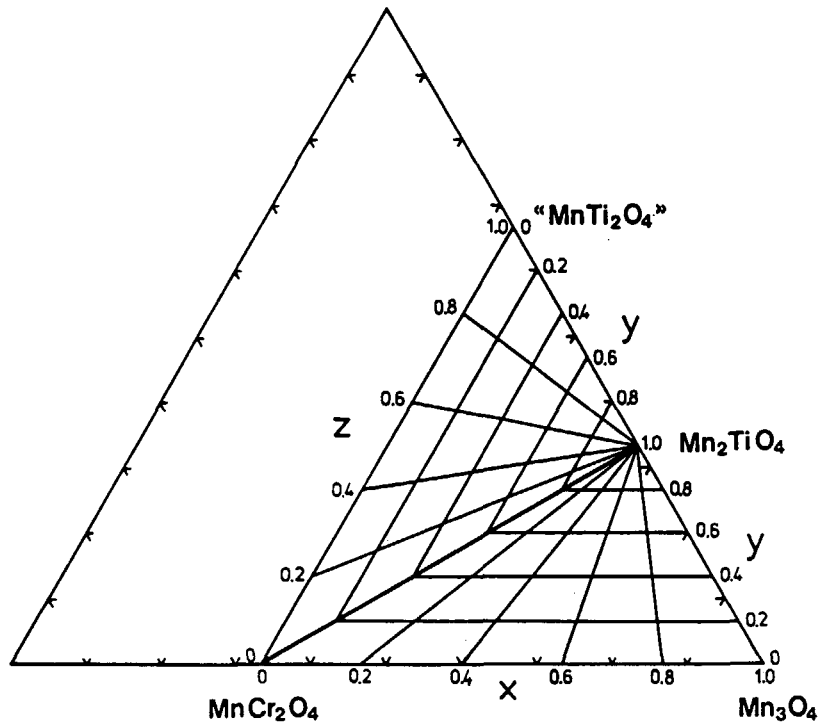


Abb. 4.17: Parameter x , y und z zur Beschreibung der Mischspinelle zwischen MnCr_2O_4 , Mn_3O_4 , Mn_2TiO_4 und den hypothetischen MnTi_2O_4

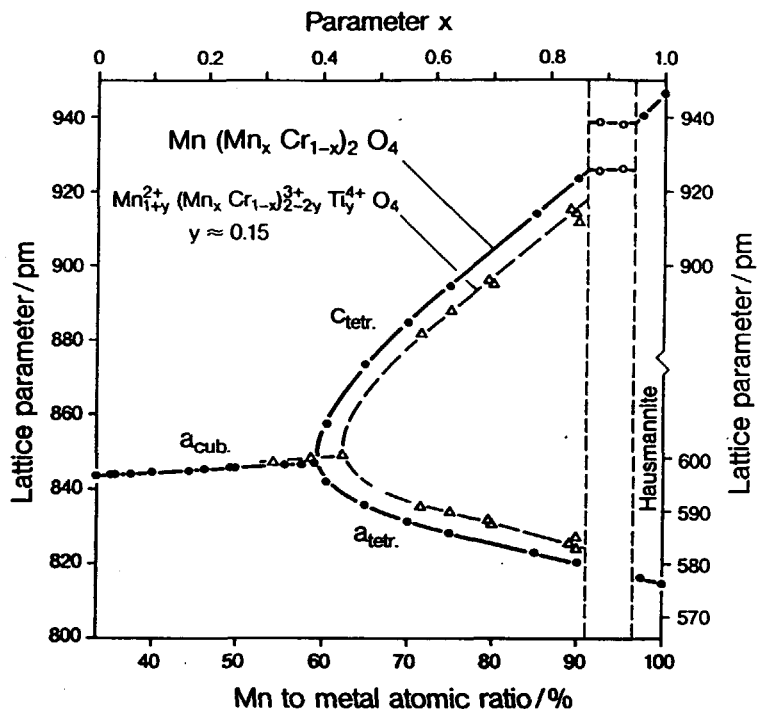


Abb. 4.18: Gitterparameter der oberen Phasengrenze des einphasigen Spinellgebiets von Abb. 4.16 sowie der Spinelle $\text{Mn}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ als Funktion der Zusammensetzung ²¹⁾

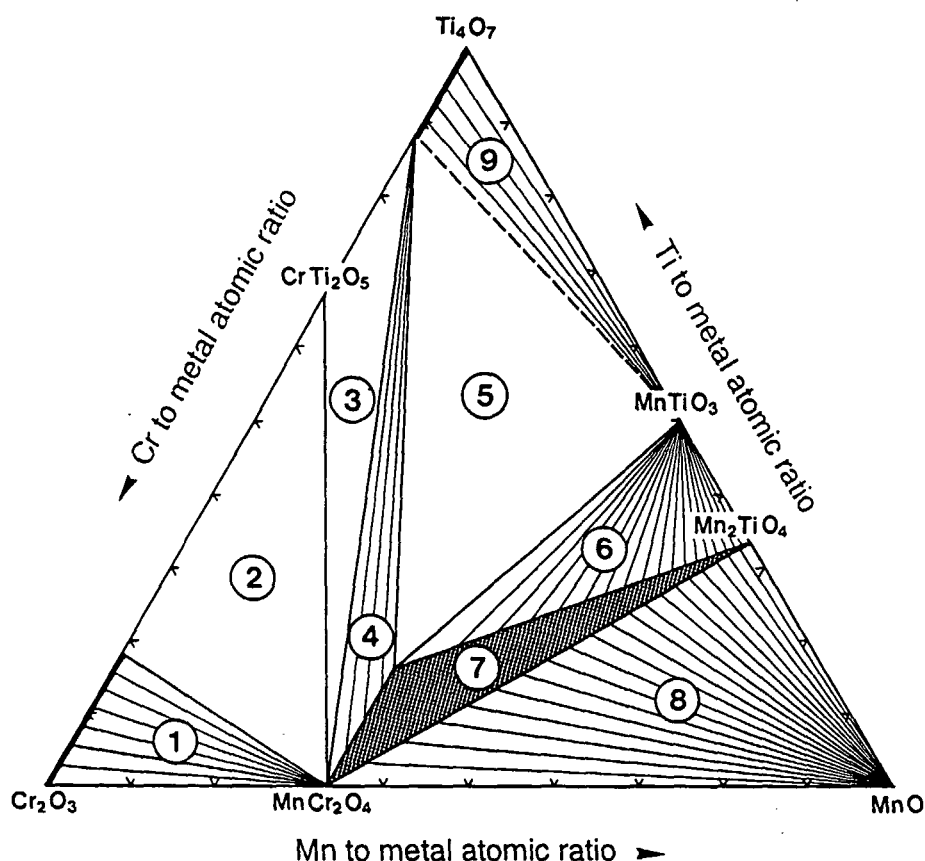


Abb. 4.19: Phasendiagramm des quasi-ternären Systems Cr-Mn-Ti-Oxid für 1000°C und $p_{O_2} = 10^{-21}$ bar (Ar/H₂-Atmosphäre)

Bei $Mn^{2+}_2Ti^{4+}_2O_4$ ist das Titan vierwertig und bei $Mn^{2+}Ti^{3+}_2O_4$ dreiwertig. Dementsprechend kann der kubische Mischspinell von Gebiet 7 durch die Formel $Mn^{2+}_{1+y}[Cr_{(1-y)}(1-z)Ti_{(1-y)z}]^{3+}_2Ti^{4+}_yO_4$ beschrieben werden. Diese Formel entspricht praktisch der des Mischspinells unter Luftbedingungen mit dem Unterschied, daß hierbei das dreiwertige Chrom vom Spinell $MnCr_2O_4$ durch dreiwertige Titanionen anstatt durch dreiwertige Manganionen ersetzt wird. y - wie oben für das Mischspinell unter Luft - gibt den Anteil des Spinells Mn_2TiO_4 in der Mischung an, während z den Anteil der Chromionen beschreibt, die durch dreiwertige Titanionen aus dem $MnTi_2O_4$ ersetzt worden sind. Für die lückenlose Mischkristallreihe $MnCr_2O_4$ - Mn_2TiO_4 gilt $z = 0$, da es hierbei keine dreiwertigen Titanionen gibt. Die aus Proben aus dem Gebiet 8 ermittelten Gitterparameter dieser Reihe stimmen gut mit den von Hagemüller et al. ⁹⁸⁾ gemessenen Werte überein. Sie sind in der Abbildung 4.20 als Funktion des Parameters y der Formel $Mn_{1+y}Cr_{2-2y}Ti_yO_4$ dargestellt, die diese Mischkristallreihe beschreibt.

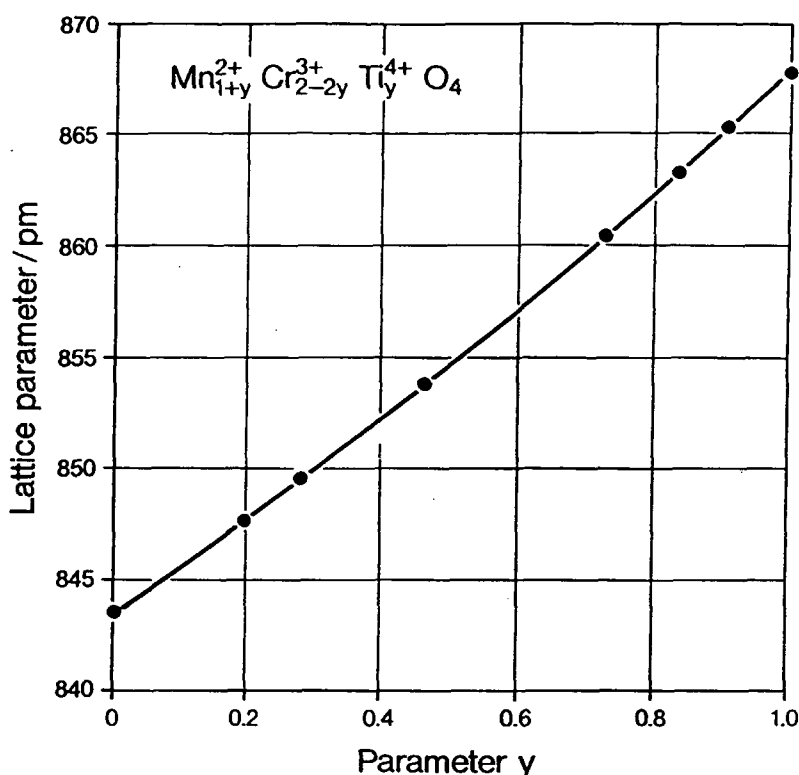
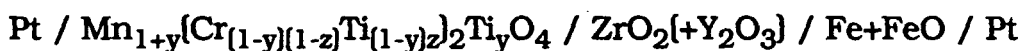


Abb. 4.20: Gitterparameter des kubischen Mischspinells $\text{Mn}_{1+y}\text{Cr}_{2-2y}\text{Ti}_y\text{O}_4$ in Abhängigkeit des Parameters y ²¹⁾

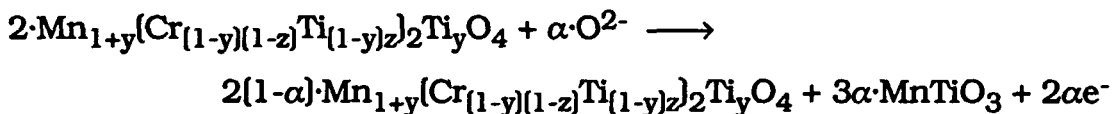
Die beiden Spinelle MnCr_2O_4 und Mn_2TiO_4 können mit Anteilen von 0 bis 100% ($0 \leq y \leq 1$) am Mischspinell beteiligt sein. Demgegenüber gibt es für den Parameter z [Anteil der Chromionen, die durch dreiwertige Titanionen aus MnTi_2O_4 substituiert worden sind] einen Grenzwert, der für einen $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-21}$ bar (Glühung unter Ar/ H_2) durch $z_{\text{max}} = 0,24$ festgelegt wird. Da nur das Chrom aus dem Spinell MnCr_2O_4 durch dreiwertige Titanionen substituiert werden kann, ist die Löslichkeit von dreiwertigen Titanionen in der Mischkristallreihe $\text{Mn}_{1+y}\text{Cr}_{2-2y}\text{Ti}_y\text{O}_4$ proportional zum Anteil des Spinells MnCr_2O_4 . Beim reinen Mn_2TiO_4 gibt es keine Titanlöslichkeit mehr. Die Abbildung 4.17 zeigt - wie bereits erwähnt - die Parameter x, y und z für das gesamte Spinellgebiet. Bei einem $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-21}$ bar wird der Bereich mit variablen y und z und $x = 0$ betrachtet, d.h. das Gebiet zwischen den Spinellen MnCr_2O_4 , Mn_2TiO_4 und das hypothetische MnTi_2O_4 .

4.2.2 Die Abhängigkeit des quasi-ternären Systems vom Sauerstoffpartialdruck

Der Grenzwert $z_{\max}$ für die Löslichkeit von dreiwertigem Titan im Mischspinell wird mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck kleiner, wodurch das einphasige Gebiet mit wachsendem p_{O_2} schmaler wird. Dies geht aus den Abbildungen 4.21 a) und b) hervor. Dort ist für $y = 0$ bzw. $y = 0,2$ - d.h. für 0 bzw. 20% Mn_2TiO_4 - der Gitterparameter des Spinells $Mn^{2+}_{1+y}[Cr_{(1-y)}(1-z)Ti_{(1-y)z}]^{3+}_2Ti^{4+}_yO_4$ gegen den Parameter z (Substitution von Cr^{3+} durch Ti^{3+}) für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke aufgetragen. $z_{\max}$ hat für $p_{O_2} = 10^{-21}$ bar in beiden Fällen ($y = 0$ und $y = 0,2$) den Wert 0,24 und wird mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck kleiner. Das bedeutet, daß die Löslichkeit von dreiwertigem Titan im $MnCr_2O_4$ abnimmt, wodurch das einphasige Spinellgebiet schmaler wird. Die Werte für $z_{\max}$ bei den verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken wurden einerseits aus Gitterparametermessungen an Proben der Spinellgeraden $y = 0$ bzw. $y = 0,2$ ermittelt, die bei Sauerstoffpartialdrücken von 10^{-21} , $10^{-18,3}$ und $10^{-14,5}$ bar geglüht worden waren, andererseits aus EMK-Messungen an der Kette



bestimmt. Dabei betrug der Metallionenanteil der Spinell-Probe 40% Mn, 45% Cr und 15% Ti (d.h. $y = 0,2$ und $z = 0,156$). Die am Übergang Meßelektrode/Elektrolyt ablaufende Reaktion lautet



mit $y' = [2y - \alpha] / [2 - 2\alpha]$ und $z' = [2z(1-y) - \alpha] / [2(1-y) - \alpha]$. Die Messung ergab eine EMK von etwa 165 mV, woraus sich mit der Gibbs'schen Reaktionsenthalpie des Gleichgewichtes Fe/FeO (s. Abschnitt 3.4.1) ein $\log p_{O_2} = -17,5$ errechnen läßt. Bei diesem Sauerstoffpartialdruck verläuft die Grenze des einphasigen Gebietes gerade durch die Lage dieser Probe im Phasendiagramm.

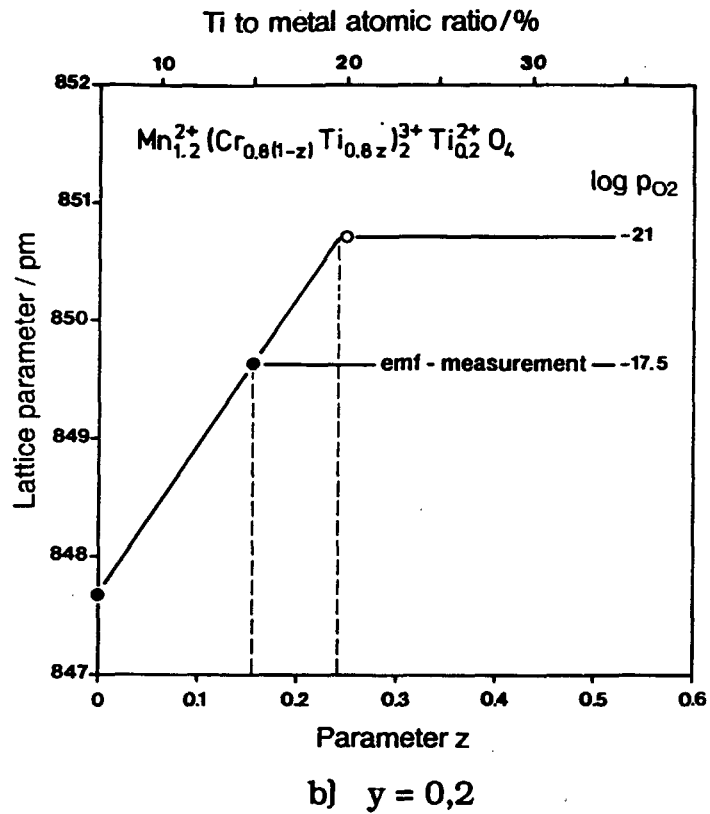
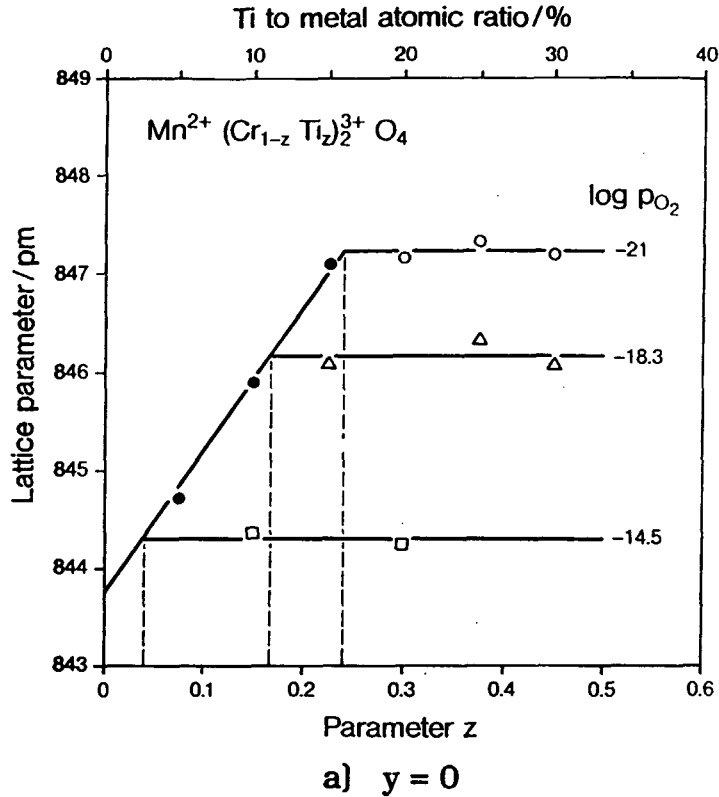


Abb. 4.21: Löslichkeit von dreiwertigen Titanionen im MnCr_2O_4 bei 1000°C und verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken

In der Abbildung 4.22 wird die Korrelation zwischen dem Parameter $z_{\max}$ und dem $\log p_{\text{O}_2}$ dargestellt. Die Werte wurden aus den Diagrammen der Abbildung 4.21 entnommen. Hieraus wird deutlich, daß $z_{\max}$ mit steigendem Sauerstoffpartialdruck abnimmt. Das einphasige Spinnellgebiet wird dadurch schmaler und bei etwa 10^{-14} bar erreicht $z_{\max}$ den Wert Null. Unter diesen Bedingungen existiert nur noch die Mischspinnellreihe $\text{Mn}_{1+y}\text{Cr}_{2-2y}\text{Ti}_y\text{O}_4$.

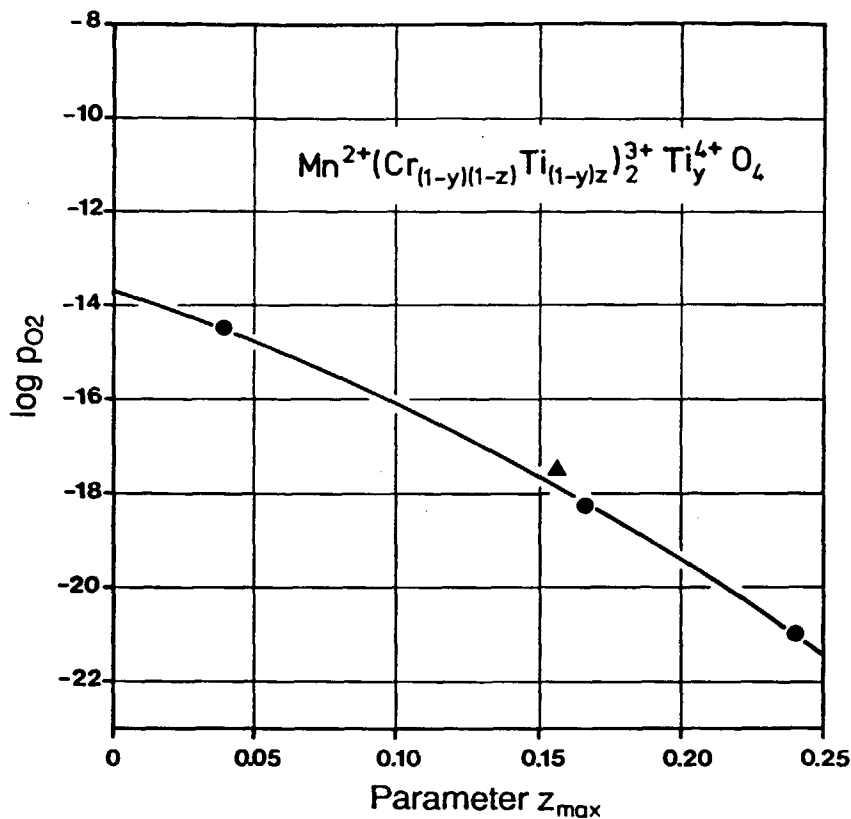


Abb. 4.22: Korrelation zwischen dem Parameter $z_{\max}$ vom Spinnell $\text{Mn}_{1+y}^{2+}(\text{Cr}_{(1-y)(1-z)}\text{Ti}_{(1-y)z})_2^{3+}\text{Ti}_y^{4+}\text{O}_4$ und dem $\log p_{\text{O}_2}$.
● = Röntgenmessungen; ▲ = EMK-Messungen

Aus den bisher gewonnenen Daten und den drei quasi-binären Systemen, die die Kanten des quasi-ternären Systems bilden, kann man nun das Phasendiagramm des Cr-Mn-Ti-Oxidsystems in einem Sauerstoffpartialdruckbereich von 10^{-21} bis 10^{-12} bar erstellen. In den Abbildungen 4.23 bis 4.26 werden die Phasendiagramme des quasi-ternären Systems für die Sauerstoffpartialdrücke 10^{-21} , $10^{-18,3}$, $10^{-14,5}$ und $10^{-12,3}$ bar gezeigt. Bei diesen Sauerstoffpartialdrücken liegen Ergebnisse von Glühungen vor.

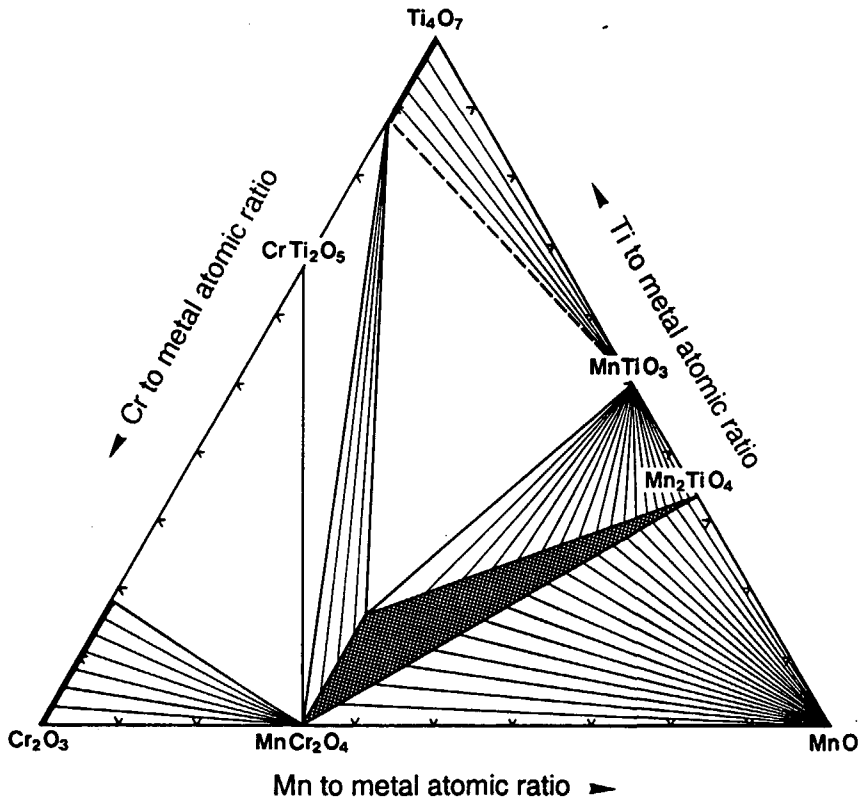


Abb. 4.23: Phasendiagramm des quasi-ternären Systems Cr-Mn-Ti-Oxid
[1000°C, $p_{O_2} = 10^{-21}$ bar]

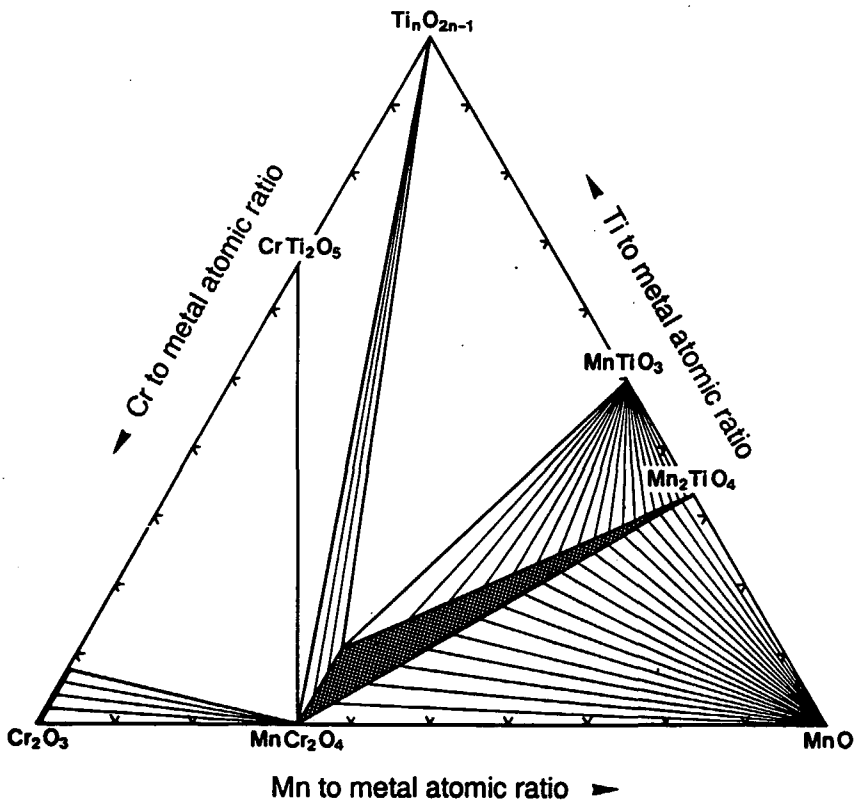


Abb. 4.24: Phasendiagramm des quasi-ternären Systems Cr-Mn-Ti-Oxid
[1000°C, $p_{O_2} = 10^{-18,3}$ bar]

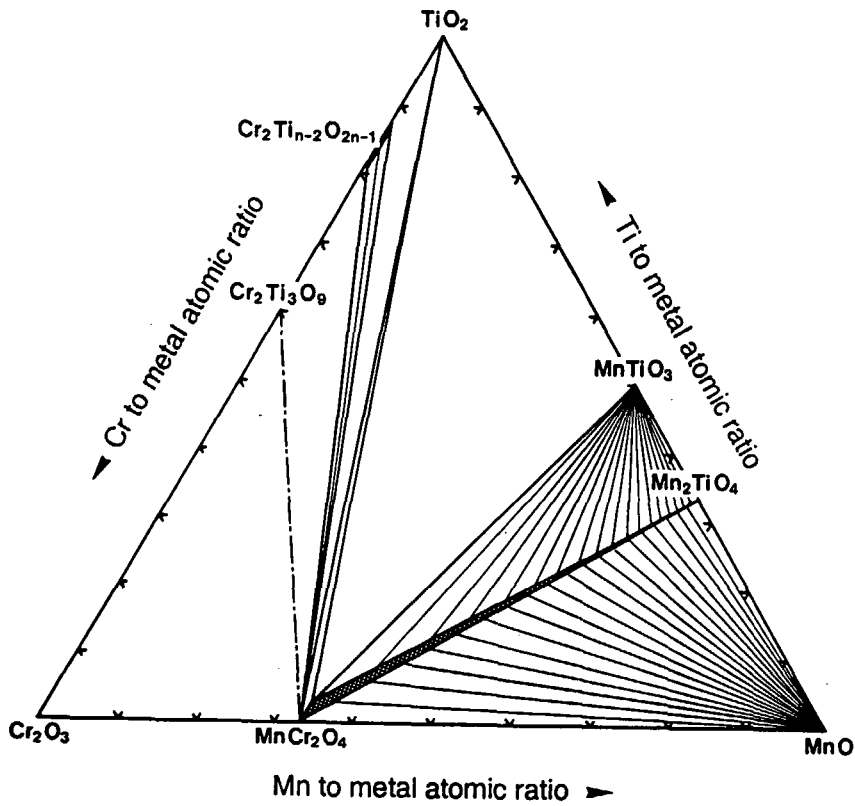


Abb. 4.25: Phasendiagramm des quasi-ternären Systems Cr-Mn-Ti-Oxid (1000°C , $p_{\text{O}_2} = 10^{-14,5}$ bar)

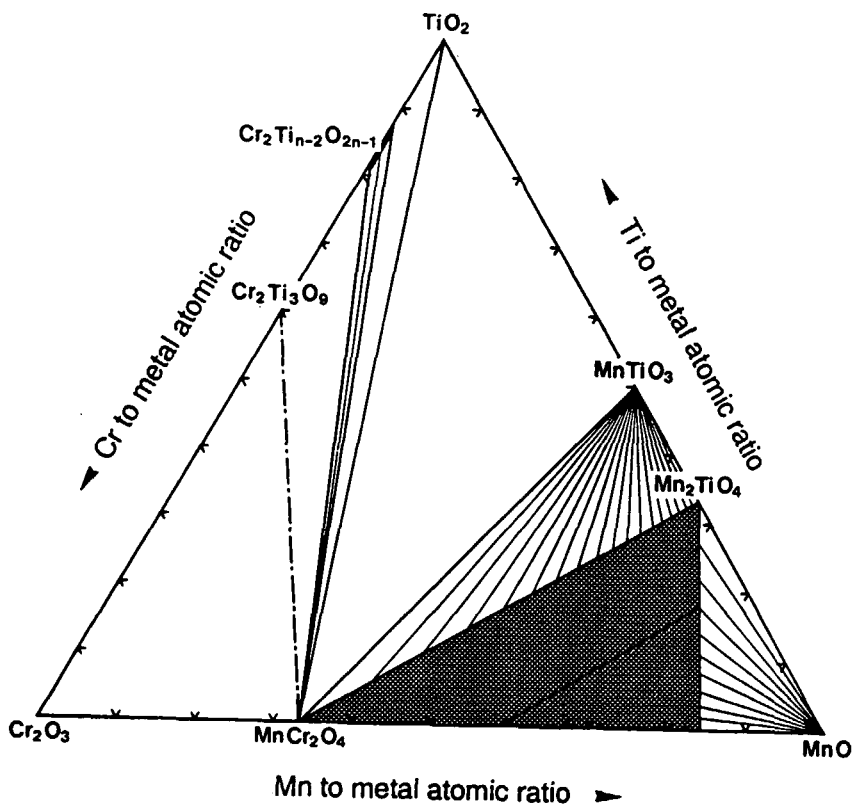


Abb. 4.26: Phasendiagramm des quasi-ternären Systems Cr-Mn-Ti-Oxid (1000°C , $p_{\text{O}_2} = 10^{-12,3}$ bar)

Von 10^{-21} bis $10^{-14,5}$ wird das einphasige Spinellgebiet immer schmaler, bis bei etwa 10^{-14} bar nur noch die Mischspinellgerade $\text{MnCr}_2\text{O}_4\text{-Mn}_2\text{TiO}_4$ existiert. Gleichzeitig wird das zweiphasige Gebiet $\text{MnCr}_2\text{O}_4 + (\text{Cr,Ti})_2\text{O}_3$ ebenfalls mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck kleiner, da die Löslichkeit von Ti^{3+} im Cr_2O_3 mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck abnimmt (s. Abschnitt 4.1.1). Bei $10^{-14,5}$ bar ist dieses zweiphasige Gebiet bereits verschwunden, da kein Titan mehr im Cr_2O_3 gelöst werden kann, wie aus dem Phasendiagramm des quasi-binären Systems Ti-Cr-Oxid (s. Abb. 4.1) hervorgeht. Bezeichnend ist hierbei, daß sowohl beim Cr_2O_3 als auch beim Spinell MnCr_2O_4 der Anteil an dreiwertigen Titanionen im Mischkristallgitter mit zunehmendem p_{O_2} bis zu einer Existenzgrenze von etwa 10^{-14} bar abnimmt; oberhalb dieser Grenze existiert kein dreiwertiges Titan mehr.

Aus dem quasi-binären System Ti-Cr-Oxid geht auch hervor, daß sich oberhalb 10^{-18} bar TiO_2 , $\text{Cr}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ und die A-Phase $\text{Cr}_2\text{Ti}_{n-2}\text{O}_{2n-1}$ bilden. Im quasi-ternären System stehen diese Phasen im Gleichgewicht mit MnCr_2O_4 .

Oberhalb 10^{-14} bar wird nun das Chrom vom Spinell MnCr_2O_4 durch dreiwertiges Mangan substituiert, wie aus dem quasi-binären System Cr-Mn-Oxid (s. Abb. 4.8) deutlich wird. Im quasi-ternären System bildet das mit Mangan gelöste Spinell $\text{Mn}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ Mischkristalle mit dem Spinell Mn_2TiO_4 . Dadurch entsteht ein einphasiges Spinellgebiet unterhalb der Mischspinellgeraden $\text{MnCr}_2\text{O}_4\text{-Mn}_2\text{TiO}_4$, das sich mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck zu höheren Mangananteilen erweitert. Bemerkenswert ist, daß die Löslichkeit von dreiwertigem Mangan im Spinell MnCr_2O_4 erst anfängt, wenn das Chrom nicht mehr durch dreiwertiges Titan ersetzt werden kann, d.h. oberhalb etwa 10^{-14} bar.

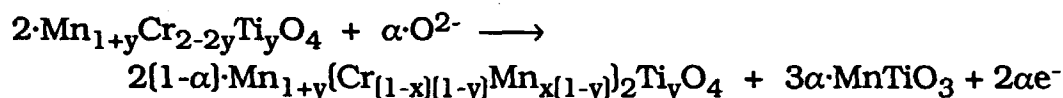
Aus dem quasi-binären System Mn-Ti-Oxid (s. Abb. 4.10) geht hervor, daß der Spinell Mn_2TiO_4 , der unter 10^{-21} bar in reiner Form zu finden ist, ab $10^{-9,5}$ bar Mischkristalle mit dem tetragonalen Hausmannit bildet, wobei mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck der Anteil an Mn_2TiO_4 immer geringer wird. Im quasi-ternären System bildet das Mn_2TiO_4 oberhalb 10^{-14} bar - wie oben bereits erwähnt - Mischkristalle mit dem Spinell $\text{Mn}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$, wodurch ein einphasiges Spinellgebiet unterhalb der

Spinellgeraden $\text{MnCr}_2\text{O}_4\text{-Mn}_2\text{TiO}_4$ entsteht. Da ab $10^{-9,5}$ bar das Spinell Mn_2TiO_4 Mischkristalle mit dem Hausmannit Mn_3O_4 bildet, wobei der Anteil an Mn_2TiO_4 mit zunehmenden p_{O_2} geringer wird, so verschiebt sich dadurch im quasi-ternären System die obere Phasengrenze des einphasigen Spinellgebiets mit dem Anteil des Mn_2TiO_4 im Mischkristall mit Hausmannit. Das einphasige Spinellgebiet wird durch die Formel $\text{Mn}^{2+}_{1+y}[\text{Mn}_x(1-y)\text{Cr}_{(1-x)(1-y)}]^{3+}_2\text{Ti}^{4+}_y\text{O}_4$ beschrieben, wobei y den Anteil des Mn_2TiO_4 im Mischspinell ist. Die obere Phasengrenze des Spinellgebiets verschiebt sich also ab $10^{-9,5}$ bar mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck in Richtung niedrigerer Werte des Parameters y .

Um die Zersetzung der Mischkristalle der Spinellgeraden $\text{MnCr}_2\text{O}_4\text{-Mn}_2\text{TiO}_4$ mit wachsendem Sauerstoffpartialdruck zu verfolgen, wurde eine Reihe von EMK-Messungen mit der Meßkette



durchgeführt, wobei als Meßelektrode einphasige Spinellproben eingesetzt wurden, deren Zusammensetzung auf der Mischspinellgeraden lag. Die am Übergang Elektrode/Elektrolyt ablaufende Reaktion lautet



mit $x = \alpha / (2 + \alpha - 2y)$ und $y' = (2y - 3\alpha) / (2(1 - \alpha))$. Die eingesetzten Proben hatten Anteile an Mn_2TiO_4 von jeweils 10, 20, 60 und 100% (d.h. $y = 0,1; 0,2; 0,6$ und 1). Aus der EMK der Kette bei 1000°C wurde der $\log p_{\text{O}_2}$ berechnet, bei dem die einphasigen Spinellproben anfangen, sich in MnTiO_3 und einen mit weniger Mn_2TiO_4 gelösten Spinell umzuwandeln. Damit wird die obere Existenzgrenze des Mischspinellgebiets in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bestimmt. Dies wird in der Abbildung 4.27 gezeigt. Aus diesem Verlauf folgt, daß die Mischspinellgerade $\text{MnCr}_2\text{O}_4\text{-Mn}_2\text{TiO}_4$ zwischen $10^{-9,5}$ und etwa 10^{-6} bar von $y=1$ bis $y=0$ zurückgeht, d.h. daß der Anteil des Mn_2TiO_4 in der Mischspinellreihe $\text{MnCr}_2\text{O}_4\text{-Mn}_2\text{TiO}_4$ ab $10^{-9,5}$ bar geringer wird, bis es bei etwa 10^{-6} bar gleich Null wird.

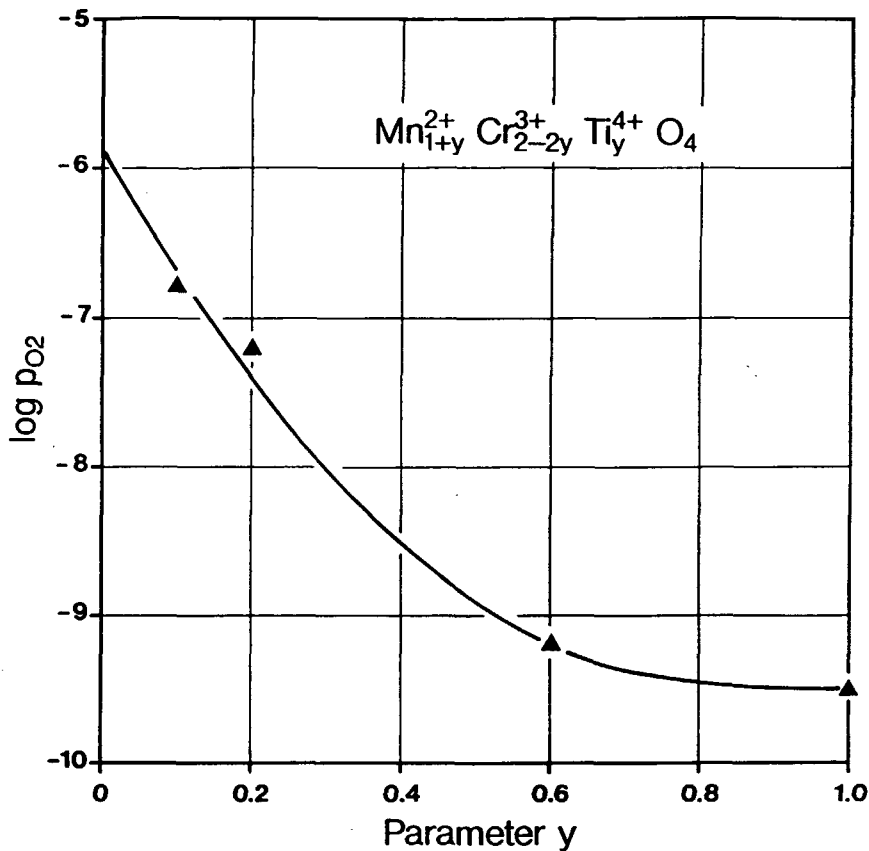


Abb. 4.27: Obere Existenzgrenze der Mischspinellreihe MnCr_2O_4 - Mn_2TiO_4 im Abhängigkeit vom O_2 -Partialdruck. ▲ = EMK-Messungen

Aus den bisher gewonnenen Daten kann nun das Phasendiagramm des quasi-ternären Systems im gesamten Sauerstoffpartialdruckbereich von 10^{-21} bis 0,21 bar erstellt werden. Die Abbildungen 4.28 bis 4.31 zeigen das Phasendiagramm für die Sauerstoffpartialdrücke von $10^{-6,6}$, $10^{-6,4}$, $10^{-4,5}$ und 0,21. Bei $10^{-6,6}$ und $10^{-6,4}$ erkennt man, daß die obere Grenze des einphasigen Mischspinellgebiets in Richtung niedrigerer Titananteile verschoben ist und daß die Mischspinellgerade MnCr_2O_4 - Mn_2TiO_4 lediglich bis zu einem y-Wert von etwa 0,08 existiert. Bei einem $p\text{O}_2$ von $10^{-6,5}$ bar findet der Übergang von MnO zu Mn_3O_4 statt. Aus dem quasi-binären System Cr-Mn-Oxid geht hervor, daß oberhalb dieses Sauerstoffpartialdruckes die Mischungslücke zwischen dem mit Mangan gelösten Spinell und dem mit Chrom gelösten Hausmannit beginnt. Im quasi-ternären System reicht die Mischungslücke bis zur oberen Grenze des einphasigen Spinellgebiets.

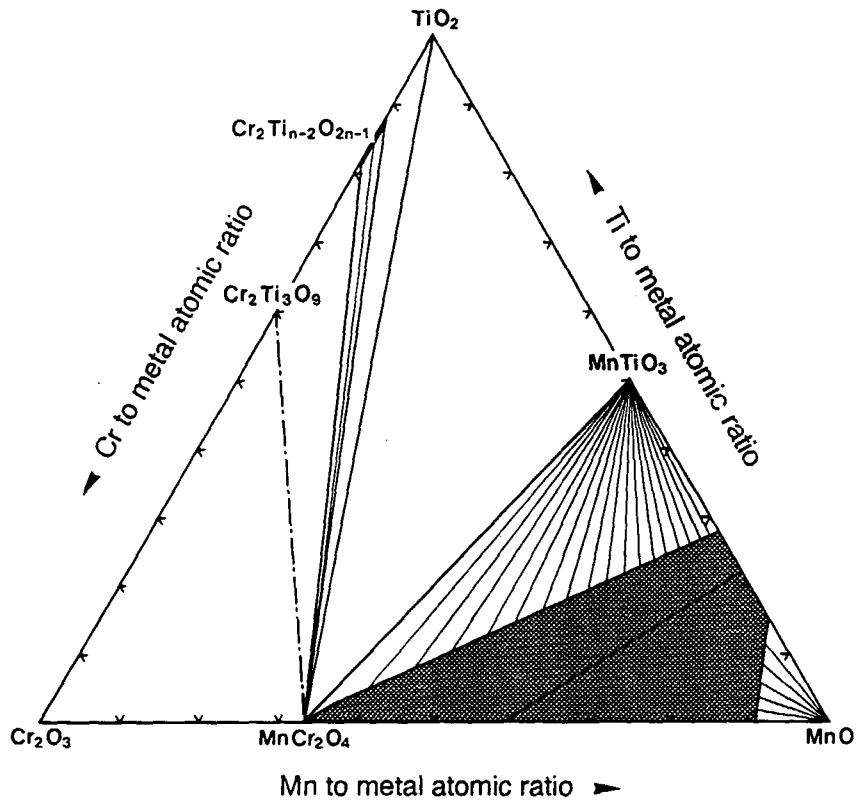


Abb. 4.28: Phasendiagramm des quasi-ternären Systems Cr-Mn-Ti-Oxid
[1000°C, $p_{\text{O}_2} = 10^{-6,6}$ bar]

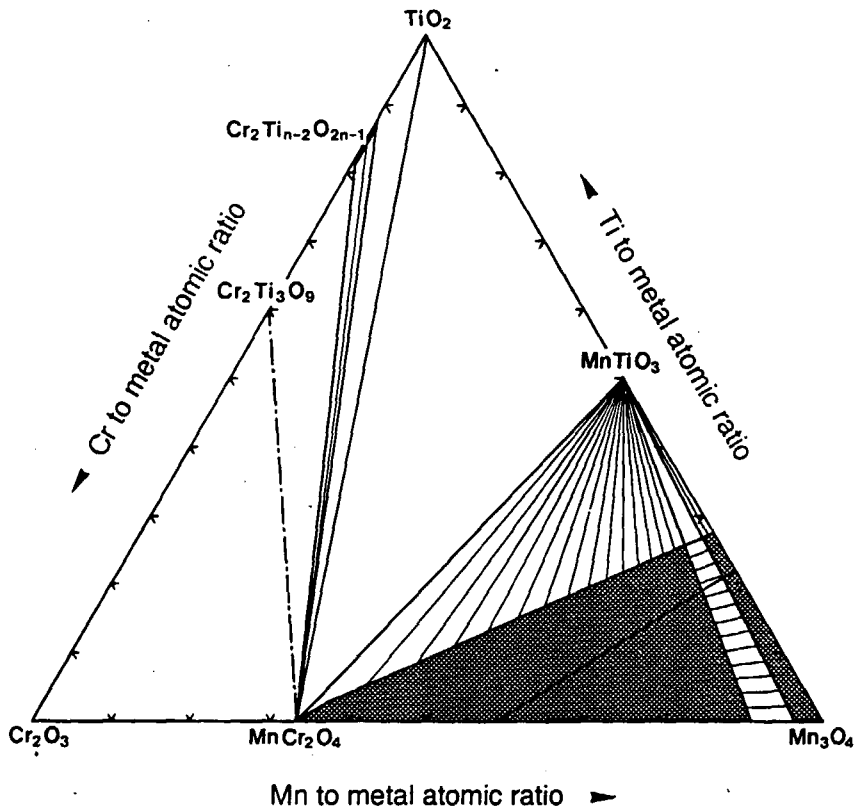


Abb. 4.26: Phasendiagramm des quasi-ternären Systems Cr-Mn-Ti-Oxid
[1000°C, $p_{\text{O}_2} = 10^{-6,4}$ bar]

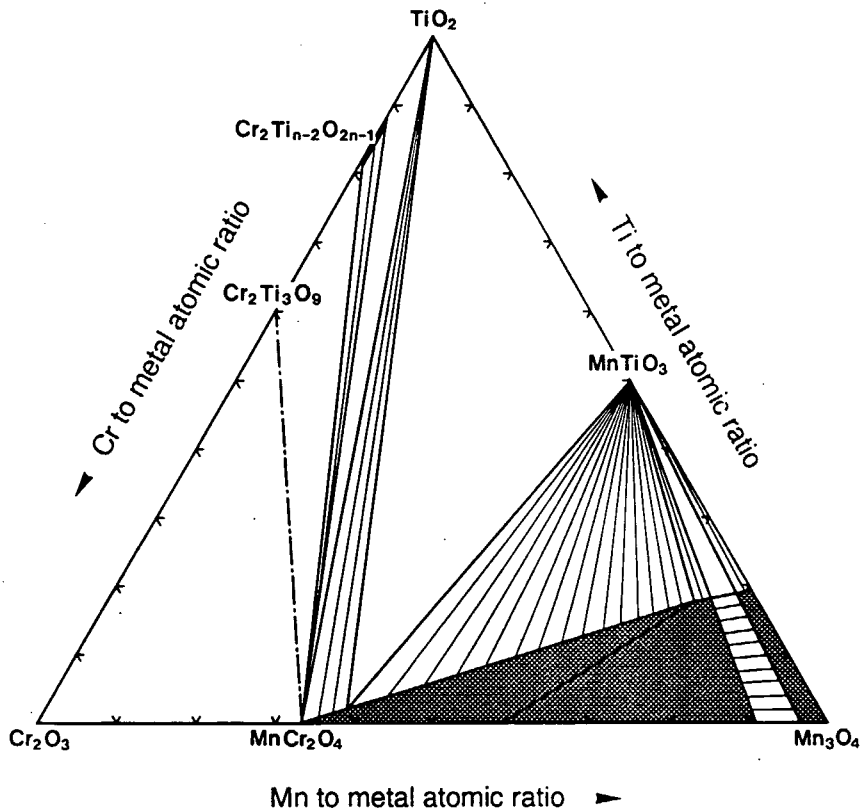


Abb. 4.25: Phasendiagramm des quasi-ternären Systems Cr-Mn-Ti-Oxid ($1000^\circ C$, $p_{O_2} = 10^{-4,5}$ bar)

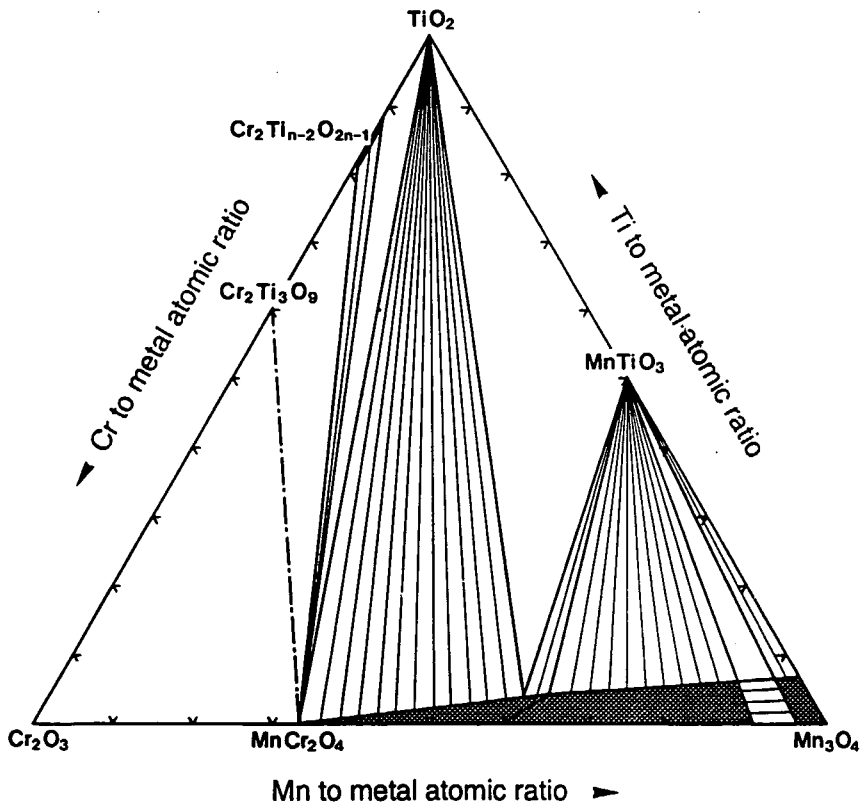


Abb. 4.26: Phasendiagramm des quasi-ternären Systems Cr-Mn-Ti-Oxid ($1000^\circ C$, $p_{O_2} = 0,21$ bar)

Bei $10^{-4,5}$ sind einige Glühungen vorhanden, die den angegebenen Verlauf der Phasengrenzen bestätigen. Bei diesem p_{O_2} ist die Mischspinellgerade bereits verschwunden, wobei offensichtlich unmittelbar nach Erreichen von $y = 0$, ausgehend vom Spinell $MnCr_2O_4$, sich ein neues zweiphasiges Gebiet mit Spinell + TiO_2 in Richtung zunehmenden Mangananteile mit wachsendem Sauerstoffpartialdruck öffnet. Gleichzeitig verschiebt sich in Korrelation dazu die Grenze des zweiphasigen Gebiets mit $MnTiO_3$ + kubischem bzw. tetragonalem Spinell, wie aus den Phasendiagrammen bei $10^{-4,5}$ und 0,21 bar deutlich wird.

Das einphasige Spinellgebiet zwischen den Spinellen $MnCr_2O_4$, Mn_2TiO_4 und Hausmannit ist in zwei Gebiete geteilt, einerseits mit kubischem und andererseits mit tetragonalem Spinell. Als Grenze zwischen der kubischen und der tetragonalen Phase wird die Verbindungsgerade angenommen, die die Übergänge kubisch/tetragonal bei den Spinellen $Mn(Cr_{1-x}Mn_x)_2O_4$ im quasi-binären System Cr-Mn-Oxid bzw. $Mn_{1+y}Mn_{2-2y}Ti_yO_4$ im quasi-binären System Mn-Ti-Oxid verbindet. Wenn die obere Grenze des einphasigen Spinellgebiets sich mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck in Richtung niedrigerer Titananteile verschiebt, durchquert sie den Übergang kubisch/tetragonal des einphasigen Spinellgebiets. Dadurch wird das darüber liegende zweiphasige Gebiet mit $MnTiO_3$ + Spinell in zwei Bereiche mit jeweils kubischem und tetragonalem Spinell geteilt.

Aus der Abhängigkeit des Phasendiagramms vom Sauerstoffpartialdrucks [Abb. 4.23 - 4.26 und 4.28 - 4.31] wird deutlich, daß die Spinelle eine maßgebliche Rolle spielen. Als zentrale Verbindung kann der Spinell $MnCr_2O_4$ angesehen werden. Ein Teil des Chroms kann bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken bis zu 10^{-14} bar durch dreiwertiges Titan und bei hohen Sauerstoffpartialdrücken ab 10^{-14} bar durch dreiwertiges Mangan ersetzt werden. In allen Fällen ist die Bildung eines Mischkristalls mit dem Spinell Mn_2TiO_4 möglich.

Daraus ergibt sich ein zusammenhängendes, einphasiges Spinellgebiet, das sich über den gesamten bei $1000^\circ C$ untersuchten Sauerstoffpartialdruckbereich von 10^{-21} bis 0,21 bar erstreckt. In der Abbildung 4.32 wird das Gebiet gezeigt, in dem die Existenzbereiche des einphasig kubischen Spinells von 10^{-21} bis 0,21 bar liegen. Unterhalb 10^{-14} bar treten Spinelle mit $z > 0$ und oberhalb 10^{-14} bar Spinelle mit $x > 0$ auf (vgl. Abb. 4.17).

Eingetragen sind die Linien konstanter Gitterparameter. Bei konstantem Mischungsverhältnis der Spinelle MnCr_2O_4 und Mn_2TiO_4 ($y = \text{Konstant}$) verursacht die Substitution des Chroms durch Titan (Anwachsen von z) eine stärkere Gitterparameteränderung als die Substitution durch Mangan (Anwachsen von x). Der Gitterparameter bewegt sich dabei im Bereich zwischen 844 und 868 pm. Aus der Abbildung 4.32 geht hervor, daß man aus einem gemessenen Gitterparameter nicht auf die Zusammensetzung des Spinells schließen kann, sondern lediglich die ungefähre Lage im Phasendiagramm abgeschätzt werden kann. Im Falle bekannter Glühbedingungen würde man jedoch die Zusammensetzung wesentlich einschränken können.

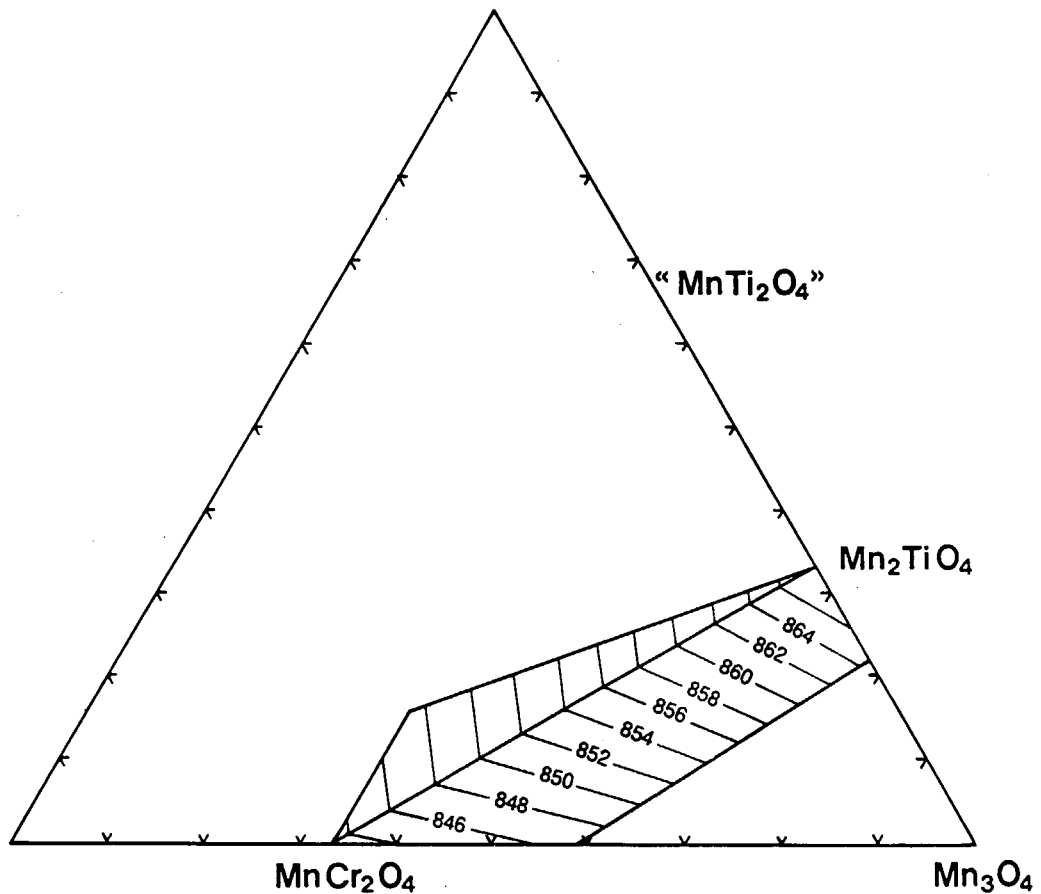
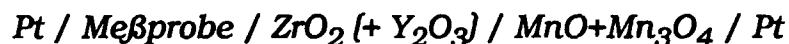


Abb. 4.32: Linien konstanter Gitterparameter in den Existenzbereichen des einphasig kubischen Spinells zwischen 10^{-21} und 0,21 bar

Zum Schluß wurde eine EMK-Messung durchgeführt, um den Verlauf der Phasengrenzen oberhalb $10^{-6,6}$ bar im Vergleich mit den bisher erzielten Ergebnissen zu bestätigen. Es wurde mit einer Meßprobe der Metallionenzusammensetzung 40% Mn, 45% Cr und 15% Ti die EMK der Kette



gemessen. Die Probe wurde vor dem Einbau in der Apparatur unter Argon, das bei $+80^\circ\text{C}$ mit H_2O gesättigt wurde, bei 1000°C geglüht und abgeschreckt (p_{O_2} der Glühatmosfera $\approx 10^{-4,5}$ bar). Vor und nach der EMK-Messung wurde die Meßprobe röntgenographisch analysiert. Daraus ergab sich, daß die Probe dreiphasig war mit MnTiO_3 , kubischem Spinell und einer geringen Menge TiO_2 . Der Gitterparameter des Spinells beträgt 845,5 pm. Aus der EMK-Messung ergab sich ein Wert von 0,153 V. Daraus folgt mit der Gibbs'schen Reaktionsenthalpie des Gleichgewichtes $\text{MnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ (vgl. Abschnitt 3.4.1) ein $\log p_{\text{O}_2} = -4,1$. Ein Vergleich des Gitterparameters des Spinells mit den Linien konstanter Gitterparameter in der Abbildung 4.32 für $x > 0$ gibt Aufschluß über die Zusammensetzung des Spinells und damit über die Lage des Spinells des dreiphasigen Gebiets mit $\text{MnTiO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Spinell}$ (untere Spitze des dreiphasigen Gebiets) bei dem gemessenen Sauerstoffpartialdruck von $10^{-4,1}$ bar.

4.3 Schlußfolgerung

An der äußeren Seite von Oxidschichten, die auf den Hochtemperaturlegierungen INCOLOY 800 H, INCONEL 617 und HASTELLOY X beobachtet wurden und unter sehr unterschiedlichen Bedingungen gebildet worden waren, wurden auch Spinelle identifiziert, deren Gitterparameter innerhalb der oben angegebenen Grenzen lag ^{9-12,99}). Die äußere Oxidschicht von Proben der Legierungen INCOLOY 800H und INCONEL 617, die in einer simulierten Prozeßgasatmosphäre ($10^{-16} < p_{O_2} < 10^{-19}$ bar) bei Temperaturen zwischen 800 und 950°C und Zeiten zwischen 600 und 5000 Stunden oxidiert wurden, bestanden aus den Phasen Spinell und $MnTiO_3$, wobei im Spinell Cr, Mn und Ti enthalten waren. Die Gitterparameter lagen im Bereich zwischen 849,5 und 851,2 pm ¹¹⁾. Da die Spinelle offensichtlich mit $MnTiO_3$ im Gleichgewicht stehen und der Sauerstoffpartialdruck der Oxidationsatmosphäre relativ niedrig war, handelt es sich hierbei wahrscheinlich um Spinelle, die sowohl dreiwertiges als auch vierwertiges Titan enthalten und die durch die Formel $Mn^{2+}_{1+y}(Cr_{(1-y)1-z}Ti_{(1-y)z})^{3+}_2Ti^{4+}_yO_4$ beschrieben werden können. Die innere Oxidschicht derselben Proben zeigt eine mit Titan gelöste Cr_2O_3 -Phase, wobei der Anteil an Titan zwischen 5 und 7% lag. Bei 1000°C entspricht dieser Titananteil im Cr_2O_3 einem p_{O_2} zwischen 10^{-17} und 10^{-18} bar (vgl. Abb. 4.1). Bei 900°C verschiebt sich dieser p_{O_2} um wahrscheinlich eine bis zwei Zehnerpotenzen in Richtung niedrigerer O_2 -Partialdrücke. Bei Mikrosondeuntersuchungen solcher oxidierten Proben wurde festgestellt, daß es in der inneren Cr_2O_3 -Schicht ein Konzentrationsgradient für Titan gibt: die Konzentration hat ein Minimum an der Grenzfläche zwischen äußerer und innerer Oxidschicht und nimmt innerhalb der Cr_2O_3 -Schicht in Richtung Metallmatrix zu. Daraus wird deutlich, daß der p_{O_2} innerhalb der Oxidschichten von außen nach innen abnimmt. In der Legierung INCONEL 617 hatte der Mangel an Mangan zur Folge, daß hauptsächlich eine einzige Schicht aus $(Cr,Ti)_2O_3$ gebildet wurde. Auf der Oberfläche dieser Schicht traten kleine TiO_2 -Ausscheidungen auf ¹¹⁾. Die Untersuchung von oxidierten Proben der Legierung HASTELLOY X zeigte ähnliche Ergebnisse wie bei INCOLOY 800H ⁹⁹⁾.

Die Ergebnisse, die an Oxidschichten von Proben aus Ni- und Fe/Ni-Basislegierungen erzielt worden sind, können an Hand des Phasendiagramms des quasi-ternären Systems Cr-Mn-Ti-Oxid erklärt werden.

Das Phasendiagramm erlaubt allerdings keine Voraussage über die Struktur und Zusammensetzung der Oxidschichten, da hierbei andere Faktoren wie das Diffusionsverhalten der einzelnen Elemente oder die Matrixzusammensetzung eine wesentliche Rolle spielen. Das Phasendiagramm ist dennoch eine notwendige Vorinformation für die Charakterisierung von Oxidschichten auf Hochtemperaturlegierungen.

5. Zusammenfassung

Bei der oxidierenden Korrosion von Hochtemperaturlegierungen auf Ni- und Fe/Ni-Basis mit einem Cr-Gehalt um 20 Gew.% bildet sich eine passivierende Oxidschicht, deren Barrierewirkung die Kohlungsreaktionen in der metallischen Matrix weitgehend verhindert und somit das Langzeitkorrosionsverhalten dieser Legierungen deutlich beeinflusst. Diese Schichten bestehen hauptsächlich aus Oxiden der Metalle Cr, Mn und Ti. Deshalb galt das Interesse dieser Arbeit der Untersuchung des quasi-ternären Systems Cr-Mn-Ti-Oxid bei Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken, die für die Anwendung in Frage kommen, d.h. im Bereich 1000°C und für Sauerstoffpartialdrücke zwischen 0,21 und 10^{-21} bar. Es wurden zwei Untersuchungsmethoden angewendet:

- die röntgendiffraktometrische Phasenbestimmung von Oxidproben mit definiertem Gehalt an Cr, Mn und Ti, die bei 1000°C unter verschiedenen Atmosphären mit bekanntem Sauerstoffpartialdruck geglüht und abgeschreckt wurden. Die zwei Sauerstoffpartialdrücke 0,21 bar (Glühung unter Luft) und 10^{-21} bar (Glühung unter einer Atmosphäre aus Ar + 4% H₂) wurden dabei besonders gründlich untersucht. Und
- die EMK-Methode, die es erlaubt, Phasengrenzen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck direkt zu messen. Hierbei wird die elektromotorische Kraft (EMK) einer galvanischen Kette gemessen, die aus einem sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten und zwei Elektroden (Meßprobe des Cr-Mn-Ti-Oxidsystem und Referenzprobe) besteht. Aus der gemessenen EMK kann mit dem bekannten p_{O_2} der Referenzprobe der p_{O_2} der Meßprobe bestimmt werden. Das entspricht dem p_{O_2} , bei dem ein Phasenübergang in der Meßprobe stattfindet. Diese Methode ermöglicht auch bei geschlossenem Stromkreis eine gezielte Variation des Sauerstoffgehalts der Meßprobe.

Für die EMK-Messungen wurde eine Meßapparatur aufgebaut. Ihre Funktionstüchtigkeit wurde durch Testmessungen geprüft und bestätigt. Als Elektrolyte für die EMK-Messungen wurden ZrO₂ bzw. ThO₂ verwendet, die mit bestimmten Konzentrationen an Y₂O₃ stabilisiert sind. Es wurde

sowohl mit festen als auch mit gasförmigen Referenzelektroden gearbeitet. Als feste Referenzelektrode dienten Mischungen aus Fe und FeO bzw. aus MnO und Mn_3O_4 . Gasförmige Referenzelektroden waren aus Luft oder O_2 .

Mit Hilfe des Heißpetroleum-Emulsionstrocknungsverfahren (HPE) wurden homogene Pulver mit definiertem Anteil an Cr, Mn und Ti hergestellt. Aus den Pulvern wurden Pellets hergestellt, die bei 1000°C und entsprechendem p_{O_2} geglüht wurden. Vor und nach dem Einbauen der Proben in die EMK-Apparatur wurden die Proben röntgenographisch analysiert.

Die Ergebnisse der Untersuchungen in den drei quasi-binären Systemen, die die Kanten des quasi-ternären Systems bilden, können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Beim quasi-binären System Ti-Cr-Oxid treten oberhalb $p_{\text{O}_2} = 10^{-18}$ bar die Phasen Cr_2O_3 , $\text{Cr}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, TiO_2 und die A-Phase $\text{Cr}_2\text{Ti}_{n-2}\text{O}_{2n-1}$ mit $8 \leq n \leq 12$ auf. Unterhalb 10^{-18} bar findet man die Verbindung CrTi_2O_5 , die Magneli-Phasen $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ und ein einphasiges Gebiet, in dem Ti^{3+} im Cr_2O_3 gelöst wird. Die Titanlöslichkeit im Cr_2O_3 nimmt mit zunehmendem p_{O_2} ab und verschwindet bei $10^{-14,5}$ bar.
- Im quasi-binären System Cr-Mn-Oxid treten unter Luftbedingungen ($p_{\text{O}_2} = 0,21$ bar) die Phasen Cr_2O_3 , MnCr_2O_4 und Mn_3O_4 auf, wobei im MnCr_2O_4 Mn^{3+} und im Mn_3O_4 Cr^{3+} gelöst werden kann. Bei Manganteilen von 91 bis 96,5% der Metallionen gibt es eine Mischungslücke zwischen $\text{Mn}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ und $(\text{Mn},\text{Cr})_3\text{O}_4$. Ab $10^{-6,6}$ bar (Übergang $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$) nimmt mit sinkendem p_{O_2} die Löslichkeit von Mn^{3+} im MnCr_2O_4 ab und sie verschwindet bei 10^{-14} bar. Unterhalb 10^{-14} bar findet man keine Löslichkeiten mehr. Hier treten die Phasen Cr_2O_3 , MnCr_2O_4 und MnO auf.
- Beim quasi-binären System Mn-Ti-Oxid findet man bei 10^{-21} bar die Phasen MnO, Mn_2TiO_4 , MnTiO_3 , $(\text{Mn},\text{Ti})_3\text{O}_5$ und Ti_4O_7 . Der Spinell Mn_2TiO_4 existiert in reiner Form nur bei niedrigen O_2 -Partialdrücken. Ab $10^{-9,5}$ bar bildet er Mischkristalle mit

dem Mn_3O_4 , wobei der Anteil an Mn_2TiO_4 in der Mischung mit zunehmendem p_{O_2} abnimmt. Unter Luftbedingungen [$p_{\text{O}_2} = 0,21$ bar] kann etwa 25% Mn_2TiO_4 im Mn_3O_4 gelöst werden. Bei 0,21 bar findet man außerdem die Phasen MnTiO_3 und TiO_2 .

Die Ergebnisse im quasi-ternären System lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Spinelle spielen im gesamten System eine maßgebliche Rolle. Bei 10^{-21} bar existiert ein einphasiges Spinellgebiet, das aus MnCr_2O_4 , Mn_2TiO_4 und Anteilen des hypothetischen MnTi_2O_4 gebildet wird. Beim MnTi_2O_4 ist das Titan dreiwertig: daher wird bei der Mischung das Cr^{3+} aus dem MnCr_2O_4 durch Ti^{3+} aus dem MnTi_2O_4 ersetzt. Die Spinelle MnCr_2O_4 und Mn_2TiO_4 können mit Anteilen von 0 bis 100% an der Mischung beteiligt sein. Demgegenüber gibt es für den Anteil an Ti^{3+} -Ionen im Mischspinell einen Grenzwert. Dieser nimmt mit zunehmendem p_{O_2} ab und hat bei 10^{-14} bar den Wert Null, so daß oberhalb dieses p_{O_2} kein Ti^{3+} mehr im MnCr_2O_4 gelöst werden kann. Sobald die Ti^{3+} -Löslichkeit im MnCr_2O_4 verschwindet, beginnt die Mn^{3+} -Löslichkeit. Dadurch öffnet sich oberhalb 10^{-14} bar ein neues einphasiges Spinellgebiet. Von 10^{-14} bis $10^{-9,5}$ bar ist die obere Phasengrenze dieses Gebietes die Mischspinellgerade MnCr_2O_4 - Mn_2TiO_4 . Ab $10^{-9,5}$ bar verschiebt sich diese Grenze in Richtung niedrigerer Titananteile.

Es ist bemerkenswert, daß die Löslichkeit vom Mn^{3+} im MnCr_2O_4 erst anfängt, wenn das Chrom nicht mehr durch Ti^{3+} ersetzt werden kann, d.h. oberhalb 10^{-14} bar.

6. Anhang

6.1 Berechnung der theoretischen Dichte von ZrO_2 und ThO_2 , beide mit Y_2O_3 stabilisiert

Aus der Darstellung des Fluoritgitters (Abb. 2) wird ersichtlich, daß die Elementarzelle 4 Metallatome und 8 Sauerstoffatome besitzt. Im Falle des Y_2O_3 -Gitter (modifiziertes Fluoritgitter, vgl. Abschnitt 2.1) gibt es 6 anstatt 8 Sauerstoffatome. Aus dem Volumen a^3 der Elementarzelle läßt sich die theoretische Dichte aus der Beziehung

$$D_{\text{th}} = \frac{4 \cdot \text{Molmasse}}{\text{Volumen} \cdot N_A}$$

errechnen. Hierbei bezeichnet N_A die Avogadrosche Zahl.

Für $\text{ZrO}_2 + 8 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3$ (85,19% $\text{ZrO}_2 + 14,81\% \text{ YO}_{1,5}$) mit einem Gitterparameter $a = 513,5 \text{ pm}$ gilt:

$$\begin{aligned} D_{\text{th}} &= \frac{0,8519 \cdot 4 \cdot [91,22 + 2 \cdot 15,999] + 0,1481 \cdot 4 \cdot [88,905 + 1,5 \cdot 15,999]}{[513,5 \cdot 10^{-10}]^3 \cdot 6,022169 \cdot 10^{23}} \\ &= 5,97 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Atomgewichte:

O : 15,999 g

Zr : 91,22 g

Y : 88,905 g

Für $\text{ThO}_2 + 8,11 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3$ (85% $\text{ThO}_2 + 15\% \text{ YO}_{1,5}$) mit einem Gitterparameter $a = 556,7 \text{ pm}$ gilt:

$$D_{\text{th}} = \frac{0,85 \cdot 4 \cdot [232,04 + 2 \cdot 15,999] + 0,15 \cdot 4 \cdot [88,905 + 1,5 \cdot 15,999]}{(556,7 \cdot 10^{-10})^3 \cdot 6,022169 \cdot 10^{23}}$$

$$= 9,29 \text{ g/cm}^3$$

Atomgewicht von Th : 232,04 g

6.2 Berechnung des Sauerstoffpartialdruckes der Glühatmosphären

Die verwendeten Glühatmosphären (vgl. Abschnitt 3.1.2.1) sind Ar + 4% H₂ und reines Argon. Im ersten Fall (Ar/H₂) ist die Restfeuchtigkeit $2 \cdot 10^5$ bar (Zertifikat der chemischen Analyse). Damit gilt für Ar/H₂:

$$p_{\text{H}_2} = 0.04 \text{ bar} \quad \text{und} \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ bar} . \quad (1)$$

Der Sauerstoffpartialdruck einer H₂/H₂O-Atmosphäre läßt sich aus der freien Reaktionsenthalpie der Reaktion



errechnen. Sie ergibt sich aus der Beziehung

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_p \quad (3)$$

mit

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} . \quad (4)$$

Daraus folgt

$$\Delta G = -RT \cdot (\ln p_{\text{H}_2\text{O}} - \ln p_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} \ln p_{\text{O}_2}) . \quad (5)$$

Umformen ergibt

$$\log p_{O_2} = 2 \cdot \log e \cdot \frac{\Delta G}{RT} + 2 \cdot \log p_{H_2O} + 2 \cdot \log p_{H_2} . \quad [6]$$

Nach Kubaschewski gilt für die freie Reaktionsenthalpie der Reaktion H_2/H_2O

$$\Delta G = -57250 + 4,48 \cdot T \cdot \log T - 2,21 \cdot T \text{ cal} . \quad [7]$$

Einsetzen in Gleichung [6] für $T = 1273 \text{ K}$ und $R = 8,31434 \text{ J/K}$ [$1 \text{ cal} = 4,1868 \text{ J}$] ergibt

$$\log p_{O_2} = -14,56 + 2 \cdot \log p_{H_2O} - 2 \cdot \log p_{H_2} . \quad [8]$$

Einsetzen von [1] ergibt für Ar/H_2 (ohne Anfeuchten)

$$\log p_{O_2} = -21,16 . \quad [9]$$

Bei vorgegebenem Wasserstoffpartialdruck kann der Sauerstoffpartialdruck durch Anfeuchten des Inertgases variiert werden. Dazu durchströmt das Ar/H_2 Gemisch bei bestimmter Temperatur einen Wasserbad, so daß das Gasgemisch mit Wasserdampf gesättigt wird. Für das Gleichgewicht Wasser/Wasserdampf gilt nach Kubaschewski

$$\log p_{H_2O} = -\frac{2900}{T} - 4,65 \cdot \log T + 19,732 . \quad [10]$$

Daraus läßt sich der Wasserdampfpartialdruck in Abhängigkeit von der Befeuchtungstemperatur errechnen. Durch Einsetzen von $\log p_{H_2O}$ in Gleichung [8] ergibt sich der Sauerstoffpartialdruck des angefeuchteten Ar/H_2 Gemisches bei 1000°C . In Tabelle 1 sind einige Werte aufgelistet.

T(Anfeuchten)/°C	log p_{H_2O}	log p_{O_2} (Ar/H ₂ , 1000°C)
-30	-3,3	-18,36
-20	-2,90	-17,56
0	-2,22	-16,20
30	-1,38	-14,52
50	-0,91	-13,59
80	-0,33	-12,42

Tabelle 1: Sauerstoffpartialdruck von Ar/H₂ in Abhängigkeit von der Befeuchtungstemperatur

Wird reines Argon anstatt des Ar/H₂ Gemisches verwendet, so ist der Wasserstoffpartialdruck [s. Reaktion 2]

$$p_{H_2} = 2 \cdot p_{O_2} . \quad (11)$$

Einsetzen in Gleichung [8] ergibt

$$\log p_{O_2} = -5,054 + 2/3 \log p_{H_2O} . \quad (12)$$

Durch Anfeuchten kann ebenfalls der Sauerstoffpartialdruck des Inertgases eingestellt werden. Tabelle 2 zeigt einige Werte für angefeuchtetes Argon bei 1000°C.

T(Anfeuchten)/°C	log p _{H₂O}	log p _{O₂} (Ar, 1000°C)
-30	-3,30	-7,25
-20	-2,90	-6,99
0	-2,22	-6,53
30	-1,38	-5,97
50	-0,91	-5,66
80	-0,33	-5,27

Tabelle 1: Sauerstoffpartialdruck von Argon in Abhängigkeit von der Befeuchtungstemperatur

7. Literaturverzeichnis

- 1) H. Nickel, F. Schubert, H.J. Penkalla, H.H. Over
Stand der Arbeiten über die Grundlagen für die Auslegung von
hochtemperaturbeaufschlagten Komponenten in HTR-Anlagen aus
werkstoffmechanischer Sicht
Nucl. Eng. and Design **76** (1983) pp. 196-206

- 2) F. Schubert, K. Ahmed, G. Breitbach, H. Nickel
Experimental and Theoretical Investigations of Creep Bucklings on
NiCr22 Co12 Mo Tubes at 950°C
Nucl. Eng. and Des. **112** (1989) pp. 291-298

- 3) R. Schulten
Gelöste und noch zu lösende Probleme bei der Entwicklung von
Hochtemperaturreaktoren und von Verfahren zur Nutzung der HTR-
Wärme in Kohleumwandlung und Hochtemperaturreaktor-
Bausteine neuer Energiekonzepte
*VGB-TB 111, VGB Kraftwerkstechnik GmbH, Verlag technisch-
wissenschaftliche Schriften, Essen* (1985)

- 4) H. Nickel, T. Kondo, P.L. Rittenhouse
Status of Metallic Materials Development for Application in
Advanced High-Temperature Gas-Cooled Reactors
Nucl. Techn. **66** (1984) pp. 12-22

- 5) W.J. Quaddakers, H. Schuster
Corrosion of High Temperature Alloys in the Primary Circuit Helium
of High Temperature Gas Cooled Reactors. Part I: Theoretical
Background
Werkstoff und Korrosion **36** (1985) pp. 141-150

- 6) W.J. Quaddakers
Temperature Alloys in the Primary Circuit Helium of High
Temperature Gas Cooled Reactors. Part II: Experimental Results
Werkstoff und Korrosion **36** (1985) pp. 335-347

- 7) R. von der Gracht, P.J. Ennis, A. Czyska-Filemonowicz, H. Schuster, H. Nickel
Proceedings of the International Conference on Creep, Tokyo, 15-18 April 1986, pp. 123-128

- 8) H.P. Buchkremer, R. Hecker, R. Jonas, D. Stöver, U. Zink
Advances in the Development and Description of Tritium Permeation Barriers in High-Temperature Alloys
Nucl. Techn. 66 (1984) pp.550-561

- 9) H.B. Grübmeier, A. Naoumidis, H.A. Schulze
X-Ray Diffraction and Microprobe Analysis of High-Temperature Corrosion Layers on INCOLOY 800H
Fresenius Z. Anal. Chem. 314 (1983) pp. 253-257

- 10) H.B. Grübmeier, A. Naoumidis, H. A. Schulze
Titanium distribution in multilayer oxide scale on oxidized INCOLOY 800H
J. Vac. Sci. Technol. A4 (6) (1986) pp. 2565-2570

- 11) L. Maldonado López, H. Grübmeier, A. Naoumidis, H. Nickel
Quantitative Mikrosondenuntersuchungen zur Oxidation von Hochtemperaturlegierungen bei niedrigen Sauerstoffpotentialen
KFA-Bericht, Jül-2120 (März 1987)

- 12) A. Naoumidis, J. Rottmann, H.A. Schulze, W. Jungen
Phases Studies in the Chromium-Manganese Oxide System at Different Oxygen Partial Pressures
Proceedings of the 7th German-Yugoslav Meeting on Engineering Mathematics Science and Technology, Bad Herrenalb 22.-26.4.1985; Progress in Ceramics Metal and Composites, KFA-Publication, pp. 293-306

- 13) Ch. W. Lee
Titanchromoxide und ihre Zustandsverhältnisse
Ber. DKG 47 (1970) H.3 pp. 169-175

- 14) H.-D. Werner
Phasenbeziehungen im System $\text{TiO}_2\text{-CrO}_{1,5}$
N. Jb. Miner. Mh. **5** (1974) pp. 218-233

- 15) K. Anzai, S. Hirano, S. Somiya
Phase Relations in the System $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ from 1200°C to 1470°C in Air
Bull. Tokyo Inst. Technology **120** (1974) pp. 35-55

- 16) S. Somiya, S. Hirano, S. Kamiya
Phase Relations of the $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ -System
J. Solid State Chem. **25** (1978) pp. 273-284

- 17) S. Kamiya, S. Hirano, S. Somiya
The Compounds Cr_2TiO_5 in the System $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_3$
J. Solid State Chem. **28** (1979) pp. 21-28

- 18) D.H. Speidel, A. Muan
The System Manganese Oxide- Cr_2O_3 in Air
J. Am. Ceram. Soc. **46** (1963) p. 578

- 19) E. Pollert, M. Nevřiva, J. Novak
Phase Diagramm of the $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ System in Air
Air. Mat. Res. Bull. **15** (1980) pp. 1453-1456

- 20) D. Leusmann
A New Determination of the Phase Relations in the Join MnO-TiO_2 between 1200 and 1600°C
N. Jb. Miner. Mh. **H6** (1979) pp. 262-266

- 21) A. Naoumidis, H.A. Schulze, W. Jungen, P. Lersch
Phase Studies in the Chromium-Manganese-Titanium-Oxide System at Different Oxygen Partial Pressures
J. Europ. Ceram. Soc. **7** (1991) pp. 55-63

- 22) F. Schleifer, A. Naoumidis, H. Nickel
Der Einfluß der oxidbildenden Spaltprodukte auf das
thermochemische Verhalten von UO_2 -Kernbrennstoffen
KFA-Bericht, Jül-1711 (März 1981)
- 23) W. Nernst
Über die elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen
Temperaturen
Z. Elektrochem. 6 (1899) pp. 41-43
- 24) W. Nernst, W. Wild
Einiges über das Verhalten elektrischer Glühkörper
Z. Elektrochem. 7 (1900) pp. 373-376
- 25) K. Kiukkola, C. Wagner
Galvanic Cells for the Determination of the Standard Molar Free
Energy of Formation of Metal Halides, Oxides, and Sulfides at
Elevated Temperatures
J. Electrochem. Soc., 104 (1957) pp. 308-316
- 26) K. Kiukkola, C. Wagner
Measurements on Galvanic Cells Involving Solid Electrolytes
J. Electrochem. Soc., 104 (1957) pp. 379-387
- 27) C.B. Alcock
Electromotive Force Measurements in High Temperature Systems
proc. symp., The Institution of Mining and Metallurgy, London 1968
- 28) R.A. Rapp, D.A. Shores
Physicochemical Measurements in Metal Research, Part 2, Vol. 4
[edited by Rapp]
Interscience Publishers, New York 1970, Ch. 6
- 29) J. Hladik
Physics of Electrolytes, Vol. 2, Thermodynamics and Electrode
Processes in Solid State Electrolytes
Academic Press, London 1972

- 30) K.L. Komarek
Experimentelle Methoden zur Thermodynamik der Metalle und
Legierungen. I
Z. Metallkde., **64**, (1973) pp. 325-341

- 31) H. Rickert
Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe
Springer Verlag, Berlin 1973

- 32) W.A. Fischer, D. Janke
Metallurgische Elektrochemie
Stahleisen-Verlag, Düsseldorf 1975

- 33) E.C. Subbarao
Solid Electrolytes and their Applications
Plenum Press, New York 1980

- 34) W. Fischer, H. Kleinschmager, F.J. Rohr, R. Steiner, H.H. Eysel
Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit keramischen Elektrolyten zum
Umsatz billiger Brennstoffe, Teil I
Chemie-Ing.-Techn. **43** (1971) Nr. 22 pp. 1227-1232

- 35) F.J. Rohr
Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit Zirkonoxid-Festelektrolyten,
in "Elektrochemische Ernergietechnik -Entwicklungsstand und
Aussichten-" Teil III.10
Hgb.: Der Bundesminister für Forschung und Technologie (1981)

- 36) W. Vielstich
Einsatzmöglichkeiten und Stand der Technik von Brennstoffzellen
VGB Kraftwerkstechnik **69**, Heft 6 (1989) pp. 559-562

- 37) A.F. Wells
Structural Inorganic Chemistry
Clarendon Press, Oxford 1975, Ch.12 S. 450 ff

- 38) F.A. Kröger, H.J. Vink
Solid State Physics, Vol 3. Edited by F. Seitz and D. Turnbull
Academic Press, New York 1956 (P. 310)

- 39) Z. Wagner
Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs
Z. physik. Chem. B 21 (1933) pp. 25-41

- 40) A.J. de Bethune
The Electrochemical Thermodynamics of J. Willard Gibbs and the
Stockholm Conventions
J. Electrochem. Soc. 102 No. 12 (1955) pp.288-292

- 41) B.C.H. Steele, C.B. Alcock
Factors Influencing the Performance of Solid Oxide Electrolytes in
High-Temperature Thermodynamic Measurements
Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965) pp. 1359-1367

- 42) R.T. Dirstine, W.O. Gentry, R.N. Blumenthal, W. Hammetter
Calcium-Doped Ceria Ceramic Tubes for Low Temperature Oxygen
Sensors
Amer. Ceram. Soc. Bull. 58 (1979) pp. 778-783

- 43) C. Pascual, J.R. Jurado, P. Durán
Electrical Behaviour of Doped Yttria Stabilized Zirconia Ceramic
Materials
J. Mater. Sci. 18 (1983) pp. 1315-1322

- 44) C. Pascual, P. Durán
Subsolidus Phase Equilibria and Ordering in the System ZrO_2 - Y_2O_3
J. Am. Ceram. Soc. 66 (1983) pp. 23-27

- 45) F. Sibieude, M. Foex
Phases et Transitions de Phases a haute Temperature observees
dans les Systèmes ThO_2 - Ln_2O_3 (Ln = Lanthanide et Ytrium)
J. Nucl. Mater. 56 (1975) pp. 229-238

- 46) W.A. Fischer, D. Janke
Untersuchungen der Ionenleitung fester Elektrolyte aus Y_2O_3 -dotiertem Zirkoniumoxid und Thoriumoxid
Z. Physik. Chem. N.F. **69** (1970) pp. 11-28

- 47) W. Fischer
Die Thermokraft von kubisch stabilisiertem Zirkonoxid zwischen Sauerstoffelektroden
Z. Naturforschg. **22a** (1967) pp. 1575-1581

- 48) H. Kleykamp
Bestimmung der freien Bildungsenthalpie von Rutheniumdioxid mit einer galvanischen Festkörperkette
Z. Phys. Chem N.F. **66** (1969) pp. 131-136

- 49) M.V. Perflyev, G.I. Fadeev
Minimum Working Temperature of Cells with Oxid Solide Electrolyte
Solid State Ionics, **14** (1984) pp. 55-59

- 50) S. Otsuka, Z. Kozuka
Application of a Potentiostatic Coulometric Titration Technique for an Oxygen Analyzer
Trans. Jpn. Inst. Met. **25** (9) (1984) pp. 639-648

- 51) M.F. Lasker, R.A. Rapp
Mixed Conduction in ThO_2 and ThO_2 - Y_2O_3 Solutions
Z. Physik. Chem. N.F., **49** (1966) pp. 198-221

- 52) E. Fromm, R. Kirchheim
Elektronische Leitfähigkeit und Polarisationserscheinungen bei ThO_2 - Y_2O_3 Festelektrolyten und sauerstoffhaltigen Elektroden der Va-Metalle
Z. Metallkde. **66** (1975) H.4 pp. 196-202

- 53) A. Kubik, C.B. Alcock
A Thermodynamic Study of Solid Iron-Gold and Cobalt-Gold Alloys by the Use of Solid Oxide Elctrolytes
Met. Sci. J., **1** (1967) pp. 19-24

- 54) S. Zador, C.B. Alcock
Thermodynamic Study of MoO_{2+x} with Small Deviations from
Stoichiometry
J. Chem. Thermodynamics **2** (1970) pp. 9-16
- 55) R.T. Dirstine, C.J. Rosa
Design and Evaluation of Oxygen Concentration Cells Using Yttria
Doped Thoria Electrolyte at High Temperatures
Z. metallkde. **Bd 70** (1979) H. 3 pp. 9-16
- 56) R. Tetot, C. Picard, P. Gerdanian
Determination of Oxygen Partial Free Energy for Non-Stoichiometric
 TiO by E.M.F. Measurements
J. Phys. Chem. Solids **44** (1983) pp. 1059-1068
- 57) O. Kubaschewski, C.B. Alcock
Metallurgical Thermochemistry
Pergamon Press, Oxford (1979) 5. Aufl.
- 58) C. Wagner
Investigations on Silver Sulfide
J. Chem. Phys. **21** (1953) pp. 1819-1827
- 59) D.A.J. Swinkels
Rapid Determination of Electronic Conductivity Limits of Solid
Electrolytes
J. Electrochem. Soc. **117** (1970) 1267
- 60) S.R. Richards, D.A.J. Swinkels, J. Henderson
An Electrochemical probe for the Determination of Oxygen Activity
in Liquid Steel
Trans. Iron Steel Inst. Japan **11** (1971) Suppl.I, pp. 371-376
- 61) T.H. Etsell, S.N. Flengas
N-Type Conductivity in Stabilized Zirconia Solid Electrolytes
J. Electrochem. Soc. **119** (1972) pp. 1-7

- 62] L.M. Friedman, K.E. Oberg, W.M. Boorstein, R.A. Rapp
Electronic Conductivities of Commercial ZrO_2 + 3 to 4 Wt Pct CaO
Electrolytes
Metallurg. Trans. **4** (1973) pp. 69-75
- 63] F.E. Rizzo, J.V. Smith
Coulometric Titration of Wustite
J. Phys. Chem. **72** (1968) pp. 485-488
- 64] H.-G. Sockel, H. Schmalzried
Coulometrische Titration an Übergangsmetalloxiden
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **72** (1968) pp. 745-754
- 65] J.D. Tretjakov, R.A. Rapp
Nonstoichiometries and Defect Structures in Pure Nickel Oxide
and Lithium Ferrite
Trans. Metall. Soc. AIME **245** (1969) pp. 1235-1241
- 66] R.A. Giddings, R.S. Gordon
Solid-State Coulometric Titration - Critical Analysis and Application
to Wustite
J. Electrochem. Soc. **121** (1974) 793
- 67] E. Takayama
Differential Scanning Coulometric Titrometry: Application to the
System Co-Ni-O at 1000°C
J. Solid State Chem. **50** (1983) pp. 70-78
- 68] S. Otsuka, Z. Kozuka
A New Type of Oxygen Analyzer Utilising a Potentiostatic
Coulometric Titration Technique
Z. Metall. Trans. B **16B** (1985) pp. 113-119
- 69] J.F. Elliot, M. Gleiser, V. Ramakrishna
Thermochemistry for Steelmaking, Vol. 2, Thermodynamics and
Transport Properties.
Reading, Mass./Palo Alto/London 1963

- 70) S. Ref. 4], Ch. 17, S. 748-750
- 71) J. Seidel
Herstellung von dotierten ThO_2 für die elektrochemische Messung
von Sauerstoffpartialdrücken
Diplomarbeit RWTH Aachen (1990)
- 72) R. Förthmann
Die chemischen Grundlagen des Hydrolyseverfahrens zur
Herstellung sphärischer Kernbrennstoffteilchen
Bericht der KFA-Jülich Nr 950 IRW (1973)
- 73) P. Reynen, H. Bastius
A Technique to Prepare Reactive, Homogeneous Ceramic Powders
from Salt Solutions
Powder Metallurgy International, 8 No.2 (1976) p. 91
- 74) P. Reynen, H.v. Kamptz
Thermogravimetrische Untersuchungen zum Vergleich der
Homogenität naßchemisch aufbereiteter Pulver
Ber. Dt. Keram. Ges. 53 (1976) Nr.10, pp. 326-328
- 75) P. Reynen, H. Bastius, M. Faizullah, H.v. Kamptz
Naßchemische Methode zur Erzeugung von synthetischen
Rohstoffen und von homogenen Pulvern für physikalisch-chemische
Untersuchungen
Ber. Dt. Keram. Ges. 54 (1977) Nr.13, pp. 63-68
- 76) F.D. Richardson, J.H.E. Jeffes
 ΔG (formation) of Metal Oxides: Assessment
J. Iron Steel Inst. 163 (1949) 397
- 77) J. Chipman
Molten Metals, Slags and the Third Law
Pure and App. Chem. 5 (1962) pp. 669-682

- 78] G.G. Charette, S.N. Flengas
Thermodynamic Properties of the Oxides of Fe, Ni, Pb, Cu, and Mn,
by EMF Measurements
J. Electrochem. Soc. **115** No. 8 (1968) pp. 796-804

- 79] H.F. Rizzo, R.S. Gordon, I.B. Cutler
The Determination of Phase Boundaries and Thermodynamic
Functions in the Iron-Oxygen System by EMF Measurements
J. Electrochem. Soc. **116** No. 2 (1969) pp. 266-274

- 80] J.S. Huebner, M. Sato
Oxygen Fugacity-Temperature Relationships of Manganese Oxide
and Nickel Oxide Buffers
Am. Mineral. **55** (1970) 934

- 81] A.V. Ramana Rao, V.B. Tare
Electronic Conduction in Calcia-Stabilized Zirconia between 1000-
1400°C
Inst. Min. Met., Trans., Sec. C, **82** (1973) C34 pp. 141-148

- 82] S.C. Schaefer
Electrochemical Determination of Thermodynamic Properties of
Manganomanganic Oxide and Manganese Sesquioxide
Rep. Invest. - U.S., Bur. Mines, RI 8704 (1982)

- 83] Y. Jeannin, C. Mannerskantz, F.D. Richardson
Activities in Iron-Chromium Alloys
Trans. Met. Soc. AIME **227** (1963) pp. 300-305

- 84] J.D. Tretjakov, H. Schmalzried
Zur Thermodynamik von Spinellphasen [Chromite Ferrite
Aluminate]
Ber. Bunsenges. phys. Chemie **69** (1965) 396

- 85) J.D. Tretjakov
The Possibility of Using Stabilized Zirkonium Dioxide as an
Electrolyte in the Study of Thermodynamic Equilibria by the EMK
Method
Inorganic Materials **2** (1966) pp. 432-436

- 86) L.A. Pugliese, G.R. Fitterer
Activiteis and Phase Boundaries in Cr-Ni System Using a Solid
Electrolyte Technique
Metallurg. Trans. **1** (1970) 1997

- 87) U. Lott, H. Rickert, C. Keller
Electrochemical Measurement of Thermodynamic Variables in
Binary System Praseodymium-Oxygen in Region O-Pr 1,714
J. Inorg. Nucl. Chem. **31** (1969) 3427

- 88) H. Kleykamp
Experimental Aspects of Solid Galvanic Cell Methods for
Thermodynamic Studies on Alloys
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **87** (1983) pp. 777-781

- 89) K. Goto, T. Ito, M. Someno
Nonisothermal Electromotive Force of Galvanic Cells with Zirconia-
Lime or Thoria-Lime Electrolyte
Trans. Met. Soc. AIME **245** (1969) 1662

- 90) O.W. Flörke, Ch. W. Lee
Anderson Phasen, dichteste Packung und Wadsley Defekte im
System Ti-Cr-O
J. Solid State Chem. **1** (1970) pp. 445-453

- 91) K. Borowiec, T. Rosenqvist
Phase Relations and Oxidation Studies in the System
Fe-Fe₂O₃-TiO₂ at 1100°C
Scand. J. Metallurgy **10** (1981) pp. 217-224

- 92] K. Suzuki, K. Sambongi
High-Temperature Thermodynamic Properties in Ti-O System
Tetsu to Hagane **58** (1972) pp. 1579-1593

- 93] Hk. Müller-Buschbaum, K. Bluhm
Weitere Magnetische Untersuchungen an $\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_5$ -Phasen
[M = Al^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+}] mit einem Beitrag über CrTi_2O_5
Z. anorg. allg. Chem. **558** (1988) pp. 28-34

- 94] R. Hochleitner, K.L. Weinert
Hausmannit Mn_2MnO_4
Lapis 7-8/90 (1990) 8

- 95] Yu.V. Golikov, D.V. Bamburov, V.P. Barkhatov, V.F. Balakirev
X-Ray Studies of Phase Diagramms of the System Mn-Cr-O in Air
J. Phys. Chem. Solids **46** (1985) pp. 1357-1360

- 96] I.E. Grey, C. Li, A.F. Reid
Phase Equilibria in the system $\text{MnO-TiO}_2\text{-Ti}_2\text{O}_3$ at 1473°K
J. Solid State Chem. **17** (1976) pp. 343-352

- 97] D. Leusmann
Studies in the Ternary System $\text{MnO-Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$
N. Jb. Miner. Mh. **12** (1979) pp. 556-569

- 98] P. Hagemüller, Ch. Guillaud, A. Lecerve, M. Rault, G. Villers
Préparation, étude cristallographique et magnétique de quelques
series d'oxides à structure spinelle de formule
 $\text{Mn}^{2+}_{1-x}\text{Mn}^{3+}_{2(1-x)}\text{Ti}^{4+}_x\text{O}_4$
Bulletin de la Société Chimique de France **8** (1966) pp. 2589-2596

- 99] A. Naoumidis, H. Beske, H. Holzbrecher, H. Nickel, H.A. Schulze
Eignung von Tiefenprofilanalysen zur Charakterisierung von
Oxidschichten an Hochtemperaturlegierungen
Fresenius Z. Anal. Chem. **329** (1987) pp. 278-284

8. Liste der verwendeten Symbole

a	Gitterkonstante
e^-	Überschußelektron
E	elektromotorische Kraft (EMK)
F	Faraday-Konstante
ΔG	Gibbs'sche freie Reaktionsenthalpie
h^+	Defektelektron
I	Strom
m	Masse
M	molare Masse
O_o	Sauerstoffion auf einem Gitterplatz
P_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck
ΔQ	Ladungsmenge
R	universelle Gaskonstante
Δt	Titrationzeit
t_{ion}	Ionenüberföhrungszahl
T	absolute Temperatur
V_o	Sauerstoffionen-Leerstelle
x	chemische Zusammensetzung bezüglich des Sauerstoffgehalts
Δx	transportierte Sauerstoffgrammatome
α	Thermokraft des Festelektrolyten
μ_{O_2}	chemisches Potential des Sauerstoffs
$\mu^\circ_{O_2}$	chemisches Standardpotential des Sauerstoffs
σ_e	Elektronen-Teilleitfähigkeit
σ_h	Defektelektronen-Teilleitfähigkeit
σ_{ion}	ionische Teilleitfähigkeit
$\sigma(i)$	absolute Fehler der GröÖe i

Danksagung

Die Autoren danken Herrn Schirbach für seine Hilfe beim Aufbau der Apparatur, Herrn Jungen für seine Unterstützung bei der Probenpräparation, Herrn Lersch für die Durchführung der Röntgenmessungen sowie Herrn Düsterwald und Herrn Blaß für viele praktische Hilfeleistungen.

Weiterhin bedanken wir uns bei allen Mitarbeitern des Institutes, insbesondere beim Elektrolabor des IRW, sowie bei der Glasbläserei der KFA, für ihre Unterstützung.

Der Firma Schott danke wir für die kostenlose Zusendung des Glaspulvers zur Abdichtung der Proben.