



Georg Puchas, BSc

# **Cerimetrische Bestimmung der mittleren Oxidationsstufe von Mangan in NTC-Materialien**

## **MASTERARBEIT**

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Advanced Materials Science

eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Betreuer

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Klaus Reichmann

Institut für Chemische Technologie von Materialien

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

---

Datum

---

Unterschrift

## **Danksagung**

An dieser Stelle sei den Personen Dank ausgesprochen, ohne deren Zutun diese Masterarbeit nicht möglich gewesen wäre.

Ein großer Dank an Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Klaus Reichmann für die Betreuung dieser Arbeit, die vielen Hilfestellungen sowie dafür, dass er nie die Geduld mit mir verloren hat.

Dank ergeht an die Firma TDK-EPC in Deutschlandsberg die diese Masterarbeit ermöglicht hat und im Besonderen an meinen internen Betreuer, Dr. Manfred Schweinzger, für die Betreuung und Unterstützung die er mir zuteil hat werden lassen.

Weiters ergeht Dank an Dr. Orosel und Hr. Dudesek für Ihre Unterstützung bei der Auswertung der XRD-Daten bzw. bei der Durchführung der REM-Untersuchungen.

Allen Mitarbeitern des Analytik-Labors danke ich für Ihre Unterstützung und Freundschaft (in alphabetischer Reihenfolge): Michaela Ehmann, Peter Horn, Margarete Jauk, Elfriede Lippitsch Markus Milhalm, Irmgard Penzinger, Petra Pözl, Christoph Recher, Stefan Reich, Edith Reiterer, Michael Schausberger, Dr. Johannes Wielandt, DI Peter Windisch, Claudia Winter sowie dem ehemaligen Laborleiter DI Markus Weiglhofer. Ein besonderer Dank gilt dabei Peter Horn der mir mit seiner Expertise bei der Schliffpräparation sehr behilflich war und Edith Reiterer deren Expertise bezüglich der Titrationsen äußerst hilfreich war.

Dank ergeht an DI Florian Rak für eine kurzweilige Fahrgemeinschaft.

Meinen Brüdern danke ich für das Korrekturlesen der Masterarbeit bzw. der Kurzfassung.

Der größte Dank geht an meine Eltern ohne deren Geduld und Unterstützung nichts von alledem möglich gewesen wäre.

Thank goes to DB and DE for putting me in my place - Wyn eal gedreas.

## **Kurzfassung**

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit zwei, in ihrer chemischen Zusammensetzung leicht unterschiedlichen, NTC-Materialien aus dem Co-Cu-Fe-Ni-Mn-O System. Dafür stand ein Probensatz von sieben verschiedenen Proben pro Material zu Verfügung. Dieser war entstanden, indem Grünkörper dieser Materialien mit demselben Temperatur/Zeit-Profil gesintert und abgekühlt wurden, jedoch in Atmosphären mit unterschiedlichem Sauerstoffpartialdruck.

Eine Methode für die cerimetrische Bestimmung der Oxidationsstufen größer als +2 in diesen Proben wurde entwickelt und durch Versuche mit vorher stöchiometrisch geglühten Referenzmaterialien wurde überprüft, welche der Elemente mit Oxidationsstufen größer als +2 so erfasst werden. Für je drei Proben pro Masse standen neben den Bauteilen auch Pulverproben zur Verfügung, um so überprüfen zu können, ob die Reduktion bzw. Oxidation der Bauteile vollständig war oder nicht.

Es wurde untersucht, ob die bei der Cerimetrie erhaltenen Werte in Einklang zu bringen sind mit den elektrischen Eigenschaften dieser Proben in Form des spezifischen Widerstands bei 25°C ( $\rho_{25}$ ) und des  $B_{100}$ -Werts.

Eine Methode zur metallographischen Schliﬀpräparation dieser Proben wurden entwickelt und die so präparierten Proben wurden unter dem Lichtmikroskop hinsichtlich möglicher Unterschiede in Porosität, Korngröße und dem Vorhandensein sowie der Verteilung von Ausscheidungen untersucht. Danach erfolgte eine Untersuchung mit einem Rasterelektronenmikroskop verbunden mit einer qualitativen Analyse der Elementzusammensetzung von Matrix und diversen Ausscheidungen mittels EDX.

Die Röntgendiffraktogramme der unterschiedlichen Proben wurden miteinander verglichen und qualitative Aussagen dazu getroffen.

Abschließend wurden die Erkenntnisse zu den verschiedenen Materialien und Proben aus den Rasterelektronenmikroskop-Untersuchungen und den XRD-Untersuchungen miteinander verglichen und es wurde anhand einiger binärer Phasendiagramme versucht, Rückschlüsse auf die entstandenen Phasen zu ziehen.

## **Abstract**

Two Co-Cu-Fe-Ni-Mn-O NTC materials with slightly different chemical compositions were investigated for the master thesis on hand. For every material there was a set of test specimens available, which contained seven different samples.

To obtain this set of test specimens, green bodies of these materials were sintered and cooled down following the same temperature/time-profile, but in atmospheres with varying oxygen partial pressure.

A method for the cerimetric determination of oxidation states greater than +2 in these samples was developed and tests with stoichiometric burned reference materials were used to verify, what elements with oxidation states greater than +2 could be measured.

It was then investigated if the results of the cerimetry were related with the electrical properties of the samples in terms of the electrical resistivity at 25°C ( $\rho_{25}$ ) and the  $B_{100}$ -value.

A method for the metallographic specimen preparation of these samples was developed and the samples prepared in this way were investigated using an optical microscope to detect possible differences among the samples regarding porosity, grain size, as well as the existence and the distribution of precipitations. Hereafter, the samples were investigated with a scanning electron microscope combined with a qualitative analysis of the chemical composition of the matrix and of the various precipitations using EDX.

The X-ray diffractograms of the samples were compared with each other and qualitative conclusions were drawn from that.

Afterwards, the scientific findings regarding the different materials and samples gained by the SEM-investigations and the XRD-investigations were compared with each other and, using binary phase diagrams, an attempt was made to draw conclusions from this regarding the formed phases.

## Inhalt

1	Einleitung .....	1
2	Grundlagen .....	2
2.1	NTC Materialien.....	2
2.1.1	Spinellstruktur .....	3
2.1.2	Hopping-Mechanismus.....	4
2.1.3	Der Einfluss verschiedener Elemente auf die Leitfähigkeit von Polaronenleitern.....	6
2.1.4	Altern.....	7
2.2	Cerimetrie.....	8
3	Experimentelles .....	9
3.1	Proben .....	9
3.2	Methodenentwicklung Cerimetrie .....	15
3.2.1	Titerstellung der 0,1 M Cer(IV)-sulfatlösung .....	17
3.2.2	Titerstellung der 0,1 M Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung .....	18
3.2.3	Messung der Proben .....	20
3.3	Methodenentwicklung Schliffpräparation .....	22
3.3.1	Probenpräparation für das REM.....	25
3.4	XRD–Untersuchungen .....	25
3.5	REM–Untersuchungen .....	25
4	Ergebnisse und Diskussion.....	26
4.1	Elektrische Eigenschaften.....	26
4.2	Cerimetrie.....	29
4.3	XRD-Untersuchungen .....	33
4.4	Lichtmikroskop-Untersuchungen .....	36
4.5	REM-Untersuchungen .....	38
4.6	Diskussion der Phasendiagramme relevanter Systeme .....	45

5	Zusammenfassung .....	50
6	Abbildungsverzeichnis .....	51
7	Literaturverzeichnis .....	54

# 1 Einleitung

Die vorliegende Masterarbeit beschäftigt sich mit NTC–Materialien (NTC: Negative Temperature Coefficient, elektrischer Widerstand mit negativem Temperaturkoeffizienten), aus einem Mischoxid aus Nickel, Mangan, Cobalt, Kupfer und Eisen mit Spinellstruktur. Diese keramischen Materialien werden als temperaturabhängige Widerstände, sogenannte Thermistoren, vielfältig eingesetzt, unter anderem auch als Temperatursensoren in Haushaltsgeräten, Heizungsanlagen und in der Fahrzeugtechnik.

Die elektrischen Eigenschaften von NTC–Materialien auf Spinell-Basis und deren Beständigkeit sind, neben der chemischen Zusammensetzung, von der Sinteremperatur, der Abkühlgeschwindigkeit sowie den Atmosphären während des Sinterns und des Abkühlens abhängig<sup>1</sup>. Die Leitfähigkeit dieser Materialien wird vor allem durch unterschiedliche Oxidationsstufen der Übergangsmetalle bestimmt<sup>2</sup>. Dadurch ergibt sich die Fragestellung, ob sich bei diesen Prozessen in unterschiedlichen Atmosphären Änderungen der Oxidationsstufen beobachten und quantifizieren lassen.

Die Oxidationsstufenänderungen von Mangan können, so sie Oxidationsstufen größer als +2 betreffen, mit der maßanalytischen Methode der Cerimetrie erfasst werden. Aus diesem Grunde war es naheliegend für die vorliegende Arbeit zu untersuchen, ob ein Zusammenhang herzustellen ist, zwischen den elektrischen Eigenschaften von NTC–Materialien einerseits und den Ergebnissen von cerimetrischen Titrationsen andererseits. Die Ergebnisse der Cerimetrie werden in weiterer Folge als *Oxidationsäquivalente* bezeichnet und entsprechen der Summe der Oxidationsstufen von Mangan größer als +2.

Des Weiteren wurden Röntgendiffraktogramme der Proben ausgewertet um Erkenntnisse über die vorliegenden Phasen zu erhalten. Durch die Präparation von metallographischen Schliffen der Proben konnten diese mit einem Lichtmikroskop sowie mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht und weitere Erkenntnisse über die vorhandenen Phasen gewonnen werden.

Für diese Arbeit wurden zwei sich in ihrer chemischen Zusammensetzung leicht unterscheidende NTC–Materialien untersucht, welche bei der gleichen Temperatur gesintert worden waren. Sowohl die Sinterung als auch die Abkühlung erfolgte in unterschiedlichen Atmosphären. Pro NTC-Material waren auf diese Weise sieben verschiedene Proben hergestellt worden, die für diese Arbeit untersucht wurden.



## 2 Grundlagen

### 2.1 NTC Materialien

Anwendungen für NTC-Materialien finden sich hauptsächlich im Bereich von Temperaturmessung (NTC-Themistoren) und Temperaturnausgleich, es gibt aber auch Anwendungen als Einschaltstrombegrenzer, als Einschaltverzögerer sowie als Wärmeleitfähigkeitssensoren (etwa als Füllstandsmesser in Tanks)<sup>3</sup>. Des Weiteren sind Anwendungen als Flüssigkeits- oder Gasflussmesser sowie als Feuersalarmgeber bekannt<sup>4</sup>.

Vornehmlich kommen Oxidkeramiken, die sich von  $Mn_3O_4$  ableiten und eine Spinellstruktur aufweisen, als NTC-Materialien zum Einsatz. Es handelt sich dabei um halbleitende Materialien mit einem nicht linearen Widerstand, der annähernd exponentiell mit der Temperatur abnimmt. Der Leitfähigkeit dieser Materialien liegt der sogenannte *Hopping*-Mechanismus zu Grunde<sup>5</sup>.

Für gewöhnlich enthalten diese Materialien zwei bis vier Kationen aus der ersten Übergangsmetallreihe (ausgenommen Scandium), weil diese sich aufgrund ihrer nicht vollständig gefüllten 3d-Schale und der damit verbundenen Fähigkeit, verschiedene Wertigkeiten (siehe Abbildung 1) anzunehmen bzw. die Oxidationsstufen leicht zu wechseln, besonders eignen<sup>6</sup>.

Elemente:	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Wertigkeiten:		+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3		
	+4	+4	+4	+4	+4				
		+5							

Abbildung 1 - auftretende Wertigkeiten der Elemente der ersten Übergangsmetallreihe in Oxidkeramiken<sup>7</sup>

Dass die Atmosphäre – vereinfacht gesagt der Sauerstoffpartialdruck – während des Sinterns, des Abkühlens oder während eines Anlassens bei höherer Temperatur die elektrischen Eigenschaften und deren Beständigkeit beeinflusst, ist schon mehrmals festgestellt worden, etwa von Groen<sup>8</sup>, Fritsch<sup>9</sup> und Wang<sup>10</sup>.

Das abhängig vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur unterschiedliche Stabilitätsbereiche der vorliegenden Ionen eingestellt werden können ist in Abbildung 2 für das System Fe–Mn–O zu sehen.

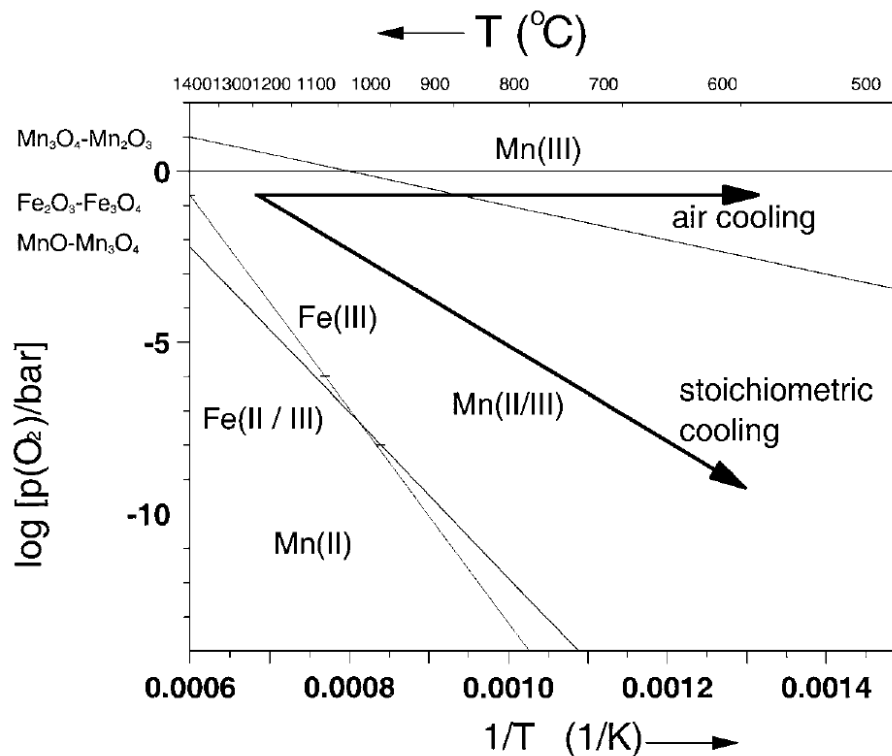


Abbildung 2 - Stabilitätsdiagramm der binären Oxide von Mn und Fe im Gleichgewicht mit Sauerstoff<sup>11</sup>

So zeigt das in Abbildung 2 dargestellte Stabilitätsdiagramm beispielweise, dass Eisen keine Oxidationsstufenänderung bei den verwendeten Sintertemperaturen (um 1200°C) und Sauerstoffpartialdrücken (minimal  $10^{-3}$  atm während des Sinterns) erfährt.

Nachfolgend wird nun auf die Struktur dieser Materialien, deren Leitfähigkeitsmechanismus, den Einfluss verschiedener Elemente auf deren Leitfähigkeit sowie auf das Phänomen des Alterns dieser Materialien ausführlicher eingegangen.

### 2.1.1 Spinellstruktur

Als Spinelle werden Verbindungen mit der allgemeinen Summenformel  $AB_2O_4$  und einer bestimmten Kristallstruktur, der *Spinellstruktur* bezeichnet. Sie leitet sich vom Mineral Spinell ( $MgAl_2O_4$ ) ab<sup>12</sup>. Wie aus der Summenformel zu entnehmen ist, handelt es sich bei den A-Atomen um divalente, bei den B-Atomen um trivalente Kationen, damit die elektrische Neutralität der Verbindung gewährleistet ist. Es gibt auch Spinelle mit Ionen anderer Valenzen, diese werden hier jedoch nicht weiter behandelt, da sie für diese Arbeit unerheblich sind. Die Spinellstruktur ist ein kubisch-flächenzentriertes Kristallgitter der Anionen in dem die A-Kationen ein Achtel der Tetraederlücken und die B-Kationen die Hälfte der Oktaederlücken besetzen. Im Gegensatz dazu besetzen im inversen Spinell die A-Kationen ein Viertel der Oktaederlücken und die B-Kationen ein Viertel der Oktaederlücken sowie ein Achtel der Tetraederlücken<sup>13</sup>. Die von Kationen besetzten

Sauerstoffoktaeder haben gemeinsame Kanten, während die von Kationen besetzten Oktaeder keinen Kontakt haben. Das hat Konsequenzen für den Ladungsträgertransport in diesen Materialien, der im Kapitel 2.1.3 beschrieben wird. In Abbildung 3 ist die Elementarzelle der gewöhnlichen Spinellstruktur dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass die B-Kationen oktaedrisch von sechs  $O^{2-}$ -Ionen umgeben sind und somit die Koordinationszahl 6 aufweisen. Im Gegensatz dazu sind die A-Kationen tetraedrisch von vier  $O^{2-}$ -Ionen umgeben und weisen die Koordinationszahl 4 auf<sup>14</sup>. Die kubisch-flächenzentrierte Anordnung der 32  $O^{2-}$ -Ionen der Elementarzelle lässt sich, zur besseren Veranschaulichung, in acht Würfel zerlegen, wobei diese abwechselnd Natriumchlorid- bzw. Zinkblende-Struktur aufweisen. Die Elementarzelle wird von einer kubisch-flächenzentrierten Anordnung von A-Ionen umfasst, welche mit den benachbarten Elementarzellen geteilt werden.<sup>15</sup>

Im Zusammenhang mit dem inversen Spinell sei hier auch der Begriff des *Inversionsgrad* eingeführt. Dieser ist temperaturabhängig und bezeichnet den Anteil von A-Kationen auf B-Plätzen bezogen auf den Gesamtgehalt an A-Kationen<sup>16</sup>.

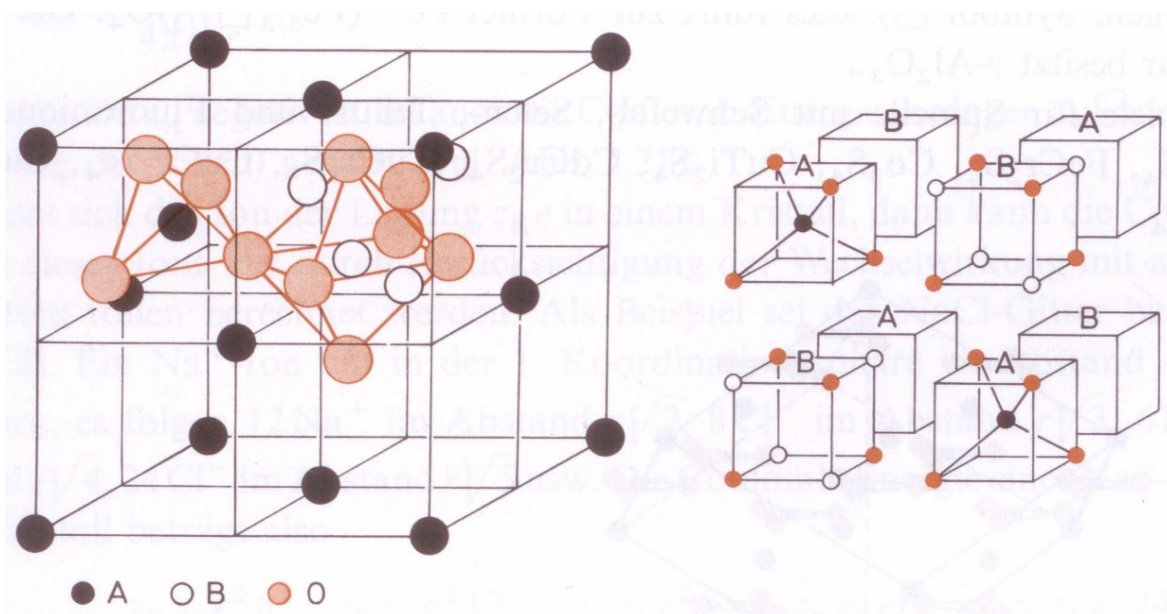


Abbildung 3 – Elementarzelle der gewöhnlichen Spinellstruktur<sup>17</sup>

## 2.1.2 Hopping-Mechanismus

Bevor näher auf den Hopping-Mechanismus eingegangen wird, soll an dieser Stelle der Begriff des Polarons eingeführt werden. In NTC-Materialien sind die Elektronen nicht frei beweglich, wie in Metallen oder in Elementhalbleitern, sondern liegen wegen der starken Elektron-Gitter-Wechselwirkung größtenteils lokalisiert vor<sup>18</sup>.

Als *Polaron* wird ein Quasiteilchen bezeichnet, welches entsteht wenn ein Elektron in das Leitungsband eines Dielektrikums gelangt und dabei das Kristallgitter um sich herum polarisiert (positiv geladene Ionen werden angezogen, negativ geladene Ionen abgestoßen)<sup>19</sup>. Polaronen treten

in polaren Halbleitern und Ionenkristallen auf und anstatt eines Elektrons kann auch ein Loch ein Polaron bilden<sup>20</sup>. Sie haben unterschiedliche physikalische Eigenschaften als die jeweiligen Ladungsträger vor dem Eintritt ins Leitungsband, etwa ist deren effektive Masse deutlich größer, da durch die Polarisierung eine Polarisationswolke aus angezogenen Ionen vorliegt. Diese erschwert die Bewegung des Polarons, da sie mitgeschleppt werden muss. Nichtsdestotrotz sind sie Ladungsträger und können somit zur Leitfähigkeit von Ionenkristallen beitragen<sup>21</sup>. Neben der effektiven Masse werden Polaronen auch durch ihre Energie und ihr Verhalten gegenüber externen elektrischen und magnetischen Feldern charakterisiert<sup>22</sup>. Ein Polaron entsteht nur dann, wenn die Gesamtenergie des Potentialtopfs ein Minimum erreicht, also die Energieabnahme des Elektrons bei Eintritt in den Potentialtopf und die Energiezunahme der elastischen Energie des Kristalls bei Entstehen des Potentialtopfs in einem günstigen Verhältnis zueinander stehen<sup>23</sup>.

Als Hopping-Mechanismus bezeichnet man durch Phononen unterstützte (also thermisch aktivierte) Sprünge von lokalisierten Ladungsträgern (in diesem Falle Polaronen) zwischen zwei benachbarten Ionen des gleichen Elements, jedoch mit unterschiedlicher Oxidationszahl<sup>24</sup>. Der spezifische Widerstand dieser Materialien lässt sich über die nachfolgende Arrhenius-Gleichung (Glg. 1) beschreiben:

$$\rho_{sp}(T) = \rho_{\infty} * \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (\text{Glg. 1}^{25})$$

In dieser Formel bezeichnet  $\rho_{sp}(T)$  den spezifischen Widerstand des Materials bei einer beliebigen Temperatur  $T$ ,  $\rho_{\infty}$  den spezifischen Widerstand des Materials bei einer gegen Unendlich strebenden Temperatur,  $B$  bezeichnet die thermische Konstante (eine Materialkonstante mit der Dimension einer Temperatur) und  $T$  die Temperatur (in [K]). Die thermische Konstante  $B$  lässt sich mit nachfolgender Gleichung (Glg. 2) beschreiben:

$$B = \frac{W_H}{k} \quad (\text{Glg. 2}^{26})$$

Die thermische Konstante  $B$  beinhaltet somit in  $W_H$  die Aktivierungsenergie für den Sprung eines Ladungsträgers zu einem benachbarten lokalisierten Zustand (die Aktivierungsenergie für den Hopping-Prozess) und die Boltzmann-Konstante  $k$ <sup>27</sup>. Die elektrischen Eigenschaften von NTC-Materialien werden stets zusammen mit Temperatur(en) (in °C) angegeben. Für den spezifischen elektrischen Widerstand wird hierbei die Temperatur angegeben, bei der dieser gemessen wurde. Bei der Angabe der thermischen Konstante  $B$  sind zumeist zwei Temperaturen zu finden (etwa  $B_{25/100}$ ). Bei diesen Temperaturen wurden die spezifischen Widerstandswerte des Materials gemessen, die für die Berechnung des  $B$ -Wertes herangezogen wurden. Werden  $B$ -Werte nur mit einer Temperatur angegeben (etwa die in dieser Arbeit zu findende Bezeichnung  $B_{100}$ ), so ist, wenn

nichts Gegenteiliges bekannt ist, davon auszugehen, dass als zweite Temperatur die Normaltemperatur von 25°C verwendet wurde.

### 2.1.3 Der Einfluss verschiedener Elemente auf die Leitfähigkeit von Polaronenleitern

Die elektrische Leitfähigkeit, der Hopping-Mechanismus, der NTC-Materialien beruht auf Ionen desselben Elements aber unterschiedlicher Oxidationszahl die sich in denselben Lücken befinden. Dies erklärt, warum etwa  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ein relativ guter Isolator ist, da nämlich  $\text{Mn}^{2+}$  nur auf Tetraederlücken vorkommt und  $\text{Mn}^{3+}$  nur auf Oktaederlücken, kann es zu keinem Sprung von Elektronen kommen. Erst wenn eine Dotierung des Materials z.B. mit  $\text{Ni}^{2+}$  stattfindet, welches die Oktaederlücke bevorzugt und dadurch ein Ladungsausgleich durch  $\text{Mn}^{4+}$  benötigt wird, werden so benachbarte  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ -Paare geschaffen, zwischen deren benachbarten, lokalisierten Zuständen die Polaronen übertragen werden können<sup>28,29</sup>. Im Gegensatz dazu werden bei  $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$   $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -Paare postuliert, da ein Teil des  $\text{Fe}^{3+}$  in Tetraederlücken vorliegt und dadurch ein Ladungsausgleich durch  $\text{Mn}^{2+}$  in Oktaederlücken benötigt wird<sup>30</sup>.

Allgemeine Richtlinien für die Verteilung von Kationen im Spinellgitter lauten:  $\text{Mn}^{3+}$  befindet sich hauptsächlich auf B-Plätzen,  $\text{Mn}^{2+}$  hauptsächlich auf A-Plätzen und  $\text{Ni}^{2+}$  bevorzugt auf B-Plätzen<sup>31,32</sup>.  $\text{Fe}^{3+}$  ist bis zu einem Gehalt von 0,6  $\text{Fe}^{3+}$ -Kationen (bezogen auf die insgesamt drei Kationen  $\text{AB}_2$ ) zu gleichen Teilen auf A- und B-Plätze verteilt, bei höheren Gehalten ändert sich diese Verteilung derart, dass 0,3  $\text{Fe}^{3+}$  auf den A-Plätzen sind und der Rest auf den B-Plätzen<sup>33</sup>.  $\text{Cu}^{2+}$  verhält sich ähnlich wie  $\text{Ni}^{2+}$ , führt also zu inversen Spinellen und einer besseren Leitfähigkeit aufgrund der dadurch entstehenden  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ -Paare, aber auch  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Paare führen zu Hopping-Leitung und damit zu einem niedrigeren spezifischen Widerstand<sup>34</sup>. Benachbarte  $\text{Co}^{2+}$ - und  $\text{Co}^{3+}$ -Kationen in Oktaederlücken erhöhen ebenfalls die Leitfähigkeit des Materials<sup>35</sup>. Der bevorzugte Gitterplatz ergibt sich aus den energetischen Verhältnissen der d-Elektronen des Kations im umgebenden Kristallfeld.

Abhängig von der chemischen Zusammensetzung des NTC-Materials, der Abkühlatmosphäre und der Abkühlrate nach dem Sintervorgang entstehen unterschiedliche Inversionsgrade<sup>36</sup>. Bei den hohen Temperaturen während des Sintervorgangs (um 1200°C) ist das Material aufgrund der Entropie in einem ungeordneten Zustand (Inversionsgrad 0,67). Das bedeutet, dass die oben erwähnten, bevorzugten Verteilungen der Kationen auf die jeweiligen Gitterplätze nicht mehr gegeben sind. Dies wiederum hat zur Folge, dass ein rasches Abkühlen nach dem Sintervorgang (*Quenchen*) den Kationen keine Möglichkeit gibt, sich auf die energetisch bevorzugten Plätze zurückzubewegen und so ein eingefrorener, metastabiler Zustand entsteht. Wird das Material in diesem metastabilen Zustand nun erwärmt (dafür reichen schon Temperaturen um 150°C), so setzt der Prozess des Alterns

ein, das heißt, der spezifische Widerstand der Probe ist bei einer konstanten Temperatur selbst nicht konstant, sondern steigt mit fortdauernder Zeit an bis er ein konstantes Niveau erreicht. Dies ist zu einem großen Teil darauf zurückzuführen, dass die Ionen vom metastabilen Zustand ausgehend, auf die für sie energetisch günstigsten, Plätze migrieren. Dabei ist zu erwähnen, dass dieser Alterungsvorgang den spezifischen Widerstand um bis zu 20 Prozent des Ausgangswertes erhöhen kann<sup>37</sup>. Im Gegensatz zum Quenchen führt ein langsames Abkühlen der Probe dazu, dass die Ionen sich auf den energetisch günstigsten Plätzen anordnen können. So schwankt etwa der Inversionsgrad von  $(\text{Mn}_v\text{Ni}_{1-v})[\text{Mn}_{2-v}\text{Ni}_v]\text{O}_4$  zwischen 0,74 für die gequenchte Probe und 0,93 für die langsam abgekühlte Probe<sup>38</sup>

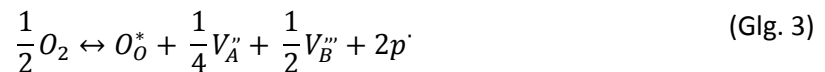
#### 2.1.4 Altern

Als *Altern* bezeichnet man die Änderung des Widerstands eines NTC-Bauteils bei erhöhter Temperatur<sup>39</sup>. Damit geht die Tatsache einher, dass das Bauteil für den Verwendungszweck untauglich werden kann, da die ursprünglichen Kennwerte nicht mehr gegeben sind. Die Gründe hierfür sind nicht gänzlich geklärt, es gibt aber einige Lösungsansätze, wovon einige nachfolgend Erwähnung finden werden.

Unbestritten sind die Erkenntnisse, dass  $\text{Ni}_{0,76}\text{Mn}_{2,24}\text{O}_4$ -Bauteile, welche nach dem Sintervorgang sehr langsam ( $6^\circ\text{C}/\text{h}$ ) abgekühlt wurden, kaum altern<sup>40</sup>. Werden auf diese langsam abgekühlten Bauteile jedoch in einem nachfolgenden Verfahrensschritt Silberelektroden eingebrannt (Serigraphie, bei  $850^\circ\text{C}$ ) und die Bauteile danach schnell abgekühlt ( $-55^\circ\text{C}/\text{min}$ ), so weisen diese ein deutlich höheres Alterungsverhalten auf, sofern die Serigraphie an Luft durchgeführt wurde, bei einer Serigraphie in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre wurde kein Altern festgestellt. Daraus kann geschlossen werden, dass eine Oxidation des Materials bei hohen Temperaturen zur Folge hat, dass die Bauteile altern. Gleichzeitig wurde auch eine Umverteilung der  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen festgestellt. Nach der Serigraphie betrug der Faktor zwischen  $\text{Ni}^{2+}$  auf B-Plätzen und  $\text{Ni}^{2+}$  auf A-Plätzen 8, im Gegensatz dazu betrug der Faktor bei der nach dem Sintern langsam abgekühlten Probe 36<sup>41</sup>.

Während des Alterns von  $\text{Mn}_{2,42}\text{Fe}_{0,58}\text{O}_4$  wurde eine Migration von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen festgestellt, diese wandern von Tetraeder- zu Oktaederlücken. Dadurch kommt es zu einer Verarmung an Ladungsträgern (aufgrund der damit einhergehenden Migration von  $\text{Mn}^{2+}$  von Oktaeder- zu Tetraederlücken) und somit zu einem Anstieg des spezifischen Widerstands<sup>42</sup>. Generell ist anzumerken, dass Mn-Ni-Fe-O-Keramiken zumeist alterungsanfälliger sind als Mn-Ni-O-Keramiken<sup>43,44</sup>.

Eine Oxidation verläuft gemäß Glg. 3.



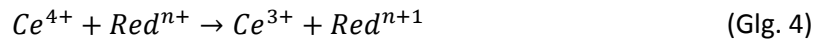
Aus Glg. 6 folgt, dass für ein eingebautes Sauerstoffion  $\frac{3}{4}$  Kationenleerstellen sowie zwei Elektronenlöcher entstehen. Diese Kationenleerstellen entstehen an den Korngrenzen, da diese den einfachsten Transportweg für die Sauerstoffdiffusion in das Material darstellen. Aus diesem Grund ist die Kationenleerstellenkonzentration bei rasch abgekühlten Proben an den Korngrenzen deutlich höher als im Korn selbst, da diese keine Zeit hatten ins Korninnere zu migrieren. Im Gegensatz dazu sind sie bei einer langsamen Abkühlung des Materials statistisch über das Korn verteilt und konzentrieren sich dabei auf die Oktaederlücken. Während des Alterns wird die Aktivierungsenergie für die Kationenleerstellenmigration überschritten, weshalb sich die Kationenleerstellen auf die für sie energetisch günstigeren Oktaederlücken verteilen können. Neben dieser Kationenleerstellenmigration kommt es außerdem zu einer Kationenmigration zu den energetisch bevorzugten Plätzen<sup>45</sup>.

Diese Kationenmigration wird durch das Vorhandensein von Kationenleerstellen erleichtert. Verhindert eine  $N_2$ -Atmosphäre die Oxidation, so bilden sich folglich auch keine Kationenleerstellen gemäß Glg. 6. Deshalb gibt es Vermutungen, dass eine  $N_2$ -Atmosphäre bei höheren Temperaturen zu einer Alterungs-stabilen Verbindung führt<sup>46</sup>.

## 2.2 Cerimetrie

Die Cerimetrie ist eine auf Redoxreaktionen basierende Titrationsart und somit ein Teilgebiet der volumetrischen Maßanalyse, wie auch andere Redox-Titrationsarten, etwa die Iodometrie und Manganometrie. Im Gegensatz zu diesen beiden Redox-Titrationsarten hat die Cerimetrie den Nachteil, dass der Äquivalenzpunkt nicht durch einen, dem Element in gelöster Form bei Oxidationsstufenwechsel eigenen Farbumschlag (wie bei der Manganometrie) bzw. durch einen scharfen Farbumschlag, hervorgerufen durch einen einfachen Indikator (etwa Stärke bei der Iodometrie), angezeigt werden kann<sup>47</sup>. Es gibt zwar die Möglichkeit des Einsatzes von Ferroinen als Redoxindikatoren<sup>48</sup>, doch wurde in dieser Arbeit auf diese verzichtet und stattdessen mit potentiometrischer Äquivalenzpunktbestimmung gearbeitet. Für die Cerimetrie kommen saure Cer(IV)salzlösungen zum Einsatz sowie reduzierende Lösungen, welche zuerst in ausreichender Menge der zu bestimmenden Probe zugesetzt werden, um eine vollständige Reduktion aller detektierbaren Substanzen zu gewährleisten. Der Überschuss wird hernach mittels der Cer(IV)salzlösung rücktitriert. Zumeist kommen Eisen(II)-salzlösungen als reduzierende Lösung zum Einsatz, diese sind sehr oxidationsempfindlich, deshalb müssen besondere Vorkehrungen zum

Ausschluss von Luftsauerstoff getroffen werden, damit die Konzentration annähernd gleich bleibt.<sup>49</sup>. Als grundsätzlicher Reaktionsablauf der Cerimetrie ist die Reaktion gemäß Glg. 4 zu sehen:



Mit dieser Methode lassen sich, bei einem Einsatz von Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung als Reduktionsmittel, die Oxidationsstufen von Elementen größer als +2 bestimmen, sofern diese reduzierbar sind und sich unter den gegebenen Bedingungen lösen. Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien wiesen folgende Kationen auf: Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel und Zirkonium. Zirkonium tritt hier nur als vierwertiges Kation auf, wird unter den gegebenen Umständen nicht reduziert und beeinflusst deshalb, ebenso wie das zweiwertige Nickel und das zweiwertige Kobalt, die Cerimetrie nicht<sup>50</sup>. Aus den Gleichgewichtskurven, erstellt anhand der thermochemischen Eigenschaften der Elemente lassen sich folgende Oxidationsstufen in den Materialien bei Raumtemperatur entnehmen: Kupfer zweiwertig; Kobalt zu 1/3 zweiwertig und zu 2/3 dreiwertig; Eisen dreiwertig und Mangan vierwertig<sup>51</sup>. Diese Gleichgewichtskurven gelten in dieser Form nur für die Systeme der Reinelemente in Verbindung mit Sauerstoff. Bei den verwendeten Materialien sind die Verhältnisse komplexer, so sind etwa manche Diffusionswege bei niedrigeren Temperaturen im Material nicht möglich und es kommt somit nicht zu einer Einstellung des Gleichgewichts. Aus diesem Grunde wird angenommen, dass Mangan nicht nur vierwertig, sondern auch zweiwertig und dreiwertig vorliegt (auch um die elektrische Neutralität der Verbindung zu gewährleisten). Eisen beeinflusst das Ergebnis der Cerimetrie ebenfalls nicht, da die dreiwertige Form ja auch als Produkt der Redoxreaktion mit einem geeigneten Redoxpartner aus dem Material vorliegt und nur die zweiwertige Ausgangsform der Ammoniumeisen(II)-salzlösung durch die cerimetrische Rücktitration bestimmt wird. Aufgrund der empirischen Erkenntnisse durch Lösungsversuche mit anschließender cerimetrischer Titration von Kobalt(II,III)oxid gilt es als sicher, dass die Oxidationsäquivalente von Kobalt nicht mitbestimmt werden. Die bei der Cerimetrie erhaltenen Werte für die Oxidationsäquivalente beziehen sich ausschließlich auf die Oxidationsstufen des Mangans größer als +2, sie sind somit die Summen der dreiwertigen und vierwertigen Mangankationen in den jeweiligen Proben bezogen auf die Gesamtheit aller Mangankationen in den Proben.

## 3 Experimentelles

### 3.1 Proben

Die beiden Massen ML-NTC4250 und ML-NTC3455 wurden aus den zwei Grundmaterialien NTC\_A und NTC\_B hergestellt. Deren unterschiedliche chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 1 aufgelistet.



Für die beiden Grundmaterialien wurden Rohstoffe mit einem Gehalt an Verunreinigungen kleiner als 1000 ppm verwendet, wobei die vorhandenen Verunreinigungen bei der Einwaage berücksichtigt wurden.

Tabelle 1 - Chemische Zusammensetzung der beiden Grundmaterialien

	Mn [At%]	Ni [At%]	Fe [At%]	Co [At%]	Cu [At%]	Zr [At%]
<b>NTC_A</b>	67,2	26,8	1,0	---	---	5,0
<b>NTC_B</b>	51,8	---	18,2	9,6	15,4	5,0

Die eingewogenen Rohstoffe wurden im Pendelbetrieb solange gemahlen, bis der d50 Wert der Korngrößenverteilung unter 1 µm lag, danach erfolgte mit einer fünfstündigen Haltezeit bei 950°C der Umsatz in einem Standofen. Die umgesetzten Massen wurden solange einem Intensivmahlschritt unterzogen, bis der d50 Wert der Korngrößenverteilung unter 0,8 µm lag.

Im Zuge der Folienziehung wurden die beiden Grundmassen gemischt, um die geforderten chemischen Zusammensetzungen zu erhalten (61,5% NTC\_A und 38,5% NTC\_B für ML-NTC3455 und 72,5% NTC\_A und 27,5% NTC\_B für ML-NTC4250) und danach zu 30 µm dicken Folien gezogen. Diese Folien wurden nun gestapelt und geschnitten um schlussendlich nach dem Sintern einen Monolith zu erhalten. Für diese Arbeit standen bereits fertiggestellte Proben zur Verfügung.

Die Kationenzusammensetzung der beiden auf diese Weise hergestellten Massen ist in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2 - Kationenzusammensetzung der verwendeten NTC-Materialien

	Mn [At%]	Ni [At%]	Fe [At%]	Co [At%]	Cu [At%]	Zr [At%]
<b>MLNTC-3455</b>	61,271	7,622	16,482	3,696	5,929	5,000
<b>MLNTC-4250</b>	62,965	5,730	19,430	2,640	4,235	5,000

Von den in Tabelle 2 genannten Kationen ist Zirkonium das einzige, welches keinen Spinell bildet. Es ist deshalb davon auszugehen, dass in den beiden Massen Zweitphasen bestehend aus ZrO<sub>2</sub> vorhanden sind. Alle anderen Kationen sind Spinellbildner und dürften größtenteils als Spinell vorliegen.

Die beiden Massen waren zu rechteckigen Bauteilen geschnitten und mit den in Tabelle 3 angegebenen Aufheizraten, Haltezeiten und Temperaturen gesintert worden. Pro Masse wurden unter Verwendung von unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken während des Sinterns bzw. des Abkühlens die sieben verschiedenen Proben Air, N<sub>2</sub>Oxi1, N<sub>2</sub>Oxi2, N<sub>2</sub>Oxi3, N<sub>2</sub>Oxi4, N<sub>2</sub>Oxi5 und N<sub>2</sub> hergestellt. Außerdem durchliefen Pulverproben dasselbe Temperatur/Sauerstoffpartialdruck-Programm wie die Bauteil-Proben Air, N<sub>2</sub>Oxi5 und N<sub>2</sub> beider Massen, um durch die Bestimmung der

Oxidationsäquivalente in diesen Proben die Vollständigkeit der Redoxreaktionen in den Bauteilproben zu überprüfen.

Tabelle 3 – Aufheiz- und Abkühlraten, Haltezeiten und Temperaturen des Sintervorgangs

Segment	T1		T2	r [°/min]	Haltezeit [min]
1	25	-->	500	0,5	-
2	500	-->	1160	5	-
3	1160	-->	1160	-	120
4	1160	-->	1100	3	-
5	1100	-->	900	3	-
6	900	-->	800	3	-
7	800	-->	700	2	-
8	700	-->	< 100	1	-

Wie bereits erwähnt, entstanden die unterschiedlichen Eigenschaften der Bauteile dadurch, dass diese in unterschiedlicher Atmosphäre abgekühlt beziehungsweise – nur zutreffend auf das Profil N<sub>2</sub> – gesintert wurden. Diese Unterschiede wurden durch eine unterschiedliche Zufuhr an N<sub>2</sub> bedingt, diese ist in Tabelle 4 und Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 4 - Stickstoffzufuhr beim Abkühlen der jeweiligen Sinterprofile

Sinterprofil				Air	N <sub>2</sub> Oxi1	N <sub>2</sub> Oxi2	N <sub>2</sub> Oxi3	N <sub>2</sub> Oxi4	N <sub>2</sub> Oxi5
Segment	T1		T2	N <sub>2</sub> [l/min]					
1	25	-->	500	-	-	-	-	-	-
2	500	-->	1160	-	-	-	-	-	-
3	1160	-->	1160	-	-	-	-	-	-
4	1160	-->	1100	-	-	-	-	-	-
5	1100	-->	900	-	10	20	20	10	20
6	900	-->	800	-	15	30	30	15	30
7	800	-->	700	-	15	25	30	20	40
8	700	-->	< 100	-	15	25	30	50	50

Im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 500°C wurde, um die Massen zu entkohlen, eine sehr langsame Aufheizrate von 0,5°C/min verwendet. Nach dem Entkohlungsschritt wurden die Massen mit einer Aufheizrate von 5°C/min auf die Sintertemperatur von 1160°C gebracht und dort für zwei Stunden gehalten. Nach der Abkühlung auf 1100°C erfolgte die Einstellung der jeweiligen Abkühlatmosphäre. Ab 700°C wurde mit einer Abkühlrate von 1°C/min wieder langsam abgekühlt um eine Umordnung der, bei hoher Temperatur aus Gründen der Entropie ungeordneten, Ionen zu ermöglichen.

Tabelle 5 - Stickstoffzufuhr bei dem Sinterprofil  $N_2$ 

Sinterprofil					$N_2$	
Segment	T1		T2	r [°/min]	Haltezeit [min]	$N_2$ [l/min]
1	25	-->	500	0,5	-	-
2	500	-->	1160	5	-	-
3	1160	-->	1160	-	60	-
3a	1160	-->	1160	-	60	50
4	1160	-->	1100	3	-	50
5	1100	-->	900	3	-	50
6	900	-->	800	3	-	50
7	800	-->	700	2	-	50
8	700	-->	< 100	1	-	50

Im Gegensatz zu den anderen Sinterprofilen erfolgte bei dem Sinterprofil  $N_2$  bereits nach der Hälfte der Sinterzeit die Einstellung einer sauerstoffärmeren Atmosphäre mit einem Sauerstoffpartialdruck kleiner als  $10^{-3}$  atm. Nach dem die Probe für 60 Minuten in dieser sauerstoffarmen Atmosphäre gesintert worden war, erfolgte die Abkühlung mit denselben Abkühlraten wie bei den anderen Sinterprofilen auch, der Stickstoffstrom blieb dabei konstant.

Nachfolgend ist in Abbildung 4 das Sinterprofil in Abhängigkeit von Zeit, Temperatur und Sauerstoffpartialdruck dargestellt. Aufgrund der besseren Übersichtlichkeit wurde in Abbildung 5 das Sinterprofil nur in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck dargestellt.

Zum besseren Verständnis der Vorgänge im Material selbst sind in Abbildung 5 auch die Gleichgewichtskurven<sup>52</sup> der Systeme  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3/O_2$  und  $CoO$ ,  $Co_3O_4/O_2$  eingefügt. Dabei befindet sich die zuerst genannte Verbindung immer rechts der Gleichgewichtskurve bei höherer Temperatur, die zweitgenannte immer links bei niedrigerer Temperatur. Somit kann Abbildung 5 entnommen werden, bei welcher Temperatur die Reoxidation der jeweiligen Proben startet.

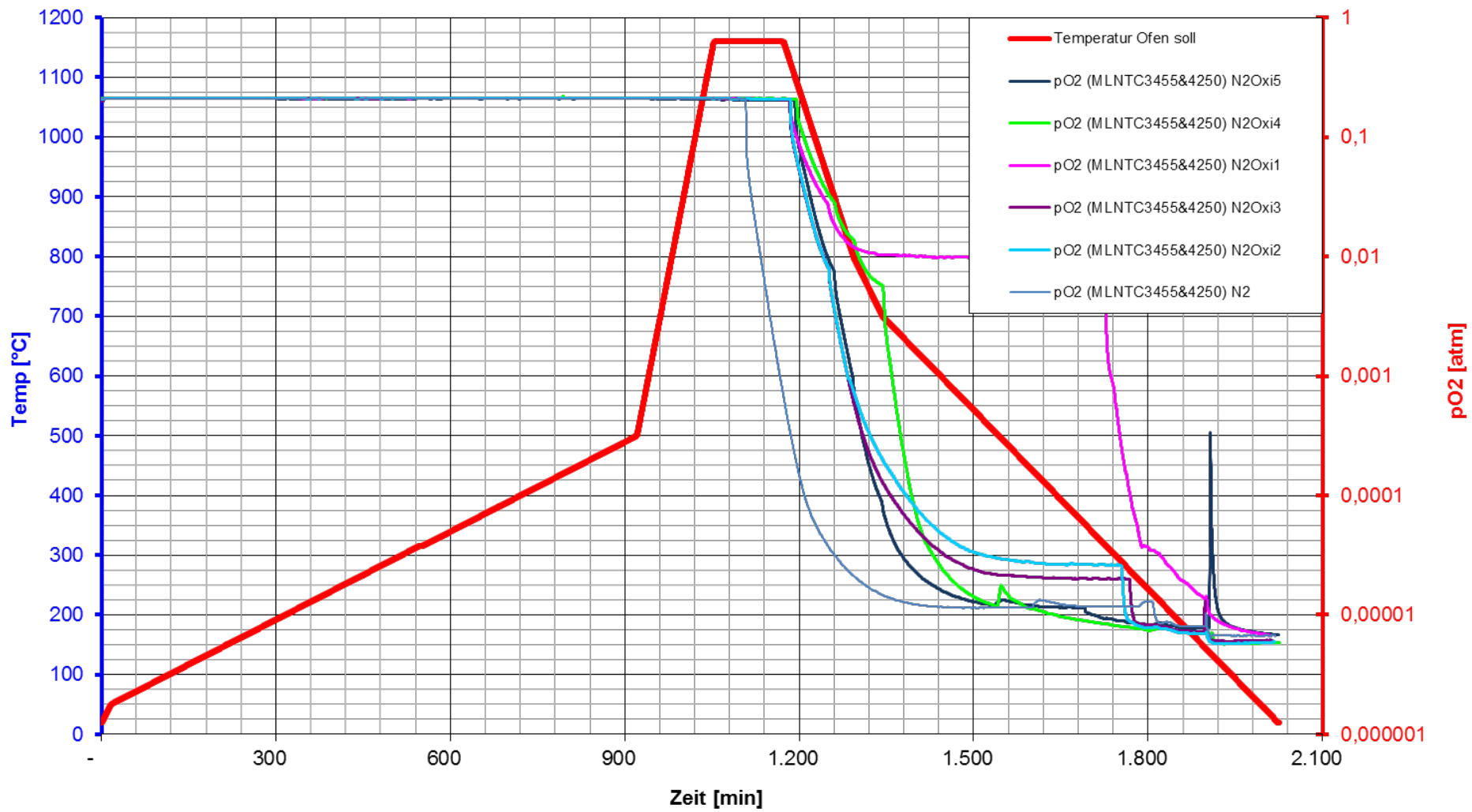


Abbildung 4 - Temperatur/Zeit-Profil der Sinterprozesse, sowie die Sauerstoffpartialdrücke während der unterschiedlichen Abkühlrouten

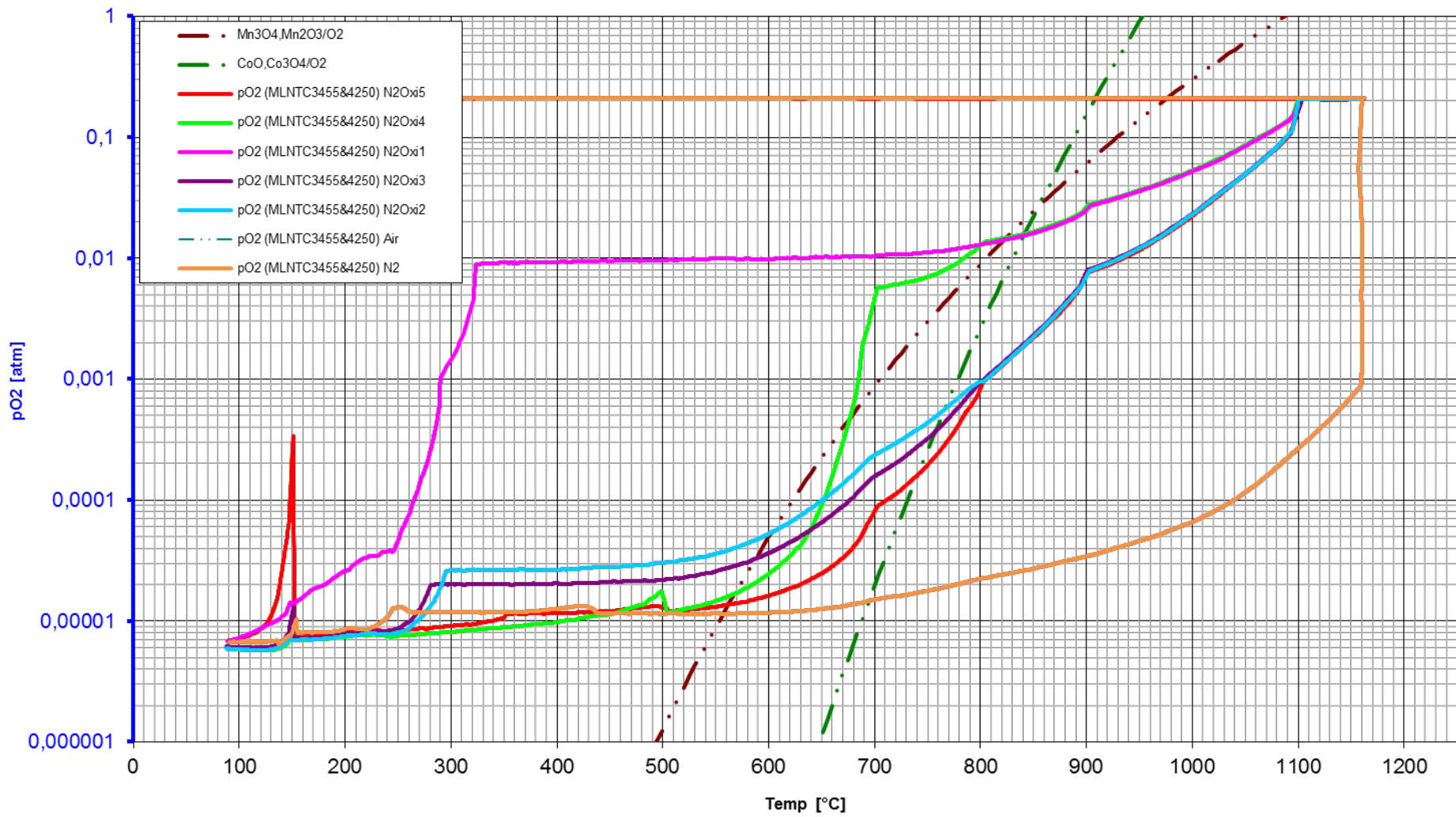


Abbildung 5 – Sauerstoffpartialdruck vs. Temperatur der jeweiligen Sinterprofile sowie die Gleichgewichtskurven  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3/O_2$  und  $CoO, Co_3O_4/O_2$

## 3.2 Methodenentwicklung Cerimetrie



Abbildung 6 - Apparatur für die Cerimetrie

Die cerimetrische Titration wurde in einem 100 ml Planflanschreaktionsgefäß durchgeführt. Dieses war mit einem Silikondichtungsring und einem Deckel mit 4 Schliffstutzen (3x NS14, 1x NS29) versehen und wurde durch eine Stahlmanschette gesichert. Für die Titrationen wurde es in einen Eisenring ( $D_i$ : 10 cm) über einem Heizrührer eingehängt. Durch den NS 29–Schliffstutzen wurde die Elektrode eingeführt, in die beiden äußeren NS14–Schliffstutzen wurden die Gaseinleitungstücke gesteckt und in den mittleren NS14–Schliffstutzen die Bürettenspitzen für die Zugabe der Titrationslösungen. Aufgrund der in Kapitel 2.2 erwähnten, geringen Stabilität der Eisen(II)-salzlösungen musste sowohl das Reaktionsgefäß als auch die Vorratsflasche der Dosiereinheit vor Luftzutritt geschützt werden. Aus diesem Grunde wurde eine Schutzgasapparatur errichtet, die es ermöglichte, sowohl das Planflanschreaktionsgefäß selbst als auch die Vorratsflasche der Dosiereinheit mit einer Argon-Atmosphäre zu versehen.

Die Argon-Zuleitung führte über eine Gaswaschflasche in eine 500 ml Glasgewindeflasche mit Aufsatz nach Drechsel, welche mit einer 0,1 M Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung (in 2 M Schwefelsäure) gefüllt war, um etwaige Sauerstoffrückstände aus dem Argon zu entfernen und um den Gasfluss besser kontrollieren zu können. Danach war eine Glasgewindeflasche (250 ml) mit Mehrfachverteiler geschaltet, um das Titrationsgefäß sowie die Flasche mit der Maßlösung mit Argon spülen zu können. Vom Gaseinleitungsschlauch abgesehen, waren alle für die Apparatur verwendeten Schläuche aus Silikon ( $D_A$ : 6 mm,  $D_i$ : 4 mm). Die Flasche mit Mehrfachverteiler wies neben der Gaszuleitung auch

zwei Ableitungen auf, bei denen nachgeschaltete 2-Wege-Ventile die Möglichkeit eröffneten, den Argonstrom wahlweise in beide Zuleitungen der eigentlichen Titrationsapparatur bzw. nur in eine der beiden Zuleitungen zu leiten. Nach den 2-Wege-Ventilen erfolgte bei beiden Zuleitungen mittels Y-Schlauchverbindungsstücken die Auftrennung in je zwei Schläuche. Je einer dieser Schläuche diente der Einleitung des Argonstroms in das Planflanschreaktionsgefäß (der Argonstrom floss also beidseitig in das Reaktionsgefäß, jedoch mit unterschiedlicher Flussrate). Die beiden anderen Schläuche dienten als Zuleitung für die Vorratsflasche der aufgesetzten Wechseinheit bzw. als Gasableitung aus dem System, welche wiederum mit einem 2-Wege-Ventile versehen war.

Die Zugabe der Titrationslösungen erfolgte automatisch mit einem Titrationsautomaten Metrohm 877 Titrino plus. Die dafür nötigen Wechseinheiten (je eine für die 0,1 M Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung und für die 0,1 M Cer(IV)-sulfatlösung) mussten präpariert werden, um die Spülung der Vorratsflaschen derselben mit Argon zu ermöglichen. Dazu wurde eine Kunststoffdichtung mit Gewinde am Deckel der Vorratsflaschen aufgeschnitten und ein Kunststoffschlauch ( $D_A$ : 4,0 mm) durchgesteckt. Über das Ende des Kunststoffschlauchs wurde nun ein Silikonschlauch gestülpt und das Ganze, um einen sicheren Halt und eine ausreichende Gasdichtheit zu gewährleisten, in Silikonelastomer (Prinzip: Harz und Härter) eingegossen, welches für 2 Stunden bei 80°C ausgehärtet wurde. Durch den so präparierten Schlauch wurde das Argon eingeleitet, die Ableitung erfolgte über die vorhandene Kunststoffvorrichtung zum Anbringen eines Trockenrohres, wobei eine zurechtgeschnittene Pipettenspitze als Verbindungsstück zum Silikonschlauch diente. Die Bürettenspitzen der Wechseinheiten waren zwar mit einem Antidiffusionsschutz in Form eines Diaphragmas versehen, doch erwies sich dieses als nicht ausreichend, um die Lösungen vor dem Sauerstoffzutritt durch die Bürettenspitze zu schützen. Deshalb wurden die Kunststoffröhrchen, die bei Nichtbenutzung der Wechseinheit als Halterung für die Bürettenspitzen dienten, teilweise mit deionisiertem Wasser befüllt, was den Sauerstoffzutritt erschwerte. Anfangs wurde versucht die Flasche mit Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung mit einem danach angehängten Plastigas - Beutel von Linde als Druckausgleichsbehälter auszustatten. Da dieser jedoch trotz des Vergießens mit Silikonelastomer nicht gasdicht wurde und so unkontrollierbare Veränderungen der Lösungskonzentration auftraten, wurde bald wieder davon abgesehen und diese Flasche nur mit zwei 2-Wege-Ventilen versehen, was sich als völlig ausreichend herausstellte.

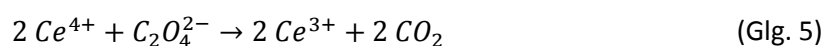


Abbildung 7 - Argon Zu- und Ableitung der Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung

Die Äquivalenzpunktindikation erfolgte potentiometrisch mittels einer Platinring-Elektrode kombiniert mit einer Kalomelektrode (Mehrohm 6.0451.100), gefüllt mit 3 M KCl. Zur einfacheren Verwendung war die Elektrode in ein Normschliffrohr (NS 29) mit Gewinde mittels Silikonelastomer eingegossen worden. Die eingesetzten 0,1 M Cer(IV)-sulfatlösungen wurden fertig von der Firma Roth bezogen. Die 0,1 M Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung wurde bei Bedarf selbst hergestellt. Als Ausgangsmaterial diente dazu Ammoniumeisen(II)-sulfat Hexahydrat (Mohr'sches Salz) der Firma Roth sowie ein Liter einer selbst hergestellten, 2 M Schwefelsäure (111 ml konzentrierte Schwefelsäure pro Liter).

### 3.2.1 Titerstellung der 0,1 M Cer(IV)-sulfatlösung

Zur Titerstellung der 0,1 M Cer(IV)-sulfatlösungen wurde di-Natriumoxalat, das vor den Titerstellungen über Nacht bei 150°C im Trockenschrank getrocknet worden war, als Ur-titer verwendet. Von diesem vorgetrockneten di-Natriumoxalat wurden 60 – 70 mg eingewogen und im Planflanschreaktionsgefäß mit 80 ml 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und einem Rührknochen versetzt. Die Lösung wurde nun mittels Ölbad unter Rühren auf eine Temperatur von 70°C bis 80°C erwärmt, da es sich bei der Reaktion gemäß Glg. 5 um eine kinetisch gehemmte Reaktion handelt.



Bei dieser Reaktion besteht keine Gefahr der Oxidation, weshalb die Titration an Luft durchgeführt wurde. Die kinetische Hemmung der Reaktion ist derart groß, dass trotz der Hitze keine schnelle



Einstellung des Gleichgewichts erfolgt. Aus diesem Grunde wurde eine monotone Äquivalenzpunkttitration mit einem großem Startvolumen (so dass der Äquivalenzpunkt für die eingesetzte Menge an di-Natriumoxalat erreicht wäre, für eine angenommene Konzentration von 0,10200 mol/l) gewählt, wobei die Titrationschritte danach mit 4 µl pro Schritt (max. Wartezeit: 2 min pro Schritt) sehr klein gewählt wurden. Die Titration wurde beendet, nachdem ein Potential von 1050 mV erreicht wurde. Als Problem erwies sich die kinetische Hemmung der Reaktion auch insofern, als dass das Potential starken Schwankungen unterworfen war. Dieses stieg bei der Zugabe der 0,1 M Cer(IV)-sulfatlösung rasch stark an, sank danach jedoch nach dem Erreichen eines Maximums wieder ab. Deshalb wurde nach der Zugabe des Startvolumens auch so lange gewartet, bis das Potential wieder einen stabilen Wert erreicht hatte (dies wurde mittels der Messfunktion des 877 Titrino Plus überprüft). Trotz dieser Maßnahme wiesen die Messkurven der Titerstellung der 0,1 M Cer(IV)-sulfatlösung immer wieder Ausreißer auf. Laut Literatur<sup>53</sup> wäre es möglich, dieser kinetischen Hemmung mittels eines Katalysators beizukommen, da die dort angeführten Substanzen (Iodmonochlorid, Osmiumtetroxid) aber einerseits sehr giftig und andererseits kostenintensiv sind, wurde auf die Verwendung eines Katalysators verzichtet. Aufgrund der guten Stabilität der Cer(IV)-sulfatlösungen (über einen Zeitraum von vier bis sechs Wochen keine Veränderungen der Konzentration) wurden die normalen 1 l – Gebinde in einem 2,5 l Gebinde zusammengeführt, durch Schütteln vermischt und davon die Konzentration bestimmt. So wurde die Anzahl der notwendigen Titerstellungen der Cer(IV)-sulfatlösungen deutlich gesenkt, was mit einer deutlichen Zeitersparnis einherging, da eine Titerstellung ca. drei bis vier Stunden dauert.

Für die Titerstellung der Cer(IV)-sulfatlösung wurden keine Gaseinleitungsstücke verwendet, dafür kam ein Thermometeradapter samt eingesetztem Thermometer zur Temperaturkontrolle zum Einsatz sowie ein Normschliffrohr und, bis die Temperatur der Probelösung konstant war, zwei Glasstopfen. Erst bei konstanter Lösungstemperatur wurden die beiden Glasstopfen gegen die Elektrode und die Bürettenspitze ausgetauscht und nachdem etwas abgewartet wurde, bis sich die Temperatur der Elektrodenflüssigkeit den äußeren Bedingungen angeglichen hatte, wurde die Titration gestartet.

### **3.2.2 Titerstellung der 0,1 M Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung**

Eisen(II)-salzlösungen eignen sich am besten für die Reduktionslösung, welche bei der Cerimetrie im Überschuss zugesetzt wird. Da aber Eisen(II)-sulfatlösungen sehr instabil sind und die Konzentration sich aufgrund der schnell fortschreitenden Oxidation zu Fe(III) laufend verändert, dies kann auch nicht durch die Verwendung einer Schutzgas-Apparatur unterbunden werden, wurde für diese Arbeit Ammoniumeisen(II)-sulfat Hexahydrat (Mohr'sches Salz) zur Herstellung der Zweitlösung verwendet. Eine Literaturrecherche ergab, dass schwefelsaure Lösungen von Ammoniumeisen(II)-

sulfat deutlich stabiler gegenüber Oxidation durch Luftsauerstoff sind als salzsaure Lösungen<sup>54</sup>. Da aber keine Angaben zur optimalen Konzentration der schwefelsauren Lösung zu finden waren, wurde Versuche mit schwefelsauren Lösungen unterschiedlicher Konzentration (9 mol/l; 5 mol/l; 3,6 mol/l; 2 mol/l und 1 mol/l) durchgeführt, um die optimale Konzentration zu ermitteln. Es stellte sich heraus, dass die Lösungen mit Schwefelsäure – Konzentrationen von 3,6 bis 9 mol/l zu sauer waren und die Lösung mit 1 mol/l zu wenig sauer war, was sich durch signifikante Konzentrationsänderungen aufgrund von Oxidation innerhalb kurzer Zeit bemerkbar machte. Deshalb kam für die Herstellung der 0,1 M Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung nur die 2 M Schwefelsäure in Frage, diese wurde hergestellt, indem 111 ml konzentrierte Schwefelsäure mit deionisiertem Wasser auf einen Liter verdünnt wurde. Die Lösung selbst wurde im Vorratsgefäß der Wechseleinheit hergestellt, welches zuvor mit Argon gespült worden war. Für die Herstellung der Lösung wurde zuerst die 2 M Schwefelsäure vorgelegt und ca. 0,1 Mol Ammoniumeisen(II)-sulfat Hexahydrat sowie ein Rührknochen zugegeben. Die Flasche wurde mit einer Gewindekappe verschlossen und die Lösung für etwa eine Stunde auf einem Magnetrührer gerührt. Nachdem sich das Ammoniumeisen(II)-sulfat vollständig gelöst hatte, wurde die Vorratsflasche wieder in die Wechseleinheit eingesetzt und mit Argon die überstehende Luft verdrängt. Danach erfolgte mittels der Prep.-Funktion des Titrino eine Durchmischung der Lösung, um sicherzustellen, dass die Konzentration im Vorratsgefäß, im Zylinder und in den Schläuchen der Wechseleinheit homogen war. Dazu wurde die Argonableitung entfernt und die Bürettenspitze in die freigewordene Halterung des Deckels der Vorratsflasche eingeführt und die Prep.-Funktion des Titrinos ca. zehnmal ausgeführt, bis eine gute Durchmischung gewährleistet war. Dies wurde auch bei der Cer(IV)-sulfatlösung gemacht, so eine ganz neue Lösung eingefüllt, oder aber die Vorratsflasche mit der Lösung aus dem 2,5 l Gebinde aufgefüllt wurde.

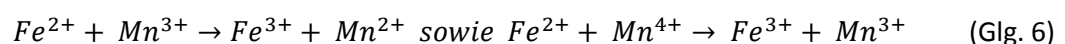
Wenn die Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung bereits in Verwendung war und somit auch keine Notwendigkeit bestand eine inhomogene Lösung anzunehmen, wurde die Lösung vor dem Start der Titerstellung unter Argonspülung von Gasbläschen befreit und parallel dazu ein vorbereitetes 100 ml Reaktionsgefäß mit Rührknochen versehen und in die Apparatur eingebunden. Dieses wurde ebenfalls mit Argon gespült und nachdem die Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung bläschenfrei war, wurden 10 ml davon im Argon – Gegenstrom in das Reaktionsgefäß dosiert und 70 ml abgekochtes Wasser beigegeben. Danach erfolgte die Titration mit der 0,1 M Cer(IV)-sulfatlösung unter Rühren. Diese wurde, da mit dem 877 Titrino Plus nur monotone Äquivalenzpunkttitrationsen möglich waren, zur schnelleren Durchführung mittels zwei Teiltitrationsen durchgeführt. Die Teiltitration 1 erfolgte bis zu einem Spannungswert von 580 mV mit einem Volumeninkrement von 50 µl, wobei 9,000 ml als Startvolumen zudosiert wurden. Die zweite Teiltitration erfolgte bis zu einem Spannungswert von 1050 mV mit einem Volumeninkrement von 2 µl. Da sich die Konzentration der Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung trotz aller Maßnahmen zum Luftausschluss leicht veränderte, wurde die Konzentration

der Lösung während der Bestimmung der Proben interpoliert, indem vor und nach der Probe die Konzentration bestimmt wurde und der Mittelwert davon als Konzentration während der Titration der Probe angenommen wurde. Die Schwankungen der Konzentration während den beiden Titerstellungen betrug für gewöhnlich 0,00004 bis 0,00012 mol/l.

### 3.2.3 Messung der Proben

Die Bauteile sowie die gesinterten Pulverproben wurden vor Einwaage mittels einer Exzentermühle in einem Zirkonia-Mahlbecher zwei Minuten gemahlen

Für das Lösen der Proben musste eine Versuchsreihe gestartet werden, da sich diese nicht in der Kälte in den 10 ml der Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung lösten. Dies kann auf das Cobalt in den Verbindungen zurückgeführt werden. Das Erhitzen der Lösung führte zu einer erhöhten Oxidation des Eisen(II) zu Eisen(III), wodurch der wirkliche Gehalt an Oxidationsäquivalenten nicht mehr zu bestimmen war. Laut Literatur löst sich Cobalt(II,III)-oxid nur in konzentrierter Schwefelsäure<sup>55</sup>, doch dies führt zu einer Überführung von Mn(III) und Mn(IV) zu Mn(II) sowie von Co(III) zu Co(II) wie aus Latimer-Diagrammen dieser Elemente zu entnehmen ist<sup>56</sup> und auch empirisch nachgewiesen wurde. Somit sind diese beiden Aufschlussmethoden nicht geeignet, da sie dazu führen, dass die gewünschte Information verloren geht, bevor sie gemessen werden kann. Schlussendlich wurden die Proben derart aufgeschlossen, dass 40 bis 60 mg der Proben auf 0,01 mg genau eingewogen wurden und eine Suspension mit 10 ml der Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung gebildet wurde. Danach erfolgte durch die Zugabe von 10 ml konzentrierter Schwefelsäure das Lösen der Probe, wobei Eisen(II) als das beste in der Lösung vorhandene Reduktionsmittel mit Mn(III) und Mn(IV) gemäß der Reaktionsgleichung Glg. 6 reagiert:



Für die Bestimmung der Oxidationsäquivalenten der Proben wurden 40 – 60 mg davon eingewogen und in ein 100 ml Planflanschreaktionsgefäß mit Rührknochen überführt. Dieses wurde mit Argon gespült und 10 ml der Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung zudosiert. Es wurde mit etwas deionisiertem Wasser nachgespült, sodass der Rührknochen komplett mit Lösung bedeckt war. Auch etwaige Pulverreste am Rande des Reaktionsgefäßes wurden so in die Lösung gespült. Die Rührung wurde eingeschaltet und 10 ml konzentrierte Schwefelsäure wurden vorsichtig mittels Messzylinder zugegeben. Dabei wurde die zuvor schwarze Suspension zu einer leicht gelblichen Lösung und es kam zu einer Erwärmung. Nach Abkühlen der Lösung und der optischen Überprüfung, ob auch wirklich die gesamte Probe gelöst worden war (andernfalls wurden nochmals 5 ml konzentrierte Schwefelsäure zugegeben), wurden 70 ml abgekochtes, deionisiertes Wasser zugegeben und nach erneutem Abkühlen die Titration der Lösung mit der 0,1 M Cer(IV)-sulfatlösung mit denselben Einstellungen der

beiden monotonen Äquivalenztitrations wie bei der Titerstellung der Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung gestartet.

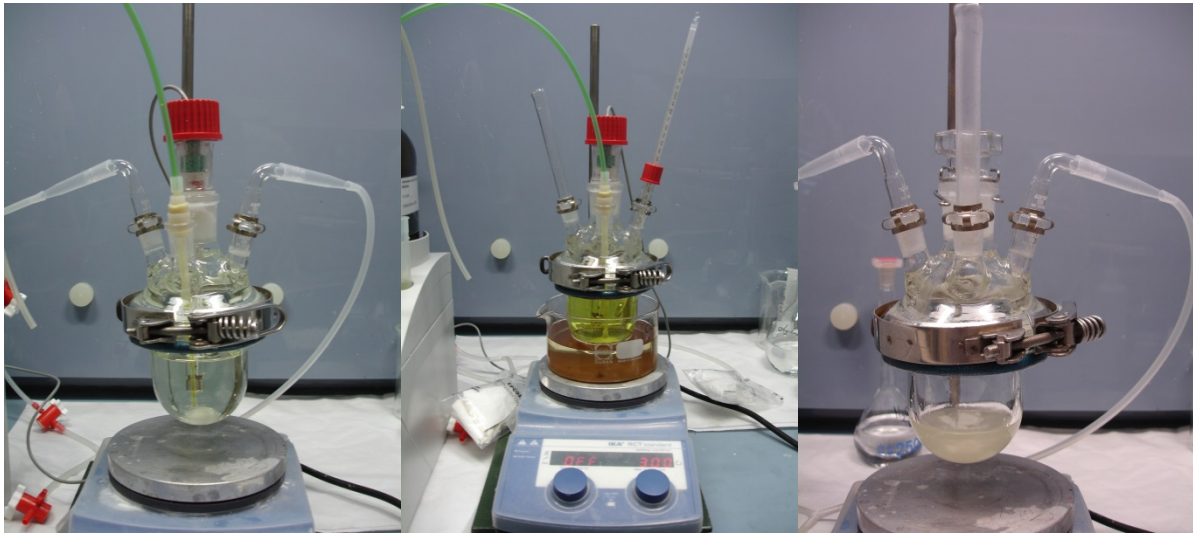


Abbildung 8 - Aufbau für Fe(II)-Titerstellung (links), Cer(IV)-Titerstellung (Mitte) und Probenaufschluss (rechts)

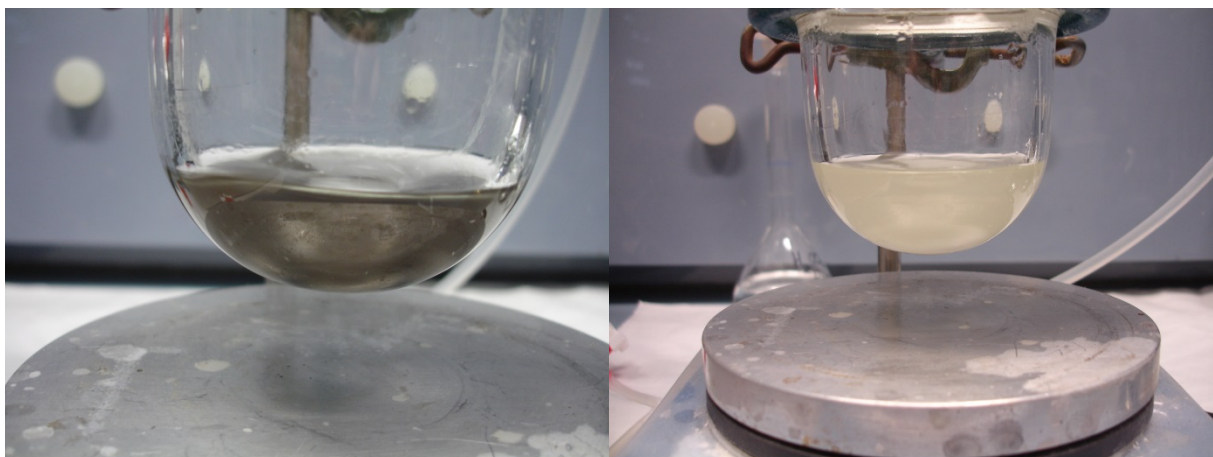


Abbildung 9 - Probe vor in 10 ml 0,1 M Ammoniumeisen(II)sulfatlsg. vor (links) und nach (rechts) Zugabe der 10 ml konz. Schwefelsäure

Sofern gesichert ist, dass nur eine bestimmbar Oxidationsstufe vorliegt, lässt sich von der Anzahl an Oxidationsäquivalenten bei binären Verbindungen auf den Gehalt der Probe an der bestimmbar Oxidationsstufe schließen. Um zu überprüfen, ob es sich bei den, mittels der Cerimetrie ermittelten, Werten um die kombinierten Oxidationsäquivalente von Mangan und Cobalt handelt, wurden Versuche mit, bei 800°C über Nacht stöchiometrisch geglühtem,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  durchgeführt. Bei den erwähnten Versuchen wurde praktisch kein Oxidationsäquivalent gemessen. So sollte der theoretische Anteil an Co(III) in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bei 48,95 wt% liegen. Es wurden jedoch nur 0,454 wt% und weniger gefunden. Gemeinsam mit dem geringen Anteil an Cobalt in den Keramikmassen führt dies zur Erkenntnis, dass die Ergebnisse der Cerimetrie sich nur auf die Oxidationsäquivalente des Mangans beziehen.

Als Referenzmaterial zur Überprüfung der Vollständigkeit der Aufschlussversuche und auch die Richtigkeit der Titerstellungen bei neuen Lösungen wurde  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  verwendet, welches zuvor bei

800°C über Nacht stöchiometrisch gegläht wurde. Dabei wurde ein reproduzierbarer Wert von 69,39 +/- 0,02 wt% Mn(III) erhalten wurde (Theorie: 69,60 wt%).

Exemplarische Titrationskurven für die jeweiligen Titrationsarten sind:

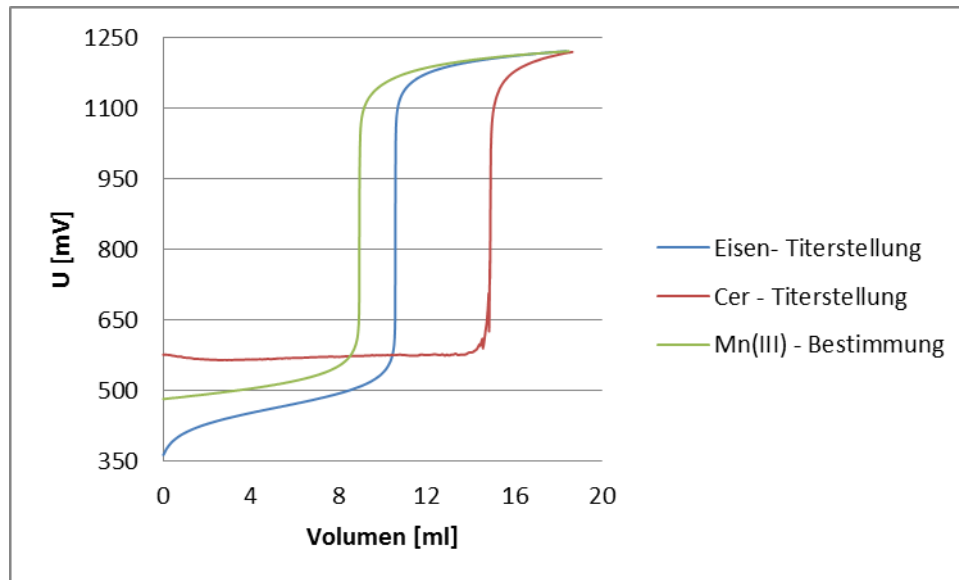


Abbildung 10 - Titrationskurven der jeweiligen Titrationsarten

Die in der Abbildung 10 ersichtlichen Unterschiede im Startpotential lassen sich leicht erklären, da erstens die Schwefelsäurekonzentration bei den verschiedenen Titrationsarten unterschiedlich ist und zweites bei der Titerstellung der Cer(IV)-sulfatlösung und der Bestimmung von Mn(III) in  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (die Titrationskurven der Proben sehen ähnlich aus) durch die Anwesenheit von  $\text{Na}^+$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  und  $\text{Mn}^{3+}$  mehr Ionen in Lösung sind als bei der Titerstellung der Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung. Der Endpunkt der Titration ergibt sich durch die Annäherung des Potentials der Titrationslösung an das Potential der 0,1 M Cer(IV)-sulfatlösung.

### 3.3 Methodenentwicklung Schliffpräparation

Pro Schliff wurden maximal vier verschiedene Bauteile eingegossen, dies entspricht somit maximal zwei verschiedenen Abkühlatmosphären pro Schliff. Das Anbringen von Markierungsmerkmalen im Schliff selbst (hier geschehen durch die Verwendung unterschiedlicher Kunststoffteile) ermöglichte später eine einfachere Identifizierung der Proben. Die Schliffe wurden in 32 mm Gießformen hergestellt, wobei die Proben in Buehler Epo-Color-Epoxidharz eingegossen wurden und der Rest der Gießform mit Methacrylat-Harz Buehler Varidur 10 gefüllt wurde.

Die Schliffe wurden unter Wasserkühlung mit einem P320- sowie einem P1200-Schleifpapier manuell vorgeschliffen. Dabei wurden zuerst beide Grundflächen plangeschliffen und die Kanten in einem Winkel von annähernd 45° abgeschliffen. Dies verhinderte das Verkanten der Probe auf der



Buehler PowerPro 5000 und schützte die Poliertücher davor, Schaden zu nehmen. Auch die Seitenflächen der Probe wurden abgeschliffen um eine gut handhabbare Probe zu erhalten.

Zur besseren Überprüfung der Schleif- und Polierfortschritte wurden die Proben mit dem Lichtmikroskop Olympus *BX51M* untersucht und zur besseren Dokumentation derselben wurden mit der Auswertesoftware *Analysis Auto* und einem *Color View-Soft Imaging System* Aufnahmen der Proben gemacht.

Die weiteren Schleif- und Polierschritte werden nachfolgend beschrieben. Alle Schleif- und Poliervorgänge wurden solange durchgeführt, bis zwischen zwei Untersuchungen des Fortschrittes der jeweiligen Vorgänge keine Veränderung mehr festgestellt werden konnte. Zur besseren Verdeutlichung der Unterschiede zwischen den Schleif- und Polierschritten sind in den Abbildungen 11 bis 14 lichtmikroskopische Aufnahmen der Probe N<sub>2</sub>-Oxi1 der Masse ML-NTC 3455 nach den jeweiligen Schritten dargestellt.

Nach dem Beenden des manuellen Schleifens wurde auf die automatische Schleif- und Poliermaschine Buehler PowerPro 5000 gewechselt, wobei mittels eines Probenträgers sechs Proben gleichzeitig bearbeitet werden konnten. Dort wurden sie einem weiteren Schleifschritt (20 N Anpressdruck, Platte:100 rpm, Aufnahme:60 rpm, Gegenlauf) mit einer 3 µm Diamantscheibe unter Wasserkühlung unterzogen. Nach jedem der folgenden Polierschritte mussten die Proben, der Probenträger und die Probenhalterungen gründlich gespült und getrocknet werden, da eine Verschleppung von gröberen Poliersuspensionen auf Scheiben für die feinere Poliersuspensionen dem Polierschritt entgegen wirken und die Scheiben für die feinere Suspension unbrauchbar machen würden.

Der nächste Schritt war bereits ein Polierschritt unter Verwendung von 3 µm und 6 µm Buehler Poliersuspensionen im Verhältnis 1:1 (20 N, 80 rpm, 60 rpm, Gegenlauf).

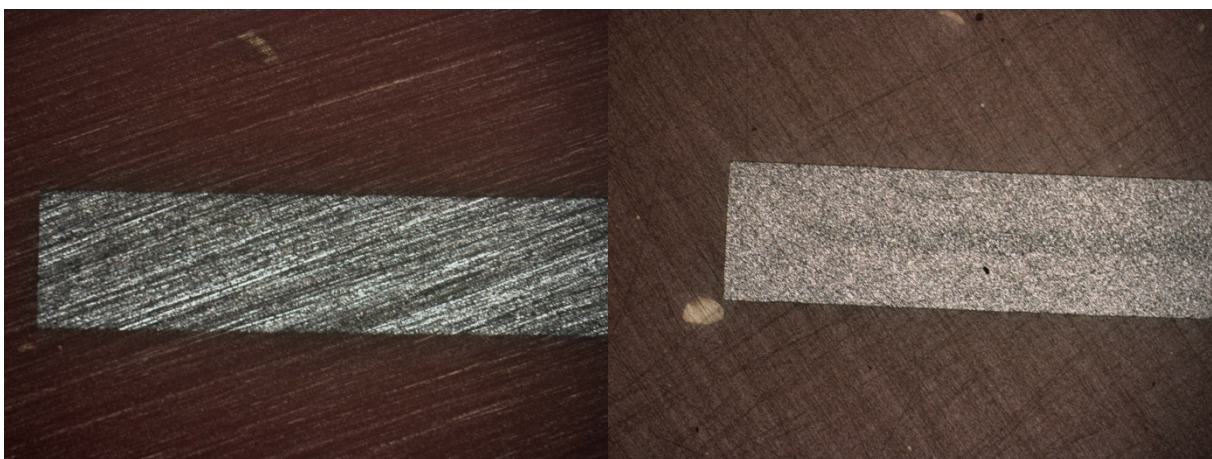


Abbildung 11 – nach Metaserv-Schleifen (rechts), 11 min mit der 3µm Diamantscheibe (links), je 50x-Vergrößerung



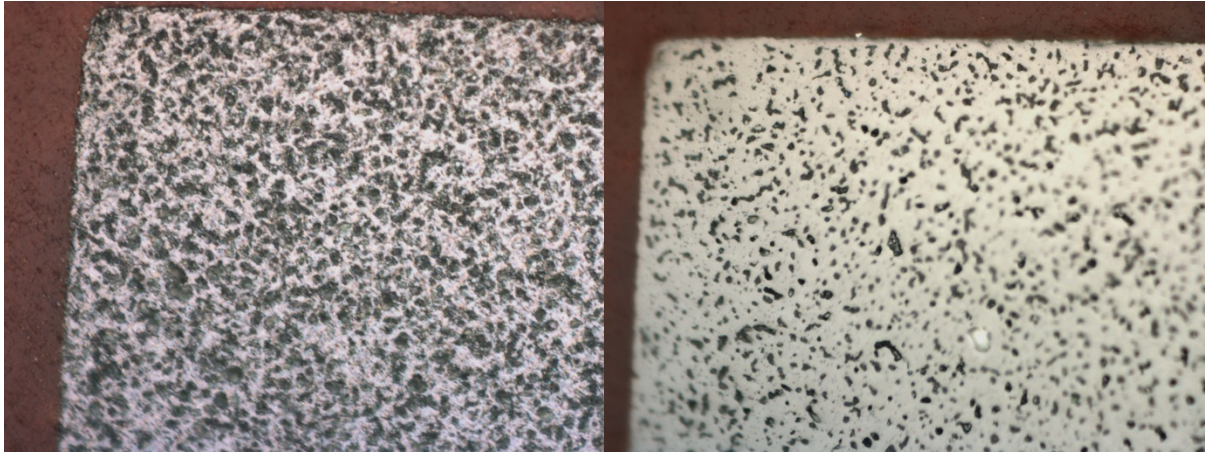


Abbildung 12 - nach der 3  $\mu\text{m}$  Diamantscheibe (rechts), nach 120 min mit 3  $\mu\text{m}$  und 6  $\mu\text{m}$  Poliersuspensionen (links), 1000x-Vergrößerung

Danach erfolgten Polierschritte mit einer 1  $\mu\text{m}$  Suspension auf einem Mastertex-Tuch (20 N, 80 rpm, 60 rpm, Gegenlauf) und auf einem Chemo Met-Tuch (20 N, 60 rpm, 60 rpm, Gegenlauf). Der letzte Polierschritt erfolgte auf einem Chemo Met-Tuch mit einer Master Met 0,02  $\mu\text{m}$ -Suspension (20 N; 50 rpm, 60 rpm, Gegenlauf). Zum Abschluss wurden die Probenoberflächen für eine Minute mit einem Microcloth-Tuch unter Spülung mit deionisiertem Wasser gereinigt (5 N, 110 rpm, 60 rpm, Gegenlauf).

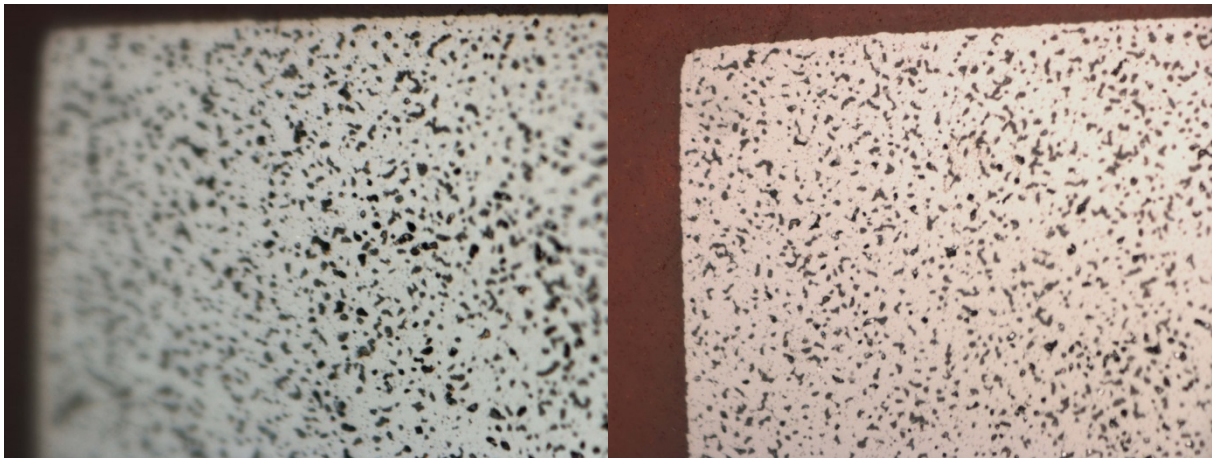


Abbildung 13 - nach dem ersten (rechts) bzw. mit dem zweiten 1  $\mu\text{m}$  Polierschritt links), 1000x-Vergrößerung

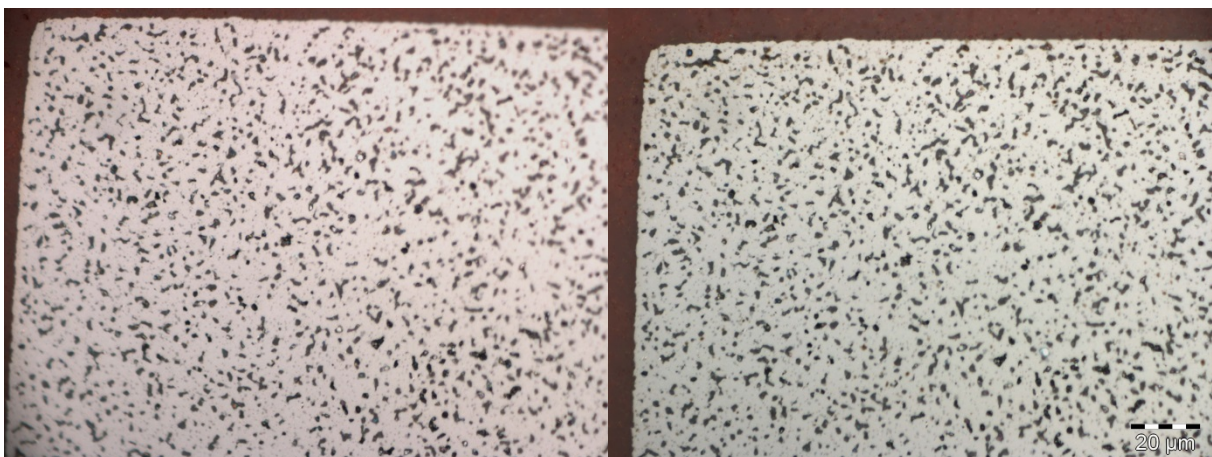


Abbildung 14 - nach dem 0,02  $\mu\text{m}$  Polierschritt (rechts), Reinigung mit dem Microcloth-Tuch (links), 1000x-Vergrößerung

Bei dem Versuch die fertig präparierten Schlitze unter dem Lichtmikroskop einer analytischen Auswertung zu unterziehen, wurde festgestellt, dass dies nicht möglich war. Die Schlitze wiesen allesamt eine große Porosität auf, Körner waren nicht und mögliche Zweitphasen nur schwer erkennbar. Auch konnten keine eindeutigen Unterschiede an Porosität zwischen den einzelnen Proben festgestellt werden, da die Unterschiede zwischen den beiden Bauteilen gleicher Masse und Abkühlung sehr schwankten. Es wurde versucht die Probe zu ätzen um sie analysierbar zu machen, doch die halbseitige Tauchätzung der Probe *N<sub>2</sub>Oxi5* der Masse ML-NTC 4250 für fünf Sekunden bzw. eine Minute in einer Ätzlösung aus 15 ml HCl/ 1 ml HF/ 50 ml H<sub>2</sub>O zeigte keinerlei Wirkung.

Die fertig polierten Schlitze wurden, bevor sie für eine Untersuchung mittels REM leitfähig gemacht wurden, unter dem Lichtmikroskop begutachtet um erste qualitative Aussagen zur Phasenzusammensetzung der Proben treffen zu können, etwa ob die Proben sich in ihrer Porosität unterscheiden, sie unterschiedliche Ausscheidungen aufweisen, wie groß die vorhandenen Körner der Proben sind bzw. ob überhaupt Körner erkennbar sind.

### **3.3.1 Probenpräparation für das REM**

Damit die präparierten Schlitze unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht werden können, mussten diese leitfähig gemacht werden, da eine elektrische Aufladung der Probe durch den Elektronenstrahl zu einer Beeinträchtigung der Untersuchung führen würde. Aus diesem Grund wurden die Schlitze zuerst mit Kohlenstoff im Vakuum bedampft und danach an den Seiten teilweise mit Silberleitlack bestrichen, um die elektrischen Ladungen auf den metallischen Probenträger abzuleiten.

## **3.4 XRD-Untersuchungen**

Die XRD-Untersuchungen wurden mittels eines PANalytical X'Pert Pro-Röntgendiffraktometers unter Verwendung von monochromatischer Cu K<sub>α</sub>-Strahlung durchgeführt. Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme erfolgte mittels der Auswertungssoftware X'Pert Highscore Plus.

## **3.5 REM-Untersuchungen**

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem Jeol JSM-5900 Scanning Electron Microscope unter Verwendung eines Oxford Instruments EDX-Detektors durchgeführt. Aufgrund des Alters des Detektors kann empirisch ein Mindestfehler von einem Prozentpunkt bei den EDX-Ergebnissen angenommen werden. Auch war bekannt, dass die Ergebnisse für leichte Elemente mit dem zur Verfügung stehenden Detektor einen noch größeren Fehler aufweisen.



## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Elektrische Eigenschaften

Die in dieser Arbeit behandelten Keramikmassen ML-NTC 4250 und ML-NTC 3455 wiesen folgende Kationenzusammensetzungen auf:

Tabelle 6 - Kationenzusammensetzungen der Keramikmassen

	Mn [At%]	Ni [At%]	Fe [At%]	Co [At%]	Cu [At%]	Zr [At%]
<b>MLNTC-3455</b>	61,271	7,622	16,482	3,696	5,929	5,000
<b>MLNTC-4250</b>	62,965	5,730	19,430	2,640	4,235	5,000

Die gemessenen Werte für den spezifischen Widerstand bei 25°C sowie die berechneten  $B_{100}$ -Werte betragen:

Tabelle 7 – spezifische Widerstände und B-Werte der jeweiligen Proben

Sinterprofil	$T_{\text{Onset Reox}}$ [°C]	$\rho_{25}$ 4250 [Ω cm]	$\rho_{25}$ 3455 [Ω cm]	$B_{100}$ 4250 [K]	$B_{100}$ 3455 [K]
Air	914	9923000	91901	4969	3919
N <sub>2</sub> Oxi1	817	6560890	29091	4911	3677
N <sub>2</sub> Oxi2	600	1155000	2584	4485	3336
N <sub>2</sub> Oxi3	583	582757	1912	4378	3343
N <sub>2</sub> Oxi4	563	163927	1554	4196	3333
N <sub>2</sub> Oxi5	558	62936	1386	4106	3337
N <sub>2</sub>	555	314649	31912	4729	4164

Proben die nach dem Profil N<sub>2</sub> abgekühlt wurden sind in Abbildung 15 nicht enthalten, da sie aufgrund ihrer starken Abweichung die Übersichtlichkeit des Diagramms gestört hätten. Sie sind stattdessen in Abbildung 16 zu finden.

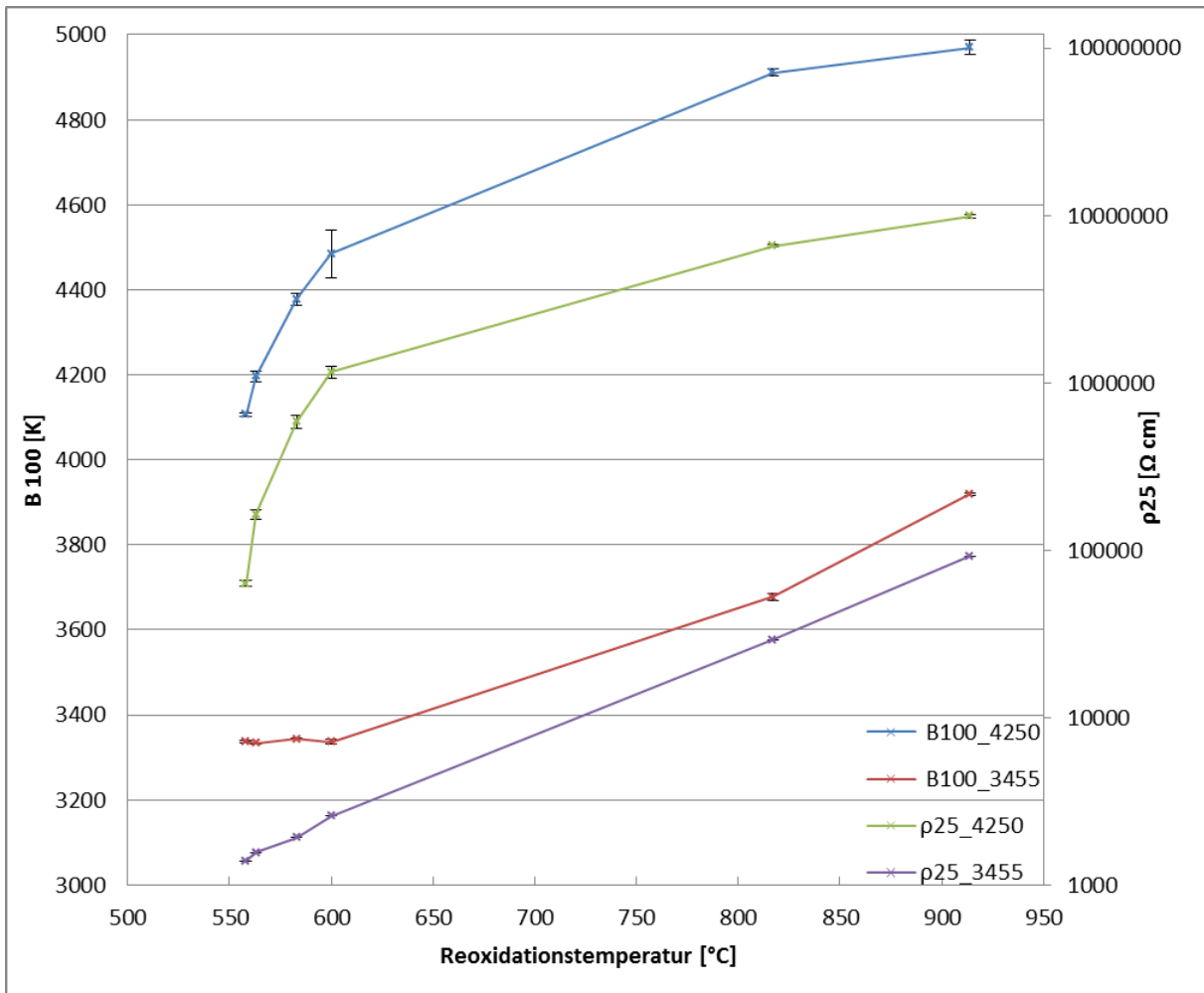


Abbildung 15 - Spezifischer Widerstand bei 25°C und  $B_{100}$ -Werte für die verschiedenen Proben der Massen 3455 und 4250

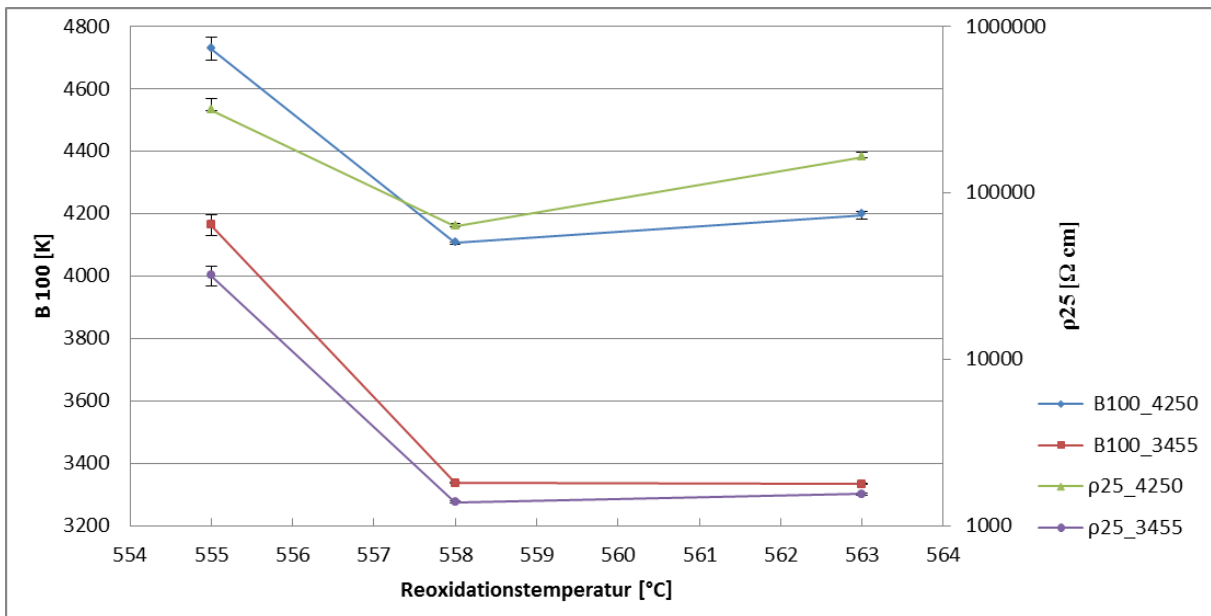


Abbildung 16 - Spezifischer Widerstand bei 25°C und  $B_{100}$ -Werte für die Proben  $N_2Oxi4$ ,  $N_2Oxi5$  und  $N_2$  der Massen 3455 und 4250

Das der spezifische Widerstand von ML-NTC 4250 deutlich höher ist als jener von ML-NTC 3455 ist grundsätzlich nicht verwunderlich, da der Gehalt an Nickel, Kupfer und Kobalt kleiner sowie der Gehalt an Eisen größer ist als bei ML-NTC 3455. All diese Gehalte bewirken laut Literatur eine

Steigerung des spezifischen Widerstands im Vergleich zu den Gehalten bei ML-NTC 3455<sup>575859</sup>. Die Werte des spezifischen Widerstands und die B-Werte aller Proben, ausgenommen jener Proben welche mit dem Profil  $N_2$  abgekühlt wurden, lassen sich mit der Gleichgewichtskurve  $Mn_3O_4, Mn_2O_3/O_2$  gut korrelieren. So verhalten sich die Temperaturen, bei denen laut den Gleichgewichtskurven die Reoxidation der jeweiligen Proben einsetzt, ähnlich zueinander wie die gemessenen elektrischen Werte für den spezifischen Widerstand bei 25°C ( $\rho_{25}$ ) und die  $B_{100}$ -Werte, wie in Abbildung 17 und Abbildung 18 dargestellt. Wie oben bereits erwähnt, weisen die Proben welche nach dem Profil  $N_2$  gesintert wurden eine deutliche Abweichung von diesem Verhalten auf. Dies ist auf die Sinterung in der Stickstoffatmosphäre zurückzuführen, wie nachfolgend anhand der XRD- und REM-Daten gezeigt wird, ist der Unterschied zwischen den Proben *Air* sowie  $N_2Oxi1$  bis  $N_2Oxi5$  deutlich geringer als zwischen allen genannten Proben und den Proben  $N_2$ .

Es ist ebenfalls anzumerken, dass im Temperaturbereich von 800°C bis ca. 560°C die Gleichgewichtskurve mehrmals geschnitten werden kann, ohne dass dies die elektrischen Eigenschaften verändert. Diese werden nur von der Temperatur des letzten Schnittpunkts mit der  $Mn_3O_4, Mn_2O_3/O_2$ -Gleichgewichtskurve bestimmt – siehe die Prozessführung der Probe  $N_2Oxi4$  (Abbildung 5) sowie deren elektrischen Eigenschaften. In diesem Temperaturbereich ist der Reduktions- beziehungsweise Oxidationsprozess der Keramik also noch reversibel.

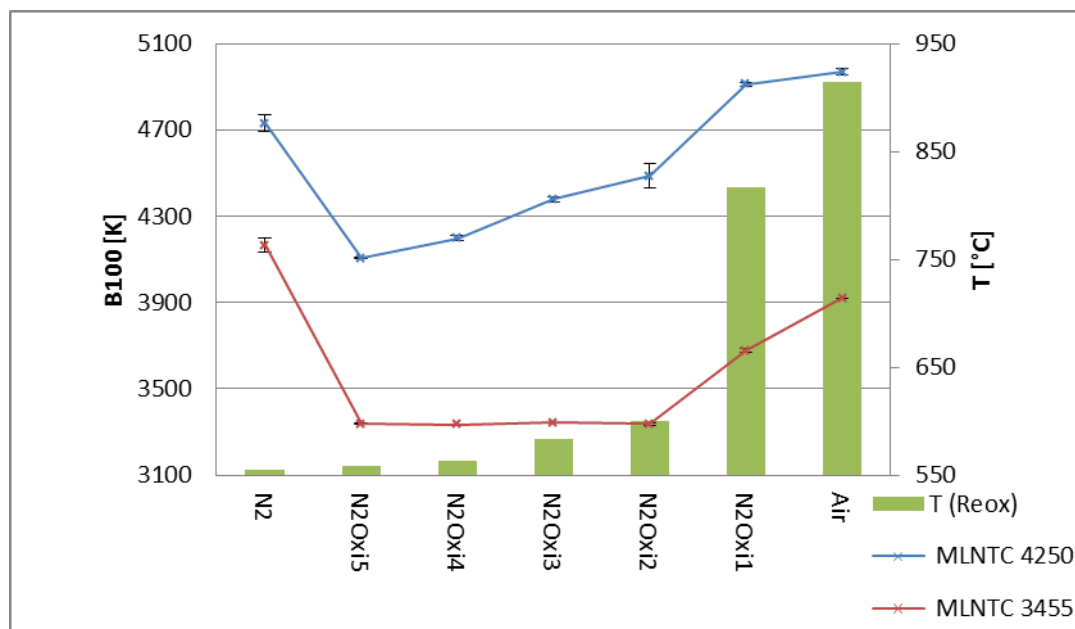


Abbildung 17 - Verlauf der Reoxidationstemperatur und des  $B_{100}$ -Wertes bei den verschiedenen Proben der Massen ML-NTC3455 und ML-NTC 4250

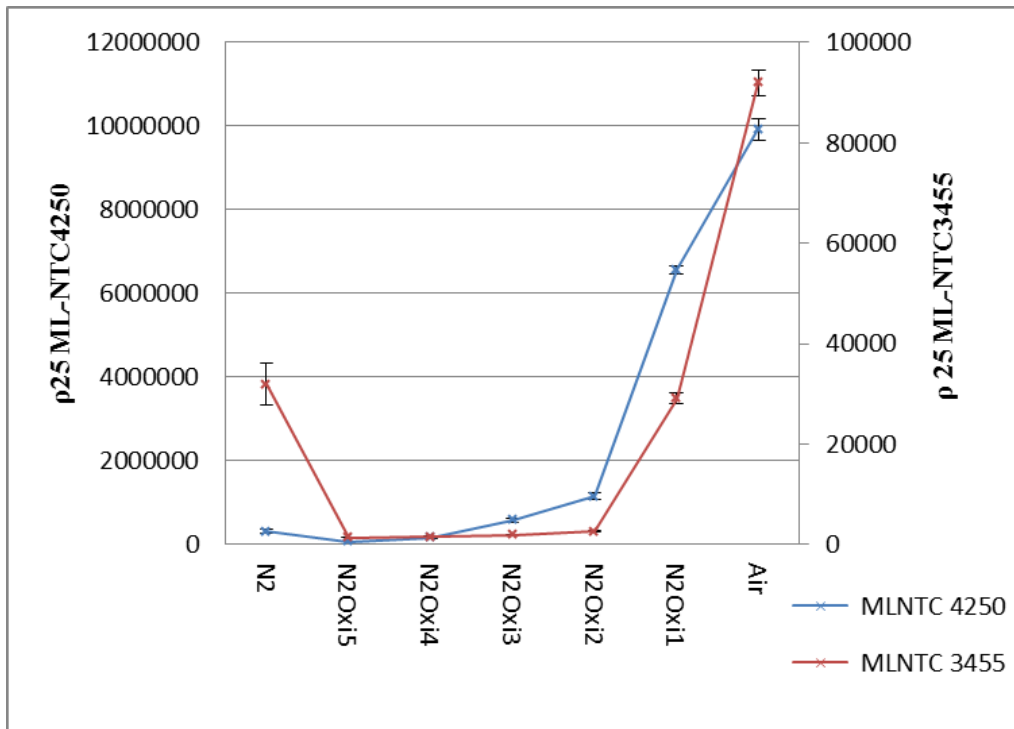


Abbildung 18 - Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes bei den verschiedenen Proben der Massen ML-NTC3455 und ML-NTC 4250

## 4.2 Cerimetrie

Ein Einfluss des verwendeten deionisierten Wassers sowie der verwendeten Schwefelsäure kann ausgeschlossen werden, das Potential von 2 M Schwefelsäure stieg bereits bei der Zugabe von 2  $\mu$ l der Cer(IV)-sulfatlösung auf über 1000 mV. Dies wurde anhand einer Dreifachbestimmung festgestellt. Die Ergebnisse der Cerimetrie für die jeweiligen Proben sind nachfolgend in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8 - Ergebnisse der Cerimetrie

	Oxidationsäquivalente [ $\mu$ Eq/mg EW]	
	3455	4250
Air - 1	5,71 +/- 0,02	5,46 +/- 0,02
Air - 2B	5,73 +/- 0,01	5,51 +/- 0,01
Air - 2P	5,75 +/- 0,03	5,49 +/- 0,01
N <sub>2</sub> Oxi1	5,88 +/- 0,01	5,46 +/- 0,03
N <sub>2</sub> Oxi2	5,84 +/- 0,01	5,45 +/- 0,03
N <sub>2</sub> Oxi3	5,83 +/- 0,01	5,45 +/- 0,03
N <sub>2</sub> Oxi4	5,90 +/- 0,02	5,45 +/- 0,02
N <sub>2</sub> Oxi5- 1	5,82 +/- 0,01	5,37 +/- 0,02
N <sub>2</sub> Oxi5- 2B	5,75 +/- 0,02	5,36 +/- 0,03
N <sub>2</sub> Oxi5- 2P	5,78 +/- 0,01	5,35 +/- 0,01
N <sub>2</sub> - B	5,02 +/- 0,01	4,94 +/- 0,01
N <sub>2</sub> - P	4,98 +/- 0,02	5,00 +/- 0,03

Die Untersuchungen umfassten 24 Messreihen mit 81 Einzelwerten, aus diesen Daten wurde der Streubereich des Verfahrens berechnet, dieser beträgt 0,036 µEq/mg EW (zweiseitiger T-Test, 99,9 %ige statistische Sicherheit, dass sich der Wert innerhalb dieser Spanne befindet, bei 57 Freiheitsgraden). Dafür wurde zuerst die Standardabweichung des Verfahrens gemäß Glg. 7 berechnet.

$$s = \sqrt{\frac{(x_{i1} - \bar{x}_1)^2 + (x_{i2} - \bar{x}_2)^2 + \dots + (x_{iM} - \bar{x}_M)^2}{N - M}} \quad (\text{Glg. 7}^{60})$$

Aus der Standardabweichung und dem aus der t-Test-Tabelle entnommenen Wert von 3,47 (P=0,999; f=57) wurde der Streubereich des Verfahrens gemäß Glg. 8 berechnet.

$$S = s * t(P; f) \text{ mit } f = N - M \quad (\text{Glg. 8}^{61})$$

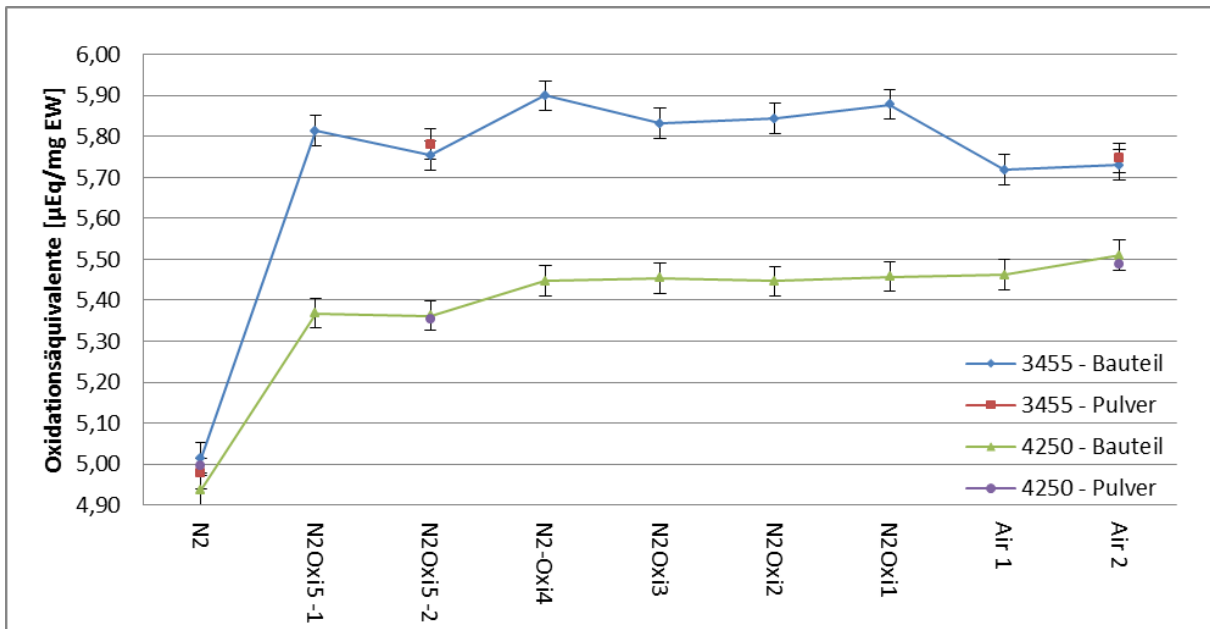


Abbildung 19 – Mittelwerte der erhaltenen Daten für 3455 und 4255 , mit Vertrauensbereich des Verfahrens als Fehlerindikator

In Abbildung 20 sind die Ergebnisse der Cerimetrie mit den jeweiligen Standardabweichungen als Fehlerindikatoren dargestellt. In Verbindung mit Abbildung 19 lässt sich daraus schließen, dass sich nicht alle Einzelergebnisse der Proben auflösen lassen, es können jedoch mit ausreichender statistischer Sicherheit drei (ML-NTC4250) bzw. vier (ML-NTC3455) Bereiche bestimmt werden. Die unterscheidbaren Bereiche beinhalten die in Tabelle 9 bezeichneten Proben.

Tabelle 9 - unterscheidbare Bereiche von Oxidationsäquivalenten der Massen ML-NTC3455 und ML-NTC4250

ML-NTC3455	ML-NTC4250
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Air</li> <li>• N<sub>2</sub>Oxi1 bis N<sub>2</sub>Oxi4</li> <li>• N<sub>2</sub>Oxi5</li> <li>• N<sub>2</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Air, N<sub>2</sub>Oxi1 bis N<sub>2</sub>Oxi4</li> <li>• N<sub>2</sub>Oxi5</li> <li>• N<sub>2</sub></li> </ul>

Es ist außerdem anzumerken, dass die Bauteile vollständig reduziert bzw. oxidiert sind, denn die erhaltenen Werte für die Pulverproben, welche natürlich viel leichter für die Atmosphäre zugänglich sind als die Bauteile, lassen sich von den Werten für die Bauteile nicht unterscheiden.

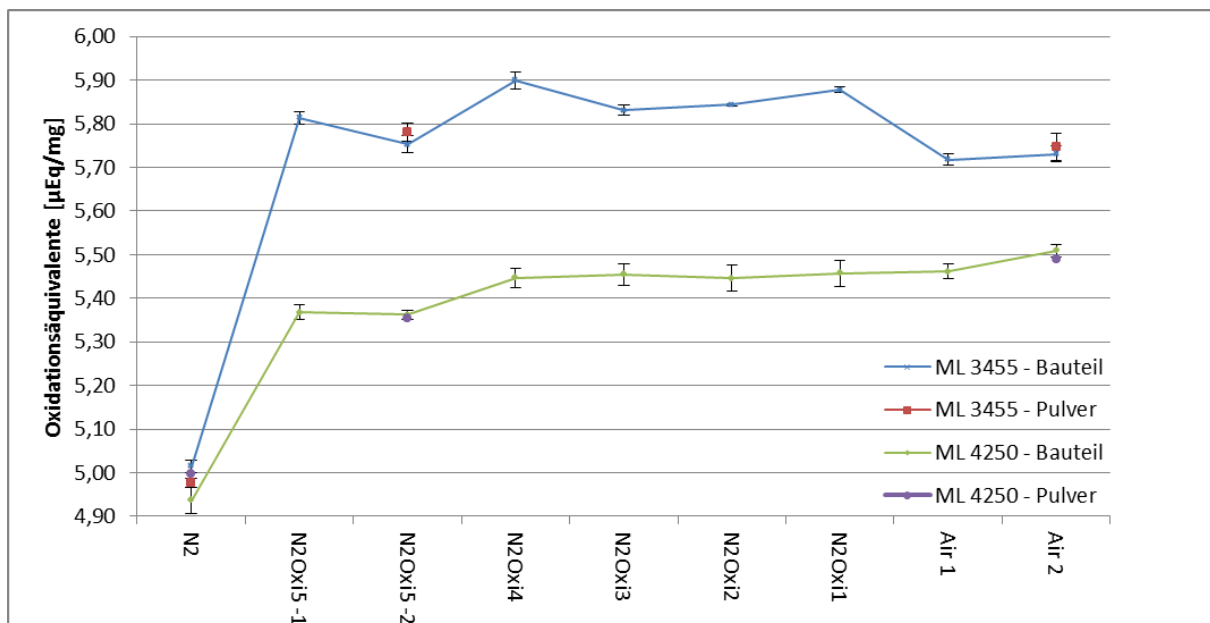


Abbildung 20 – Mittelwerte der erhaltenen Daten für 3455 und 4255 , mit Standardabweichung der jeweiligen Proben als Fehlerindikator

Dass jene Proben, welche nach dem Profil N<sub>2</sub> gesintert und abgekühlt wurden, den niedrigsten Wert an Oxidationsäquivalenten aufweisen ist nicht weiter verwunderlich, schließlich wurde schon während des Sintervorgangs eine Stickstoffatmosphäre mit einem Sauerstoffpartialdruck niedriger als 10<sup>-3</sup> atm geschaffen, wodurch eine Reoxidation der Proben vollkommen verhindert wurde. Verwunderlich ist, dass bei der Masse ML-NTC3455 jene Proben, die an Luft gesintert wurden einen niedrigeren Wert an Oxidationsäquivalenten aufweisen als jene, die nach der N<sub>2</sub>Oxi5 Route gesintert wurden. Da dies anhand von neun Einzelwerten pro Atmosphäre bestätigt wurde, wobei die zweite Messreihe (je sechs Einzelwerte) mit extra dafür neu gesinterten Bauteilen bzw. Pulvern durchgeführt wurde, wird dieses Ergebnis als richtig angesehen.

Bei der Masse ML-NTC4250 weisen die an Luft gesinterten Proben einen höheren Wert an Oxidationsäquivalenten auf als jene, die nach der N<sub>2</sub>Oxi5 Route gesintert wurden und entsprechen

somit den Erwartungen vor den cerimetrischen Messungen, wo davon ausgegangen wurde, dass die Abkühlung an Luft zu einer höheren Oxidation führen würde.

Die elektrischen Eigenschaften (und somit auch die Reoxidationstemperaturen) korrelieren nicht eindeutig mit den gemessenen Oxidationsäquivalenten, wie aus Abbildung 21 zu entnehmen ist. Es gilt nun zu klären, warum dem so ist und welche Einflüsse auf die Oxidationsäquivalente einwirken. Dazu ist es notwendig, sich die Phasendiagramme der wichtigsten Bestandteile näher anzusehen und etwaige Zersetzungsreaktionen zu formulieren (siehe Kapitel 4.6).

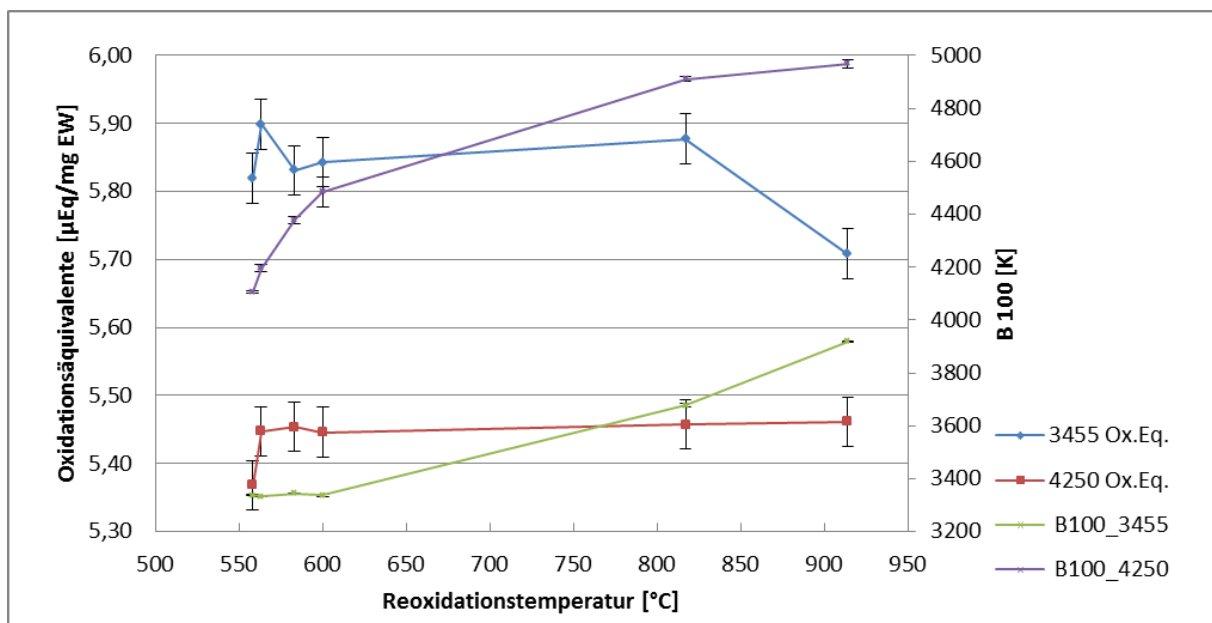


Abbildung 21 - Reoxidationstemperatur vs. Oxidationsäquivalente bzw. B<sub>100</sub>-Werte

Die Proben, welche nach dem Profil  $N_2$  abgekühlt wurden, weisen einen deutlich geringeren Unterschied zwischen den beiden Massen auf als jene Proben, welche nach den anderen Profilen abgekühlt wurden.

Dass die erhaltenen Oxidationsäquivalente mit der mittleren Oxidationsstufe von Mangan größer als +2 in Zusammenhang zu bringen sind, lässt sich anhand einer Modellrechnung für die Probe *Air* zeigen. Dazu wurden theoretische Molmassen für die Massen ML-NTC3455 und ML-NTC4250 berechnet, wobei von der Kationenverteilung in Tabelle 2 ausgegangen wurde sowie davon, dass alle Kationen, ausgenommen Zirkonium, einen Mischspinell bilden und dieser unzersetzt vorliegt. Weiters wurde angenommen, dass Zirkonium vollständig als  $ZrO_2$  vorliegt. Damit ergaben sich theoretische Molmassen von 226,81 g/mol (ML-NTC3455) bzw. 226,12 g/mol (ML-NTC4250). Ausgehend von den Kationenverteilungen in Tabelle 2 sowie den theoretischen Molmassen wurden nun die theoretischen Gewichtsanteile von Mangan berechnet. Diese betragen 44,52 (ML-NTC3455) bzw. 45,89 (ML-NTC3455) Gewichtsprozent. Mittels der Molmasse von Mangan konnte aus den theoretischen Gewichtsanteilen berechnet werden, wieviel Mol Mangan theoretisch pro mg der

jeweiligen Masse vorhanden war. Mit den Ergebnissen der Cerimetrie von 5,72  $\mu\text{Eq}/\text{mg}$  (ML-NTC3455) bzw. 5,46  $\mu\text{Eq}/\text{mg}$  (ML-NTC4250) ergaben sich daraus mittlere Oxidationsstufen von 2,706 (ML-NTC3455) bzw. 2,654 (ML-NTC4250). Zum Vergleich wurde eine mittlere Oxidationsstufe von Mangan für die Probe Air entsprechend der in Abbildung 5 gezeigten Gleichgewichtskurven (Fe dreiwertig, Co zu 1/3 zweiwertig, zu 2/3 dreiwertig, Cu und Nickel zweiwertig) sowie der angegebenen Kationenverteilungen in Tabelle 2 berechnet. Dabei wurden mittlere Oxidationsstufen für Mangan von 2,725 (ML-NTC3455) bzw. 2,668 (ML-NTC4250) erhalten. Es kann somit als bewiesen angesehen werden, dass die Bestimmung der mittleren Oxidationsstufe von Mangan in NTC-Materialien mittels Cerimetrie möglich ist.

### 4.3 XRD-Untersuchungen

Da eine quantitative Auswertung der erhaltenen Röntgendiffraktogramme mit der zur Verfügung stehenden Datenbank nicht möglich war, werden nachfolgend nur qualitative Unterschiede aufgezeigt.

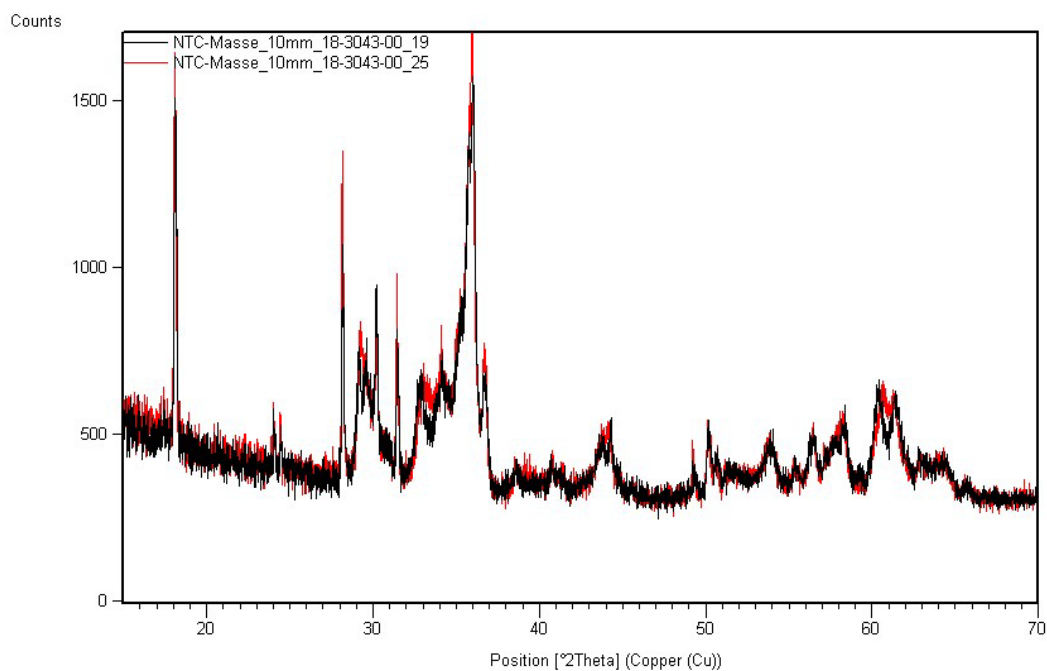


Abbildung 22 - Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Proben *Air*(19) und *N<sub>2</sub>Oxi1*(25) der Masse ML-NTC4250

Aus Abbildung 22 geht hervor, dass die Proben *Air* und *N<sub>2</sub>Oxi1* der Masse ML-NTC4250 eine sehr ähnliche Phasenzusammensetzung aufweisen, die Reflexe befinden sich an denselben  $\theta$  – Positionen und die Intensität derselben ist ähnlich. Da diese beiden Proben sich von all jenen Proben, die nur an Luft gesintert wurden, auch bezüglich der elektrischen Eigenschaften am nächsten sind und sich auch bezüglich der Temperaturen bei denen sie die  $\text{Mn}_3\text{O}_4, \text{Mn}_2\text{O}_3/\text{O}_2$ –Gleichgewichtskurve schneiden von allen untersuchten Proben am meisten ähneln, kann konstatiert werden, dass sie sich in der Phasenzusammensetzung nur wenig unterscheiden.



Der Zusammenhang, dass jene Proben welche auf dieselbe Art gesintert wurden und bezüglich der Temperaturen bei denen sie die  $Mn_3O_4, Mn_2O_3/O_2$ -Gleichgewichtskurve schneiden am nächsten zusammenliegen sich in der Phasenzusammensetzung kaum unterscheiden, zeigt sich auch bei den Proben  $N_2Oxi2$  bis  $N_2Oxi5$  der Masse ML-NTC4250, wie nachfolgend in Abbildung 23 zu sehen ist.

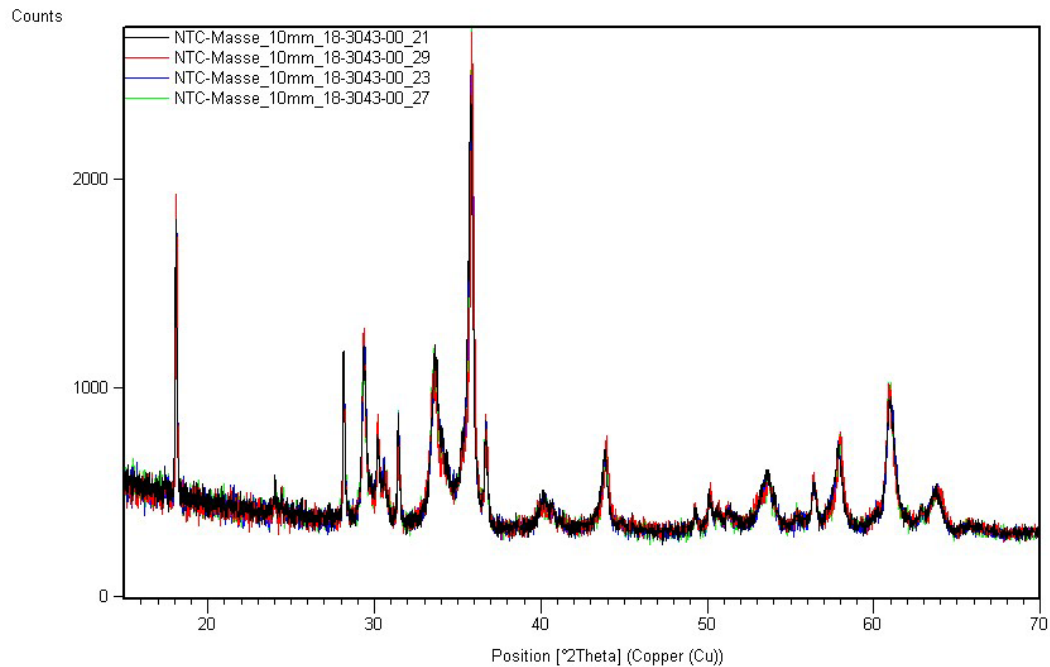


Abbildung 23 - Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Proben  $N_2Oxi5(21)$ ,  $N_2Oxi4(23)$ ,  $N_2Oxi3(27)$  und  $N_2Oxi2(29)$  der Masse ML-NTC4250

Die Übereinstimmung der unterschiedlichen Diffraktogramme ist Abbildung 23 eindeutig zu entnehmen. Die Phasenzusammensetzung dieser vier Proben ist somit identisch.

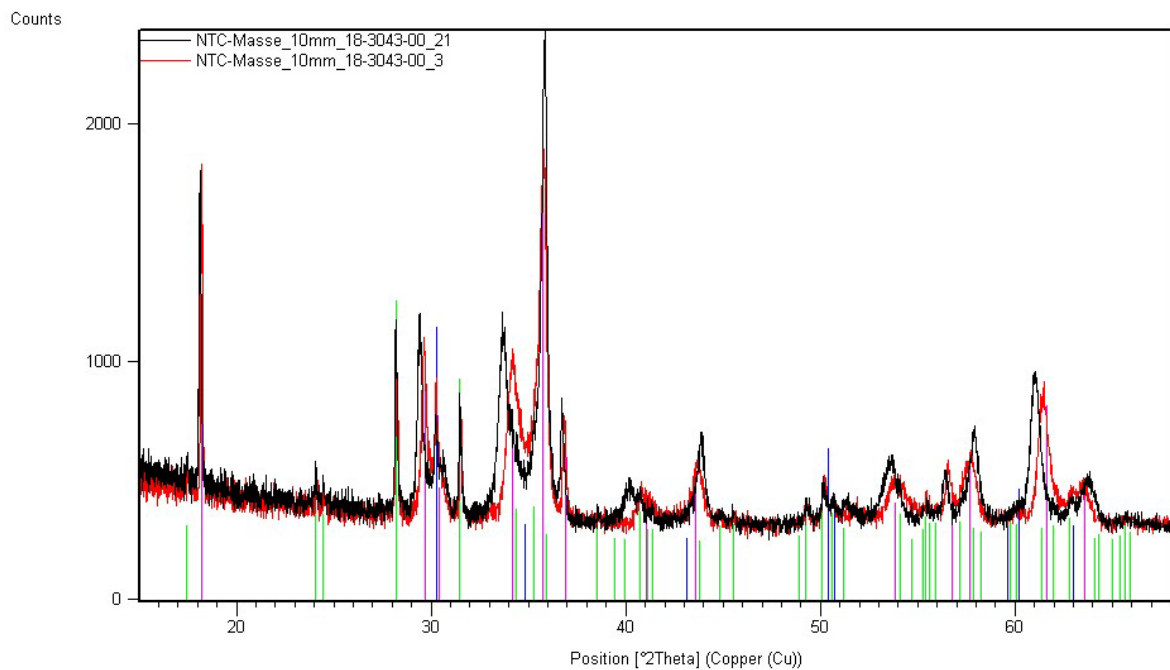


Abbildung 24 - Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Proben  $N_2Oxi5$  der Massen ML-NTC4250 (21) und ML-NTC3455 (3)

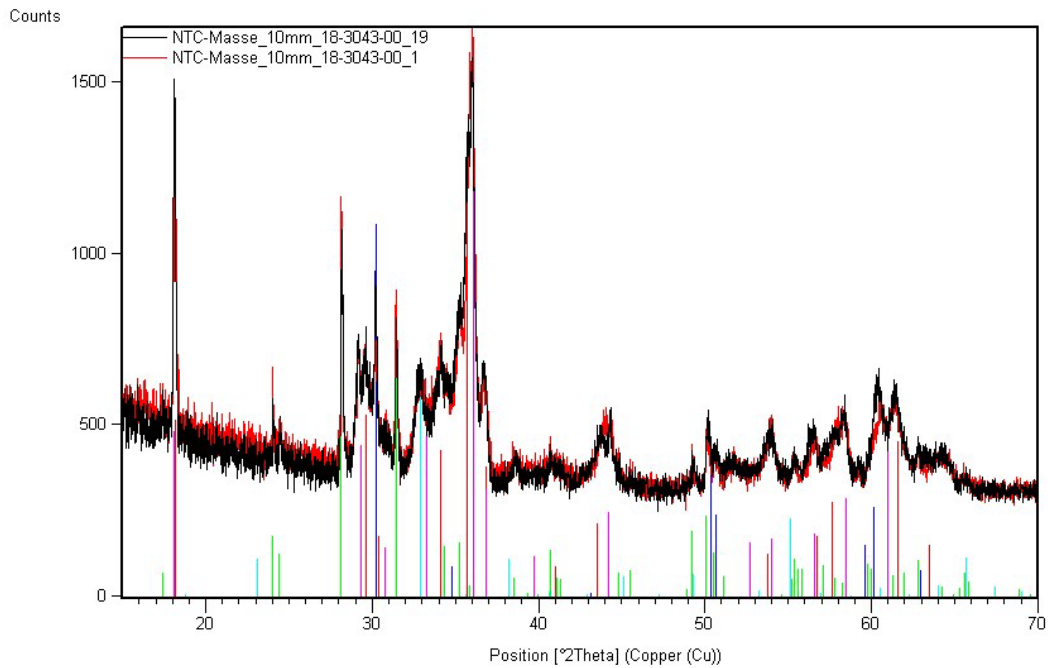


Abbildung 25 - Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Proben *Air* der Massen ML-NTC4250 (19) und ML-NTC3455 (1)

Aus den in Abbildung 24, Abbildung 25 und Abbildung 26 dargestellten Diffraktogrammen lässt sich entnehmen, dass die Proben *Air* der beiden Massen in der Phasenzusammensetzung leichte Unterschiede aufweisen, hingegen die Proben  $N_2Ox15$  und  $N_2$  sich hinsichtlich der Phasenzusammensetzung zwischen den beiden Massen nicht unterscheiden.

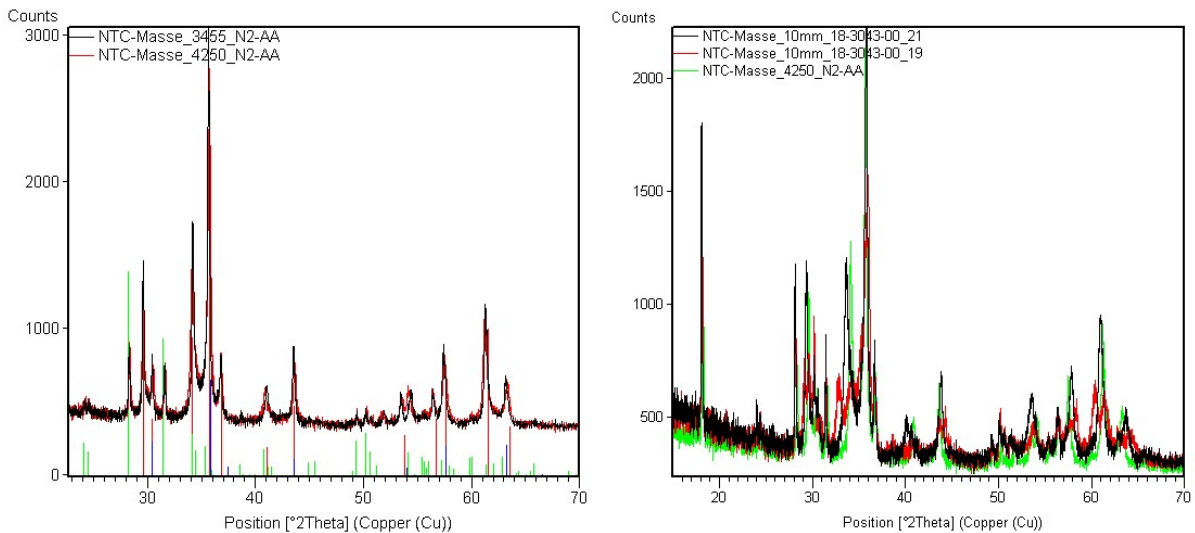


Abbildung 26 - Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Proben  $N_2$  der Massen ML-NTC4250 und ML-NTC3455 (linkes Diffraktogramm) sowie Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Proben  $N_2Ox15$  (21), *Air* (19) und  $N_2$  der Masse ML-NTC4250 (rechtes Diffraktogramm)

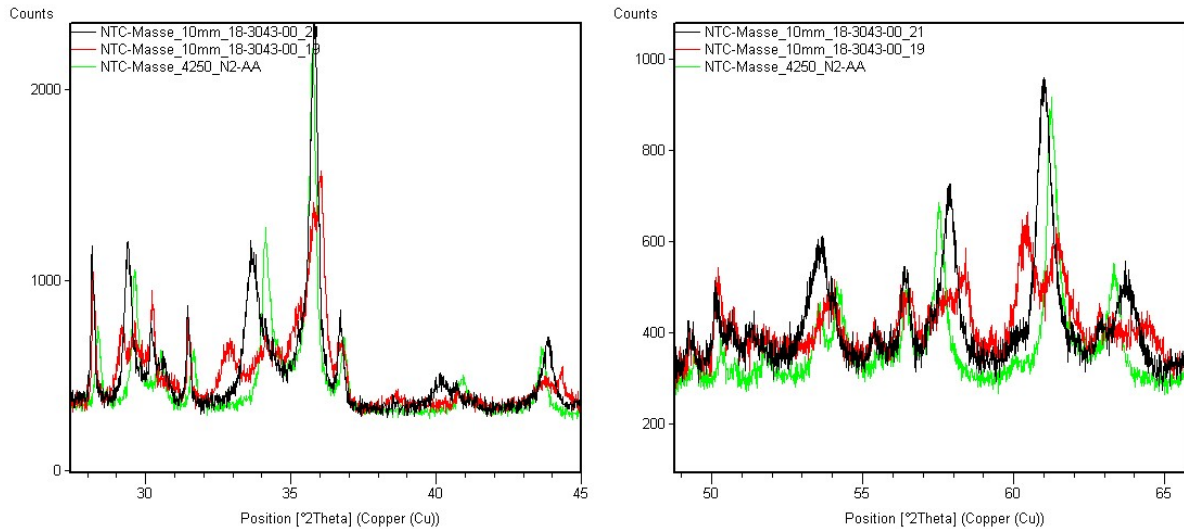


Abbildung 27 - Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Proben  $N_2Oxi5$  (21),  $Air$  (19) und  $N_2$  der Masse ML-NTC4250–Zoom

In Abbildung 26 und Abbildung 27 sind nun die Diffraktogramme der drei Extrema der Sintervarianten dargestellt, nämlich die Proben  $Air$ ,  $N_2Oxi5$  und  $N_2$  der Masse ML-NTC4250. Dabei wird deutlich, dass zwischen diesen Proben eindeutig Phasenunterschiede bestehen, es aber auch Phasen gibt, die in zwei oder allen drei Proben vorkommen. Die qualitative Auswertung der Röntgendiffraktogramme ergab, dass in allen drei Proben Baddeleyit vorhanden ist, die monokline, bei Raumtemperatur stabile Form von Zirkoniumdioxid  $ZrO_2$ . Wie bereits in Kapitel 3.1 erwähnt wurde, bildet Zirkonium keinen Spinell, sondern liegt neben der Spinellphase als  $ZrO_2$ -Zweitphase vor<sup>62</sup>. Neben dem bereits erwähnten monoklinen  $ZrO_2$  wurde in den Proben  $Air$  und  $N_2Oxi5$  auch die tetragonale Hochtemperaturphase des  $ZrO_2$  gefunden, welche in der Probe  $N_2$  nicht vorkommt.

In der Probe  $Air$  der Masse ML-NTC4250 wurden neben den beiden bereits erwähnten Modifikationen von  $ZrO_2$  noch die beiden tetragonalen Spinelle  $CoFe_{0,7}Mn_{1,3}O_4$  und  $CoFe_{0,4}Mn_{1,6}O_4$  (beide Referenzdiffraktogramme in *Blank*-Qualität, ohne Angaben zur Raumgruppe) sowie der kubische Spinell  $Fe_{1,26}Mn_{0,74}O_3$  (*Star*-Qualität, Raumgruppe: Ia-3) gefunden. Im Gegensatz dazu wurden in den Proben  $N_2Oxi5$  und  $N_2$  neben den beiden Modifikationen von  $ZrO_2$  nur der tetragonale Spinell  $CoFe_{0,7}Mn_{1,3}O_4$  gefunden.

#### 4.4 Lichtmikroskop-Untersuchungen

Da sich, wie bereits in Kapitel 4.3 anhand der XRD-Ergebnisse gezeigt, die beiden Massen bei gleicher Sintervariante kaum unterscheiden und sich dies auch bei den lichtmikroskopischen Untersuchungen bestätigte, wurde darauf verzichtet, nachfolgend beide Massen zu behandeln. Alle Erkenntnisse zur Masse ML-NTC4250 treffen somit auch auf die Masse ML-NTC3455 zu.

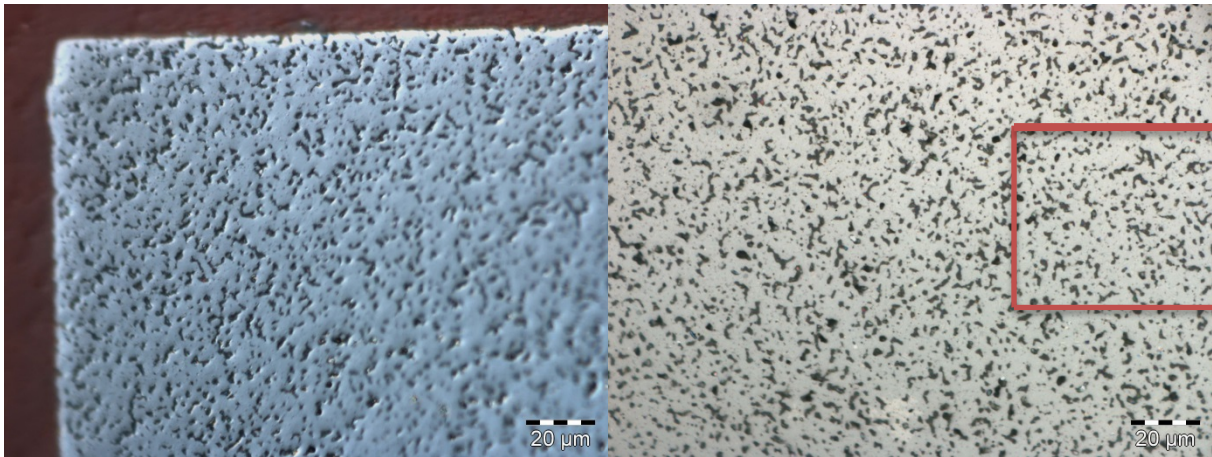


Abbildung 28 – Lichtmikroskop-Aufnahmen der Proben *Air* der Masse ML-NTC4250, mit (links) bzw. ohne (rechts, mit eingezeichnetem Zoombereich) Interferenzfilter, 1000x-fache Vergrößerung

Wie in Abbildung 28 und Abbildung 29 zu sehen, weisen die Proben *Air* und *N<sub>2</sub>Oxi5* eine hohe Porosität auf, wobei innerhalb der Proben kein Gradient der Porosität vorliegt. Anhand der mit einem Interferenzfilter aufgenommenen Bilder erkennt man eindeutig, dass es sich dabei nicht um Ausscheidungen handelt. Bei allen sechs an Luft gesinterten Proben ist diese Porosität ähnlich ausgeprägt, es sind daher mit den zur Verfügung stehenden Mitteln keine Unterschiede zwischen den Proben erkennbar. Auch sind bei diesen Proben keine Korngrenzen erkennbar und es können somit die Korngrößen nicht abgeschätzt werden.

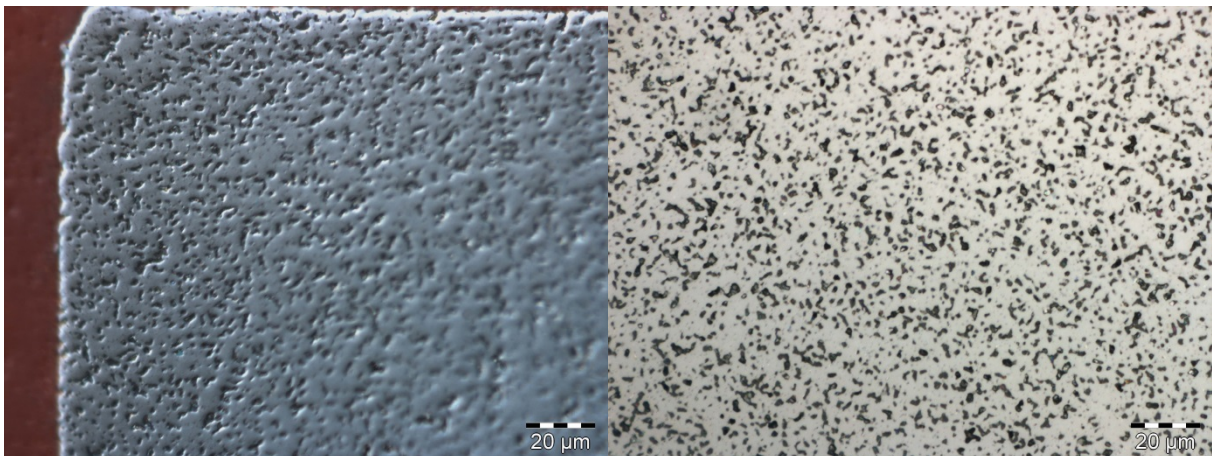


Abbildung 29 – Lichtmikroskop-Aufnahmen der Proben *N<sub>2</sub>Oxi5* der Masse ML-NTC4250, mit (links) bzw. ohne (rechts) Interferenzfilter, 1000x-fache Vergrößerung

In Abbildung 30, dem vergrößerten Bildausschnitt der Probe *Air* aus Abbildung 28, ist neben der Matrix und den Poren auch eine Zweitphase, welche als Ausscheidung vorliegt, zu sehen. Diese Ausscheidung tritt in allen an Luft gesinterten Proben auf.



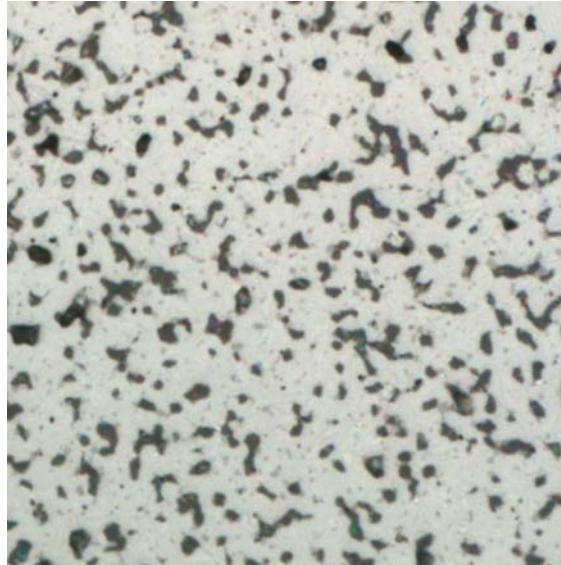


Abbildung 30 - Ausschnitt aus der in Abbildung 25 (dort rot umrandet) dargestellten Probe *Air* der Masse ML-NTC4250

Wie in Abbildung 31 ersichtlich, weisen im Gegensatz zu den an Luft gesinterten Proben die an Luft und an Stickstoff gesinterten Proben eine signifikant niedrigere Porosität auf. In dieser Abbildung lässt sich ebenfalls die Anwesenheit einer zweiten Art von Ausscheidungen erkennen, welche deutlich größer sind als die schon in den an Luft gesinterten Proben beobachteten Ausscheidungen, dafür aber weniger häufig vorkommen. Auch bei diesen Proben waren keine Körner auszumachen.

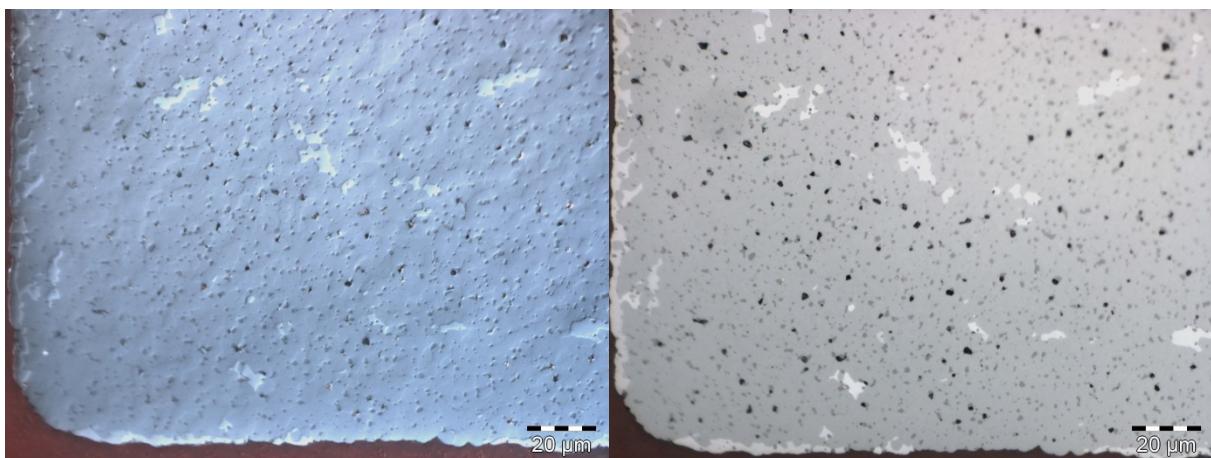


Abbildung 31 – Lichtmikroskop-Aufnahmen der Proben  $N_2$  der Masse ML-NTC4250, mit (links) bzw. ohne (rechts) Interferenzfilter, 1000x-fache Vergrößerung

Aus Abbildung 31 lässt sich außerdem entnehmen, dass diese Drittphase an den Rändern des Bauteils verstärkt vorkommt.

#### 4.5 REM-Untersuchungen

Eingangs sei erwähnt, dass es sich bei den hellen Rändern um einige Poren, die in den nachfolgenden Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen zu sehen sind (vornehmlich bei den Sekundärelektronenbildern aber auch in Abbildung 33), um Artefakte handelt, die aufgrund der mangelnden Leitfähigkeit der Poren entstehen, wodurch sich diese elektrisch aufladen. Dies liegt daran, dass die

aufgedampfte Kohlenstoffschicht nur ungenügend in den Poren verteilt wird. Auch hier wurde darauf verzichtet, nachfolgend beide Massen zu behandeln. Alle Erkenntnisse zu der behandelten Masse ML-NTC4250 treffen somit auch auf die Masse ML-NTC3455 zu.

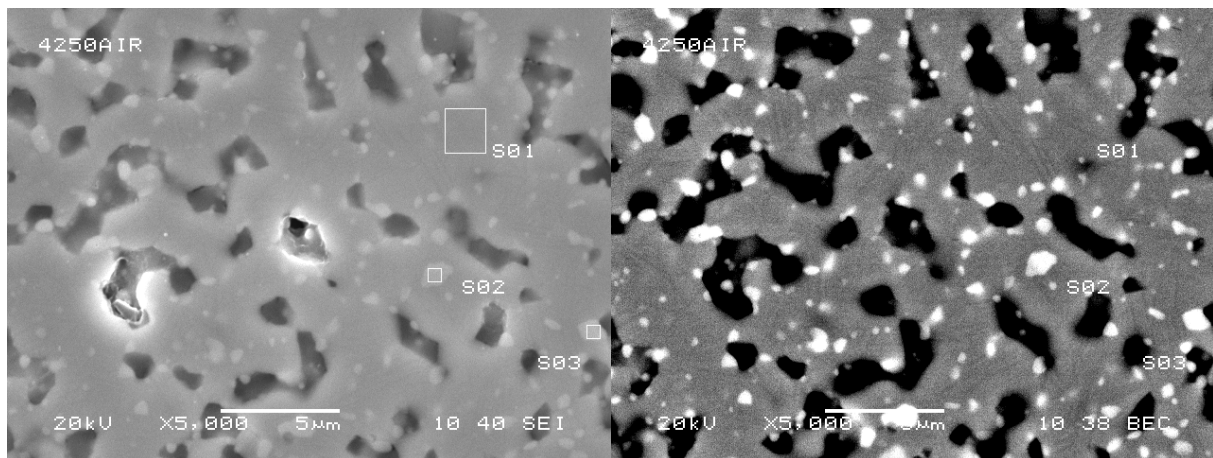


Abbildung 32 - Rasterelektronenaufnahme der Probe *Air* der Masse ML-NTC4250 (Sekundärelektronen, links bzw. Rückstreuerelektronen, rechts), 5000x-fache Vergrößerung, mit markierten Bereichen der EDX-Spektren 1 bis 3

In Abbildung 32 sind Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Probe *Air* der Masse ML-NTC4250 dargestellt. In dem Rückstreuerelektronenbild sind dabei deutlich jene Ausscheidungen zu sehen, welche schon mit dem Lichtmikroskop beobachtet wurden. Außerdem liefert diese Aufnahme die Erkenntnis, dass in der Zweitphase ein schwereres Element vorkommen muss als in der Matrix. Dies lässt nur den Schluss zu, dass es sich bei der Zweitphase um Zirkoniumdioxid handelt, da Zirkonium das einzige Element in der Masse ist, dessen Elementargewicht sich deutlich von den anderen vorhandenen Elementen abhebt und zudem, wie bereits erwähnt, nicht im Spinell vorkommt. Diese Annahme wurde auch anhand einer EDX-Analyse bestätigt (siehe Tabelle 10), wobei die darüber hinaus in der Analyse gefundenen Elemente aus der Anregungsbirne stammen dürften, die ja bekanntlich deutlich größer ist als der untersuchte Bereich. Die weiteren Ergebnisse der EDX-Analysen, deren Aufnahmebereiche umrahmt in den jeweiligen REM-Aufnahmen dargestellt sind, werden am Schluss dieses Kapitels diskutiert.

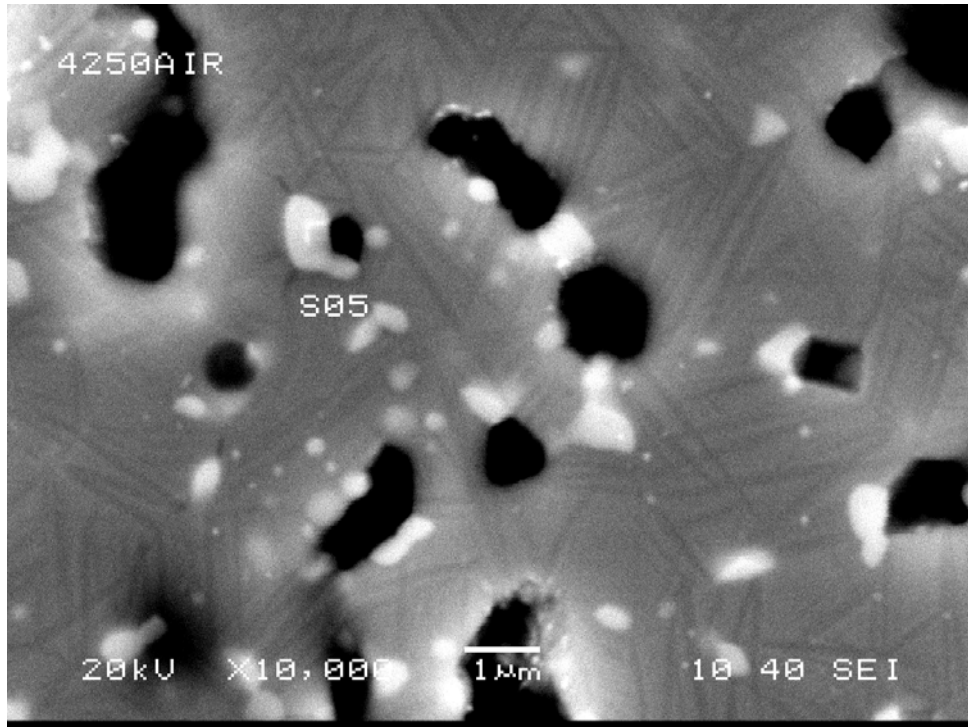


Abbildung 33 - Rasterelektronenaufnahme der Probe *Air* der Masse ML-NTC4250 (Sekundärelektronen), 10000x-fache Vergrößerung,

Zudem wurden in der Probe *Air* Substrukturen in der Matrix festgestellt, in Abbildung 33 ist die Probe zur besseren Veranschaulichung deshalb mit höherer Auflösung dargestellt. Dadurch sind die nadelförmigen Substrukturen gut zu erkennen, es dürfte sich dabei um ferroelastische Domänen handeln, doch in Ermangelung dafür benötigter Messapparaturen kann diese These nicht bestätigt werden. Diese Substrukturen waren nur in der Probe *Air* zu finden, nicht aber in allen anderen untersuchten Proben.

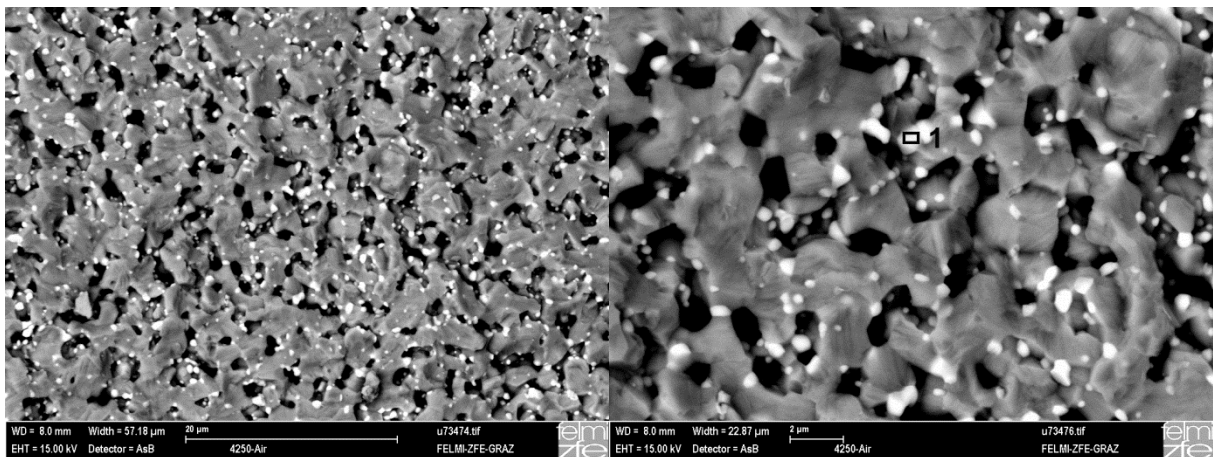


Abbildung 34 – Rasterelektronenaufnahme einer Bruchfläche der Probe *Air* der Masse ML-NTC4250 (Rückstreuielektronen)

Im Vergleich zu den REM–Aufnahmen der Schiffe in Abbildung 32 und Abbildung 33 ist in Abbildung 34 eine Bruchfläche einer Probe *Air* zu sehen, wobei die poröse Struktur dieser Probe noch deutlicher wird. Auch hier sind die  $ZrO_2$ –Körner sehr gut als Zweitphase auszumachen.

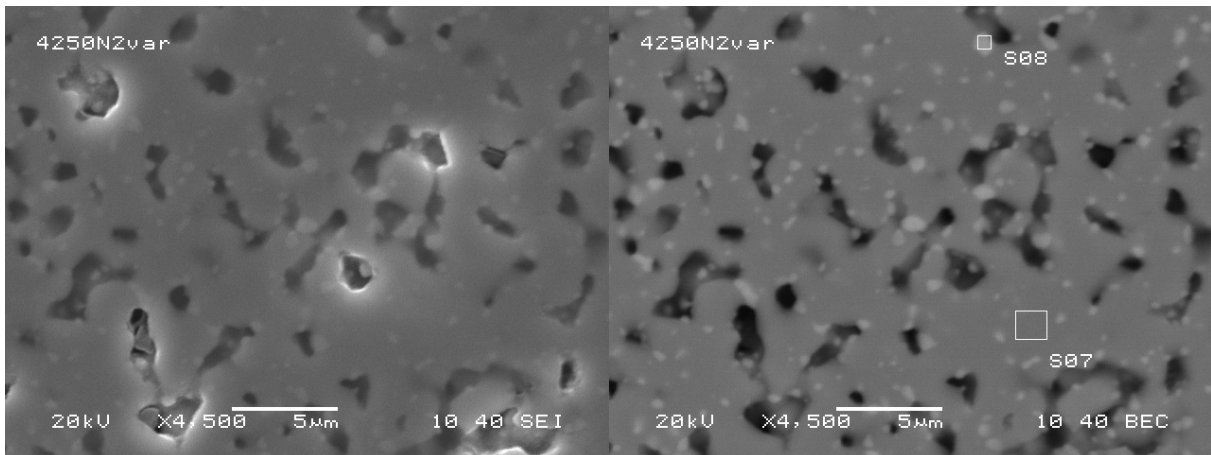


Abbildung 35 – Rasterelektronenaufnahme der Probe  $N_2Oxi5$  der Masse ML-NTC4250 (Sekundärelektronen, links bzw. Rückstreuelektronen, rechts), 4500x-fache Vergrößerung, mit markierten Bereichen der EDX-Spektren 7 und 8

Wie Abbildung 32 und Abbildung 35 zu entnehmen, unterscheiden sich die Proben bezüglich der Anzahl an Poren und Ausscheidungen bzw. deren räumlichen Ausdehnungen nicht. Dies war schon während der Untersuchung im Lichtmikroskop zu sehen, siehe Abbildung 28 und Abbildung 29.

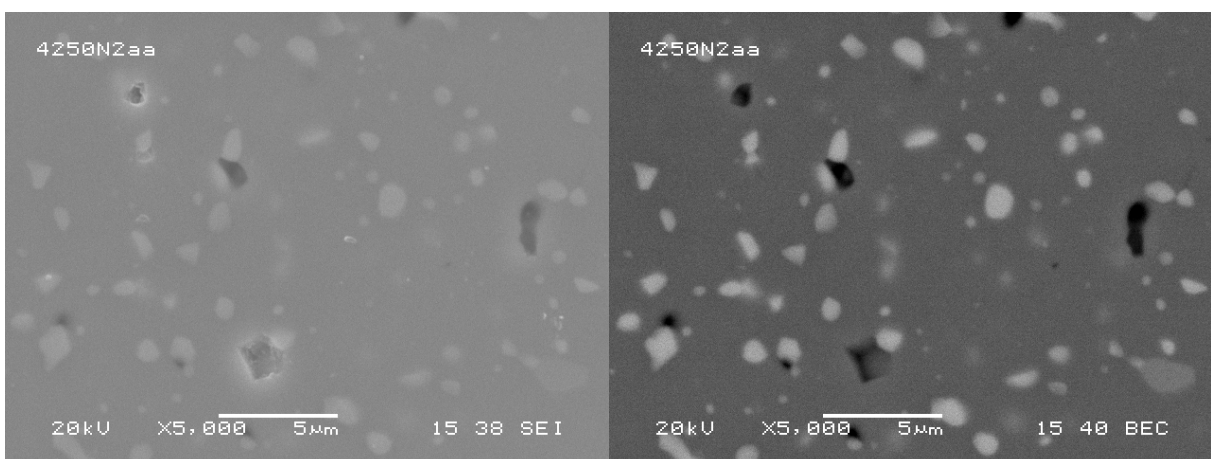


Abbildung 36 – Rasterelektronenaufnahme der Probe  $N_2$  der Masse ML-NTC4250 (Sekundärelektronen, links bzw. Rückstreuelektronen, rechts), 5000x-fache Vergrößerung

Auf die deutlich niedrigere Porosität sowie auf die Anwesenheit einer zweiten Art von Ausscheidungen der an Stickstoff gesinterten Probe  $N_2$  im Vergleich mit den an Luft gesinterten Proben *Air* und  $N_2Oxi5$  wurde ja bereits in Kapitel 4.4 hingewiesen, dieser Unterschied kann durch einen Vergleich der Abbildungen 32 bis 37 nochmals verdeutlicht werden. In Abbildung 37 ist zudem, wie ebenfalls bereits in Kapitel 4.4 erwähnt, zu sehen, dass die Drittpphase deutlich größere Ausscheidungen bildet als die Zweitphase, diese dafür aber weniger häufig auftreten. Diese Abbildung zeigt ebenso, dass auch kleinere Ausscheidungen dieser Drittpphase existieren (etwa das mit S13 markierte Korn, das deutlich kleiner ist als das mit S14 markierte). Durch die Rückstreuelektronenaufnahmen wird außerdem deutlich, dass die Drittpphase ein Element enthalten muss, das leichter ist als Zirkon, jedoch etwas schwerer als die in der Matrix enthaltenen Elemente. Dies bestätigt sich durch die Ergebnisse der EDX-Analyse in Tabelle 10, die Drittpphase enthält hauptsächlich Kupfer, welches das nach Zirkonium schwerste Element in diesen NTC-Materialien ist.



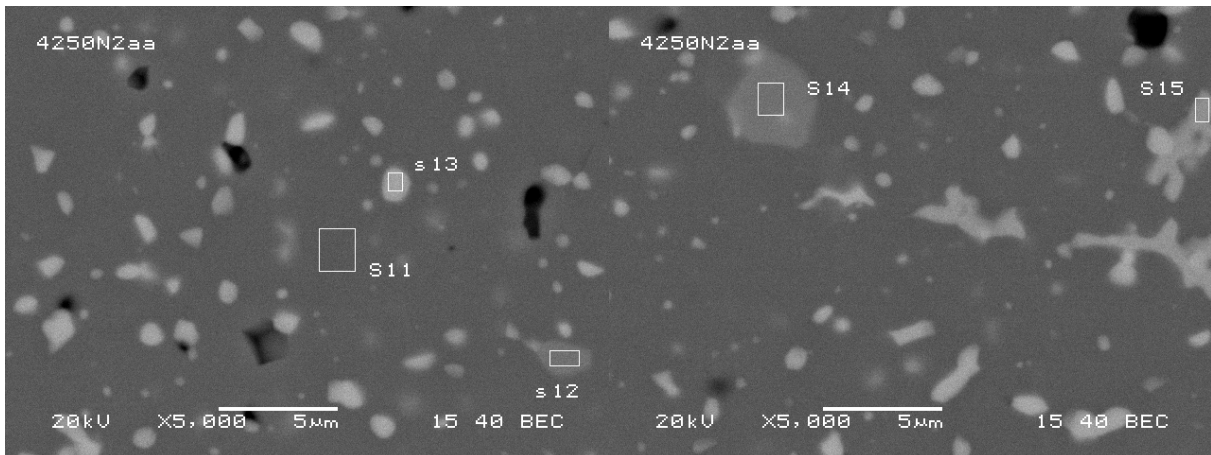


Abbildung 37 – Rasterelektronenaufnahmen der Probe  $N_2$  der Masse ML-NTC4250 (Rückstreuelektronen), 5000x-fache-Vergrößerung, mit markierten Bereichen der EDX-Spektren 11 bis 15

In Abbildung 38 ist zum Vergleich mit den vorhergehenden REM – Aufnahmen der Probe  $N_2$  der Masse ML-NTC4250 nun die Probe  $N_2$  der Masse ML-NTC3455 dargestellt, um zu zeigen, dass sich die beiden Massen bei gleicher Prozessführung in ihrer Mikrostruktur nur wenig unterscheiden.

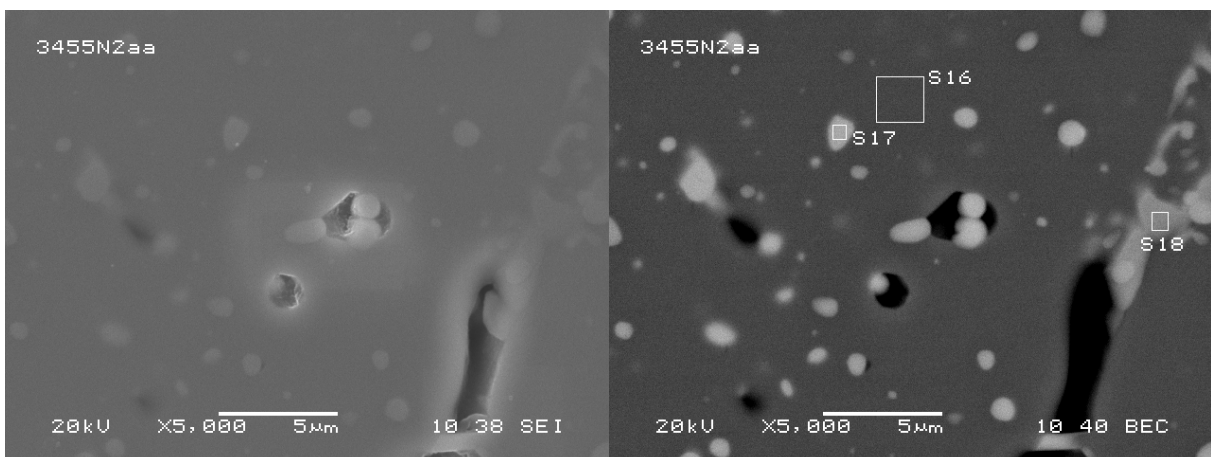


Abbildung 38 – Rasterelektronenaufnahme der Probe  $N_2$  der Masse ML-NTC3455 (Sekundärelektronen, links bzw. Rückstreuelektronen, rechts), 5000x-fache-Vergrößerung, mit markierten Bereichen der EDX-Spektren 16 bis 18

In Tabelle 10 sind die mittels EDX-Analyse erhaltenen Elementzusammensetzungen der jeweils untersuchten Bereiche zu finden. Dabei ist zu beachten, dass die Ergebnisse in Atomprozent angegeben und auf die Kationenzusammensetzung normiert sind. Aufgrund des in Kapitel 3.5 erwähnten sehr großen Mindestfehlers bei leichten Elementen, wurde Sauerstoff als das einzige in diesen Massen gefundene leichtere Element nicht weiter berücksichtigt.

Tabelle 10 - Ergebnisse der EDX-Analysen für alle Spektren, bezogen auf eine Kationenzusammensetzung von 100 Atomprozent

Normiert auf Kationenzusammensetzung (Summe aller Kationen= 100 at%)						
Spectrum Label	Mn [at%]	Fe [at%]	Co [at%]	Ni [at%]	Cu [at%]	Zr [at%]
S01 4250 Air Matrix	65,18	18,34	2,80	5,63	4,06	3,98
S02 4250 Air Korn grau	67,13	17,29	2,81	5,38	4,37	3,02
S03 4250 Air Korn hell	53,90	16,74	1,93	4,81	3,60	19,01
S05 4250 Air Korn hell	40,51	11,94	1,58	3,58	1,48	40,90
S07 4250 N <sub>2</sub> var. Matrix	65,21	19,47	2,56	6,11	4,44	2,21
S08 4250 N <sub>2</sub> var. Korn hell	48,93	13,88	1,96	3,73	2,54	28,96
S11 4250 N <sub>2</sub> Matrix	67,89	18,75	3,26	6,26	2,63	1,21
S12 4250 N <sub>2</sub> Korn grau	41,71	10,50	---	2,51	43,39	1,89
S13 4250 N <sub>2</sub> Korn hell	35,27	10,72	---	2,84	---	51,18
S14 4250 N <sub>2</sub> Korn grau	36,96	10,95	---	2,00	46,51	3,58
S15 4250 N <sub>2</sub> Korn grau 2	20,91	5,66	---	1,39	72,04	---
S16 3455 N <sub>2</sub> Matrix	66,42	17,44	3,97	7,46	2,16	2,55
S17 3455 N <sub>2</sub> Korn grau 1	32,62	7,69	---	3,21	---	56,48
S18 3455 N <sub>2</sub> Korn grau 2	26,55	6,77	1,82	2,65	62,21	---
4250 Air Matrix (Bruch)	62,79	20,65	2,36	5,56	4,30	4,34
4250 Air Korn (Bruch)	21,70	---	---	---	---	78,30

Bei dem Vergleich der in Tabelle 10 angegebenen Ergebnisse der EDX-Analysen muss berücksichtigt werden, dass die räumliche Ausdehnung der Ausscheidungen gering ist (zumeist 1 µm oder kleiner), und deshalb die Anregungsbirne auch immer Teile der Matrix miterfasst. So wird etwa nicht davon ausgegangen, dass in den ZrO<sub>2</sub>-Ausscheidungen noch andere Elemente in großer Konzentration vorkommen, sondern dass es sich dabei hauptsächlich um ZrO<sub>2</sub> handelt und andere Elemente nur in geringer Konzentration vorkommen. Zumindest in den an Luft gesinterten Proben *Air* und *N<sub>2</sub>Oxi5* ist das Vorhandensein von weiteren Elementen in den ZrO<sub>2</sub>-Körnern, welche die dort auftretende tetragonale Modifikation des ZrO<sub>2</sub> stabilisieren, zu vermuten. Ebenfalls als unwahrscheinlich wird erachtet, dass ZrO<sub>2</sub> in der Spinellmatrix anwesend ist.

Hinsichtlich der Elementverteilung in der Matrix können keine eindeutigen Unterschiede ausgemacht werden, außer dass bei der Probe *N<sub>2</sub>* der Kupferanteil in der Matrix niedriger ist als bei den an Luft gesinterten Proben, da die Ausscheidungen der Drittphase einen sehr hohen Kupferanteil aufweisen. Ob im Gegensatz dazu andere Matrix-Elemente (Mn, Co, Ni) tatsächlich eine leicht höhere Konzentration aufweisen ist nicht auszuschließen, kann aber aufgrund des oben erwähnten Mindestfehlers der EDX-Analysen nicht zweifelsfrei bestätigt werden. Das Problem, dass die EDX-Analyse durch die Anregungsbirne verfälscht wird, zeigt sich auch daran, dass bei Ausscheidungen gleicher Art (etwa den drei Körnern der Probe *Air*) die Konzentration eines Elements um bis zu 30 Atomprozent schwankt. Die EDX-Analyse an den Bruchflächen der Probe *Air* der Masse ML-NTC4250 wurde mittels eines neueren EDX-Detektors mit niedrigerem Mindestfehler durchgeführt. Trotzdem

ändert sich an den Ergebnissen kaum etwas, lediglich bei der Untersuchung des  $ZrO_2$ -Korns werden die Elemente Co, Cu und Ni nicht mehr detektiert und es wird auch ein niedrigerer Mangangehalt gefunden als bei der Analyse mit dem älteren EDX-Detektor. Nachfolgend sind in Abbildung 39 und Abbildung 40 zwei EDX-Spektren dieser Analyse dargestellt, um den Unterschied zwischen Korn und Matrix graphisch darzustellen.

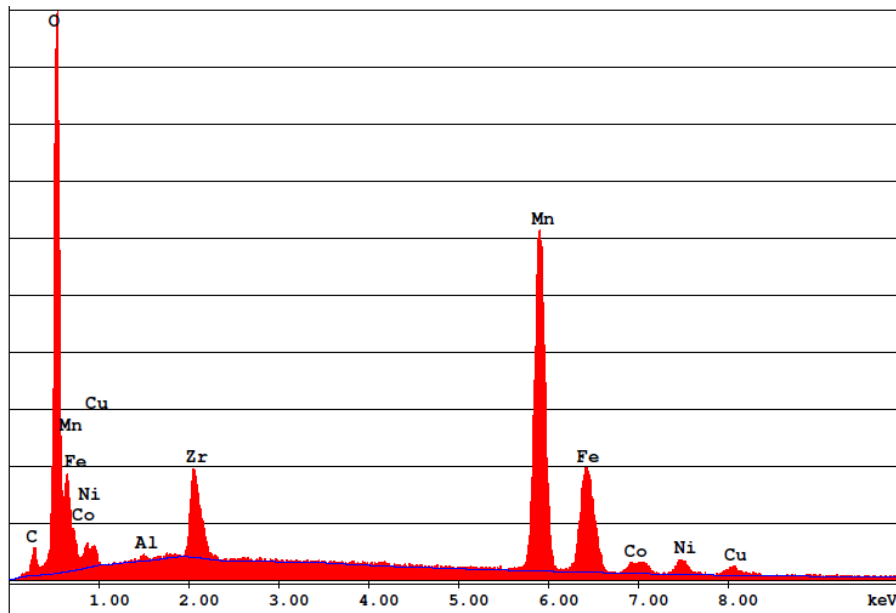


Abbildung 39 - EDX-Spektrum der Probe Air der Masse ML-NTC4250, Matrix

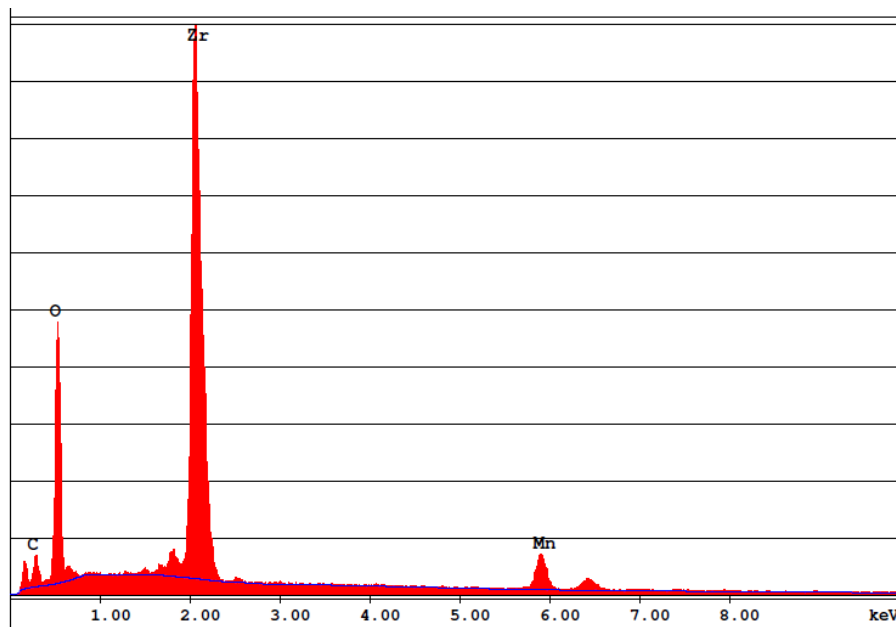


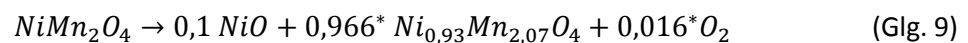
Abbildung 40 - EDX-Spektrum der Probe Air der Masse ML-NTC4250, Korn

Es lassen sich somit nur einige qualitative Aussagen zu den verschiedenen Phasen der Proben machen. Die untersuchten NTC – Materialien bestehen aus einer Co-Cu-Fe-Mn-Mn-O Spinellmatrix mit möglicherweise leicht unterschiedlicher Zusammensetzung zwischen an Luft bzw. an Stickstoff gesinterten Proben. Bei allen Proben treten  $ZrO_2$ -Ausscheidungen als Zweitphase auf, hingegen

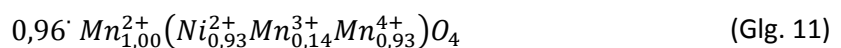
treten Ausscheidungen mit einem hohen Kupfergehalt nur in den an Stickstoff gesinterten Proben als Drittphasen auf. Das Kupfer tritt dort vermutlich als  $\text{Cu}_2\text{O}$  oder elementar auf.

## 4.6 Diskussion der Phasendiagramme relevanter Systeme

Die Änderung der mittleren Oxidationsstufe von Mangan bei einer Zersetzung des Spinells lässt sich auch am Beispiel von reinem  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  (siehe Abbildung 41) verdeutlichen, wenn man annimmt, dass während des Sinterns eine teilweise Zersetzung des Spinells in  $\text{NiO}$  und einen Ni-armen Spinell erfolgt ist (Annahme: 10 % aller Ni-Atome haben Ausscheidungen gebildet, Inversionsgrad der restlichen Ni-Atome beträgt 1) und eine Atmosphäre mit geringem Sauerstoffpartialdruck verhindere eine Reoxidation. Für diese Annahmen ergibt sich die Zersetzungsreaktion gemäß Glg. 9:



In Glg. 10 ist die dazugehörige Kationenverteilung für den unzersetzten Spinell, in Glg. 11 jene für den zersetzten Spinell zu finden.



Dies bedeutet, dass im Vergleich zum unzersetzten Spinell nun die gemittelte Oxidationsstufe des Mangans niedriger ist (+2,96 statt +3,00). Dieses Beispiel für  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  lässt sich auch auf alle anderen relevanten Spinell-Systeme umlegen, es gibt überall Zweitphasen die durch Oxidations- und Reduktionsreaktionen entstehen und diese betreffen vor allem (aber nicht ausschließlich) das Mangan, welches in beiden untersuchten Materialien das häufigste Kation ist.

Nachfolgend werden in Ermangelung von gesicherten Daten zu komplexeren Systemen die Systeme Ni-Mn-O, Co-Mn-O, Cu-Mn-O und Fe-Mn-O diskutiert, unter der dafür notwendigen Annahme, alle diese Systeme würden getrennt nebeneinander vorliegen und es gäbe keine Beeinflussung der Systeme untereinander sowie keine Mischsysteme.

In Abbildung 41 ist das System Ni-Mn-O und die Molverhältnisse Nickel zu Mangan der beiden verschiedenen Massen dargestellt. Die rote Linie markiert dabei die Masse ML-NTC3455 und die grüne Linie markiert die Masse ML-NTC4250. Diese Farbverteilung wurde auch für Abbildung 42 bis Abbildung 44 angewendet.

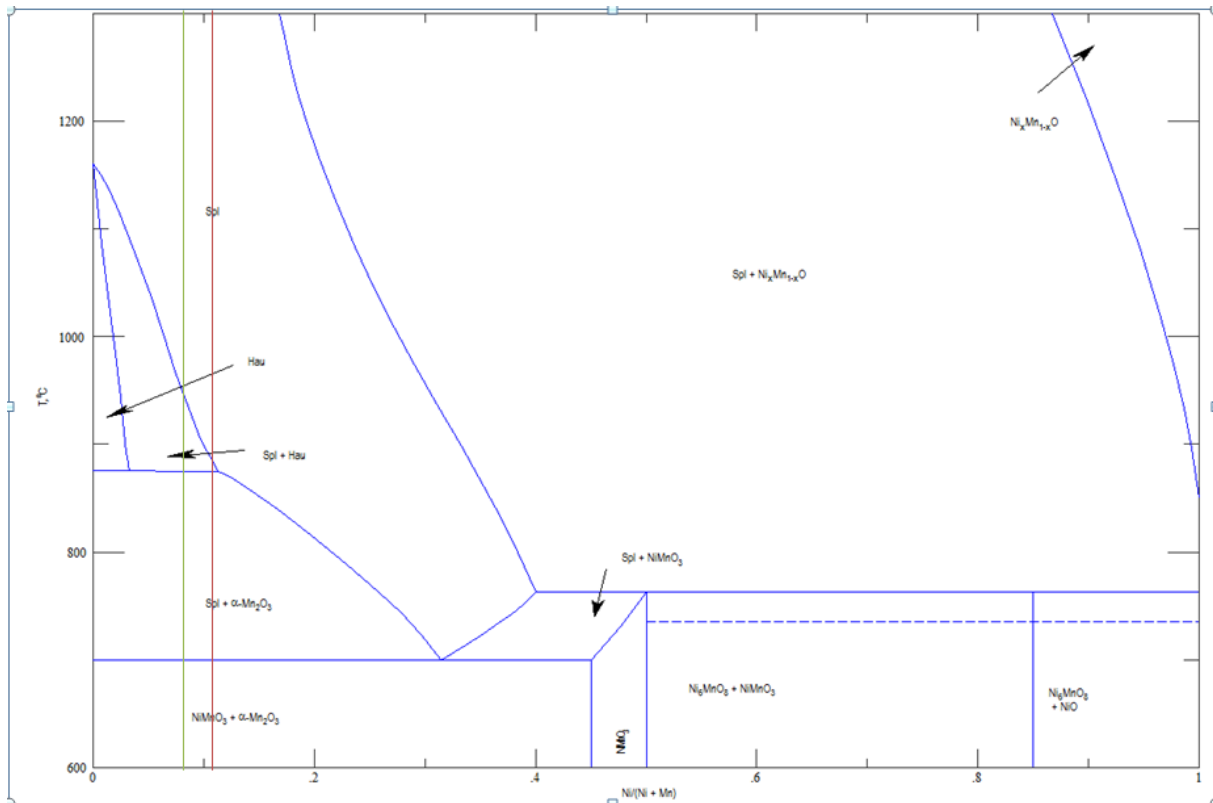


Abbildung 41 - Phasendiagramm des Systems Ni-Mn-O<sup>63</sup>

Aus Abbildung 41 wird ersichtlich, dass Nickelmanganit bei der Sinter Temperatur von 1160°C und bei den gegebenen Molverhältnissen als Spinell und somit in kubischer Kristallstruktur vorliegt. Erst bei einem Abkühlvorgang entsteht zuerst eine Mischphase aus Spinell und Hausmannitstruktur und schlussendlich bildet sich ein Mischkristall aus trigonalem, Illmenit-ähnlichen  $\text{NiMnO}_3$  und kubischem  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ . Bei hohen Temperaturen (ca. über 880°C) kann ein sehr hoher Anteil von Mn(III) zu einer tetragonalen Verzerrung der Struktur führen, beginnend mit einer Mischphase aus Spinell und Hausmannitstruktur und endend mit einer reinen Hausmannitstruktur. Geht man von einer Nickelmanganit-ähnlichen Verbindung aus und berechnet man bei 1000°C das Molverhältnis, welches nötig ist damit sich die Mischphase Spinell und Hausmannitstruktur bilden kann, so erhält man einen Wert von 0,066 Mol Nickel/(Mol Nickel + Mol Mangan). Dies entspricht der Verbindung  $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{2,8}\text{O}_4$ . Nimmt man d einen Inversionsgrad von 1 an, so erhält man für den unzersetzten Spinell an diesem Punkt die Kationenverteilung  $\text{Mn}_{1,0}^{2+}(\text{Ni}_{0,2}^{2+}\text{Mn}_{1,6}^{3+}\text{Mn}_{0,2}^{4+})\text{O}_4$ , was einem Mangan(III)gehalt von 57,14 at% bezogen auf den gesamten Mangan Gehalt entspricht. Es sind somit bei 1000°C mindestens 57,14 at% Mangan(III) notwendig damit eine tetragonale Verzerrung auftritt.

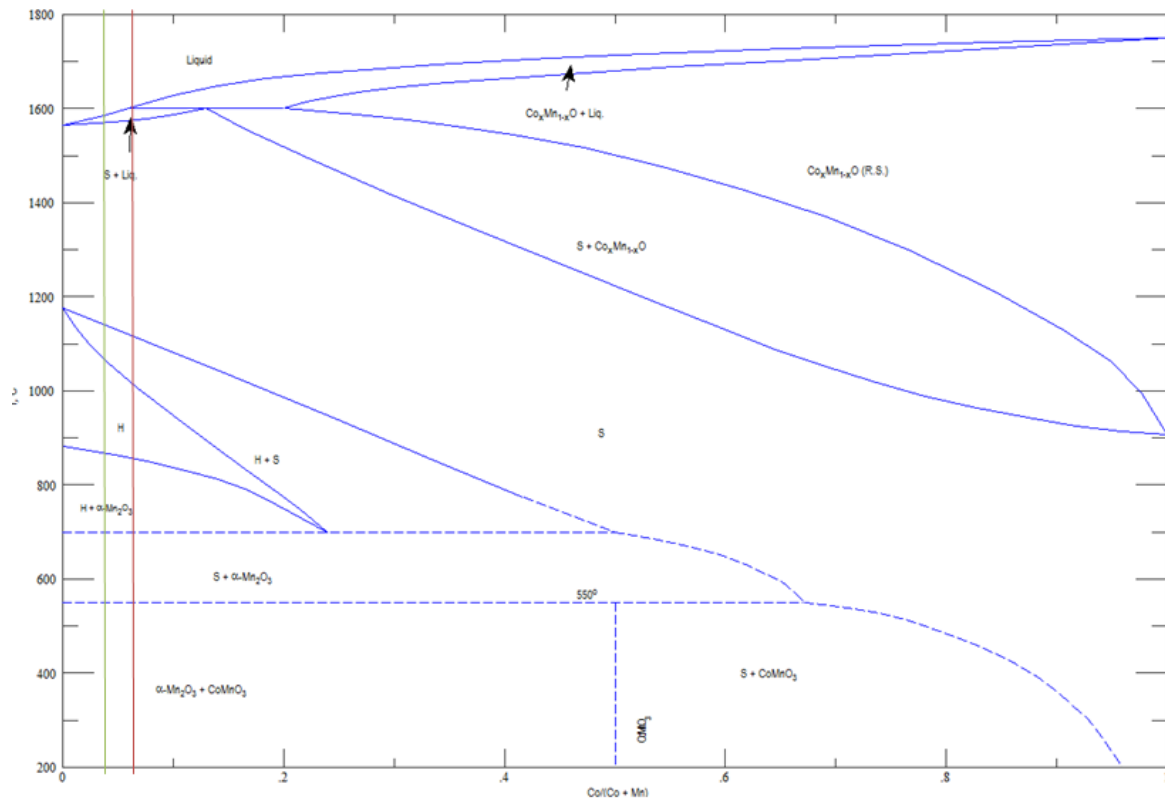


Abbildung 42 - Phasendiagramm des System Co-Mn-O<sup>64</sup>

Aus Abbildung 42 geht hervor, dass das System Co-Mn-O mit den vorliegenden Molverhältnissen bei der Sintertemperatur als eine Mischphase zwischen Spinell und Hausmannitstruktur vorliegt. Beim Abkühlen wird zuerst der Bereich der Hausmannitstruktur gefolgt von einer Mischphase aus Hausmannitstruktur und  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  durchlaufen, bevor man über eine Mischphase aus Spinell und  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  den bei Raumtemperatur stabilen Mischkristall aus  $\text{CoMnO}_3$  und  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  erreicht, der in seiner Phasenzusammensetzung jenem im System Ni-Mn-O gefundenen sehr ähnlich ist.

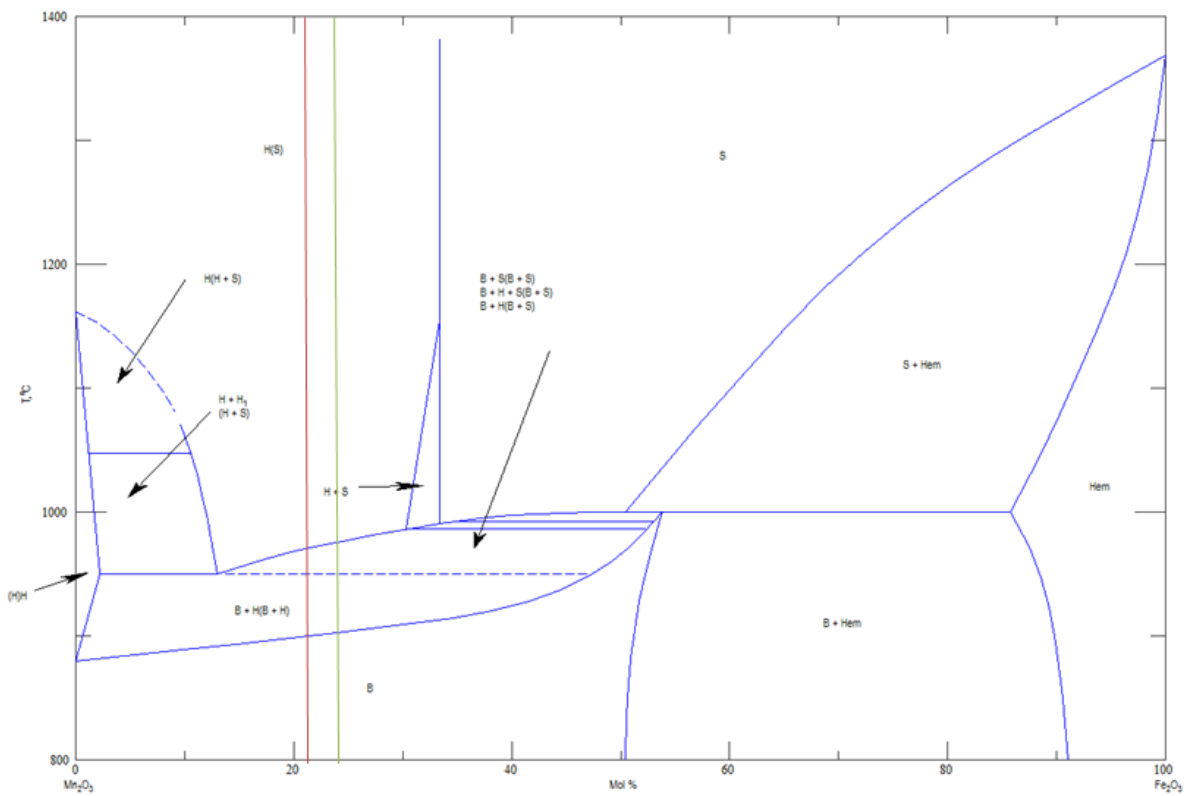


Abbildung 43 - Phasendiagramm des Systems Fe-Mn-O<sup>65</sup>

Auch das System Fe-Mn-O weist bei den gegebenen Molverhältnissen und bei der Sintertemperatur von 1160°C die Spinellstruktur auf. Während des Abkühlens wird über eine Mischphase aus  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Spinell und Hausmannitstruktur zuerst eine Mischphase aus  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Hausmannitstruktur erreicht, bevor sich der bei Raumtemperatur stabile  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mischkristall bildet.

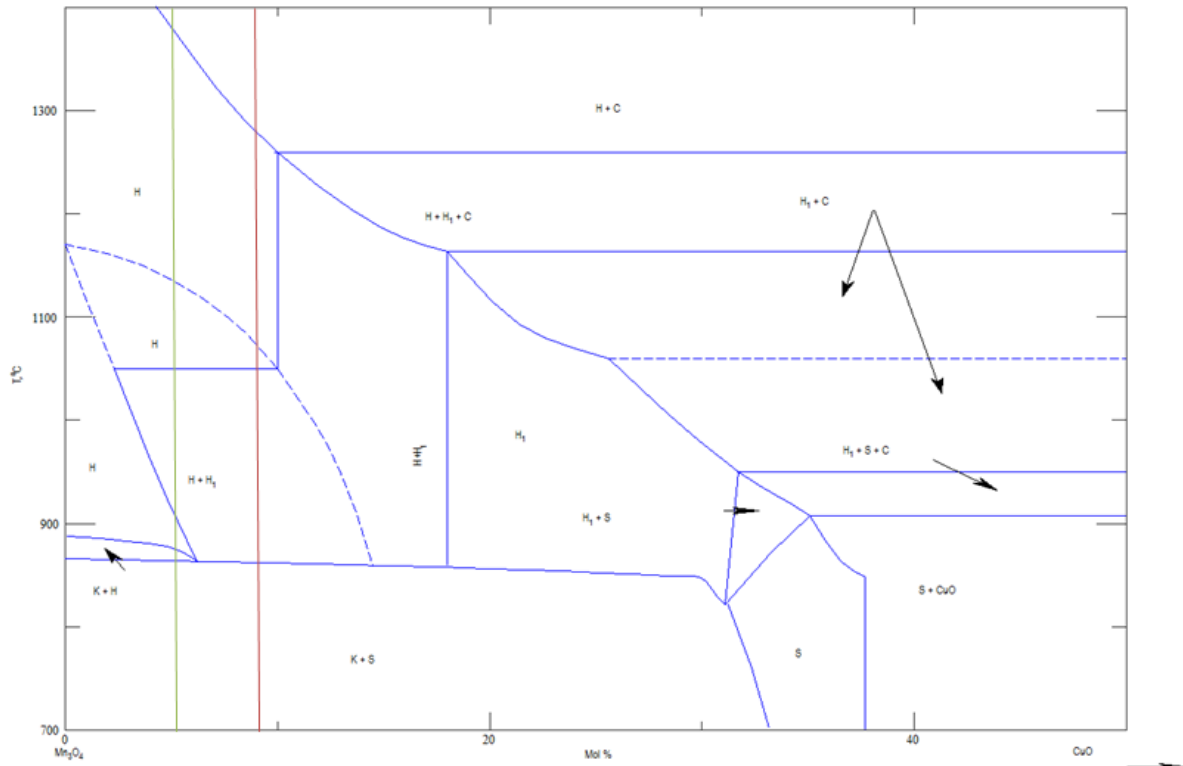


Abbildung 44 - Phasendiagramm des Systems Cu-Mn-O<sup>66</sup>

Im Gegensatz zu den drei vorangegangenen Systemen weist das System Cu-Mn-O bei der Sintertemperatur und den vorhandenen Molverhältnissen keine Spinellstruktur sondern eine Hausmannitstruktur auf. Beim Abkühlen wird eine Mischphase aus Hausmannitstruktur und Hausmannit-ähnlicher Struktur (mit geringerer tetragonaler Verzerrung) durchlaufen. Bei Raumtemperatur wird eine Mischphase aus  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  – Mischkristall und Spinell postuliert.

Die Phasendiagramme können für das Verständnis des realen Systems kaum Hilfestellung leisten, da dies deutlich komplexer ist und die dabei gebildeten Phasen somit zumindest zum Teil andere sind, die Abkühlung (von der Probe *Air* abgesehen) nicht an Luft sondern an Atmosphären mit vermindertem Sauerstoffpartialdruck stattfanden und die Abkühlung auch nicht langsam genug stattfand als das sich ein Gleichgewichtszustand hätte einstellen können.

Es ist jedoch zu vermerken, dass abgesehen von dem System Ni-Mn-O alle untersuchten Systeme mit den vorhandenen Molverhältnissen und im gegebenen Temperaturfenster zumindest einmal Phasen mit einem mehr oder weniger großen Anteil einer tetragonalen Kristallstruktur aufweisen. Auch weisen alle Systeme bei den oben genannten Bedingungen zumindest einmal eine Spinellstruktur auf. Auch wenn die sich ergebenden Mischphasen deutlich komplexer sind als die binären Phasen, so ist doch zu vermerken, dass die mittels XRD identifizierte tetragonalen Spinellphasen dadurch glaubhaft belegt werden können.



## 5 Zusammenfassung

Es wurde eine Methode für die cerimetrische Bestimmung der mittleren Oxidationsstufe von Mangan in Cu-Co-Fe-Ni-Mn-Zr-Oxiden sowie eine Methode der Schliffpräparation für diese Materialien entwickelt.

Es konnte kein direkter Zusammenhang zwischen den bei der Cerimetrie erhaltenen Oxidationsäquivalenten und den elektrischen Eigenschaften gefunden werden. Zwar war es möglich mittels der Cerimetrie drei bzw. vier Bereiche mit unterschiedlichen Oxidationsäquivalenten zu unterscheiden, doch war deren Lage selbst zwischen den beiden Massen mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung zum Teil deutlich unterschiedlich. Etwa der Bereich der Probe *Air*, welcher bei der Masse ML-NTC4250 nicht vom Bereich der Proben  $N_2Oxi1$  bis  $N_2Oxi4$  zu unterscheiden war, jedoch bei der Probe ML-NTC3455 deutlich unter dem Bereich der Proben  $N_2Oxi1$  bis  $N_2Oxi4$  sowie auch unter dem Bereich der Probe  $N_2Oxi5$  lag. Somit wurde gezeigt, dass die elektrischen Eigenschaften nicht alleine mit den Oxidationsstufen des Mangans zusammenhängen, sondern auch die anderen Kationen unter den experimentellen Bedingungen die Leitfähigkeit und den B-Wert beeinflussen.

Die elektrischen Eigenschaften die in dieser Arbeit behandelt wurden, nämlich die spezifischen Widerstände bei 25°C ( $\rho_{25}$ ) sowie die  $B_{100}$  – Werte korrelieren für die an Luft gesinterten Proben sehr gut mit den Temperaturen bei denen sie die  $Mn_3O_4, Mn_2O_3/O_2$ –Gleichgewichtskurve schneiden. Dies gilt nicht für die an Stickstoff gesinterten Proben  $N_2$ , da diese bei einer niedrigeren Reoxidationsstarttemperatur einen deutlich höheren spezifischen Widerstand bzw. B-Wert aufweisen als die an Luft gesinterten Proben mit einer ähnlichen Reoxidationsstarttemperatur. Für an Luft gesinterte NTC–Materialien mit den vorhandenen chemischen Zusammensetzungen ist es also möglich, die benötigten elektrischen Eigenschaften über die Prozessführung und den damit verbundenen Schnittpunkt der  $Mn_3O_4, Mn_2O_3/O_2$ –Gleichgewichtskurve zu erlangen.

Die Untersuchung mittels XRD ergab das Vorhandensein von tetragonalen und monoklinen  $ZrO_2$ –Phasen in den Materialien, wobei die monokline Modifikation in allen Proben zu finden war, die tetragonale Modifikation jedoch nur in den an Luft gesinterten Proben. In allen Materialien wurde eine Phase gefunden, die als der tetragonale Spinell  $CoFe_{0,7}Mn_{1,3}O_4$  identifiziert wurde, hingegen wurde der kubische Spinell  $Fe_{1,26}Mn_{0,74}O_3$  sowie der tetragonale Spinell  $CoFe_{0,4}Mn_{1,6}O_4$  nur in den Proben *Air* gefunden.

Die REM–Daten belegen das Vorhandensein einer Co-Cu-Fe-Mn-Ni-O–Matrix in allen an Luft gesinterten Proben bzw. einer Co-Fe-Mn-Ni-O–Matrix bei den Proben  $N_2$ , sowie von  $ZrO_2$ –Körnern in allen Proben. Des Weiteren wurde in den Proben  $N_2$  eine Drittphase mit hohem Kupferanteil

entdeckt. In den Proben Air wurden zudem Substrukturen entdeckt, bei denen es sich um ferroelastische Domänen handeln könnte.

## 6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 - auftretende Wertigkeiten der Elemente der ersten Übergangsmetallreihe in Oxidkeramiken .....	2
Abbildung 2 - Stabilitätsdiagramm der binären Oxide von Mn und Fe im Gleichgewicht mit Sauerstoff .....	3
Abbildung 3 – Elementarzelle der gewöhnlichen Spinellstruktur .....	4
Abbildung 4 - Temperatur/Zeit-Profil der Sinterprozesse, sowie die Sauerstoffpartialdrücke während der unterschiedlichen Abkühlrouten .....	13
Abbildung 5 – Sauerstoffpartialdruck vs. Temperatur der jeweiligen Sinterprofile sowie die Gleichgewichtskurven $Mn_3O_4$ , $Mn_2O_3/O_2$ und $CoO,Co_3O_4/O_2$ .....	14
Abbildung 6 - Apparatur für die Cerimetrie .....	15
Abbildung 7 - Argon Zu- und Ableitung der Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung.....	17
Abbildung 8 - Aufbau für Fe(II)-Titerstellung (links), Cer(IV)-Titerstellung (Mitte) und Probenaufschluss (rechts) .....	21
Abbildung 9 - Probe vor in 10 ml 0,1 M Ammoniumeisen(II)sulfatlg. vor (links) und nach (rechts) Zugabe der 10 ml konz. Schwefelsäure .....	21
Abbildung 10 - Titrationskurven der jeweiligen Titrationsarten.....	22
Abbildung 11 – nach Metaserv-Schleifen (rechts), 11 min mit der 3 $\mu$ m Diamantscheibe (links), je 50x–Vergrößerung .....	23
Abbildung 12 - nach der 3 $\mu$ m Diamantscheibe (rechts), nach 120 min mit 3 $\mu$ m und 6 $\mu$ m Poliersuspensionen (links), 1000x–Vergrößerung .....	24
Abbildung 13 - nach dem ersten (rechts) bzw. mit dem zweiten 1 $\mu$ m Polierschritt links), 1000x–Vergrößerung .....	24
Abbildung 14 - nach dem 0,02 $\mu$ m Polierschritt (rechts), Reinigung mit dem Microcloth-Tuch (links), 1000x–Vergrößerung .....	24

Abbildung 15 - Spezifischer Widerstand bei 25°C und B <sub>100</sub> -Werte für die verschiedenen Proben der Massen 3455 und 4250 .....	27
Abbildung 16 - Spezifischer Widerstand bei 25°C und B <sub>100</sub> -Werte für die Proben N <sub>2</sub> Oxi4, N <sub>2</sub> Oxi5 und N <sub>2</sub> der Massen 3455 und 4250.....	27
Abbildung 17 - Verlauf der Reoxidationstemperatur und des B <sub>100</sub> -Wertes bei den verschiedenen Proben der Massen ML-NTC3455 und ML-NTC 4250 .....	28
Abbildung 18 - Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes bei den verschiedenen Proben der Massen ML-NTC3455 und ML-NTC 4250 .....	29
Abbildung 19 – Mittelwerte der erhaltenen Daten für 3455 und 4255 , mit Vertrauensbereich des Verfahrens als Fehlerindikator .....	30
Abbildung 20 – Mittelwerte der erhaltenen Daten für 3455 und 4255 , mit Standardabweichung der jeweiligen Proben als Fehlerindikator.....	31
Abbildung 21 - Reoxidationstemperatur vs. Oxidationsäquivalente bzw. B <sub>100</sub> -Werte .....	32
Abbildung 22 - Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Proben Air(19) und N <sub>2</sub> Oxi1(25) der Masse ML-NTC4250.....	33
Abbildung 23 - Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Proben N <sub>2</sub> Oxi5(21), N <sub>2</sub> Oxi4(23), N <sub>2</sub> Oxi3(27) und N <sub>2</sub> Oxi2(29) der Masse ML-NTC4250 .....	34
Abbildung 24 - Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Proben N <sub>2</sub> Oxi5 der Massen ML-NTC4250 (21) und ML-NTC3455 (3).....	34
Abbildung 25 - Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Proben Air der Massen ML-NTC4250 (19) und ML-NTC3455 (1) .....	35
Abbildung 26 - Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Proben N <sub>2</sub> der Massen ML-NTC4250 und ML-NTC3455 (linkes Diffraktogramm) sowie Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Proben N <sub>2</sub> Oxi5 (21), Air (19) und N <sub>2</sub> der Masse ML-NTC4250 (rechtes Diffraktogramm).....	35
Abbildung 27 - Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Proben N <sub>2</sub> Oxi5 (21), Air (19) und N <sub>2</sub> der Masse ML-NTC4250–Zoom .....	36
Abbildung 28 – Lichtmikroskop-Aufnahmen der Proben Air der Masse ML-NTC4250, mit (links) bzw. ohne (rechts, mit eingezeichnetem Zoombereich) Interferenzfilter, 1000x–fache Vergrößerung .....	37

Abbildung 29 – Lichtmikroskop-Aufnahmen der Proben $N_2Oxi5$ der Masse ML-NTC4250, mit (links) bzw. ohne (rechts) Interferenzfilter, 1000x-fache Vergrößerung .....	37
Abbildung 30 - Ausschnitt aus der in Abbildung 25 (dort rot umrandet) dargestellten Probe <i>Air</i> der Masse ML-NTC4250 .....	38
Abbildung 31 – Lichtmikroskop-Aufnahmen der Proben $N_2$ der Masse ML-NTC4250, mit (links) bzw. ohne (rechts) Interferenzfilter, 1000x-fache Vergrößerung .....	38
Abbildung 32 - Rasterelektronenaufnahme der Probe <i>Air</i> der Masse ML-NTC4250(Sekundärelektronen, links bzw. Rückstreuelektronen, rechts), 5000x-fache Vergrößerung, mit markierten Bereichen der EDX-Spektren 1 bis 3.....	39
Abbildung 33 - Rasterelektronenaufnahme der Probe <i>Air</i> der Masse ML-NTC4250 (Sekundärelektronen), 10000x-fache Vergrößerung, .....	40
Abbildung 34 – Rasterelektronenaufnahme einer Bruchfläche der Probe <i>Air</i> der Masse ML-NTC4250 (Rückstreuelektronen).....	40
Abbildung 35 – Rasterelektronenaufnahme der Probe $N_2Oxi5$ der Masse ML-NTC4250 (Sekundärelektronen, links bzw. Rückstreuelektronen, rechts), 4500x-fache Vergrößerung, mit markierten Bereichen der EDX-Spektren 7 und 8 .....	41
Abbildung 36 – Rasterelektronenaufnahme der Probe $N_2$ der Masse ML-NTC4250 (Sekundärelektronen, links bzw. Rückstreuelektronen, rechts), 5000x-fache Vergrößerung .....	41
Abbildung 37 – Rasterelektronenaufnahmen der Probe $N_2$ der Masse ML-NTC4250 (Rückstreuelektronen), 5000x-fache-Vergrößerung, mit markierten Bereichen der EDX-Spektren 11 bis 15 .....	42
Abbildung 38 – Rasterelektronenaufnahme der Probe $N_2$ der Masse ML-NTC3455 (Sekundärelektronen, links bzw. Rückstreuelektronen, rechts), 5000x-fache-Vergrößerung, mit markierten Bereichen der EDX-Spektren 16 bis 18 .....	42
Abbildung 39 - EDX-Spektrum der Probe <i>Air</i> der Masse ML-NTC4250, Matrix .....	44
Abbildung 40 - EDX-Spektrum der Probe <i>Air</i> der Masse ML-NTC4250, Korn .....	44
Abbildung 41 - Phasendiagramm des Systems Ni-Mn-O.....	46
Abbildung 42 - Phasendiagramm des System Co-Mn-O .....	47

Abbildung 43 - Phasendiagramm des Systems Fe-Mn-O .....	48
Abbildung 44 - Phasendiagramm des Systems Cu-Mn-O .....	49

## 7 Literaturverzeichnis

---

- <sup>1</sup>Schaumburg (Hrsg.), Hanno; Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik-Band 5: Keramik, Vieweg + B.G. Teubner, Stuttgart, 1. Auflage (1994),p173ff
- <sup>2</sup>Ivers-Tiffée, Ellen; von Münch, Waldemar; Werkstoffe der Elektrotechnik, B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 10.Auflage (2007), p169
- <sup>3</sup>Schaumburg (Hrsg.), Hanno; Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik - Band 5: Keramik, Vieweg + B.G. Teubner, Stuttgart, 1. Auflage (1994), p176f
- <sup>4</sup>Hofmann, Hansgeorg; Spindler, Jürgen; Werkstoffe der Elektrotechnik, Carl Hanser Verlag, München, 7.Auflage (2013),p213
- <sup>5</sup>Schaumburg (Hrsg.), Hanno; Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik - Band 5: Keramik, Vieweg + B.G. Teubner, Stuttgart, 1. Auflage (1994),p169-172
- <sup>6</sup>Ivers-Tiffée, Ellen; von Münch, Waldemar; Werkstoffe der Elektrotechnik, B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 10.Auflage (2007), p169
- <sup>7</sup>Ivers-Tiffée, Ellen; von Münch, Waldemar; Werkstoffe der Elektrotechnik, B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 10.Auflage (2007), p170
- <sup>8</sup>Groen, W.A.; Metzmacher, C.; Huppertz, P. and Schuurman, S.; Aging of NTC Ceramics in the System Mn-Ni-Fe-O, J. Electroceram., 7, 77–87 (2001),p82
- <sup>9</sup>Fritsch, S.; Sarrias, J.; Brieu, M.; Couderc, J.J.; Baudour, J.L.; Snoeck, E. and Rousset, A.; Correlation between the structure, the microstructure and the electrical properties of nickel manganite negative temperature coefficient (NTC) thermistors; Solid State Ion., 109 [3-4], 229-337 (1998), p236
- <sup>10</sup>Wang, Zhongbing; Zhao, Chunhua; Yang, Pinghua; Winnubst, Louis and Chen, Chusheng; Effect of annealing in O<sub>2</sub> or N<sub>2</sub> on the aging of Fe<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.84</sub>Ni<sub>0.66</sub>O<sub>4</sub> NTC-ceramics. Solid State Ion., 177, 2191 – 2194 (2006), p2192
- <sup>11</sup>Groen, W.A.; Metzmacher, C.; Huppertz, P. and Schuurman, S.; Aging of NTC Ceramics in the System Mn-Ni-Fe-O, J. Electroceram., 7, 77–87 (2001),p78
- <sup>12</sup>Holleman, A.F.; Wiberg, Egon und Nils; Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, 102. Auflage. (2007),p1162
- <sup>13</sup>Greenwood, Norman N.; Earnshaw, Alan; Chemie der Elemente, Wiley-VCH, Weinheim, 1. Auflage (1990),p308f
- <sup>14</sup>Riedel, Erwin; Anorganische Chemie, Walter de Gruyter, Berlin/New York, 5.Auflage (2002), p83
- <sup>15</sup>Apblett, Allen W.; Aluminium: Inorganic Chemistry in Encyclopedia of Inorganic Chemistry, R. Bruce King (Hrsg.), Wiley, New York, 2. Auflage (2005), p9
- <sup>16</sup>Wende, Christian; Synthese und Charakterisierung von Spinellen im quasiternären System „LiO<sub>0.5</sub> – MnO<sub>x</sub> – FeO<sub>x</sub>“ (Dissertation), Dresden (2006), gefunden unter <http://d-nb.info/980145287/34>. (19.12.2014, 09:30 Uhr),p5f
- <sup>17</sup>Riedel, Erwin; Anorganische Chemie, Walter de Gruyter, Berlin/New York, 5.Auflage (2002), p83

- 
- <sup>18</sup>Ivers-Tiffée, Ellen; von Münch, Waldemar; Werkstoffe der Elektrotechnik, B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 10.Auflage (2007), p170
- <sup>19</sup>Jäger, Eberhard; Kaganow, M.I.; Grundlagen der Festkörperphysik, Verlag Harri Deutsch, 1.Auflage (2000), p140
- <sup>20</sup>Devreese, J.T.; Polarons, in Encyclopedia of Applied Physics, Vol. 14, Wiley-VCH, Weinheim, pp. 383–409 (1996), p385f
- <sup>21</sup>Jäger, Eberhard; Kaganow, M.I.; Grundlagen der Festkörperphysik, Verlag Harri Deutsch, 1.Auflage (2000), p140
- <sup>22</sup>Devreese, J.T.; Polarons, in Encyclopedia of Applied Physics, Vol. 14, Wiley-VCH, Weinheim, pp. 383–409 (1996), p385f
- <sup>23</sup>Jäger, Eberhard; Kaganow, M.I.; Grundlagen der Festkörperphysik, Verlag Harri Deutsch, 1.Auflage (2000), p140
- <sup>24</sup>Fritsch, S.; Sarrias, J.; Brieu, M.; Couderc, J.J.; Baudour, J.L.; Snoeck, E. and Rousset, A.; Correlation between the structure, the microstructure and the electrical properties of nickel manganite negative temperature coefficient (NTC) thermistors; Solid State Ion., 109 [3-4], 229-337 (1998), p229
- <sup>25</sup>Schaumburg (Hrsg.), Hanno; Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik - Band 5: Keramik, Vieweg + B.G. Teubner, Stuttgart, 1. Auflage (1994),p169f
- <sup>26</sup> Schaumburg (Hrsg.), Hanno; Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik - Band 5: Keramik, Vieweg + B.G. Teubner, Stuttgart, 1. Auflage (1994),p170
- <sup>27</sup>Schaumburg (Hrsg.), Hanno; Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik - Band 5: Keramik, Vieweg + B.G. Teubner, Stuttgart, 1. Auflage (1994),p169f
- <sup>28</sup>Moulson, A.J.; Herbert, J.M.; Electroceramics, Wiley, Chichester, 2nd Edition (2003),160f
- <sup>29</sup>Schaumburg (Hrsg.), Hanno; Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik - Band 5: Keramik, Vieweg + B.G. Teubner, Stuttgart, 1. Auflage (1994),p172f
- <sup>30</sup>Battault, T.; Legros, R. and Rousset, A.; Aging of iron manganite negative temperature coefficient thermistors, J Mater Res, 13 [5], 1238 – 1242 (1998),p1240
- <sup>31</sup>Groen, W.A.; Metzmacher, C.; Huppertz, P. and Schuurman, S.; Aging of NTC Ceramics in the System Mn-Ni-Fe-O, J. Electroceram., 7, 77–87 (2001),p77f
- <sup>32</sup>Schaumburg (Hrsg.), Hanno; Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik - Band 5: Keramik, Vieweg + B.G. Teubner, Stuttgart, 1. Auflage (1994),p173
- <sup>33</sup>Battault, T.; Legros, R. and Rousset, A.; Structural and Electrical Properties of Iron Manganite Spinel in Relation with Cationic Distribution, J. Eur. Ceram. Soc., 15, 1141 (1995),p1144
- <sup>34</sup>Muralidharan, M.N.; Rohini, P.R.; Sunny, E.K.; Dayas K.R. and Seema, A.; Effect of Cu and Fe addition on electrical properties of Ni–Mn–Co–O NTC thermistor compositions, Ceram. Int., 38, S. 6481 - 6486 (2012), p6483f
- <sup>35</sup>Muralidharan, M.N.; Rohini, P.R.; Sunny, E.K.; Dayas K.R. and Seema, A.; Effect of Cu and Fe addition on electrical properties of Ni–Mn–Co–O NTC thermistor compositions, Ceram. Int., 38, S. 6481 - 6486 (2012),p6483
- <sup>36</sup>Fritsch, S.; Sarrias, J.; Brieu, M.; Couderc, J.J.; Baudour, J.L.; Snoeck, E. and Rousset, A.; Correlation between the structure, the microstructure and the electrical properties of nickel manganite negative temperature coefficient (NTC) thermistors; Solid State Ion., 109 [3-4], 229-337 (1998), p231ff

- 
- <sup>37</sup>Groen, W.A.; Metzmacher, C.; Huppertz, P. and Schuurman, S.; Aging of NTC Ceramics in the System Mn-Ni-Fe-O, *J. Electroceram.*, 7, 77–87 (2001),p77ff
- <sup>38</sup>Groen, W.A.; Metzmacher, C.; Huppertz, P. and Schuurman, S.; Aging of NTC Ceramics in the System Mn-Ni-Fe-O, *J. Electroceram.*, 7, 77–87 (2001),p77
- <sup>39</sup>Schaumburg (Hrsg.), Hanno; Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik - Band 5: Keramik, Vieweg + B.G. Teubner, Stuttgart, 1. Auflage (1994),p177
- <sup>40</sup>Fritsch, S.; Sarrias, J.; Brieu, M.; Couderc, J.J.; Baudour, J.L.; Snoeck, E. and Rousset, A.; Correlation between the structure, the microstructure and the electrical properties of nickel manganite negative temperature coefficient (NTC) thermistors; *Solid State Ion.*, 109 [3-4], 229-337 (1998),p230f
- <sup>41</sup>Fritsch, S.; Sarrias, J.; Brieu, M.; Couderc, J.J.; Baudour, J.L.; Snoeck, E. and Rousset, A.; Correlation between the structure, the microstructure and the electrical properties of nickel manganite negative temperature coefficient (NTC) thermistors; *Solid State Ion.*, 109 [3-4], 229-337 (1998),p230-237
- <sup>42</sup>Battault, T.; Legros, R. and Rousset, A.; Aging of iron manganite negative temperature coefficient thermistors, *J Mater Res*, 13 [5], 1238 – 1242 (1998), 1240f
- <sup>43</sup>Groen, W.A.; Metzmacher, C.; Huppertz, P. and Schuurman, S.; Aging of NTC Ceramics in the System Mn-Ni-Fe-O, *J. Electroceram.*, 7, 77–87 (2001), p81
- <sup>44</sup>Fritsch, S.; Sarrias, J.; Brieu, M.; Couderc, J.J.; Baudour, J.L.; Snoeck, E. and Rousset, A.; Correlation between the structure, the microstructure and the electrical properties of nickel manganite negative temperature coefficient (NTC) thermistors; *Solid State Ion.*, 109 [3-4], 229-337 (1998),p236
- <sup>45</sup>Groen, W.A.; Metzmacher, C.; Zaspalis, V.; Huppertz, P. and Schuurman, S.; Aging of NTC ceramics in the system Mn-Ni-Fe-O, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 1793-1796 (2001), 1795f
- <sup>46</sup>Wang, Zhongbing; Zhao, Chunhua; Yang, Pinghua; Winnubst, Louis and Chen, Chusheng; Effect of annealing in O<sub>2</sub> or N<sub>2</sub> on the aging of Fe<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.84</sub>Ni<sub>0.66</sub>O<sub>4</sub> NTC-ceramics. *Solid State Ion.*, 177, 2191 – 2194 (2006),p2192f
- <sup>47</sup>Petzold, Walter; *Die Cerimetrie und die Anwendung der Ferroine als maßanalytische Redoxindikatoren*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1.Auflage (1955), p1f
- <sup>48</sup>Petzold, Walter; *Die Cerimetrie und die Anwendung der Ferroine als maßanalytische Redoxindikatoren*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1.Auflage (1955), p1f
- <sup>49</sup>Petzold, Walter; *Die Cerimetrie und die Anwendung der Ferroine als maßanalytische Redoxindikatoren*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1.Auflage (1955), p47
- <sup>50</sup>Karen, Pavel; Nonstoichiometry in oxides and its control, *J. Solid State Chem.*, 179, 3167–3183 (2006), p3181
- <sup>51</sup>Knacke, Ottmar; Kubaschewski, Oswald und Barin, Ihsan; *Thermochemical properties of inorganic substances*, Springer/Verlag Stahleisen, Berlin/Düsseldorf, Auflage (1991)
- <sup>52</sup>Knacke, Ottmar; Kubaschewski, Oswald und Barin, Ihsan; *Thermochemical properties of inorganic substances*, Springer/Verlag Stahleisen, Berlin/Düsseldorf, Auflage (1991)
- <sup>53</sup>Petzold, Walter; *Die Cerimetrie und die Anwendung der Ferroine als maßanalytische Redoxindikatoren*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1.Auflage (1955)p41
- <sup>54</sup>Petzold, Walter; *Die Cerimetrie und die Anwendung der Ferroine als maßanalytische Redoxindikatoren*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1.Auflage (1955),p61 und p67-70
- <sup>55</sup>International Agency for Research on Cancer (Hrsg.); Cobalt and Cobalt compounds. In: *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*, 52, pp. 363-472 (1991),p370

- 
- <sup>56</sup>Holleman, A.F.; Wiberg, Egon und Nils; Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, 102. Auflage. (2007), p1609, p1683
- <sup>57</sup>Groen, W.A.; Metzmacher, C.; Huppertz, P. and Schuurman, S.; Aging of NTC Ceramics in the System Mn-Ni-Fe-O, J. Electroceram., 7, 77–87 (2001), p81f
- <sup>58</sup>Suzuki, Minoru; A.c. hopping conduction in Mn-Co-Ni-Cu complex oxide semiconductors with spinel structure. Journal Phys. Chem. of Solids, 41, 1253 -1260 (1980),p1254
- <sup>59</sup>Muralidharan, M.N.; Rohini, P.R.; Sunny, E.K.; Dayas K.R. and Seema, A.; Effect of Cu and Fe addition on electrical properties of Ni–Mn–Co–O NTC thermistor compositions, Ceram. Int., 38, S. 6481 - 6486 (2012),p6483ff
- <sup>60</sup>Lankmayr, Erich; Kalcher, Kurt; Einführung in die Grundlagen der analytischen Chemie – Vorlesungsskript, TU Graz/ Karl-Franzens-Universität Graz, Graz (2011), p35f
- <sup>61</sup>Lankmayr, Erich; Kalcher, Kurt; Einführung in die Grundlagen der analytischen Chemie – Vorlesungsskript, TU Graz/ Karl-Franzens-Universität Graz, Graz (2011), p35f
- <sup>62</sup>Lodha, R.; Ghosh, A.; Mukherjee B. and Agrawal, G.N.; Zirconia-Magnesium Aluminate Spinel Composite, American Ceramic Society Bulletin, S. 9201-9203 (2006),p9202f
- <sup>63</sup>Golikov, Yu.V.; Balakirev, V.F.; Phase equilibrium diagram of the system Ni-Mn-O, J. Phys. Chem. Solids, 49 [4], 329-332 (1988)
- <sup>64</sup>Golikov, Yu.V.; Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 24 [7], 1145-1149 (1988), Inorg. Mater. (Engl. Transl.), 24 [7], 975-979 (1988)
- <sup>65</sup>Golikov, Yu.V.; Petrova, S.A.; Zakharov, R.G.; Antonov, A.V. and Balakirev, V.F.; Zh. Neorg. Khim, 41 [9], 1580-1584 (1996), Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 41 [9], 1510-1513 (1996)
- <sup>66</sup>Golikov, Yu.V.; Ovchinnikova, L.A.; Zakharov, R.G.; Barkhatov, V.P.; Dubrovina, I.N. and Balakirev, V.F.; Dokl. Akad. Nauk SSSR, 319 [3], 644-648 (1991), Dokl. Phys. Chem. (Engl. Transl.), Volume 319 [3], 535-538 (1991)