



**Max-Planck-Institut für Metallforschung  
Stuttgart**

---

# **Untersuchungen zur Thermodynamik oxidischer Lösungsphasen im System Co-Fe-Mn-O**

Reinhold Weiland

Dissertation  
an der  
**Universität Stuttgart**

---

Bericht Nr. 127  
November 2002



# **Untersuchungen zur Thermodynamik oxidischer Lösungsphasen im System Co-Fe-Mn-O**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

**Reinhold Jakob Weiland**

aus Püttlingen

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. F. Aldinger

Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. G. Petzow

Tag der mündlichen Prüfung: 18.11.2002

Institut für Nichtmetallische und Anorganische Materialien der Universität Stuttgart  
Max-Planck-Institut für Metallforschung, Abteilung Aldinger

Stuttgart 2002



Diese Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1998 bis Januar 2002 am Pulvermetallurgischen Laboratorium des Max-Planck-Instituts für Metallforschung, Abteilung Prof. Aldinger, in Stuttgart durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. F. Aldinger, dem Leiter des Pulvermetallurgischen Laboratoriums, danke ich für die Möglichkeit der Anfertigung dieser Dissertation und die Förderung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. G. Petzow danke ich für die freundliche Übernahme des Mitberichts.

Herrn Prof. Dr. Ir. E. J. Mittemeijer danke ich für die freundliche Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herrn Dr. Hans Leo Lukas und Herrn Dr. Jerzy Golczewski möchte ich für die ausführlichen Diskussionen zu thermodynamischen Fragestellungen danken.

Frau Dr. Olga Fabrichnaya danke ich für zahlreiche wertvolle Hinweise zum Umgang mit dem Programm Thermo-Calc.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. Georg Rixecker, der mir stets mit kompetentem wissenschaftlichem und freundschaftlichem Rat zur Seite stand.

Herrn Dr. H. J. Seifert habe ich für die Betreuung der Arbeit zu danken.

Weiterhin möchte ich mich bei Frau Dipl.-Min. Sigi Wagner und Frau Sabine Nast bedanken, die durch ihre Unterstützung und ihren Zuspruch wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Abschließend möchte ich allen Mitarbeitern des PML und insbesondere den Mitgliedern des Wissenschaftlichen Arbeitskreises „Thermodynamik und Konstitution“ für die Unterstützung bei der Erstellung der Arbeit danken.



---

# Inhalt

<b>Abkürzungs- und Symbolverzeichnis</b>	<b>4</b>
<b>1 Zusammenfassung</b>	<b>7</b>
<b>2 Summary</b>	<b>9</b>
<b>3 Einleitung</b>	<b>16</b>
3.1 Motivation	16
3.2 Zielsetzung	17
<b>4 Grundlagen</b>	<b>18</b>
4.1 Analytische Beschreibung der freien Enthalpie	18
4.1.1 Elemente und stöchiometrische Phasen	18
4.1.1.1 Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie	18
4.1.1.2 Magnetischer Beitrag zur freien Enthalpie	19
4.1.1.3 Druckabhängigkeit	20
4.1.2 Lösungsphasen	20
4.1.2.1 Modell der regulären Lösung und Redlich-Kister-Formalismus	21
4.1.2.2 Untergittermodell	23
4.2 Thermodynamisches Gleichgewicht	29
4.3 Thermodynamische Optimierung	30
4.3.1 „Trial and Error“-Methode	30
4.3.2 Gauß-Verfahren	31
4.3.3 Abschätzungen	31
4.3.4 Experimentalwerte	32
4.3.4.1 Phasendiagrammdaten	32
4.3.4.2 Enthalpiedaten	32
4.3.4.3 Chemische Potentiale	33
4.4 Kristallstrukturen	33
4.4.1 Kubische Spinell-Struktur	33
4.4.2 Tetragonal verzerrte Spinell-Struktur	36
4.4.3 Bixbyit-Struktur	36
<b>5 Optimierung und Berechnung von Phasengleichgewichten im System Co-Fe-Mn-O</b>	<b>38</b>
5.1 System Fe-Mn	38
5.2 System Fe-Co	39
5.3 System Co-Mn	39
5.4 System Fe-O	40

---

5.5	System Mn-O	41
5.5.1	Literaturübersicht	42
5.5.1.1	Phasendiagrammdaten	42
5.5.1.2	Thermodynamische Daten	47
5.5.1.3	Kristallographische Daten	52
5.5.1.4	Literaturangaben zu magnetischen Eigenschaften	53
5.5.2	Thermodynamische Modellierung der Phasen	53
5.5.2.1	Spinell-Phasen	53
5.5.2.2	Manganosit ( $Mn_{1-\Delta}O$ )	58
5.5.2.3	Bixbyit ( $Mn_2O_3$ )	61
5.5.2.4	Pyrolusit ( $MnO_2$ )	61
5.5.2.5	Schmelzphase	61
5.5.3	Zur Koeffizientenbestimmung notwendige Experimentaldaten	61
5.5.4	Optimierung und Diskussion der Ergebnisse	62
5.6	System Co-O	69
5.6.1	Literaturübersicht	69
5.6.1.1	Phasendiagrammdaten	69
5.6.1.2	Thermodynamische Daten	72
5.6.1.3	Kristallographische Daten	76
5.6.1.4	Literaturangaben zu magnetischen Eigenschaften	77
5.6.2	Thermodynamische Modellierung	77
5.6.2.1	Kubischer Spinell ( $\beta-Co_3O_4$ )	77
5.6.2.2	$Co_{1-\Delta}O$	79
5.6.2.3	Schmelzphase	80
5.6.3	Optimierung und Diskussion	80
5.7	System Co-Fe-Mn	88
5.8	System Fe-Mn-O	89
5.8.1	Literaturübersicht	89
5.8.1.1	Phasendiagrammdaten	89
5.8.1.2	Thermodynamische Daten	93
5.8.1.3	Kristallographische Daten	97
5.8.1.4	Daten zu magnetischen Eigenschaften	99
5.8.2	Thermodynamische Modellierung der Phasen	99
5.8.2.1	Kubischer Spinell, $\beta-(Fe,Mn)_3O_4$	99
5.8.2.2	Tetragonal verzerrter Spinell, $\alpha-(Fe,Mn)_3O_4$	105
5.8.2.3	Manganowüstit, $(Fe,Mn)_{1-\Delta}O$	105
5.8.2.4	Bixbyit, $(Mn,Fe)_2O_3$	105
5.8.2.5	Partiell ionische Schmelze	107
5.8.3	Optimierung und Diskussion	107



---

5.9	System Co-Fe-O	118
5.9.1	Literaturübersicht	118
5.9.1.1	Phasendiagrammdaten	118
5.9.1.2	Thermodynamische Daten	119
5.9.1.3	Kristallographische Daten	122
5.9.1.4	Daten zu magnetischen Eigenschaften	123
5.9.2	Thermodynamische Modellierung	124
5.9.2.1	Kubischer Spinell, $(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4$	124
5.9.2.2	Kobaltowüstit, $(\text{Co,Fe})_{1-\Delta}\text{O}$	126
5.9.2.3	Hämatit, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	126
5.9.2.4	Partiell ionische Schmelze	126
5.9.3	Optimierung und Diskussion	127
5.10	System Co-Mn-O	134
5.10.1	Literaturübersicht	134
5.10.1.1	Phasendiagrammdaten	135
5.10.1.2	Thermodynamische Daten	136
5.10.1.3	Kristallographische Daten	137
5.10.1.4	Daten zu magnetischen Eigenschaften	137
5.10.2	Thermodynamische Modellierung	137
5.10.2.1	Monoxid-Phase, $(\text{Co,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$	139
5.10.2.2	Bixbyit-Phase, $\text{Mn}_2\text{O}_3$	139
5.10.2.3	Partiell ionische Schmelze	140
5.10.3	Optimierung und Diskussion	140
5.11	System Co-Fe-Mn-O	146
5.11.1	Literaturübersicht	146
5.11.2	Thermodynamische Modellierung	146
5.11.2.1	Spinell-Phasen, $\alpha$ - und $\beta$ - $(\text{Co,Fe,Mn})_3\text{O}_4$	146
5.11.2.2	Monoxid-Phase, $(\text{Co,Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$	147
5.11.2.3	Partiell ionische Schmelze	147
5.11.3	Optimierung und Diskussion	147
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>152</b>
<b>7</b>	<b>Anhang: Konsistenter Datensatz des Systems Co-Fe-Mn-O</b>	<b>164</b>

## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

A, B	Konstituent auf einem Untergitter
A, B, C,...	Koeffizienten
A <sub>j</sub>	Anion
a <sup>s</sup>	Anzahl der Gitterplätze auf dem Untergitter s pro Formeleinheit
B <sub>0</sub>	mittleres magnetisches Moment pro Atom
B <sub>k</sub>	neutrale Spezies
bcc	body centered cubic (kubisch raumzentriert)
c(τ), g(τ)	geometrische Funktionen
CEF	„Compound Energy“-Formalismus
C <sub>i</sub>	Kation
C <sub>p</sub>	Wärmekapazität
C <sub>p</sub> <sup>magn</sup>	magnetischer Beitrag zur Wärmekapazität
CSZ	CaO stabilisiertes ZrO <sub>2</sub>
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differential-Thermoanalyse
EMK	elektromotorische Kraft
f	Fehler
fcc	face centered cubic (kubisch flächenzentriert)
G	freie Enthalpie
G <sup>magn</sup>	magnetischer Beitrag zur freien Enthalpie
°G <sub>i</sub>	freie Enthalpie des reinen Elementes i
G <sup>φ</sup>	freie Enthalpie der Phase φ
<sup>ex</sup> G <sup>φ</sup>	freie Exzessenthalpie der Phase φ
<sup>id</sup> G <sup>φ</sup>	Beitrag der Konfigurationsentropie zur freien Enthalpie der Phase φ
<sup>ref</sup> G <sup>φ</sup>	freie Enthalpie einer mechanischen Mischung der reinen Elemente
ΔG <sub>i</sub> <sup>r</sup>	freie Reaktionsenthalpie bzw. G-Bilanz der reziproken Reaktion i

---

$\Delta G_{\text{Inv}}^{\phi}$	Differenz der freien Enthalpie des normalen und des inversen Zustandes der Phase $\phi$
${}^{\circ}G_{A_p \cdot B_q}^{\phi}$	freie Bildungsenthalpie der Verbindung $A_p \cdot B_q$
H	Enthalpie
$H_i^{\text{SER}}$	Enthalpie der bei $T = 298,15 \text{ K}$ stabilen Modifikation des reinen Elementes i
$\Delta H$	Mischungsenthalpie
$\Delta^f H_T^{\text{Oxide}}$	Bildungsenthalpie aus den Oxiden bei der Temperatur T
$\Delta H_{298}^f$	Standard-Bildungsenthalpie bei $T = 298,15 \text{ K}$
HT-XRD	Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie
i, j, k, l	Spezies, Komponente, Element, Laufindex
$L_{A,B}^{\phi}$	Wechselwirkungsparameter zwischen den Konstituenten A und B in der Phase $\phi$
${}^0L_{A,B:A}^{\phi}, {}^1L_{A,B:A}^{\phi}$	reguläre und subreguläre Wechselwirkungsparameter
M	gemessener Wert
$N_i$	Anzahl der Mole der Komponente i
$N_L$	Loschmidtsche Zahl
p, q	stöchiometrische Zahlen der Phase $\phi$
$p$	Druck
$p_0$	Referenzdruck
$\rho$	oberhalb der kritischen Temperatur absorbiertes Anteil der magnetischen Enthalpie
P, Q	stöchiometrische Zahlen der Schmelzphase
$P_{\text{O}_2}$	Sauerstoffpartialdruck
R	Gaskonstante
s	Untergitter
S	Entropie
$S_C$	Konfigurationsentropie
$S_{298}^f$	Standard-Entropie bei $T = 298,15 \text{ K}$

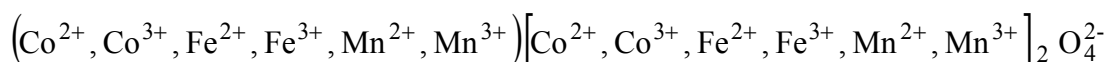
SER	„stable element reference“
T	Temperatur
$T^*$	kritische Temperatur
$T_C$	Curie-Temperatur
$T_D$	Dissoziationstemperatur
$T_N$	Néel-Temperatur
TG	Thermogravimetrie
Va	Leerstelle
$W_i$	Massenanteil der Komponente i
x	Parameter zur Beschreibung der Kationenverteilung
x, y, z	stöchiometrische Zahlen
$x_i, X_i$	Molenbruch der Komponente i
XRD	Röntgendiffraktometrie
$y_i$	Besetzungszahl der Spezies i
$y'_i, y''_i$	Besetzungszahl der Spezies i auf dem Untergitter ' bzw. ''
Z	Koordinationszahl
$\chi$	berechneter Wert
$\delta, \Delta$	Stöchiometrieabweichungen
$\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{AB}, \varepsilon_{BB}$	Wechselwirkungsenergien zwischen den verschiedenen Atompaaaren der Konstituenten A und B
$\gamma$	Gewichtungsfaktor
$\lambda$	Inversionsgrad
$\mu'_i, \mu''_i, \mu'''_i$	chemisches Potential der Komponente i in der Phase ', '' bzw. ''''
v	Ordnungsgrad der Wechselwirkungsparameter
$v_i, v_j$	Ladungszustände
$\tau$	reduzierte Temperatur

# 1 Zusammenfassung

Für das quaternäre System Co-Fe-Mn-O sowie für die bisher nicht optimierten binären und ternären Subsysteme wurden thermodynamische Datensätze erstellt. Mit diesen Datensätzen wurde die freie Enthalpie aller in diesen Systemen auftretenden thermodynamisch stabilen Phasen in analytischer Form als Funktion von Temperatur und Zusammensetzung dargestellt. Die magnetischen Beiträge zur freien Enthalpie der Phasen wurden mit Hilfe eines semiempirischen Modells berücksichtigt.

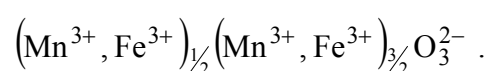
Zur Darstellung der freien Enthalpie der oxidischen Lösungsphasen wurden mit Hilfe des „Compound Energy“-Formalismus (CEF) Untergittermodelle entwickelt, die sich eng an den kristallchemischen und physikalischen Gegebenheiten der Phasen orientieren. Die große Anzahl der zu bestimmenden unabhängigen Variablen konnte durch die Anwendung reziproker Relationen verringert werden. Die Anpassung der entsprechenden Koeffizienten erfolgte auf der Grundlage experimenteller Literaturdaten. Für die Optimierung war es notwendig, die verfügbaren Literaturdaten auf ihre Konsistenz zu überprüfen, um eine zuverlässige Beschreibung für die freie Enthalpie der Phasen zu erhalten.

Sowohl der kubische als auch der tetragonal verzerrte Spinell-Mischkristall wurde durch drei Untergitter – ein Anionen-Untergitter sowie ein tetraedrisch und ein oktaedrisch koordiniertes Kationen-Untergitter – beschrieben. Mit Hilfe der Untergitterschreibweise wurden diese Spinell-Phasen durch die Formel



dargestellt. Die Spinelle wurden in Bezug auf ihren Sauerstoffgehalt als stöchiometrische Phasen betrachtet, was insbesondere im mangan- und kobaltreichen Bereich der Spinell-Mischkristalle als gute Näherung anzusehen ist. Daher konnte bei der Phasenbeschreibung auf die Einführung von Leerstellen auf den Kationen-Untergittern verzichtet werden. Hierdurch wurde die Anzahl der zu bestimmenden Parameter der freien Enthalpie erheblich reduziert.

Für die Bixbyit-Phase,  $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$ , wurde ebenfalls eine Modellbeschreibung entwickelt. Da ein Homogenitätsbereich für  $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$  in Bezug auf den Sauerstoffgehalt in der Literatur experimentell bisher nicht nachgewiesen werden konnte, wurde auch Bixbyit bezüglich des Sauerstoffgehalts als stöchiometrische Phase betrachtet. Eine Löslichkeit von Kobalt in der Bixbyit-Phase konnte aufgrund der verfügbaren Literaturangaben ausgeschlossen werden. In Untergitterschreibweise ergab sich somit folgende Darstellungsform:



Die zur Überprüfung des Datensatzes durchgeführten Vergleiche zwischen berechneten und experimentell ermittelten Werten zeigten, dass der erstellte Datensatz die thermodynamischen Funktionen und Phasengleichgewichte im System Co-Fe-Mn-O sowie in den Subsystemen sehr gut wiedergibt. Insbesondere war es auf der Grundlage der Beschreibungen der ternären Systeme Fe-Mn-O, Co-Fe-O, Co-Mn-O und Co-Fe-Mn möglich, die Phasengleichgewichte im quaternären System lediglich durch die Einführung zusätzlicher Wechselwirkungsparameter in guter Übereinstimmung mit den verfügbaren Literaturdaten darzustellen. Leichte Abweichungen ergaben sich zwischen der berechneten und der mittels Thermokraftmessungen bestimmten Verteilung der Eisenionen im quaternären System. Von der Einführung weiterer Wechselwirkungsparameter zur Minimierung dieser Abweichungen wurde jedoch abgesehen, da die vorliegenden Thermokraftmessungen nicht durch andere experimentelle Untersuchungen belegt wurden.

Die gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentell ermittelten thermodynamischen Größen und Phasengleichgewichten belegt die Zuverlässigkeit des in dieser Arbeit erstellten thermodynamischen Datensatzes. Daher erscheint eine Ergänzung des vorliegenden Datensatzes um die Beschreibung des Homogenitätsbereiches der Spinell-Phasen im Rahmen weiterführender Arbeiten sinnvoll. Darüber hinaus würde eine Erweiterung des Datensatzes um die Elemente Zink, Magnesium und Nickel die thermodynamische Beschreibung nahezu aller technologisch relevanten Ferrit-Phasen ermöglichen.

## 2 Summary

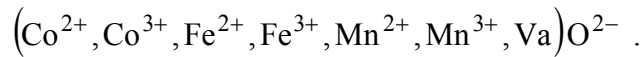
The compounds and phase equilibria in the system cobalt-iron-manganese-oxygen are of particular technological interest. The phase equilibria between metal alloy, monoxide phase, and metallic melt form the basis for the deoxidation of iron by addition of manganese – a crucial step in the course of the steel making process. Due to their good magnetic properties the spinel phases in the subsystems manganese-iron-oxygen and cobalt-iron-oxygen are the basic compounds for soft magnetic materials. Moreover, the manganese-rich spinel compounds in the quasi-binary system  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  are used as thermistors with negative temperature coefficient (NTC) [95Bat] and as catalysts for chemical synthesis processes. The spinels of the solid solution  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  are also applied as thermistor materials as they exhibit an electrical behaviour with negative temperature coefficient (NTC) above and positive temperature coefficient (PTC) below the Curie temperature.

Both the thermodynamic and the magnetic and electrical properties of the spinel compounds strongly depend on the distribution of cations between the different crystal lattice sites. The cation distribution is mainly influenced by the thermal history and thus by the synthesis process of the samples. Therefore, the knowledge of both the phase equilibria and the cation distribution as a function of the conditions during the sample synthesis is decisive for the optimization of the manufacturing process. In transition metal oxide containing systems the experimental investigation of the phase equilibria as well as of the cation distributions is challenging due to possible changes in the valency state of the transition metal cations. That is why the calculation of the desired quantities by means of the CALPHAD technique offers an effective, time and cost saving alternative for the description of phase equilibria, thermodynamic and physical properties of the phases.

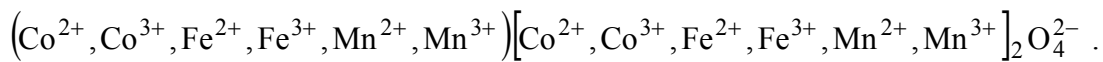
In this work a dataset for the thermodynamic description of the system Co-Fe-Mn-O and the not yet assessed binary and ternary subsystems has been created. In this dataset the Gibbs free energy of all thermodynamically stable phases in that system is given as a function of temperature, composition, and pressure. The magnetic contributions to the Gibbs free energy of the phases were considered by using a semi-empirical approach. The metallic subsystems and the system Fe-O had been assessed earlier [87Fer, 89Hua1, 89Hua2, 90Hua, 91Sun]. Therefore, the datasets for those systems were taken from literature. A previous assessment of the system Mn-O by [92Wan] was not accepted in this work, so that this system had to be reoptimized.

For the description of the Gibbs free energy of the oxidic solid solutions sublattice models were developed using the compound energy formalism (CEF). These sublattice models are strongly correlated with the physical and crystallochemical properties of the phases. The large number of independent variables to be adjusted was reduced by applying reciprocal relations. The coefficients of the Gibbs free energy were determined on the basis of experimental data taken from the literature. Prior to the optimization step the available literature data had to be critically assessed.

The monoxide phase is nonstoichiometric with respect to its oxygen content. It was modeled with two sublattices, an anionic and a cationic one. The distribution of ions between the two sublattices was described in the following form:

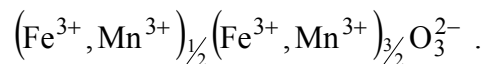


Two spinel phases exist in the system Co-Fe-Mn-O. In the manganese-rich part of the system, the cubic spinel phase undergoes a transition from the cubic to a tetragonally distorted modification at temperatures below 1445 K. This transition is caused by a cooperative deformation of the octahedral coordination polyhedra due to the Jahn-Teller effect of the  $\text{Mn}^{3+}$ -ions on the octahedral sites. In this work for simplification of the phase descriptions both spinel phases were treated as stoichiometric with respect to their oxygen content. In the manganese- and cobalt-rich part of the quasi-ternary system  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$  this approximation represents the real conditions excellently since neither  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nor  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  exhibit a significant homogeneity range. In the iron-rich part of the quasi-ternary system the approximation is acceptable since the homogeneity range of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  does not exceed 0,72 at.-% of oxygen. Based on these considerations both the cubic and the tetragonally distorted spinel phase in the system Co-Fe-Mn-O were described by the formula:



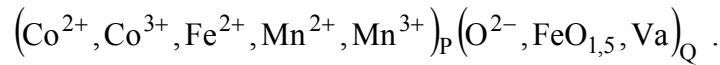
The model applied for these spinel phases is based on a description for the simple spinel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  developed by [91Sun] which was extended to the quasi-ternary spinel solid solution  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$  in the present work.

In the system Fe-Mn-O, two sesquioxide phases exist: the hexagonal hematite phase with some Mn solved and the manganese rich cubic bixbyite phase which dissolves up to 69 at.-% of iron at about 1310 K. The bixbyite phase was described with three sublattices:





By applying the partial ionic liquid model it is possible to include both the metallic and the oxidic melt in one phase description. Apart from  $\text{FeO}_{1.5}$  no other neutral associates were considered in the melt:



Comparison of the calculated phase equilibria and thermodynamic functions with available experimental data in the two optimized binary systems Mn-O and Co-O yields an excellent agreement. The phase diagram for the system Mn-O is displayed in Fig. 2.1 together with experimental data concerning the homogeneity range of the monoxide phase. The phase diagrams of both the systems Mn-O (Fig. 2.1) and Co-O (Fig. 2.2) exhibited a broad miscibility gap between the metallic (S1) and the oxidic (S2) melt which is characteristic for this kind of metal-oxygen systems.

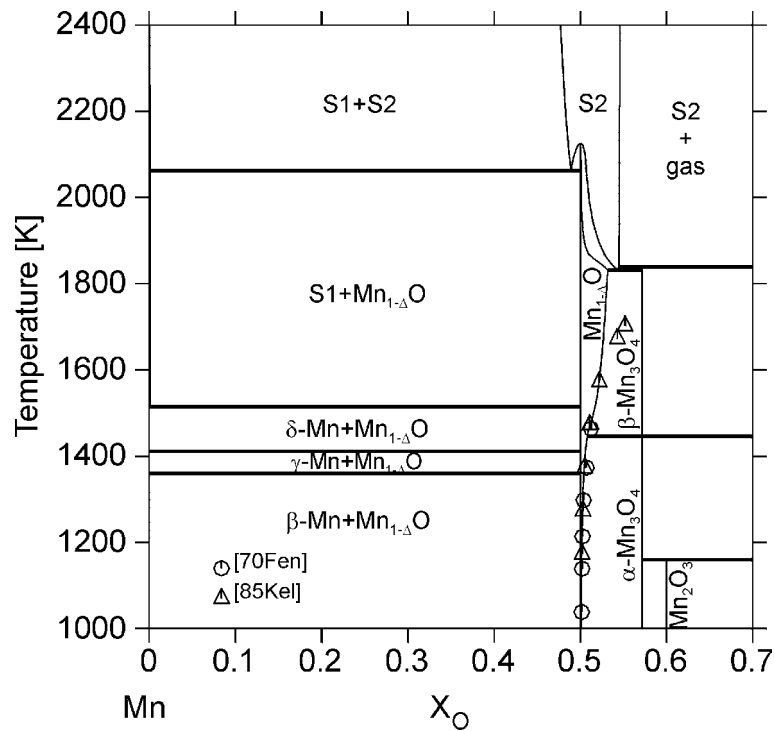


Fig. 2.1: Phase diagram of the system Mn-O calculated for a total pressure of 0.21 bar.

In the system Co-O the phase equilibria between the oxidic melt and the gas phase have not yet been investigated experimentally. Thus, the phase relations as shown in Fig. 2.2 rely on the calculations performed in this work only and are not confirmed by experiments. Therefore, they should be considered as approximations. The cation distribution of the spinel phases in the binary systems was described on the basis of experimental values for the degree of inversion of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  [88Dor] and site preference energies of cobalt and manganese ions reported by [83ONe]. With the available thermodynamic models it was not possible to reproduce the

low spin-high spin transition in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  which causes a significant anomaly in the heat capacity in the temperature range between 1000 K and the dissociation temperature.

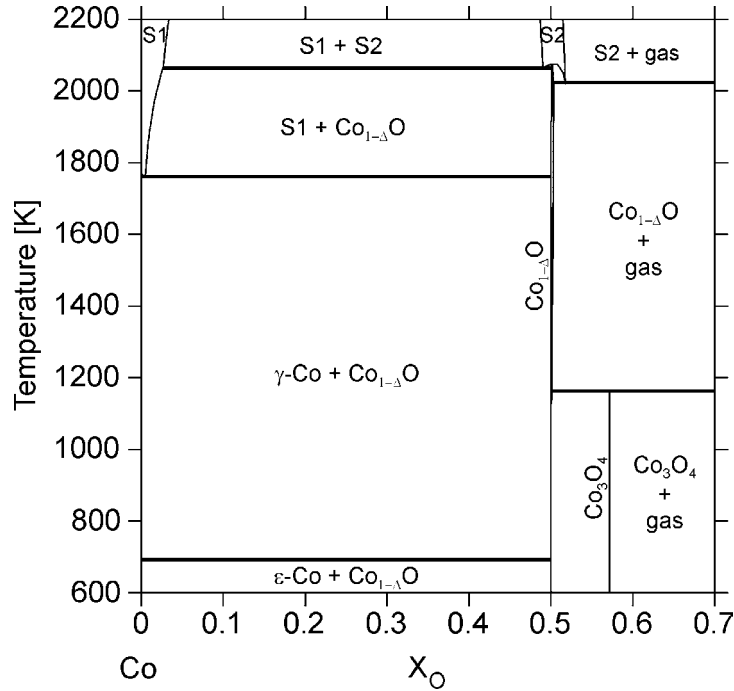
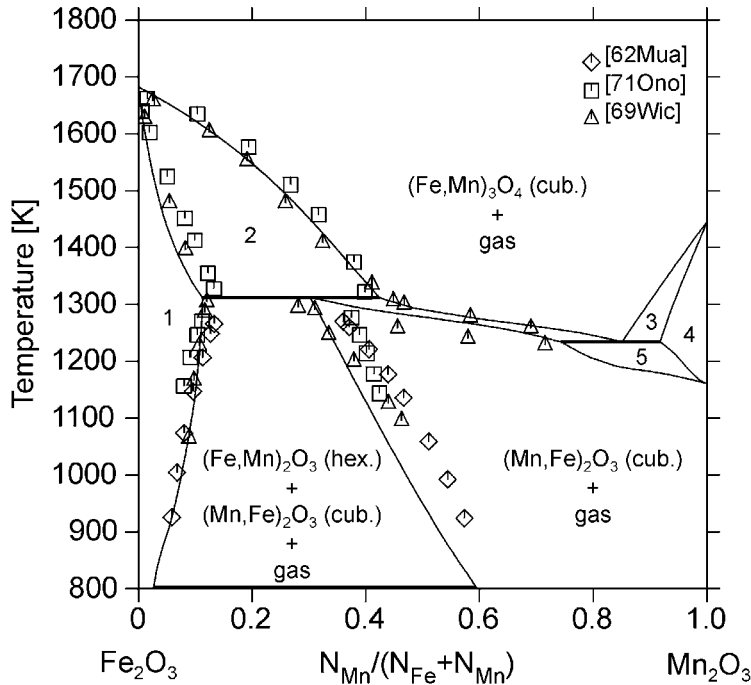


Fig. 2.2: Phase diagram of the system Co-O calculated for a total pressure of 0.21 bar.



- 1:  $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$  (hex.) + gas
- 2:  $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$  (hex.) +  $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$  (cub.) + gas
- 3:  $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$  (cub.) +  $(\text{Mn,Fe})_3\text{O}_4$  (tetr.) + gas
- 4:  $(\text{Mn,Fe})_3\text{O}_4$  (tetr.) + gas
- 5:  $(\text{Mn,Fe})_3\text{O}_4$  (tetr.) +  $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$  (cub.) + gas

Fig. 2.3: Phase diagram of the system  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  calculated for a total pressure of 0.21 bar.

The calculated thermodynamic functions and phase equilibria in the system Fe-Mn-O were in good agreement with the available experimental information. The solution behaviour of the manganowuestite phase was reproduced by introducing regular and subregular interaction parameters. The calculations confirmed a slightly positive deviation from ideal behaviour for  $(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$ . The phase relations between the two spinel solid solutions, the bixbyite, and the hematite phase are displayed in Fig. 2.3. At temperatures above 1100 K the calculated phase equilibria agree very well with the experimental informations taken from the literature. The coefficients for the description of the cation distribution in the solid solution  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  were adjusted on the basis of experimental data on the degree of inversion of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [74Jir]. The calculated degree of inversion of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  at room temperature differs significantly from the values reported by many authors who measured the degree of inversion of samples quenched from high temperatures. The deviations are due to the fact that the calculated values refer to the equilibrium state of the samples whereas the quenched samples exhibit a cation distribution which refers to a state frozen in at higher temperatures.

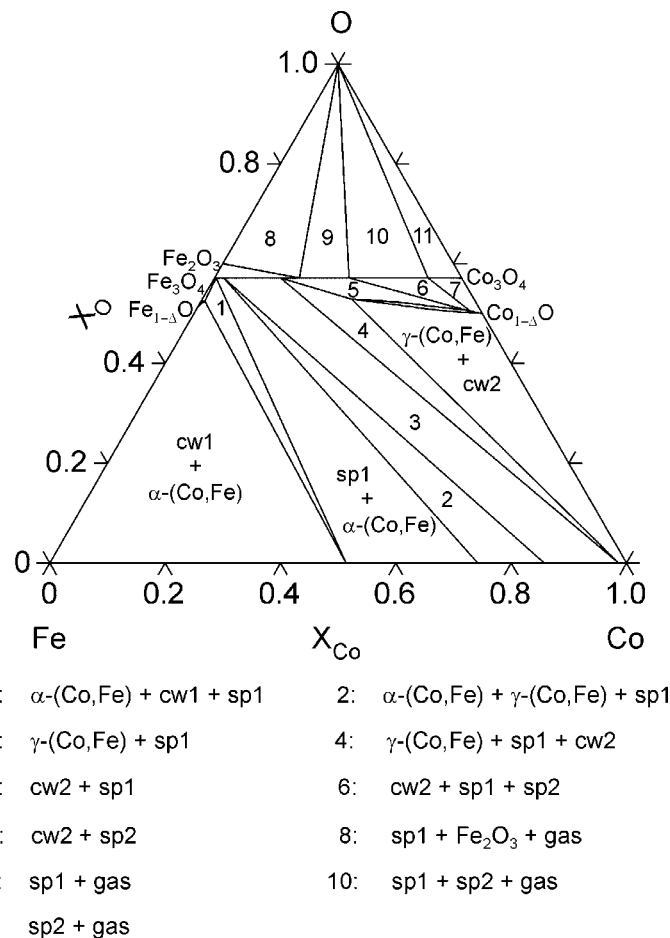
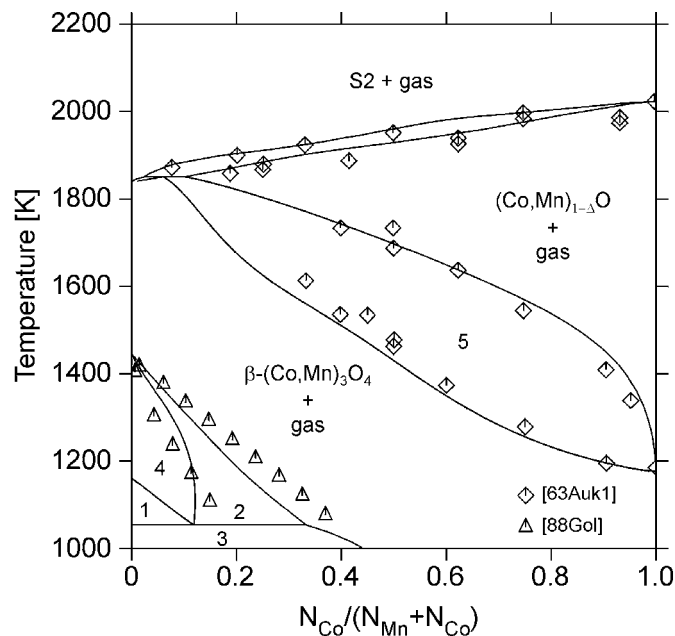


Fig. 2.4: Calculated isothermal section in the system Co-Fe-O at  $T = 973$  K and a total pressure of 0.21 bar.

In the system Co-Fe-O both the cubic spinel phase and the monoxide phase exhibit a miscibility gap at low temperatures (Fig. 2.4). The tetragonally distorted spinel is not thermodynamically stable in this system. The phase equilibria and thermodynamic functions in the system were reproduced very well by the calculations. The coefficients for the description of the cation distribution of the cubic  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  solid solution were adjusted on the basis of experimental data on the magnetostriction constant of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [93Na]. In the literature no evidence for a solubility of cobalt in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is given. Therefore, in this system, no cobalt ions were considered with the modeling of the hematite phase.

In the system Co-Mn-O an additional oxidic phase with ilmenite structure,  $\text{CoMnO}_3$ , occurs at temperatures below 830 K. Due to the lack of experimental information about this phase it was not possible to include  $\text{CoMnO}_3$  in the thermodynamic dataset of this system. Like in the system Fe-Mn-O, two spinel phases exist in the system Co-Mn-O – a cubic one and a tetragonally distorted one. As the experimental information about the cobalt-manganese-oxygen system is rather limited only a small number of coefficients could be determined. Nevertheless, the available experimental data were reproduced very well with the thermodynamic dataset created for that system. In Fig. 2.5 the calculated phase equilibria in the system  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ - $\text{Co}_3\text{O}_4$  are compared with data taken from literature.



- 1:  $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-(Mn,Co)}_3\text{O}_4 + \text{gas}$       2:  $\alpha\text{-(Mn,Co)}_3\text{O}_4 + \beta\text{-(Co,Mn)}_3\text{O}_4 + \text{gas}$   
 3:  $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \beta\text{-(Co,Mn)}_3\text{O}_4 + \text{gas}$       4:  $\alpha\text{-(Mn,Co)}_3\text{O}_4 + \text{gas}$   
 5:  $(\text{Co,Mn})_{1-3}\text{O} + \beta\text{-(Co,Mn)}_3\text{O}_4 + \text{gas}$

Fig. 2.5: Calculated phase diagram for the system  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ - $\text{Co}_3\text{O}_4$  at a total pressure of 0.21 bar.

Only a few experimental data about the quaternary system Co-Fe-Mn-O are available in the literature. On the basis of the available phase diagram data regular interaction parameters for the cubic spinel phase were determined. The published phase diagram data are reproduced well by the calculations performed with the dataset created in this work. In Fig. 2.6 the calculated phase equilibria between the cubic spinel and the monoxide phase at  $T = 1473$  K and an oxygen pressure of  $\text{Log}(P_{\text{O}_2}) = -4$  are compared with experimental information.

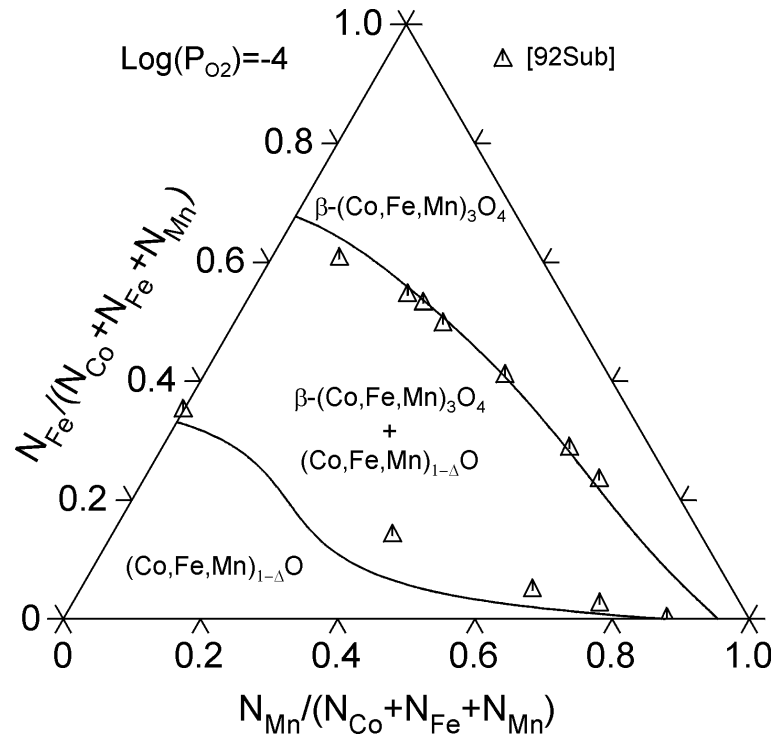
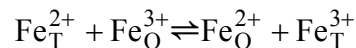


Fig. 2.6: Isothermal section in the system Co-Fe-Mn-O at  $T = 1473$  K and  $\text{Log}(P_{\text{O}_2}) = -4$ .

Significant deviations exist between the calculated and the experimentally determined cation distributions in the iron rich part of the quasiternary system  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ . These differences are probably due a composition dependant equilibrium constant for the exchange reaction



which was not considered in the present dataset.

The good agreement between the experimentally determined and the calculated phase equilibria and thermodynamic functions in the system Co-Fe-Mn-O and its subsystems is an indication for the reliability of the dataset compiled in this thesis. An extension of the present dataset to account for the homogeneity range of the spinel phases should be the objective of further work. Furthermore, addition of the elements Zn, Ni, and Mg would allow the thermodynamic description of most of the technologically relevant ferrite phases.

## 3 Einleitung

### 3.1 Motivation

Die Verbindungen und Phasengleichgewichte im System Kobalt-Eisen-Mangan-Sauerstoff sind von großer technologischer Bedeutung. Die Kenntnis der Phasengleichgewichte zwischen metallischer Schmelze, Metalllegierung und Manganowüstit im System Mn-Fe-O sind die Grundlage für die Desoxidation von Eisen durch Zugabe von metallischem Mangan bei der Stahlerzeugung. Das Hauptinteresse gilt jedoch der Spinell-Mischkristallreihe  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ . Verbindungen der quasibinären Systeme  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$  finden aufgrund ihrer guten weichmagnetischen Eigenschaften insbesondere als Magnetwerkstoffe Anwendung [99Sug]. Die manganreichen Spinelle des Systems  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  werden darüber hinaus auch als Thermistoren mit negativem Temperaturkoeffizienten (NTC) [95Bat] und als Katalysatoren für chemische Syntheseprozesse [97Gil] eingesetzt. Verbindungen der Mischkristallreihe  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  zeigen ein stark magnetfeldabhängiges Widerstandsverhalten („colossal magnetoresistance“, CMR). Unterhalb der Curie-Temperatur besitzen sie einen positiven Temperaturkoeffizienten (PTC), oberhalb einen negativen (NTC). Diese Verbindungen finden daher ebenfalls als Thermistoren Anwendung.

Sowohl die thermodynamischen als auch die magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Spinelle sind in erheblichem Maße von der Verteilung der Kationen auf den verschiedenen Gitterplätzen der Spinell-Struktur abhängig. Die Kationenverteilung kann durch rasches Abkühlen von erhöhter Temperatur eingefroren werden und wird somit wesentlich durch die thermische Behandlung bzw. durch den Herstellungsprozess der Proben beeinflusst. Daher ist für die Optimierung des Herstellungsprozesses und die korrekte Interpretation der physikalischen Eigenschaften der Phasen nicht nur die Kenntnis der Phasengleichgewichte, sondern auch die der Kationenverteilung von entscheidender Bedeutung. Die experimentelle Untersuchung sowohl der Phasengleichgewichte als auch der Kationenverteilungen in Systemen mit Übergangsmetalloxiden ist aufgrund des Wertigkeitswechsels der Kationen sehr aufwendig und führt häufig zu fehlerhaften Ergebnissen. Deshalb stellt die Berechnung der gewünschten Größen mit Hilfe der CALPHAD-Methode (CALculation of PHAse DIagrams) eine effektive, zeit- und kostensparende Alternative dar, die Phasengleichgewichte und die thermodynamischen sowie physikalischen Eigenschaften der Phasen zu beschreiben.

---

## 3.2 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Erstellung eines thermodynamischen Datensatzes zur Beschreibung der Phasengleichgewichte und thermodynamischen Funktionen im quaternären System Kobalt-Eisen-Mangan-Sauerstoff mit Hilfe der CALPHAD-Methode. Hierfür soll die freie Enthalpie aller im System auftretenden Phasen als Funktion von Temperatur und Zusammensetzung dargestellt werden, wobei der Einfluss der magnetischen Eigenschaften der Phasen auf die Phasengleichgewichte und die thermodynamischen Funktionen mit zu berücksichtigen ist. Der angestrebte Datensatz soll die Berechnung der Phasengleichgewichte, der thermodynamischen Funktionen und der Kationenverteilungen insbesondere in experimentell schwer zugänglichen Bereichen des Systems ermöglichen.

Zur Darstellung der freien Enthalpie der oxidischen Lösungsphasen im System Co-Fe-Mn-O sollen mit Hilfe des „Compound Energy“-Formalismus (CEF) Untergittermodelle entwickelt werden. Die sich daraus ergebenden Koeffizienten sind auf der Grundlage der verfügbaren experimentellen Informationen anzupassen. Hierfür müssen zuvor die verfügbaren Literaturdaten kritisch auf ihre Zuverlässigkeit sowie auf ihre Konsistenz untereinander überprüft werden.

Der erstellte Datensatz ist abschließend durch den Vergleich mit experimentell ermittelten Daten zu verifizieren.

## 4 Grundlagen

### 4.1 Analytische Beschreibung der freien Enthalpie

Grundlage zur Berechnung von Phasendiagrammen ist die analytische Beschreibung der freien Enthalpie  $G$  aller im System auftretenden Phasen. Die freie Enthalpie muss hierbei in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und im Falle von Lösungsphasen auch von der Zusammensetzung dargestellt werden. Im Gegensatz zur Entropie, die nach dem 3. Hauptsatz der Thermodynamik für ideale Kristalle am absoluten Nullpunkt den Wert Null annimmt, kann die freie Enthalpie nicht als Absolutwert angegeben werden. Sie wird deshalb als Differenz zur Enthalpie eines Referenzzustandes dargestellt. Der Referenzzustand muss für jedes Element unabhängig angegeben werden. Als Referenzzustand wird in der Regel der „stable element reference state“ (SER) verwendet. Dies ist die Enthalpie  $H_i^{\text{SER}}$  des reinen Elementes  $i$  in seiner stabilen Modifikation bei der Standardtemperatur 298,15 K und einem Druck von  $10^5$  Pa.

#### 4.1.1 Elemente und stöchiometrische Phasen

##### 4.1.1.1 Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie

Die freie Enthalpie von Elementen und stöchiometrischen Phasen ist nur von der Temperatur und vom Druck abhängig. Oberhalb der Debye-Temperatur kann die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme durch eine Potenzreihe

$$C_p = -C - 2DT - 2ET^{-2} - 6FT^2 \quad (4.1)$$

dargestellt werden [93Kub]. Durch Integration der Gleichung (4.1) erhält man die Enthalpie  $H(T)$  mit der Integrationskonstanten  $A = H(T_0)$ :

$$\begin{aligned} H(T) &= H(T_0) + \int_{T_0}^T C_p dT \\ &= A - CT - DT^2 + 2ET^{-1} - 2FT^3 . \end{aligned} \quad (4.2)$$

Analog hierzu ergibt sich die Entropie  $S(T)$  mit der Integrationskonstanten  $-B = S(T_0)$  zu

$$\begin{aligned} S(T) &= S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT \\ &= -B - C(1 + \ln(T)) - 2DT + ET^{-2} - 3FT^2 . \end{aligned} \quad (4.3)$$



Durch Einsetzen von Gleichung (4.2) und (4.3) in die Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$G = H - TS \quad (4.4)$$

erhält man die freie Enthalpie  $G$  als Funktion der Temperatur:

$$G(T) = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^{-1} + FT^3 \quad (4.5)$$

Unter Berücksichtigung des Referenzzustandes SER ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie der reinen Elemente  $i$

$${}^\circ G_i(T) - H_i^{\text{SER}}(298,15\text{K}) = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^{-1} + FT^3 \quad (4.6)$$

Dementsprechend kann die freie Enthalpie einer stöchiometrischen Phase  $\phi$  durch

$$G^\phi(T) - \sum_{i=1}^n x_i \cdot H_i^{\text{SER}}(298,15\text{K}) = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^{-1} + FT^3 \quad (4.7)$$

beschrieben werden.

#### 4.1.1.2 Magnetischer Beitrag zur freien Enthalpie

Bei der Darstellung der freien Enthalpie ferro-, antiferro- und ferrimagnetischer Phasen ist ein zusätzlicher magnetischer Beitrag zu berücksichtigen. Für ferromagnetische Metalle entwickelte Inden [76Ind] eine mathematische Beschreibung für den magnetischen Beitrag zur spezifischen Wärme. Nach Vereinfachung dieser sehr komplexen Beschreibungen durch Hillert und Jarl [78Hil] kann der magnetische Beitrag zur spezifischen Wärme durch

$$C_p^{\text{mag}} = R \ln(B_0 + 1) \cdot c(\tau) \quad (4.8)$$

dargestellt werden, wobei  $B_0$  dem mittleren magnetischen Moment pro Atom und  $\tau$  der reduzierten Temperatur

$$\tau = \frac{T}{T^*} \quad (4.9)$$

entspricht.  $T^*$  ist die kritische Temperatur für die magnetische Ordnungseinstellung, d.h. die Curie-Temperatur für ferro- und ferrimagnetische Phasen bzw. die Néel-Temperatur für antiferromagnetische Phasen.  $c(\tau)$  ist hierbei eine empirisch ermittelte Funktion, die die  $\lambda$ -Form der spezifischen Wärme an einem Phasenübergang zweiter Ordnung mit Änderung des magnetischen Ordnungszustandes beschreibt [78Hil]. In dieser Funktion ist die strukturabhängige Größe  $\rho$  enthalten, die dem Anteil der magnetischen Enthalpie entspricht, der oberhalb der kritischen Temperatur absorbiert wird. Für Phasen mit kubisch raumzentrierter BCC\_A2-

Struktur fand Inden [76Ind] für  $\rho$  einen Wert von 0,40 , während sich für Phasen anderer Gitterstrukturen ein Wert von  $\rho = 0,28$  ergab.

Durch Integration und Einsetzen der so erhaltenen magnetischen Beiträge zu Entropie und Enthalpie in die Gibbs-Helmholtz-Gleichung erhält man den magnetischen Beitrag zur freien Enthalpie

$$G^{\text{mag}} = RT \ln(B_0 + 1) \cdot g(\tau) . \quad (4.10)$$

$g(\tau)$  entspricht hier der integrierten Form der Funktion  $c(\tau)$ . Zur Beschreibung des magnetischen Beitrags zur freien Enthalpie mit Hilfe des Programms ThermoCalc müssen die beiden Größen  $T^*$  und  $B_0$  bestimmt und als eigenständige Parameter in den Datensatz eingegeben werden.

#### 4.1.1.3 Druckabhängigkeit

Die Druckabhängigkeit der freien Enthalpie muss berücksichtigt werden, wenn eine Gasphase mit einer kondensierten Phase im Gleichgewicht steht, bzw. wenn die Drücke im System so hoch werden, dass die Druckabhängigkeit der freien Enthalpie einer kondensierten Phase nicht mehr vernachlässigbar ist. Für niedrige Drücke im Bereich des Standarddrucks ist dies im Allgemeinen nicht nötig. Für Bedingungen, unter denen man das Verhalten der Gasphase als ideal annehmen kann, ist es ausreichend, einen Term  $-RT \ln(p/p_0)$  in die Beschreibung der freien Enthalpie der Gasphase einzuführen.

#### 4.1.2 Lösungsphasen

In ihrer allgemeinen Form kann die freie Enthalpie  $G$  der Lösungsphase  $\phi$  durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$G^\phi - H^{\text{SER}} = {}^{\text{ref}}G^\phi + {}^{\text{id}}G^\phi + {}^{\text{ex}}G^\phi . \quad (4.11)$$

Der erste Beitrag  ${}^{\text{ref}}G^\phi$  stellt hierbei die freie Enthalpie der mechanischen Mischung der reinen Elemente bzw. der Komponenten im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis dar und ist gegeben durch

$${}^{\text{ref}}G^\phi = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \left[ {}^\circ G_i(T) - H_i^{\text{SER}}(298,15 \text{ K}) \right] . \quad (4.12)$$

Der zweite Term in Gleichung (4.11) ( ${}^{\text{id}}G^\phi$ ) berücksichtigt den Beitrag der Mischungs- bzw. Konfigurationsentropie  $S_C$  zur freien Enthalpie der Phase  $\phi$  und wird durch die Gleichung

$${}^{\text{id}}G^\phi = -TS_C = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (4.13)$$

dargestellt. Die Beiträge  ${}^{\text{ref}}G^\phi$  und  ${}^{\text{id}}G^\phi$  beschreiben die freie Enthalpie einer idealen Lösungsphase, d.h. einer Lösungsphase, in der die Wechselwirkungen zwischen gleichen und ungleichen Komponenten bzw. Spezies identisch sind. Der dritte Beitrag ( ${}^{\text{ex}}G^\phi$ ), der Exzessterm, erfasst alle Wechselwirkungen zwischen den Komponenten.

Zur analytischen Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der freien Enthalpie von Lösungsphasen werden Modelle, Approximationen oder Kombinationen aus beiden eingesetzt, die in den Exzessterm  ${}^{\text{ex}}G^\phi$  in Gleichung (4.11) eingehen. Um den zur Beschreibung der freien Enthalpie notwendigen Parametern eine physikalische Bedeutung zukommen zu lassen, muss das verwendete Modell hierbei so gewählt werden, dass es die kristallchemische und physikalische Realität der betreffenden Lösungsphase möglichst gut wiedergibt.

#### 4.1.2.1 Modell der regulären Lösung und Redlich-Kister-Formalismus

In idealen Lösungsphasen, d.h. in Lösungsphasen, in denen die Wechselwirkungen zwischen gleichen und ungleichen Komponenten identisch sind, ist der Exzessterm  ${}^{\text{ex}}G^\phi$  in Gleichung (4.11) Null. Das Verhalten von nicht idealen Lösungsphasen mit ungerichteten Wechselwirkungen, wie sie z.B. bei der metallischen oder der Van-der-Waals Bindung auftreten, kann mit Hilfe des Modells der regulären Lösung beschrieben werden. Unter der Voraussetzung konzentrationsunabhängiger Wechselwirkungen zwischen den Atomen sowie einer statistischen Verteilung der Atome erhält man nach Hildebrand [29Hil] für die integrale Mischungsenthalpie

$$\Delta H = x_A x_B Z N_L \left( \varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \right). \quad (4.14)$$

Hierbei sind  $N_L$  die Loschmidtsche Zahl,  $Z$  die Koordinationszahl und  $x_A$  und  $x_B$  die Molbrüche der Komponenten A und B. Die Wechselwirkungs- bzw. Bindungsenergien zwischen den einzelnen Atompaaren,  $\varepsilon_{AA}$ ,  $\varepsilon_{BB}$  und  $\varepsilon_{AB}$ , sind nur davon abhängig, welche Atome direkt benachbart sind. Der Einfluss der übrigen Umgebung des Atompaars wird vernachlässigt. Die Wechselwirkungsenergien sind negative Größen, d.h. ist

$$\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} > 0, \quad (4.15 \text{ a})$$

dann ist  $\Delta H$  positiv und die Enthalpie der Lösung ist im Vergleich zur idealen Lösung aufgrund abstoßender Wechselwirkungen zwischen den Konstituenten A und B erhöht. Bei tiefen Temperaturen kann dies zur Bildung einer Mischungslücke führen. Ist hingegen

$$\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} < 0, \quad (4.16 \text{ b})$$

so wird  $\Delta H$  negativ, die Lösungsphase wird energetisch stabilisiert und kann bei tiefen Temperaturen zur Bildung einer geordneten Überstruktur neigen. Bei

$$\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} = 0 \quad (4.17 \text{ c})$$

liegt der Fall einer idealen Lösung vor. Aufgrund der Konzentrationsunabhängigkeit der Wechselwirkungsenergien ist es möglich, den Wechselwirkungsterm in Gleichung (4.11) durch einen einzigen Parameter  $L_{A,B}$  zu ersetzen. Hiermit ergibt sich die integrale Mischungsenthalpie der Phase  $\phi$  zu

$$\Delta H = x_A x_B L_{A,B}^{\phi} = {}^{\text{ex}}G^{\phi}. \quad (4.18)$$

Der Parameter  $L_{A,B}^{\phi}$  kann dabei temperaturabhängig sein. Für reguläre Lösungen entspricht die integrale Mischungsenthalpie aus Gleichung (4.14) der freien Exzessenthalpie aus Gleichung (4.11).

Häufig reicht jedoch ein Wechselwirkungsparameter zur Beschreibung des Mischungsverhaltens einer Lösungsphase nicht aus. Daher ersetzen Redlich und Kister [48Red] den Wechselwirkungsterm in Gleichung (4.11) durch eine Potenzreihe des Arguments  $(x_A - x_B)$ , deren Parameter  ${}^{\vee}L$  temperaturabhängig sind. Der Exzessterm lautet dann

$${}^{\text{ex}}G^{\phi} = x_A x_B \sum_{v=0}^n {}^{\vee}L(T) \cdot (x_A - x_B)^v. \quad (4.19)$$

Für  $n = 0$  liegt eine reguläre Lösung vor. Ist  $n = 1$ , bezeichnet man das Verhalten der Lösung als subregulär. In der Regel sollte  $n \leq 2$  sein. Sind zur Beschreibung des Lösungsverhaltens einer Phase größere Werte für  $n$  notwendig, ist dies häufig ein Indiz dafür, dass ein falsches Modell zur Darstellung der Phase verwendet wurde.

Zur Extrapolation der thermodynamischen Funktionen in höherkomponentige Systeme muss der Exzessterm der freien Enthalpie ausgehend von der binären Beschreibung schrittweise entwickelt werden. Dies erfolgt in der Regel durch Aufsummieren der binären und – wenn notwendig – ternären Wechselwirkungsparameter. Hierfür wurden verschiedene Modelle entwickelt. Diese unterscheiden sich durch unterschiedliche geometrische Gewichtung der

Molenbrüche der Komponenten. In Abb. 4.1 sind die verschiedenen Extrapolationsmodelle schematisch dargestellt.

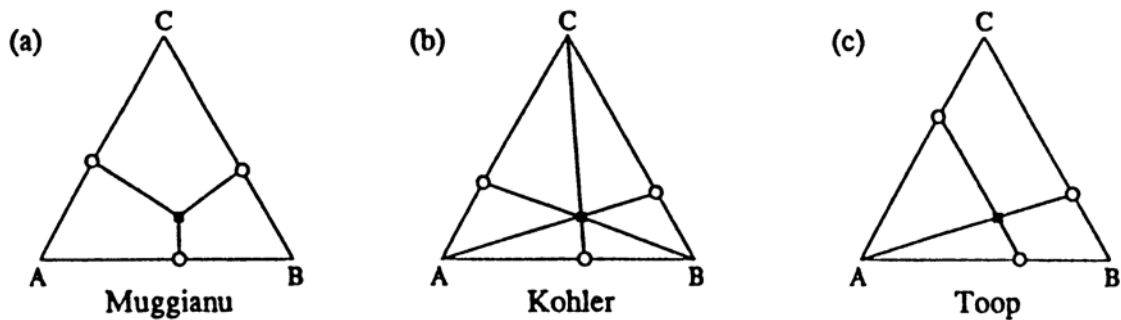


Abb. 4.1: Geometrische Darstellung der Extrapolationsmodelle nach Muggianu (a), Kohler (b) und Toop (c)

Die Modelle von Muggiano et al. [75Mug] und Kohler [60Koh] sind symmetrisch in Bezug auf die Gewichtung der einzelnen Komponenten, d.h. die Komponenten und somit die binären Randsysteme werden als gleichwertig betrachtet. Das Modell von Toop [65Too] wurde zur Extrapolation in Systemen entwickelt, bei denen sich ein binäres Randsystem stark von den beiden anderen Randsystemen unterscheidet. Bei dieser Beschreibung werden die Wechselwirkungsterme der beiden ähnlichen binären Randsysteme gleich gewichtet, während das dritte Randsystem eine davon abweichende Gewichtung erhält.

#### 4.1.2.2 Untergittermodell

Unterscheiden sich die Konstituenten einer festen Phase in Größe, Elektronegativität oder elektrischer Ladung, so tendieren sie dazu, kristallographisch unterschiedliche Gitterplätze zu bevorzugen, wofür Schmalzried [65Sch1] den Begriff Untergitter einführte. Zur Substitution eines Konstituenten durch einen anderen oder durch Leerstellen sind auf den verschiedenen Gitterplätzen verschieden große Energiebeträge notwendig. Sind die chemischen Unterschiede zwischen den Konstituenten sehr groß, dann findet aus energetischen Gründen keine Substitution auf den Gitterplätzen statt und es liegt eine stöchiometrische Phase vor. Wagner und Schottky [30Wag] zeigten jedoch, dass auch stöchiometrische Phasen Defekte aufweisen, wodurch ein mehr oder weniger großer Homogenitätsbereich erreicht wird. Sie lieferten erstmals eine quantitative Beschreibung der Homogenitätsbereiche von Verbindungen durch die Substitution regulärer Atome durch Zwischengitteratome, Leerstellen oder Antistrukturatome. Bei diesem Modell wird der stöchiometrischen Verbindung und den Defekten eine Bildungsenthalpie und eine Bildungsentropie zugeordnet. Grundlage für diese Modellvorstellung ist eine sehr geringe Defektkonzentration, da nur dann die Wechselwirkungen zwischen einzel-

nen Defekten vernachlässigbar sind und somit die Bildungsenthalpien der Defekte als konzentrationsunabhängige Größen angenommen werden können. Die Forderung nach geringen Defektkonzentrationen bedingt, dass mit dem Wagner-Schottky Modell nur Phasen mit kleinem Homogenitätsbereich beschrieben werden können.

Hillert und Staffanson [70Hil] entwickelten das sogenannte „Two-sublattice“-Modell zur Beschreibung des regulären Lösungsverhaltens von reziproken Salzpaaren. Sie definierten für die Kationen und die Anionen jeweils ein eigenes Untergitter, wobei sie von einer statistischen Verteilung der Ionen innerhalb eines Untergitters ausgingen. Bei dieser Modellvorstellung sitzen die nächsten Nachbarn eines Konstituenten immer auf einem anderen Untergitter. Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn, d.h. Wechselwirkungen zwischen Konstituenten unterschiedlicher Untergitter werden im Referenzanteil der freien Enthalpie  $-{}^{\text{ref}}G^\phi$  in Gleichung (4.11) – berücksichtigt. Energiebeiträge, die auf Wechselwirkungen von Konstituenten desselben Untergitters zurückzuführen sind, gehen zur Beschreibung der Abweichung vom idealen Verhalten in den Exzessterm  ${}^{\text{ex}}G^\phi$  ein.

### **„Compound-Energy“-Formalismus**

Sundman und Ågren [81Sun] erweiterten dieses „Two-Sublattice“-Modell auf Phasen mit beliebig vielen Untergittern und Konstituenten. Andersson et al. [86And] übertrugen diese Beschreibung auf Legierungen und führte den Namen „Compound-Energy“-Modell ein. Der Vorteil dieses Modells liegt darin, dass hier nicht, wie z.B. beim „Bond-Energy“-Modell, einzelnen Bindungen Energien zugeordnet werden, sondern der Verbindung als solcher. Dadurch können auch Phasen quantitativ beschrieben werden, deren Strukturen Gitterplätze mit unterschiedlichen Koordinationszahlen aufweisen. Beim „Compound-Energy“-Ansatz handelt es sich jedoch weniger um ein Modell als um einen mathematischen Formalismus, mit dem es möglich ist, eine Vielzahl verschiedener Modelle mit unterschiedlichem physikalischem Hintergrund zu beschreiben [01Hil]. Deshalb wurde der Begriff „Compound-Energy“-Modell durch die Bezeichnung „Compound-Energy“-Formalismus (CEF) ersetzt.

Beim CEF wird nicht wie beim Wagner-Schottky-Modell die freie Bildungsenthalpie von einzelnen Defekten beschrieben, sondern die von Verbindungen, die durch vollständige Substitution der regulären Atome durch Defekte auf den einzelnen Untergittern erzeugt werden. Diese Verbindungen stellen – insbesondere im Falle elektrisch geladener Konstituenten – meist fiktive Grenzzustände dar. Hierbei können verschiedene Arten von Defekten berücksichtigt werden: Antistrukturatome, Leerstellen, interstitielle Atome, Ionen, Atomcluster sowie Elektronen und Löcher. Ein umfassender Überblick über die Anwendungsbereiche des CEF wird in [01Fri] gegeben.

Eine binäre Lösungsphase  $\phi$  mit zwei Untergittern und den Konstituenten A und B kann durch die allgemeine Formel



beschrieben werden. Die erste Position in den Klammern stellt jeweils das regulär positionierte Atom dar, während an zweiter Stelle die Antistrukturatome angeführt sind.  $p$  und  $q$  geben hierbei die Anzahl der Gitterplätze pro Formeleinheit auf dem entsprechenden Untergitter an. Zur Beschreibung der Atomverteilung auf den Untergittern werden die Besetzungszahlen („site fractions“)  $y'_i$  und  $y''_i$  eingeführt. Sie repräsentieren die auf den Wert eins normierten Anteile der A- und B-Atome auf den Untergittern ' und ''. Die Zusammenhänge zwischen den Molenbrüchen  $x_A$  und  $x_B$  und den Besetzungszahlen können durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden:

$$\frac{p}{p+q} y'_A + \frac{q}{p+q} y''_A = x_A \quad \text{und} \quad \frac{p}{p+q} y'_B + \frac{q}{p+q} y''_B = x_B \quad (4.21)$$

Durch die Beziehungen

$$y'_A = 1 - y'_B \quad \text{und} \quad y''_A = 1 - y''_B \quad (4.22)$$

wird die Zahl der zur Beschreibung der Lösungsphase notwendigen unabhängigen Variablen von vier auf zwei reduziert. Zur Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts müssen für jede Zusammensetzung  $x_B$  Werte für  $y'_A$  und  $y''_A$  gefunden werden, so dass die freie Enthalpie der Phase  $\phi$  ein Minimum annimmt.

Aus Formel (4.20) ist ersichtlich, dass sich für die Phase  $\phi$  vier strukturelle Endglieder,  $A_p B_q$ ,  $A_p A_q$ ,  $B_p B_q$  und  $B_p A_q$  ergeben. Diesen – zum Teil fiktiven – Verbindungen werden die freien Enthalpien  ${}^\circ G_{A:B}$ ,  ${}^\circ G_{A:A}$ ,  ${}^\circ G_{B:B}$  und  ${}^\circ G_{B:A}$  zugeordnet. Bei dieser Form der Darstellung werden Konstituenten auf unterschiedlichen Untergittern durch einen Doppelpunkt getrennt. Konstituenten desselben Untergitters werden durch Komma voneinander getrennt. Die freien Enthalpien  ${}^\circ G_{i;j}$  sind temperaturabhängig. Für den Fall der Verbindung  $A_p B_q$  kann diese Temperaturabhängigkeit analog zu Gleichung (4.7) durch

$$\begin{aligned} {}^\circ G_{A:B} &= G_{A:B} - p H_A^{\text{SER}} - q H_B^{\text{SER}} \\ &= A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^{-1} + FT^3 \end{aligned} \quad (4.23)$$

beschrieben werden. Der Referenzteil der freien Enthalpie der Phase  $\phi$  pro Formeleinheit ergibt sich zu:

$$\text{ref } G^\phi = y'_A y''_B {}^\circ G_{A:B}^\phi + y'_A y''_A {}^\circ G_{A:A}^\phi + y'_B y''_B {}^\circ G_{B:B}^\phi + y'_B y''_A {}^\circ G_{B:A}^\phi \quad (4.24)$$

Diese Gleichung definiert einen Referenzzustand der freien Enthalpie des Systems, der durch eine Fläche im Raum dargestellt werden kann. Diese Fläche befindet sich über einem Zusammensetzungsquadrat, das alle Zusammensetzungen der Phase  $\phi$  enthält und dessen Eckpunkte durch die vier strukturellen Endglieder gegeben sind (Abb. 4.2).

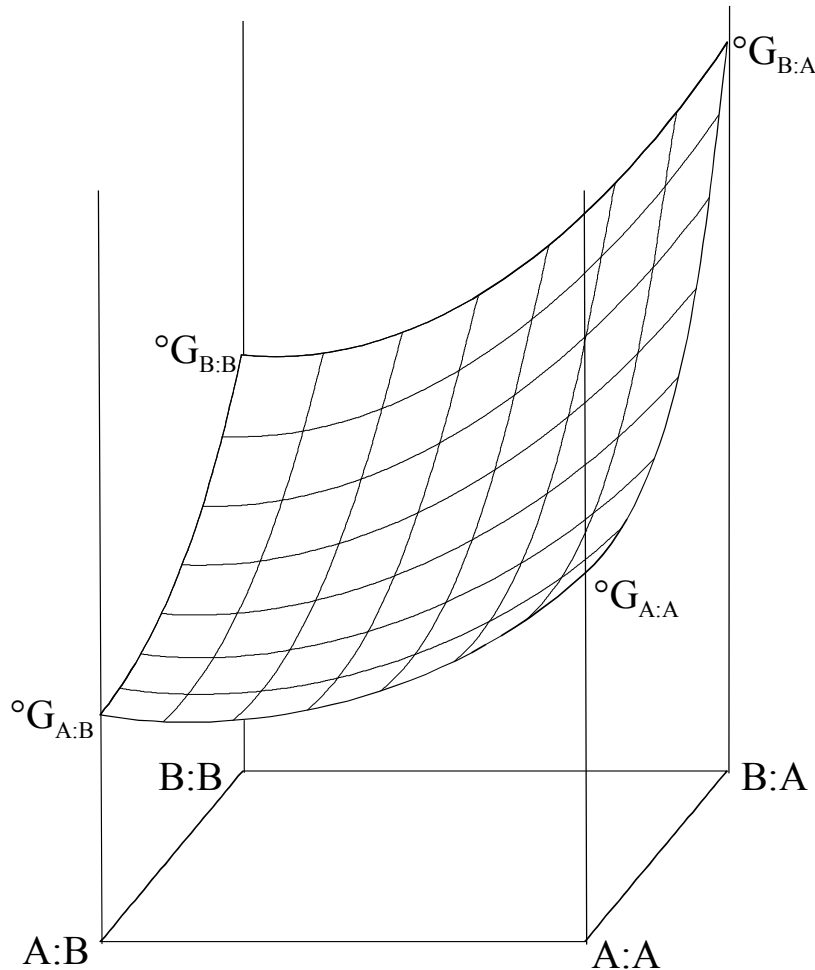


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der Referenzfläche der freien Enthalpie im System  $(A,B)_p(B,A)_q$ .

Unter der Voraussetzung einer statistischen Verteilung der Konstituenten auf den Untergittern wird die Konfigurationsentropie für jedes Untergitter separat berechnet. Somit erhält man den Anteil der Konfigurationsentropie zur freien Enthalpie der Phase  $\phi$  pro Formeleinheit:

$${}^{\text{id}}G^\phi = RT[p(y'_A \ln y'_A + y'_B \ln y'_B) + q(y''_A \ln y''_A + y''_B \ln y''_B)] . \quad (4.25)$$

Im Exzessanteil der freien Enthalpie werden Wechselwirkungen zwischen Konstituenten desselben Untergitters berücksichtigt. Diese können z.B. mit Hilfe von Redlich-Kister-Polynomen beschrieben werden. Für den Fall der regulären Lösung ergibt sich für die freie Exzessenthalpie pro Formeleinheit der Phase  $\phi$  :



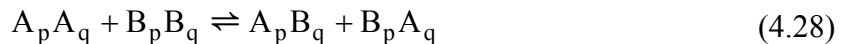
$${}^{\text{ex}}G^\phi = y'_A y'_B \left( y''_A {}^0L_{A,B:A}^\phi + y''_B {}^0L_{A,B:B}^\phi \right) + y''_A y''_B \left( y'_A {}^0L_{A:A,B}^\phi + y'_B {}^0L_{B:A,B}^\phi \right). \quad (4.26)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (4.24), (4.25) und (4.26) in Gleichung (4.11) erhält man unter Berücksichtigung der Gleichungen (4.22) für die freie Enthalpie pro Formeleinheit der Phase  $\phi$  :

$$\begin{aligned} G^\phi(T, x) - H^{\text{SER}}(298,15\text{K}) = & \quad (4.27) \\ & {}^\circ G_{A:B}^\phi \cdot (1 - y'_B) y''_B \\ & + {}^\circ G_{A:A}^\phi \cdot (1 - y'_B) (1 - y''_B) \\ & + {}^\circ G_{B:B}^\phi \cdot y'_B y''_B \\ & + {}^\circ G_{B:A}^\phi \cdot y'_B (1 - y''_B) \\ & + RT \left[ p \left( (1 - y'_B) \ln(1 - y'_B) + y'_B \ln y'_B \right) \right. \\ & \left. + q \left( (1 - y''_B) \ln(1 - y''_B) + y''_B \ln y''_B \right) \right] \\ & + {}^0L_{A,B:B}^\phi \cdot (1 - y'_B) y'_B y''_B \\ & + {}^0L_{A,B:A}^\phi \cdot (1 - y'_B) y'_B (1 - y''_B) \\ & + {}^0L_{A:B,A}^\phi \cdot (1 - y'_B) y''_B (1 - y''_B) \\ & + {}^0L_{B:B,A}^\phi \cdot y'_B y''_B (1 - y''_B) \\ & + {}^1L_{A,B:B}^\phi \cdot (1 - y'_B) y'_B (1 - 2y'_B) y''_B \\ & + {}^1L_{A,B:A}^\phi \cdot (1 - y'_B) y'_B (1 - 2y'_B) (1 - y''_B) \\ & + {}^1L_{A:B,A}^\phi \cdot (1 - y'_B) y''_B (1 - y''_B) (1 - 2y''_B) \\ & + {}^1L_{B:B,A}^\phi \cdot y'_B y''_B (1 - y''_B) (1 - 2y''_B) \\ & + \dots \end{aligned}$$

Sowohl die subregulären ( ${}^1L\dots$ ) als auch die regulären ( ${}^0L\dots$ ) Wechselwirkungsparameter können hierbei temperaturabhängig sein. In der Regel sind die Wechselwirkungen zwischen den Konstituenten experimentell wenig erforscht, so dass nicht alle Wechselwirkungsparameter aufgrund von Experimentaldaten bestimmt werden können. Zur Reduzierung der Zahl der anzupassenden Parameter werden deshalb Parameter, die nicht durch experimentelle Daten belegt sind und keinen wesentlichen Beitrag zur freien Enthalpie liefern, häufig abgeschätzt.

Die beschriebenen Grenzverbindungen der Phase  $\phi$  stehen durch die reziproke Reaktion



zueinander in Beziehung. Dieser Reaktion kann eine freie Reaktionsenthalpie

$$\Delta G_{AB:AB} = {}^\circ G_{A:B} + {}^\circ G_{B:A} - {}^\circ G_{A:A} - {}^\circ G_{B:B} \quad (4.29)$$

zugeordnet werden. Ihr Wert beschreibt die Tendenz des Systems zur Verbindungsbildung bzw. zur Entmischung.

Zur Darstellung von Phasen komplexerer Struktur reichen zwei Untergitter häufig nicht aus. In diesen Fällen muss zusätzlich ein drittes oder gegebenenfalls noch weitere Untergitter eingeführt werden. Die Untergitter im Modell müssen sich an der Kristallstruktur orientieren. Mehrere ähnlich koordinierte Untergitter der Kristallstruktur können im Modell zu einem zusammengefasst werden. Andersson et al. [86And] haben für den Fall einer Phase mit drei Untergittern eine allgemeine Formel für die Beschreibung der freien Enthalpie mit Hilfe des CEF gegeben:

$$G^\phi - H^{\text{SER}} = \sum_j y'_j \sum_k y''_k \sum_l y'''_l {}^\circ G_{j:k:l} + RT \sum_{s=1}^3 a^s \sum_i y_i^s \ln y_i^s + {}^{\text{ex}} G^\phi \quad (4.30)$$

Hierbei steht  $s$  für die Nummer des Untergitters und  $a^s$  gibt die Anzahl der Gitterplätze auf dem betreffenden Untergitter pro Formeleinheit an. Der Exzessanteil der freien Enthalpie kann auch hier in Form von Redlich-Kister-Polynomen dargestellt werden.

Im Falle ionischer Verbindungen sind die Konstituenten auf den Untergittern elektrisch geladen. Bei der Beschreibung solcher Verbindungen durch den CEF können deshalb strukturelle Endglieder auftreten, die nicht elektrisch neutral sind. Diese geladenen Endglieder können dann nur in elektrisch neutralen Kombinationen miteinander existieren, die alle auf einer sogenannten neutralen Linie des Zusammensetzungsvierecks liegen. Durch die Einführung dieser Elektroneutralitätsbedingung kann die Anzahl der zu bestimmenden unabhängigen Variablen weiter reduziert werden.

### Modell der Partiiell Ionischen Schmelze

Durch Erwärmen ionischer Festkörper über ihren Schmelzpunkt geht die Fernordnung, d.h. die periodische Anordnung aller Strukturelemente, verloren. Die elektrostatischen Kräfte, die auch oberhalb des Schmelzpunktes zwischen den Ionen wirksam sind, lassen jedoch die Annahme zu, dass auch in der Schmelzphase eine Nahordnung erhalten bleibt. In erster Näherung sind also Ionen immer von entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben.

Auf Grundlage dieser Annahme führte Temkin [45Tem] zur Beschreibung ionischer Schmelzen ein Modell ein, bei dem die Kationen und Anionen jeweils auf einem getrennten Untergitter sitzen. Ein Austausch eines Kations gegen ein Anion oder umgekehrt wird damit ausgeschlossen. Es tragen nur Platzwechselforgänge von Kationen bzw. Anionen untereinander

der, d.h. Platzwechselfvorgänge innerhalb desselben Untergitters, zur Konfigurationsentropie der Schmelze bei. Eine ideale Mischung der Kationen ( $C_i$ ) auf dem einen und der Anionen ( $A_j$ ) auf dem anderen Untergitter wird hierbei vorausgesetzt.

Ausgehend von diesen Modellvorstellungen entwickelte Hillert [85Hil] ein erweitertes Untergittermodell, das es ermöglicht, auch Schmelzen mit elektroneutralen Konstituenten zu beschreiben. Bei diesem Modell sitzen die Kationen auf einem separaten Untergitter, während auf dem zweiten Untergitter neben den Anionen auch geladene Leerstellen ( $V_a$ ) und neutrale Atomcluster ( $B_k$ ) zugelassen sind. Die Einführung von Leerstellen erlaubt zum Beispiel in Metall-Sauerstoff-Systemen die durchgehende Beschreibung der Schmelzphase von der metallischen bis zur rein oxidischen Schmelze. Formal lässt sich eine solche Schmelzphase durch

$$\left( C_i^{v_i} \right)_P \left( A_j^{v_j}, V_a^{-Q}, B_k \right)_Q \quad (4.31)$$

darstellen. Die oberen Indizes  $v_i, v_j$  und  $-Q$  bezeichnen die Ladungszustände. Da die Ionen unterschiedliche Wertigkeiten aufweisen können, muss die Größe der Untergitter variabel sein, um die Elektroneutralitätsbedingung im gesamten Konzentrationsbereich zu erfüllen. Die stöchiometrischen Zahlen  $P$  und  $Q$  müssen sich also mit der Zusammensetzung der Schmelzphase ändern. Den Leerstellen wird in diesem Modell formal eine negative Ladung vom Betrag  $Q$  zugeordnet. Die Zahlenwerte für  $P$  und  $Q$  ergeben sich aus:

$$P = \sum_j v_j y_{A_j} + Q y_{V_a} \quad (4.32)$$

$$Q = \sum_i v_i y_{C_i} \quad (4.33)$$

## 4.2 Thermodynamisches Gleichgewicht

Grundlage für die Berechnung von Phasengleichgewichten ist die Erfüllung von Gleichgewichtsbedingungen, die auf verschiedene Arten formuliert werden können. Die Gleichgewichtsbedingung für ein isobar-isothermes System ohne Materieaustausch mit der Umgebung ist erfüllt, wenn die freie Enthalpie des Gesamtsystems bei einer gegebenen Bruttozusammensetzung  $x_i^0$  und einer Gesamtmenge  $N$  ein Minimum hat:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial x_i} \right)_{x_i^0, T, p} = 0 \quad (4.34)$$

Auf Grundlage dieser Formulierung leitete Gibbs eine hierzu äquivalente Beschreibung ab, die besagt, dass das chemische Potential  $\mu$  jeder Komponente  $i$  in allen miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen gleich sein muss:

$$\mu_i' = \mu_i'' = \mu_i''' \dots \quad (4.35)$$

Eine davon abgeleitete Art der Formulierung der Gleichgewichtsbedingung ist die der gemeinsamen Tangente. Hiernach befinden sich zwei Phasen miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn an die Kurven ihrer integralen freien Enthalpie in der  $G$ - $x$ -Darstellung eine gemeinsame Tangente gelegt werden kann. Dies gilt jedoch nur für binäre Systeme. In ternären Systemen wird die Tangente durch Tangentialebenen ersetzt.

### 4.3 Thermodynamische Optimierung

Ziel einer thermodynamischen Optimierung eines Systems nach der CALPHAD-Methode ist die Bestimmung der unbekanntenen Koeffizienten  $A \dots F$  in Gleichung (4.7), um eine analytische Beschreibung der thermodynamischen Funktionen zu erhalten. Zur Ermittlung dieser Zahlenwerte stehen drei Methoden zur Verfügung:

- Quantenmechanische Berechnungen (sog. „First Principles“-Methode)
- Bestimmung aus Experimentalwerten durch das Gauß-Verfahren oder die „Trial and Error“-Methode
- Abschätzungen

Die quantenmechanische Berechnung ist die physikalisch zu bevorzugende Methode. Jedoch reicht die Genauigkeit dieser Berechnungen in der Regel nicht aus, um mit Experimentalwerten vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Deshalb wurde diese Methode in dieser Arbeit nicht angewandt. Die Koeffizienten wurden im Wesentlichen mit Hilfe des Gauß-Verfahrens und der „Trial and Error“-Methode ermittelt. In Fällen, in denen die Experimentaldaten nicht ausreichten, um alle Koeffizienten zu bestimmen, wurden thermodynamische Größen abgeschätzt.

#### 4.3.1 „Trial and Error“-Methode

Bei dieser Methode werden die Startwerte für die Koeffizienten abgeschätzt. Die mit diesen Startwerten berechneten thermodynamischen Funktionen werden mit den Experimentaldaten verglichen. Danach werden die Koeffizienten so lange systematisch verändert, bis die bestmögliche Übereinstimmung zwischen der berechneten Funktion und den experimentellen Daten erreicht ist. Mit wachsender Anzahl anzupassender Koeffizienten wird die „Trial and Error“-Methode sehr unübersichtlich. Deshalb wird sie in der Regel nur in Fällen angewendet, in denen nur wenige Koeffizienten zu bestimmen sind.

### 4.3.2 Gauß-Verfahren

Das Gauß-Verfahren findet Anwendung, wenn viele experimentelle Daten vorliegen und mehrere Koeffizienten an diese angepasst werden sollen. Für jeden zu bestimmenden Koeffizienten wird hierbei zunächst ein Startwert abgeschätzt. Mit dem so erhaltenen Datensatz wird zu jedem Experimentalwert ein Rechenwert gebildet. Die Differenz zwischen gemessenem ( $M$ ) und berechnetem Wert ( $\chi$ ) multipliziert mit einem Gewichtungsfaktor ( $\gamma$ ) wird als Fehler ( $f$ ) bezeichnet:

$$f = (M - \chi) \cdot \gamma \quad (4.36)$$

Die Koeffizienten werden nun so lange iterativ verändert, bis die Summe der Fehlerquadrate aller Messungen ein Minimum aufweist:

$$\sum_{i=1}^n f_i^2 = \sum_{i=1}^n \gamma_i (M_i - \chi_i)^2 = \min \quad (4.37)$$

In die thermodynamische Optimierung nach dem Gauß-Verfahren gehen Experimentalwerte unterschiedlicher Messwerttypen ein. Durch Multiplikation mit dem Gewichtungsfaktor  $\gamma$  werden die Fehlerquadrate dieser unterschiedlichen Messgrößen dimensionslos und somit miteinander vergleichbar. Darüber hinaus ist es möglich, durch unterschiedliche Gewichtung zuverlässige Experimentalwerte gegenüber weniger zuverlässigen Daten in der Optimierung stärker zu berücksichtigen. Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung des Gauß-Verfahrens ist eine Gauß'sche Normalverteilung der Messfehler, d.h. für die Rechnung dürfen nur Experimentalwerte verwendet werden, die mit zufälligen Fehlern behaftet sind. Mit systematischen Fehlern behaftete Messreihen dürfen bei der Rechnung nicht berücksichtigt werden. Daher ist vor der Optimierung eine kritische Bewertung der verfügbaren experimentellen Daten notwendig.

### 4.3.3 Abschätzungen

Ist es aufgrund fehlender Experimentalwerte nicht möglich, alle Koeffizienten mit dem Gauß-Verfahren anzupassen, so können die benötigten thermodynamischen Funktionen mit Hilfe semiempirischer Abschätzungsmodelle bestimmt werden. Die bekanntesten sind das Miedema-Modell zur Abschätzung der Bildungsenthalpien von Übergangsmetallverbindungen [80Mie] und das Modell von Kubaschewski und Ünal [77Kub] zur Abschätzung von Wärmekapazitäten ionischer Feststoffe.

### 4.3.4 Experimentalwerte

Zur thermodynamischen Optimierung können alle Messwerttypen herangezogen werden, die durch die analytische thermodynamische Beschreibung des Systems quantitativ erfasst werden können. Im Wesentlichen unterscheidet man drei Arten von Experimentalwerten:

- Phasendiagrammdaten
- Enthalpiedaten
- chemische Potentiale

Prinzipiell sollten bei einer thermodynamischen Optimierung Messwerte aus mindestens zwei dieser Kategorien von Messwerttypen verwendet werden, um einen konsistenten thermodynamischen Datensatz zu erstellen. Die mit den verschiedenen Messwerttypen verbundenen Messverfahren sind ausführlich in der Standardliteratur [93Kub] beschrieben und werden deshalb im Folgenden nur in einem kurzen Überblick zusammengefasst.

#### 4.3.4.1 Phasendiagrammdaten

Für die Bestimmung von Phasengrenzen in Zustandsdiagrammen stehen verschiedene Untersuchungsmethoden zur Verfügung:

- mikroskopische und metallographische Verfahren
- chemische Analysen
- thermische Analyseverfahren (DTA, TG, DSC, Dilatometrie)
- Röntgendiffraktometrie (Gitterkonstantenbestimmung, Phasenanalyse)
- Messung physikalischer Eigenschaften

Hierbei ist streng zu unterscheiden, ob bei dem angewendeten Verfahren die Umwandlungstemperatur an Proben konstanter Zusammensetzung gemessen wurde (z.B. DTA, TG, DSC) oder ob bei einer vorgegebenen Temperatur Proben unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht wurden (z.B. röntgenographische Methoden). Diese beiden Fälle müssen unterschieden werden, da die Messwerte auf unterschiedliche Weise in die Fehlergleichung (4.36) eingehen.

#### 4.3.4.2 Enthalpiedaten

Zur Bestimmung von Enthalpiedaten kommen kalorimetrische Untersuchungsmethoden, wie zum Beispiel DSC (Differential Scanning Calorimetry), Mischungs-, Reaktions- oder Lösungskalorimetrie zum Einsatz. Mit Hilfe dieser Methoden werden Wärmeeffekte gemessen,

die die Proben je nach Verfahren bei thermischer Behandlung, bei chemischen Reaktionen oder beim Auflösen in einem Lösungsmittel erfahren. Aus diesen Messungen lassen sich Wärmekapazitäten, Bildungs-, Reaktions- und Umwandlungsenthalpien sowie integrale und partielle Mischungsenthalpien ableiten.

#### 4.3.4.3 Chemische Potentiale

Das chemische Potential oder die partielle freie Enthalpie einer Komponente in einer ein- oder mehrphasigen Probe wird hauptsächlich durch Messungen der elektromotorischen Kraft (EMK) oder durch Dampfdruckmessungen bestimmt. Häufig werden die Ergebnisse nicht als chemische Potentiale sondern als Aktivitäten angegeben. Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung des Gauß-Verfahrens ist eine Gleichverteilung der Fehler. Bei fast allen Messmethoden ist jedoch eine Gleichverteilung der Fehler im chemischen Potential wahrscheinlicher als eine Gleichverteilung der Fehler in der Aktivität. Deshalb wurden experimentelle Daten dieses Typs immer als chemische Potentiale eingegeben.

## 4.4 Kristallstrukturen

Die im System Co-Fe-Mn-O auftretenden oxidischen Phasen weisen unterschiedliche Kristallstrukturen auf. Die Monoxid-Phase,  $(\text{Co,Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$ , kristallisiert in der NaCl-Struktur, während  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , die bei hohen Temperaturen eine durchgehende Lösungsphase,  $(\text{Co,Fe,Mn})_3\text{O}_4$ , bilden, in der kubischen Spinell-Struktur kristallisieren. Bei  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  wird die Spinell-Struktur unterhalb von 1445 K tetragonal verzerrt [94Cou].  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tritt in der hexagonalen Korund-Struktur auf, während  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  in der kubischen Bixbyit-Struktur kristallisiert. Pyrolusit ( $\text{MnO}_2$ ) ist in Sauerstoff-Atmosphäre unter Normaldruck nur bei Temperaturen unterhalb ca. 770 K [82Che] thermodynamisch stabil und besitzt in diesem Temperaturbereich Rutil-Struktur. Auf die kubische und tetragonale Spinell-Struktur sowie die Bixbyit-Struktur wird im Folgenden näher eingegangen.

### 4.4.1 Kubische Spinell-Struktur

Die Kristallstruktur der Spinelle wurde von Bragg [15Bra] und Nishikawa [15Nis] unabhängig voneinander bestimmt. Sie besteht aus einer kubisch dicht gepackten Anordnung von Anionen, in deren Zwischengitterplätze die Kationen eingelagert sind. Die allgemeine Summenformel von Spinell-Verbindungen lautet  $\text{AB}_2\text{X}_4$ , wobei A und B Kationen unterschiedlicher Wertigkeit und X ein Anion (O, S, Se oder Te) repräsentieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden lediglich oxidische Spinelle der Form  $\text{AB}_2\text{O}_4$  betrachtet, die die Mehrzahl der in der Natur auftretenden Spinell-Verbindungen ausmachen. Je nach Wertigkeit der Kationen unter-

scheidet man zwischen 2-3-Spinellen – Spinelle, die aus zweiwertigen und dreiwertigen Kationen aufgebaut sind, wie z.B.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  – und 4-2-Spinellen aus vierwertigen und zweiwertigen Kationen (z.B.  $\text{TiMg}_2\text{O}_4$ ). Daneben gibt es Verbindungen mit Spinell-Struktur aus einwertigen und sechswertigen Kationen (z.B.  $\text{Li}_2\text{MnO}_4$ ). Sie werden als 6-1-Spinelle bezeichnet [47Ver].

Die Elementarzelle des Spinells umfasst acht Formeleinheiten  $\text{AB}_2\text{O}_4$  und besteht somit aus 56 Atomen, d. h. 32 Anionen und 24 Kationen. Von den 64 tetraedrisch koordinierten Zwischengitterplätzen (A-Plätze) sind acht durch Kationen besetzt. Die restlichen 16 Kationen besetzen die Hälfte der 32 Oktaederplätze (B-Plätze). Somit lässt sich die Kristallstruktur der Spinelle formal mit drei Untergittern beschreiben, einem Anionen-Untergitter sowie einem tetraedrischen und einem oktaedrischen Kationen-Untergitter. In Abb. 4.3 ist die kubische Spinell-Struktur dargestellt. Zur Verdeutlichung der Koordination der Zwischengitterplätze ist jeweils ein Tetraederplatz und ein Oktaederplatz hervorgehoben.

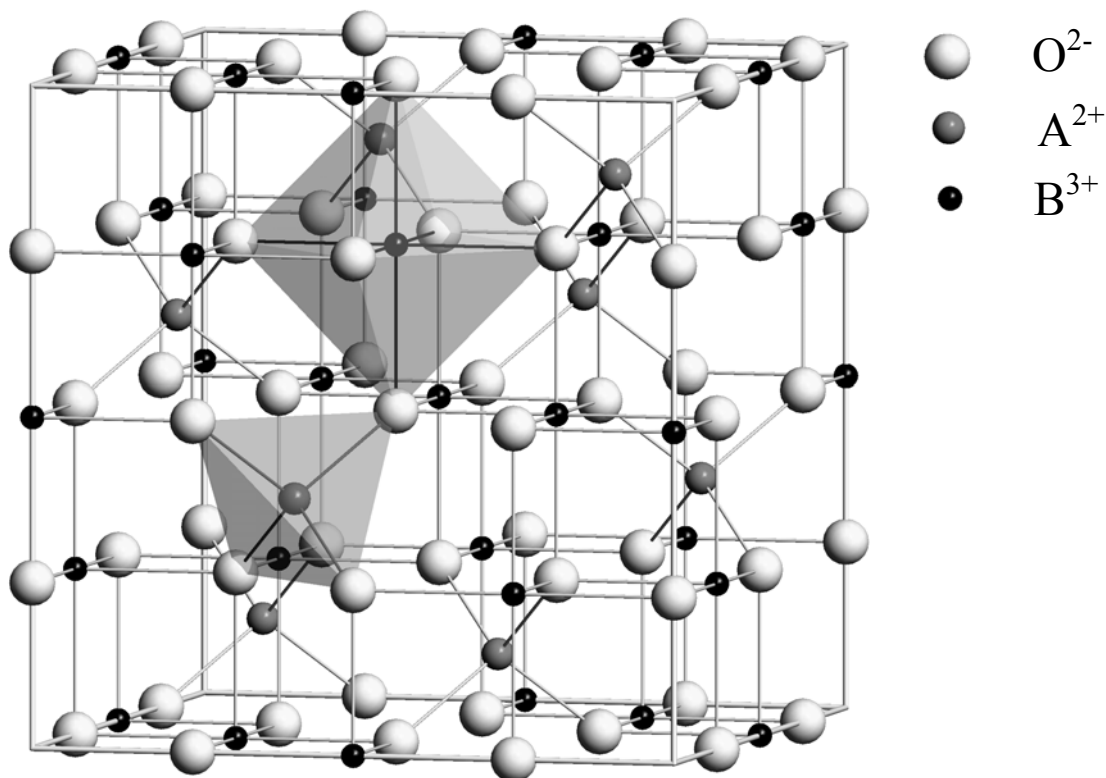


Abb. 4.3: Idealierte Kristallstruktur einer normalen Spinell-Verbindung  $\text{AB}_2\text{O}_4$ .

Sind die jeweiligen Kationen-Untergitter in statistischer Weise besetzt – d.h. es liegt keine Ordnungseinstellung innerhalb der Untergitter vor – kann der Spinell der Raumgruppe  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  (Nr. 227 in den International Tables for Crystallography [96Int]) zugeordnet werden. Die Beschreibung der Atompositionen im Spinell hängt von der Wahl des Ursprungs der Elementar-



zelle in der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  ab [99Sic]. In der Regel wird entweder ein besetzter Tetraederplatz mit Punktsymmetrie  $\bar{4}3m$  oder eine Leerstelle auf dem oktaedrischen Untergitter mit Punktsymmetrie  $\bar{3}m$  als Ursprung der Elementarzelle gewählt. Die Koordinaten der Anionen im Gitter werden in Abhängigkeit vom Anionenparameter  $u$  angegeben. Für eine ideal kubisch dicht gepackte Anordnung der Anionen ist  $u_{\text{ideal}}^{\bar{4}3m} = 0,375$  bzw.  $u_{\text{ideal}}^{\bar{3}m} = 0,250$ , wenn der Ursprung bei  $\bar{4}3m$  bzw. bei  $\bar{3}m$  gewählt wird. In realen Kristallen sind die Anionen meist aus ihren idealen Positionen verschoben. Diese Verschiebung wird mit Hilfe des Parameters  $u$  beschrieben und führt zur Veränderung kristallographischer Größen, wie zum Beispiel der Bindungslängen, Bindungswinkel, des Volumens der Zwischengitterplätze sowie der Symmetrie der Koordinationspolyeder. Steigt  $u$  ausgehend vom Idealwert an, entfernen sich die Anionen in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung von den tetraedrisch koordinierten Kationen, was zu einer Vergrößerung der Tetraederplätze und einer entsprechenden Verkleinerung der Oktaederplätze führt. Hierdurch wird das Anionen-Untergitter so angepasst, dass Kationen unterschiedlicher Größe eingelagert werden können.

### Kationenverteilung

Die Tendenz eines Kations, im Gitter entweder einen Tetraeder- oder einen Oktaederplatz einzunehmen, wird durch Faktoren wie z.B. elektrostatisches Potential, Kationenladung und -radius sowie, im Fall von Übergangsmetallionen, durch stabilisierende Kristallfeld-Effekte bestimmt. Quantitativ lässt sich diese Bevorzugung eines bestimmten Zwischengitterplatzes mit Hilfe der sogenannten „site preference energy“ [57Dun, 57McC, 67Nav] beschreiben. Jedem Kation wird für die verschiedenen Zwischengitterplätze eine solche Energie zugeordnet. Hierdurch ist es möglich, Aussagen über die Kationenverteilung zu machen.

Für die Kationenverteilung in Spinellen existieren zwei Grenzzustände, für die Verwey und Heilmann [47Ver] die Bezeichnungen „normaler“ und „inverser“ Spinell eingeführt haben. Bei einem normalen 2-3-Spinell befinden sich alle zweiwertigen Kationen auf Tetraederplätzen und die dreiwertigen Kationen ausschließlich auf Oktaederplätzen. Sind die Tetraederplätze durch dreiwertige Kationen und die Oktaederplätze je zur Hälfte von zweiwertigen und dreiwertigen Kationen besetzt, so wird diese Anordnung als inverser Spinell bezeichnet. Viele 2-3-Spinell-Verbindungen ( $AB_2O_4$ ) besitzen Kationenverteilungen, die zwischen diesen beiden Grenzzuständen liegen und können durch die Summenformel

$$\left( A_{1-\lambda}^{2+} B_{\lambda}^{3+} \right) \left[ A_{\lambda}^{2+} B_{2-\lambda}^{3+} \right] O_4^{2-} \quad (4.38)$$

beschrieben werden. Hierbei stehen die tetraedrisch koordinierten Kationen in runden, die oktaedrisch koordinierten in eckigen Klammern. Der Inversionsgrad  $\lambda$  gibt den Anteil drei-

wertiger Kationen an, der auf Tetraederplätzen sitzt. Für normale Spinelle ist  $\lambda = 0$ , für inverse Spinelle ist  $\lambda = 1$ . Bei  $\lambda = 2/3$  liegt eine statistische Verteilung der Kationen vor. Der Inversionsgrad ist temperaturabhängig, da mit zunehmender thermischer Aktivierung Kationen aus ihrem bevorzugten Untergitter entfernt und in das energetisch ungünstigere Untergitter eingebaut werden können. Mit steigender Temperatur streben alle Spinelle eine statistische Verteilung der Kationen an.

Die grundlegenden thermodynamischen Zusammenhänge von Kationenumordnungsprozessen in Spinellen wurde von Navrotsky und Kleppa [67Nav] sowie O'Neill und Navrotsky [83ONe, 84ONe] zusammengefasst.

#### 4.4.2 Tetragonal verzerrte Spinell-Struktur

Hausmannit ( $\alpha$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) besitzt bei Raumtemperatur eine tetragonal verzerrte Spinell-Struktur – Raumgruppe  $I4_1/amd$ , Nr. 141 in den International Tables for Crystallography [96Int] –, die sich aus der kubischen Spinell-Struktur ableiten lässt [74Nog]. Die Elementarzelle von  $\alpha$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$  beinhaltet vier Formeleinheiten  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Oberhalb von 1423-1445 K wandelt sich das tetragonal verzerrte  $\alpha$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$  in kubisches  $\beta$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$  um [88Dor, 80Pol]. Zwischen der Orientierung der Elementarzelle von  $\alpha$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und der von  $\beta$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$  bestehen feste kristallographische Zusammenhänge [94Cou].

Ursache für diese Strukturumwandlung ist ein Jahn-Teller-Effekt der  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen auf den Oktaederplätzen [57Dun, 71Bra2, 88Dor, 94Cou]. Dieser ist auf die Aufspaltung der Energieniveaus der 3d-Orbitale von oktaedrisch mit Anionen koordinierten Übergangsmetallionen zurückzuführen. Der Jahn-Teller-Effekt hat eine lokale Verzerrung der Koordinationspolyeder zur Folge. Treten zwischen den einzelnen Ionen ausreichend starke Wechselwirkungen auf, wie zum Beispiel bei  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , so kann es zu kooperativen Deformationsphänomenen und somit zu einer makroskopischen Deformation des Kristallgitters kommen [57Dun].

#### 4.4.3 Bixbyit-Struktur

Die Bixbyit-Struktur wurde nach dem Mineral Bixbyit  $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$  benannt und von Pauling und Shappell [30Pau] sowie von Dachs [56Dac] beschrieben. Neben  $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$  kristallisieren auch  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  sowie viele Seltene-Erd-Oxide der Summenformel  $\text{M}_2\text{O}_3$  in der Bixbyit-Struktur. Sie ist kubisch, besitzt 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle und kann der Raumgruppe  $Ia\bar{3}$  (Nr. 206 in [96Int]) zugeordnet werden. Die Kationen sind in dieser Struktur in nahezu dicht gepackter Weise angeordnet, wobei jedes Kation von sechs Sauerstoffionen umgeben ist. Die Sauerstoffionen entsprechen hierbei jeweils den Eckpunkten eines stark

verzerrten Oktaeders. In der Bixbyit-Struktur werden zwei kristallographisch nicht äquivalente Oktaederplätze von den Kationen besetzt. Zur Unterscheidung dieser beiden unterschiedlichen Oktaederplätze werden sie im Folgenden gemäß der Wyckoff-Notation als 8b- bzw. 24d-Plätze bezeichnet. Die 8b-Plätze weisen die Punktsymmetrie  $\bar{3}$ , die 24d-Plätze die Punktsymmetrie 2 auf. Die Kristallstruktur des Bixbyits ist in Abb. 4.4 dargestellt. In dieser Darstellung ist jeweils ein Oktaeder der beiden unterschiedlichen Punktsymmetrien hervorgehoben.

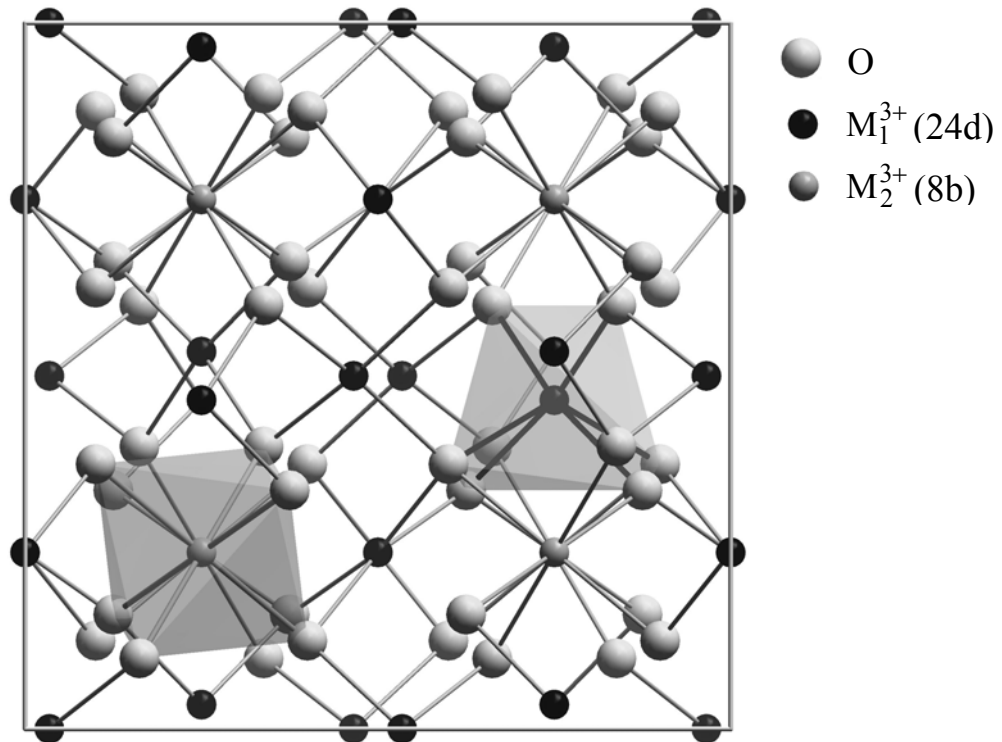


Abb. 4.4: Kristallstruktur des Bixbyits. Jeweils ein Koordinationspolyeder der 24d- und der 8b-Plätze sind hervorgehoben.

Formal lässt sich die Bixbyit-Struktur aus der  $\text{CaF}_2$ -Struktur ableiten, indem deren Gitterkonstante verdoppelt wird und ein Viertel der Anionenpositionen in geordneter Weise unbesetzt bleiben. Die Koordination der Kationen hat somit wie in der  $\text{CaF}_2$ -Struktur die Geometrie eines Hexaeders, bei dem jedoch zwei Ecken unbesetzt sind, so dass die Kationen nur von jeweils sechs Sauerstoffionen koordiniert sind. Untersuchungen von Grant et al. [68Gra] im System  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  haben ergeben, dass im Bixbyit-Mischkristall die  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen bei allen Temperaturen die weniger symmetrischen 24d-Plätze bevorzugen. Dies ist vermutlich auf die durch den Jahn-Teller-Effekt hervorgerufene asymmetrische Elektronenverteilung der  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen zurückzuführen.

## 5 Optimierung und Berechnung von Phasengleichgewichten im System Co-Fe-Mn-O

### 5.1 System Fe-Mn

Im System Eisen-Mangan treten keine binären Verbindungen auf. Die substitutionellen Mischkristalle  $\alpha$ -Mn und  $\beta$ -Mn lösen bis zu 34,3 bzw. 31,6 At.-% Eisen (Abb. 5.1). Im kubisch flächenzentrierten  $\gamma$ -Mischkristall mischen sich bei hohen Temperaturen Eisen und Mangan vollständig miteinander. In dieser Arbeit wurde zur Beschreibung des Systems Fe-Mn der Datensatz von Huang [89Hua1] verwendet.

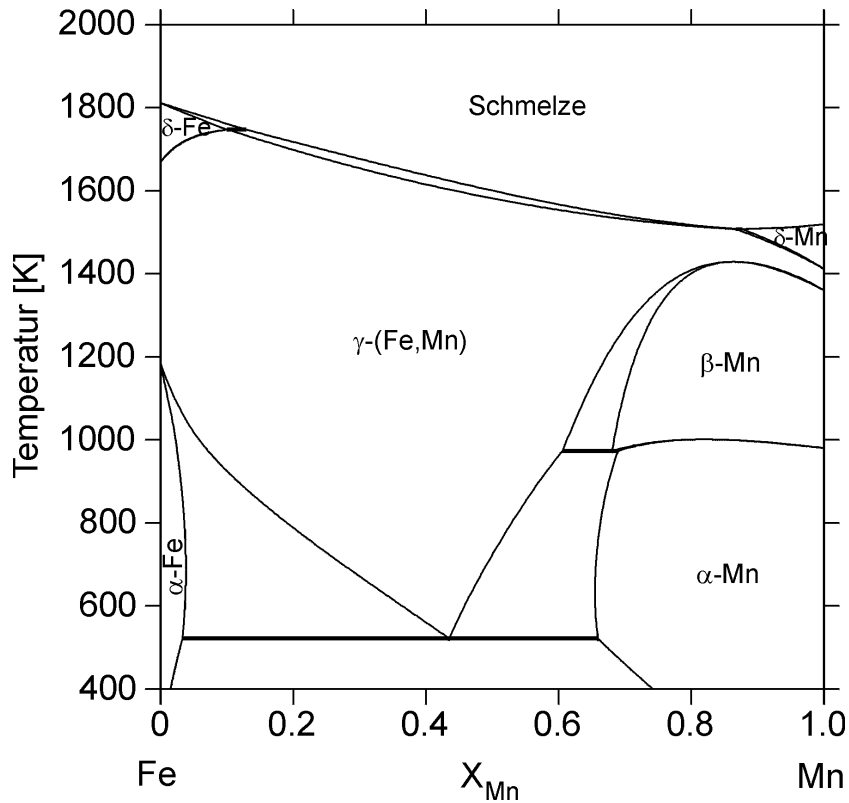


Abb. 5.1: Berechnetes Phasendiagramm des Systems Fe-Mn nach [89Hua1].

## 5.2 System Fe-Co

Im System Eisen-Kobalt existieren ebenfalls keine binären Verbindungen. Im kubisch flächenzentrierten  $\gamma$ -Mischkristall besteht bei Temperaturen oberhalb von 1249 K eine vollständige Mischbarkeit von Eisen und Kobalt (Abb. 5.2). Kubisch raumzentriertes  $\alpha$ -Fe löst bei einer Temperatur von 435 K bis zu 80 At.-% Kobalt. Der Datensatz für dieses System wurde aus der Optimierung von Fernandez Guillermet [87Fer] übernommen.

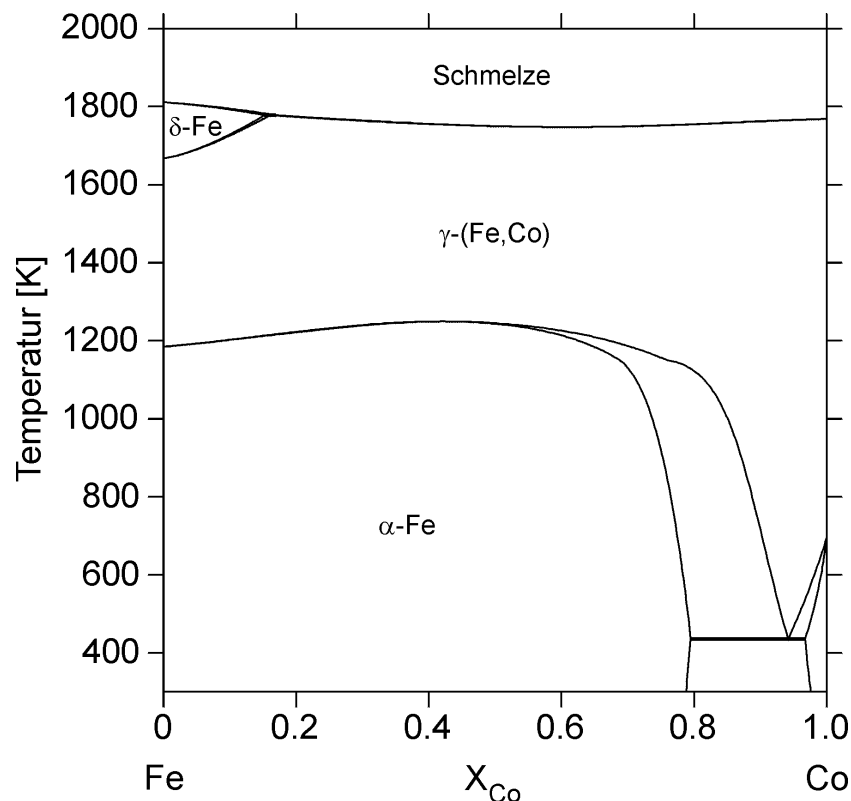


Abb. 5.2: Berechnetes Phasendiagramm des Systems Fe-Co nach [87Fer].

## 5.3 System Co-Mn

Wie die Systeme Fe-Mn und Fe-Co weist auch das System Co-Mn keine intermediären Verbindungen auf. Die substitutionellen Mischkristalle  $\gamma$  und  $\beta$  besitzen ausgeprägte Homogenitätsbereiche.  $\beta$ -Mn löst bis zu 53 At.-% Kobalt,  $\gamma$ -Co bis zu 60 At.-% Mangan (Abb. 5.3). Im  $\gamma$ -Co-Mischkristall tritt bei Temperaturen unterhalb 1266 K eine Mischungslücke zwischen einer paramagnetischen ( $\gamma_p$ ) und einer ferromagnetischen ( $\gamma_f$ ) Modifikation auf. In dieser Arbeit wurde für dieses System der Datensatz von Huang [89Hua2] verwendet.

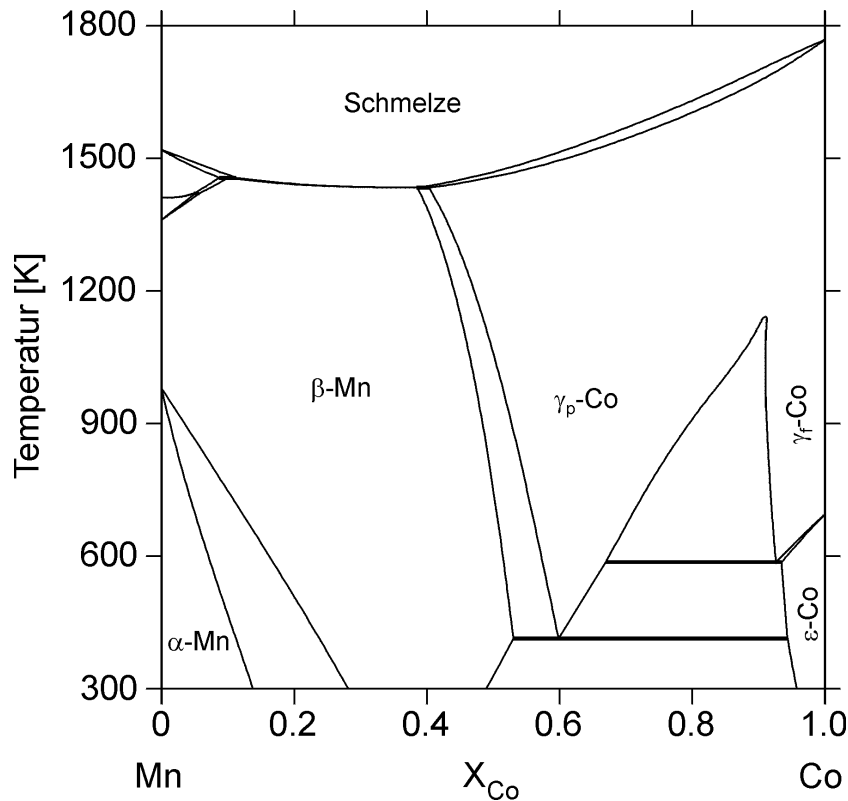


Abb. 5.3: Berechnetes Phasendiagramm des Systems Co-Mn nach [89Hua2].

## 5.4 System Fe-O

Im System Eisen-Sauerstoff treten drei oxidische Verbindungen auf (Abb. 5.4). Die nichtstöchiometrische Wüstit-Phase ( $\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}$ ) weist in allen Temperaturbereichen einen Sauerstoffüberschuss auf und kristallisiert in der NaCl-Struktur. Zur Beschreibung des Homogenitätsbereichs wurde die Phase mit Hilfe des CEF modelliert.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  kristallisiert in der kubischen Spinell-Struktur und besitzt ebenfalls einen schmalen Homogenitätsbereich. Die Modellierung dieser Phase erfolgte wie im Fall von  $\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}$  mit Hilfe des CEF.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist eine stöchiometrische Phase und besitzt Korund-Struktur. Die Schmelzphase ist durch eine breite Mischungslücke zwischen einer metallischen (S1) und einer oxidischen (S2) Schmelze gekennzeichnet. In dieser Arbeit wurde der Datensatz von Sundman [91Sun] übernommen. Zur Vereinfachung der Beschreibung der Spinell-Mischkristallreihen in den ternären Systemen wurde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  im Rahmen dieser Arbeit als stöchiometrische Phase betrachtet.

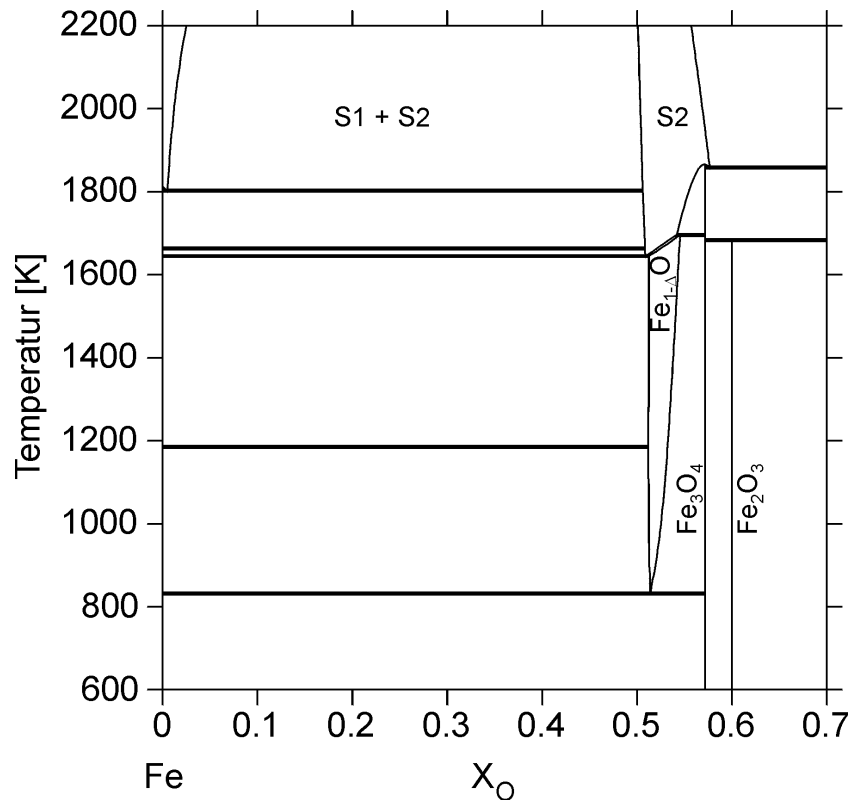


Abb. 5.4: Berechnetes Phasendiagramm des Systems Fe-O nach [91Sun] mit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  als stöchiometrischer Phase.

## 5.5 System Mn-O

Das System Mangan-Sauerstoff wurde erstmals von Wang und Sundman [92Wan] optimiert. Dabei wurde weder bei der Beschreibung der Spinell-Phasen noch bei der der Bixbyit-Phase der ionische Charakter der Konstituenten auf den verschiedenen Untergittern berücksichtigt. Die Verteilung der Kationen auf den Untergittern ist jedoch für die physikalischen und thermodynamischen Eigenschaften dieser Phasen von wesentlicher Bedeutung und muss daher bei der Phasenbeschreibung Berücksichtigung finden. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe des CEF Modellbeschreibungen für die Spinell-Phasen und die Bixbyit-Phase entwickelt, die die Verteilung der Kationen auf den Untergittern berücksichtigen. Auf der Grundlage dieser verbesserten Darstellung der Phasen wurde das System neu optimiert.

## 5.5.1 Literaturübersicht

### 5.5.1.1 Phasendiagrammdaten

Im kondensierten System Mangan-Sauerstoff treten neben der Schmelzphase und den allotropen Mangan-Modifikationen,  $\alpha$ -Mn,  $\beta$ -Mn,  $\gamma$ -Mn und  $\delta$ -Mn, fünf unter Normalbedingungen thermodynamisch stabile Manganoxide auf:  $Mn_{1-\Delta}O$  (Manganosit),  $\alpha$ - und  $\beta$ - $Mn_3O_4$  ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Hausmannit),  $Mn_2O_3$  (Bixbyit) und  $MnO_2$  (Pyrolusit).  $\gamma$ - $Mn_2O_3$  ist in allen Temperaturbereichen metastabil [90Mas] und wurde deshalb in dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Über den Stabilitätsbereich und die thermodynamischen Eigenschaften von  $Mn_5O_8$  gibt es in der Literatur keine zuverlässigen Angaben. Aus diesem Grund wurde auch diese Phase nicht in die Beschreibung des Systems einbezogen. Die Phasengleichgewichte im System Mangan-Sauerstoff waren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Hierbei wurden jedoch in der Regel nur einzelne Phasengleichgewichte bzw. begrenzte Konzentrationsbereiche des Systems untersucht. Die umfangreichsten Untersuchungen im System Mn-O wurden von Trömel [76Trö] durchgeführt. Auf der Grundlage von Literaturdaten und eigenen röntgenographischen Messungen bei hohen Temperaturen bestimmte [76Trö] das Phasendiagramm Mn-O bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken zwischen 1273 K und 2173 K. Die Phasengleichgewichte bei tieferen Temperaturen, die auch die Gleichgewichte der Phasen  $Mn_2O_3$  und  $MnO_2$  beinhalten, blieben dabei unberücksichtigt. Eine Übersicht über die in der Literatur verfügbaren Phasengleichgewichtsdaten ist in Tab. 5.1 gegeben.

Die Umwandlungstemperaturen zwischen den verschiedenen reinen Mangan-Modifikationen sind in [90Fer] angegeben.  $\alpha$ -Mn wandelt sich bei 980 K in  $\beta$ -Mn um, das bei 1360 K in die  $\gamma$ -Modifikation übergeht. Bei 1411 K tritt  $\delta$ -Mn auf, das bei 1519 K schmilzt. In der Literatur werden keine Angaben über eine Sauerstofflöslichkeit in festem Mangan gemacht. Deshalb wurde in dieser Arbeit eine Löslichkeit von Sauerstoff in festem Mangan nicht berücksichtigt. Die Löslichkeit von Sauerstoff in der Manganschmelze wurde von Schenck et al. [64Sch], Jacob [81Jac1] und Chen [88Che] untersucht. [64Sch] ermittelten die Sauerstofflöslichkeit von Manganschmelzen, indem die bei Temperaturen zwischen 1650 und 1876 K mit Sauerstoff gesättigten Manganschmelzen in Wasser abgeschreckt und der Sauerstoffgehalt der Proben analytisch bestimmt wurde. Die so erhaltenen Messwerte weisen eine große Streuung auf, was auf die verhältnismäßig großen Analysenfehler bei der Sauerstoffbestimmung von Manganproben zurückzuführen ist. Darüber hinaus bestimmten [64Sch] die Temperatur der eutektischen Reaktion zwischen metallischer Schmelze (S1),  $\delta$ -Mn und  $Mn_{1-\Delta}O$  ( $S1 \rightleftharpoons \delta\text{-Mn} + Mn_{1-\Delta}O$ ) zu 1515 K. Durch Extrapolation der Löslichkeitskurve auf die eutektische Temperatur ergibt sich der Sauerstoffgehalt am eutektischen Punkt zu 0,0095 Gew.-%.



Literatur	Methode	Gleichgewichte	Temp. [K]	At.-% O	
[31And]	therm. Analyse	Schmelztemp. $Mn_{1-\Delta}O$	1858	50	–
[33Hay]	Extrapolation im System FeO-MnO	Schmelztemp. $Mn_{1-\Delta}O$	2068	50	–
[36Her]	Extrapolation im System FeO-MnO	Schmelztemp. $Mn_{1-\Delta}O$	1883	50	–
[58Gla]	Extrapolation im System MnO-SiO <sub>2</sub>	Schmelztemp. $Mn_{1-\Delta}O$	2123	50	+
[61Fis]	Metallographie	Schmelztemp. $Mn_{1-\Delta}O$	2148	50	–
[61Sch]	Aufschmelzversuche	Schmelztemp. $Mn_{1-\Delta}O$	2106	50	–
[64Sch]	chem. Analyse	O-Löslichkeit in met. Schmelze	1651-1876	0-0,2	–
		Eutektikum	1515	0,0028	+
	Aufschmelzversuche	Schmelztemp. $Mn_{1-\Delta}O$	2115	50	–
[65Ott]	Druckmessung $p^{Diss}(MnO_2/Mn_2O_3)$	Nonvarianzen	714-915	60-66,7	+
[67Hed]	TG	O-Löslichkeit in $Mn_{1-\Delta}O$	1833	53,49	–
	elektr. Leitfähigkeit	eutektischer Punkt	1833	54,13	–
[69Sch]	Sauerstoffdruck-Messung über MnO	O-Löslichkeit in $Mn_{1-\Delta}O$	1833	53,49	+
		eutektischer Punkt	1833	54,46	+
[70Fen]	EMK	O-Löslichkeit in $Mn_{1-\Delta}O$	973-1623	50-52	+
[74Nöl]	Metallographie	Schmelztemp. $Mn_{1-\Delta}O$	2148	50	–
[76Trö]	HT-XRD	Schmelztemp. $Mn_{1-\Delta}O$	2123	50	+
		Nonvarianzen	1273-2173	0-58	+
[81Jac1]	Heißgasextraktion	O-Löslichkeit in met. Schmelze	1523-1873	0-0,3	+
[82Che]	TG	Nonvarianzen	1063-1263	57-60	+
			739-768	60-66,7	–
[85Kel1]	Extrapolation von TG-Messungen	O-Löslichkeit in $Mn_{1-\Delta}O$	1173-1673	50	+
[88Che]	lokales Gleichgewicht	O-Löslichkeit in met. Schmelze	1516-1840	0-50,1	–
		Mn-Löslichk. in $Mn_{1-\Delta}O$			–

Tab. 5.1: Literaturdaten zu den Phasengleichgewichten im System Mn-O. Die letzte Spalte gibt an, ob die Daten zur Optimierung verwendet wurden (+) oder nicht (–).

Aus Messungen der Sauerstoffkonzentration in flüssigem Mangan im Gleichgewicht mit  $\text{MnAl}_{2+2x}\text{O}_{4+3x}$  und  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sowie Daten der freien Bildungsenthalpie von MnO und von an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gesättigtem  $\text{MnAl}_{2+2x}\text{O}_{4+3x}$  leiteten [81Jac1] die Löslichkeit von Sauerstoff in Manganschmelzen ab. Die von ihnen ermittelten Werte stimmen bei Temperaturen unterhalb von 1800 K gut mit den Ergebnissen von [64Sch] überein und wurden für die Optimierung des Systems verwendet. Chen [88Che] wendete die „lokale Gleichgewichtsmethode“ zur Bestimmung der Löslichkeitslinie von Sauerstoff in flüssigem Mangan an. Er untersuchte den Sauerstoffgehalt von abgeschreckten Proben an der Grenzfläche Mn/Mn<sub>1-Δ</sub>O mit Hilfe von Mikrosondenmessungen. Die Messergebnisse weichen stark von den Ergebnissen von [64Sch] und [81Jac1] ab und wurden bei der Optimierung nicht berücksichtigt. Die Bestimmung der eutektischen Temperatur durch [88Che] ergab einen Wert von 1515 K. Dieser ist identisch mit dem Resultat von [64Sch].

Unterschiede bestehen in den Literaturangaben bezüglich der Schmelztemperatur von stöchiometrischem Mn<sub>1-Δ</sub>O ( $\Delta = 0$ ). Die Bestimmung des Schmelzpunktes von Mangan(II)oxid war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [31And, 33Hay, 36Her, 58Gla, 61Fis, 61Sch, 64Sch, 74Nöl, 76Trö]. Die Temperaturangaben weichen jedoch um bis zu 300 K voneinander ab. Andrew et al. [31And] ermittelten mit Hilfe der thermischen Analyse für MnO eine Schmelztemperatur von 1858 K. Dieser Wert wurde näherungsweise von Herty und Daniloff [36Her] bestätigt, die die Schmelztemperatur mit 1883 K angeben. Eine wesentlich höhere Schmelztemperatur von 2068 K wurde von Hay et al. [33Hay] durch Extrapolation der Liquiduslinie im System FeO-MnO gefunden. Fischer und Fleischer [61Fis] führten Schmelzversuche an MnO unter nachgereinigtem Argon im Temperaturbereich 2023 K - 2173 K durch und untersuchten die rasch abgekühlten Proben mit Hilfe metallographischer Methoden. Sie konnten erst bei Proben, die auf 2173 K aufgeheizt worden waren, eindeutig Schmelzerscheinungen feststellen. Da die Proben bei 2123 K noch keine Schmelzerscheinungen aufwiesen, legten sie den Schmelzpunkt von MnO bei  $2148 \pm 25$  K fest. Dieser Wert wurde von Nölle [74Nöl] bestätigt, dessen Überprüfung des Schmelzpunktes von MnO ebenfalls auf metallographischem Wege erfolgte. Durch Extrapolation der Liquiduslinie im System MnO-SiO<sub>2</sub> ermittelte Glasser [58Gla] die Schmelztemperatur von MnO zu 2123 K. Dieses Ergebnis ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Schenck und Pfaff [61Sch] sowie Schenck et al. [64Sch], die MnO-Proben im nachgereinigten Argonstrom aufheizten und optisch den Schmelzbeginn bei 2106 K bzw. 2115 K feststellten. Die Schmelztemperatur von stöchiometrischem MnO bei 2123 K wurde von Trömel [76Trö] mittels Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie bestätigt. Da die Schmelztemperatur von MnO von verschiedenen Autoren mit Hilfe unterschiedlicher Methoden bei  $T = 2123$  K gefunden wurde, wurde dieser

Wert in dieser Arbeit übernommen. Die monotektische Temperatur des invarianten Gleichgewichts zwischen  $Mn_{1-\Delta}O$ , metallischer (S1) und oxidischer (S2) Schmelze ( $S2 \rightleftharpoons S1 + Mn_{1-\Delta}O$ ) wird von [76Trö] mit 2063 K angegeben.

Die Löslichkeit von Sauerstoff in Mangan(II)oxid im Temperaturbereich 973-1623 K wurde von Fender und Riley [70Fen] durch EMK-Messungen bestimmt. Ihre Ergebnisse stimmen gut mit den von Keller und Dieckmann [85Kel1] ermittelten Werten überein. Hed und Tannhauser [67Hed] sowie Schmahl und Hennings [69Sch] fanden übereinstimmend, dass Mangan(II)oxid bei 1833 K bis zu 53,49 At.-% Sauerstoff enthalten kann. Diese Temperatur entspricht der eutektischen Temperatur des Gleichgewichts  $S2 \rightleftharpoons Mn_{1-\Delta}O + \beta-Mn_3O_4$ . Die Zusammensetzung des eutektischen Punktes wird von [67Hed] mit 54,13 At.-% und von [69Sch] mit 54,46 At.-% Sauerstoff angegeben.

Literatur	$\log p_{O_2}$	Messmethode	$T_{\alpha/\beta}$ [K]	$\Delta^{\alpha/\beta}H_m$ [J/mol]
[42Sou]	-0,678	Kalorimetrie	1445	18830
[50McM]	-0,678	HT-XRD	1443	—
[54Cou]	—	Tabellenwerk ohne erläuternde Angaben	1445	20810
[58Van]	-0,678	HT-XRD	1433	—
[62Ira]	-0,678	HT-XRD	1443	—
[67Dri]	-0,678	HT-XRD	1413	—
	-4,1		1383	
[73Rao]	$Mn_{1-\Delta}O/Mn_3O_4$ - Gleichgewicht	EMK	1443	23490
			1458	22120
[81Met]	0	Thermokraft	1428	—
[85Kel2]	—	berechnet	1408-1449	—
[93Kub]	-0,678	Tabellenwerk ohne erläuternde Angaben	1440	20900

Tab. 5.2: Literaturdaten über Umwandlungstemperatur und –enthalpie der  $\alpha/\beta$ -Umwandlung von  $Mn_3O_4$ .

[76Trö] stellte durch röntgenographische Untersuchungen fest, dass sich  $\beta-Mn_3O_4$  an Luft, d.h. bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,21 bar, bei 1853 K in eine oxidische Schmelze

(S2) und Gas zersetzt. Tauer und Weiss [57Tau] fanden diese Zersetzungsreaktion schon bei 1840 K.

Die Literaturangaben über die  $\alpha/\beta$ -Umwandlungstemperatur von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  sind zahlreich, weisen aber eine große Streuung auf [42Sou2, 50McM, 54Cou, 58Van, 62Ira, 67Dri, 73Rao, 81Met, 85Kel2, 93Kub]. Tab. 5.2 gibt einen Überblick über die in der Literatur angegebenen  $\alpha/\beta$ -Umwandlungstemperaturen und die jeweiligen Bestimmungsverfahren. Southard und Moore [42Sou2] konnten bei der Messung der relativen Enthalpie von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  eine Diskontinuität bei  $1445 \pm 40$  K feststellen und führten diese auf die  $\alpha/\beta$ -Umwandlung von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  zurück. Derselbe Wert wird von Coughlin [54Cou] als Umwandlungstemperatur angegeben. McMurdie et al. [50McM] untersuchten mittels Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie den Spinell-Mischkristall  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  an Luft und beobachteten die  $\alpha/\beta$ -Umwandlung von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  bei 1443 K. Diese Temperatur wurde von Irani [62Ira] bestätigt. Rao und Tare [73Rao] führten EMK-Messungen am Gleichgewicht  $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Mn}_3\text{O}_4$  mit zwei verschiedenen Zellanordnungen durch. Sie fanden je nach Zellanordnung die  $\alpha/\beta$ -Umwandlungstemperatur bei 1443 K bzw. 1458 K. Van Hook und Keith [58Van] untersuchten die  $\alpha/\beta$ -Umwandlung von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  an Luft mit Hilfe von DTA-Messungen sowie Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie. Die DTA-Messungen ergaben eine Umwandlungstemperatur von 1440 K, die Röntgenmessungen ergaben 1435 K. Wesentlich niedrigere Umwandlungstemperaturen an Luft (1413 K) bzw. unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre (1393 K) fand Driessens [67Dri] ebenfalls mittels Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie. Aus der Betrachtung von Defektgleichgewichten in  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$  leiteten Keller und Dieckmann [85Kel2] eine Abhängigkeit der  $\alpha/\beta$ -Umwandlungstemperatur vom Sauerstoffpartialdruck ab. Für stöchiometrisches  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  bestimmten sie so eine Umwandlungstemperatur von 1408 K, während sie für  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , das sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit  $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$  befindet, eine Umwandlungstemperatur von 1449 K berechneten. Die von ihnen ermittelte Temperatur für die  $\alpha/\beta$ -Umwandlung an Sauerstoff-Atmosphäre unter Normaldruck (1429 K) ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem von Metselaar [81Met] in der gleichen Atmosphäre durch Messung der Thermokraft von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  bestimmten Wert (1428 K). Kubaschewski et al. [93Kub] geben für die  $\alpha/\beta$ -Umwandlungstemperatur einen Wert von 1440 K an. In dieser Arbeit wurde die Umwandlungstemperatur bei 1445 K angenommen. Eine Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur vom Sauerstoffpartialdruck wurde nicht berücksichtigt.

Die Zersetzungstemperatur von  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  in  $\alpha$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und Sauerstoff wurde von Chen und Chen [82Che] durch thermogravimetrische Untersuchungen bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken gemessen. Bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,21 bar ergab sich eine Zersetzungstemperatur von 1162 K.

Otto [65Ott] ermittelte die Zersetzungstemperatur von  $\text{MnO}_2$  gemäß der Reaktion  $\text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Gas}$  bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,21 bar zu 697 K.

### 5.5.1.2 Thermodynamische Daten

Die Beschreibung der freien Enthalpie der reinen Elemente wurde von Dinsdale [91Din] übernommen.

Die Literaturangaben über die thermodynamischen Eigenschaften der oxidischen Phasen im System Mn-O sind in Tab. 5.3 zusammengefasst. Die Wärmekapazität von  $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$  wurde von [28Mil] im Temperaturbereich von 70,4 K bis 300,2 K und von Todd und Bonnicksen [51Tod] im Bereich zwischen 52 K und 198 K gemessen. Durch Extrapolation auf 0 K und Integration berechneten [51Tod] die Standard-Entropie von  $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$  bei 298 K ( $S_{298}^0 = 59,71 \text{ J/molK}$ ). Shapiro et al. [99Sha] bestimmten die Wärmekapazität von Mangan(II)oxid im Temperaturintervall von 1 K bis 400 K und benutzten die Parametergleichung von Robie und Hemingway [95Rob] für  $C_P$  von  $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$  zur Extrapolation zu höheren Temperaturen. Der von ihnen berechnete Wert für  $S_{298}^0$  von 59,02 J/molK ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wert von [51Tod]. Die Standard-Bildungsenthalpie,  $\Delta^f H_{298}^0$ , von  $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$  wurde von Southard und Moore [42Sou2] durch Säure-Lösungskalorimetrie bestimmt. Sie ermittelten einen Wert von  $\Delta^f H_{298}^0 = -385,1 \text{ kJ/mol}$ . Im Tabellenwerk [93Kub] wird für  $\Delta^f H_{298}^0$  ein Wert von  $-385,2 \text{ kJ/mol}$  angegeben. [93Kub] machen hierbei jedoch keine Angaben über die Datenquelle oder die Messmethode. In dieser Arbeit wurde zur Beschreibung der Manganosit-Phase  $\Delta^f H_{298}^0$  mit  $-385,2 \text{ kJ/mol}$  angenommen. Die Sauerstoffaktivität im Gleichgewicht  $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Mn}_3\text{O}_4$  wurde von verschiedenen Autoren mit unterschiedlichen Methoden bestimmt [60Hah, 60Mah, 66Kim, 67Sch1, 68Cha, 70Hue, 73Rao, 82Sch, 85Kel1, 91Kel]. Mit Ausnahme der Arbeit von Kim [66Kim] besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Untersuchungen. Um einen möglichst großen Temperatur- und Sauerstoffaktivitätsbereich mit experimentellen Daten abzudecken, wurden für die Optimierung des Systems Mn-O die Ergebnisse von [60Hah, 73Rao, 82Sch, 85Kel1, 91Kel] verwendet. Einen Überblick über die angewendeten Messmethoden sowie die untersuchten Temperaturbereiche gibt Tab. 5.4. Der Sauerstoffgehalt von  $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$  in Abhängigkeit vom äußeren Sauerstoffpartialdruck wurde von mehreren Autoren gemessen [71Bra1, 74Jan, 74Pic, 85Kel1]. In Tab. 5.5 sind diese Arbeiten mit Angabe des jeweils untersuchten Temperaturbereichs zusammengefasst. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen von [74Pic] und [85Kel1] zeigen eine gute Übereinstimmung im gesamten untersuchten Temperaturbereich. [71Bra1] bestimmten ebenfalls durch TG-Messungen den Sauerstoffgehalt

von  $Mn_{1-\Delta}O$ . Oberhalb von  $T = 1373$  K stimmen die von ihnen ermittelten Werte gut mit den Untersuchungsergebnissen von [85Kel1] überein

Literatur	Methode	Temperatur [K]	Verbindung	
<b>Wärmekapazitäten</b>				
(verwendet als Standard-Entropie)				
[28Mil]	Kalorimetrie	70-300	$Mn_{1-\Delta}O$	-
			$Mn_3O_4$	-
			$MnO_2$	-
[51Tod]	Kalorimetrie	52-298	$Mn_{1-\Delta}O$	-
[85Rob]	adiabat. Kalorimetrie	5-380	$Mn_3O_4$	+
			$Mn_2O_3$	+
			$MnO_2$	+
[86Chh]	adiabat. Kalorimetrie	10-310	$Mn_3O_4$	-
[99Sha]	adiabat. Kalorimetrie, semi-adiabat. Puls-Technik	1-400	$Mn_{1-\Delta}O$	+
<b>Bildungsenthalpien</b>				
[42Sou1]	Säure-Lösungskalorimetrie	298,15	$Mn_{1-\Delta}O$	+
[93Kub]	Tabellenwerk ohne erläu- ternde Angaben	298,15	$Mn_{1-\Delta}O$	-
			$Mn_3O_4$	+
			$Mn_2O_3$	+
			$MnO_2$	+
[99Fri]	Einwurf-Kalorimetrie	298,15	$Mn_3O_4$	-
			$Mn_2O_3$	-
			$MnO_2$	-
<b>relative Enthalpien, <math>H(T)-H(298,15\text{ K})</math></b>				
[42Sou1]	Einwurf-Kalorimetrie	519-1773	$Mn_{1-\Delta}O$	+
[42Sou2]	Einwurf-Kalorimetrie	498-1769	$Mn_3O_4$	+
[43Moo]	Einwurf-Kalorimetrie	406-778	$MnO_2$	+
[54Orr]	Einwurf-Kalorimetrie	298-1350	$Mn_2O_3$	+
[99Fri]	Einwurf-Kalorimetrie	977	$Mn_{1-\Delta}O$	-
			$Mn_3O_4$	-
			$Mn_2O_3$	-
			$MnO_2$	-

Tab. 5.3: Literaturangaben über die thermodynamischen Eigenschaften der oxidischen Phasen im System Mn-O. Die letzte Zeile gibt an, ob die Werte für die Optimierung verwendet wurden (+) oder nicht (-).

Literatur	Methode	Gleichgewicht	Temperatur [K]	
[60Hah]	TG, XRD an abgeschreckten Proben	$\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Mn}_3\text{O}_4$	1521-1835	-
		$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3$	1118-1302	-
[60Mah]	Tabellenwerk ohne erläuternde Angaben	$\text{Mn}/\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$	298-2000	-
		$\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Mn}_3\text{O}_4$	298-1800	-
		$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3$	298-1500	-
		$\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$	298-1000	-
[64Ott]	Druckmessung $p^{\text{Diss}}(\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3)$	$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3$	1132-1247	-
[65Ott]	Druckmessung $p^{\text{Diss}}(\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2)$	$\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$	714-915	+
[65Sch2]	Druckmessung $p^{\text{Diss}}(\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3)$	$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3$	1103-1233	-
[66Ing]	Druckmessung $p^{\text{Diss}}(\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3)$	$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3$	1066-1193	-
[66Kim]	Partialdruckmessung $p_{\text{O}_2}^{\text{Diss}}$	$\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Mn}_3\text{O}_4$	813-1423	-
		$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3$	823-1293	-
[67Sch2]	EMK	$\text{Mn}/\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$	1533-1823	-
[67She]	Druckmessung $p^{\text{Diss}}(\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3)$	$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3$	1140-1223	-
[68Cha]	EMK	$\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Mn}_3\text{O}_4$	992-1393	-
		$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3$	884-1126	-
[70Hue]	EMK	$\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Mn}_3\text{O}_4$	1044-1475	-
		$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3$	867-1225	-
[73Rao]	EMK	$\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Mn}_3\text{O}_4$	1298-1548	+
[82Che]	TG	$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3$	1063-1263	+
		$\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$	739-768	+
[82Sch]	EMK	$\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Mn}_3\text{O}_4$	765-1209	+
		$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3$	969-1208	+
[85Kel1]	EMK	$\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Mn}_3\text{O}_4$	1173-1673	-
[91Kel]	EMK	$\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Mn}_3\text{O}_4$	1056-1663	+

Tab. 5.4: Überblick über experimentelle Untersuchungen der Sauerstoffaktivität an den Phasengleichgewichten im System Mn-O. Die letzte Spalte gibt an, ob die Daten zur Optimierung des Systems verwendet wurden (+) oder nicht (-).

Literatur	Methode	Temperatur [K]	At.-% O	
<b>Mn<sub>1-Δ</sub>O</b>				
[59Dav]	chemische Analyse	1773-1923	50-51,1	–
[71Bra1]	TG	1273-1773	50-53	–
[74Jan]	TG	700-1100	50-52,2	–
[74Pic]	TG	1273-1423	50-52	+
[85Kel1]	TG	1173-1673	50-53	+
<b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>				
[85Kel2]	TG	1273-1623	57,10-57,14	–

Tab. 5.5: Überblick über experimentelle Untersuchungen des Sauerstoffgehalts von Mn<sub>1-Δ</sub>O und Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in Abhängigkeit vom äußeren Sauerstoffpartialdruck. Die letzte Spalte gibt an, ob die experimentellen Daten für die Optimierung des Systems verwendet wurden (+) oder nicht (–).

Bei tieferen Temperaturen sind jedoch Abweichungen zu erkennen. Die Ergebnisse chemischer Analysen [59Dav] bzw. weiterer thermogravimetrischer Messungen [74Jan] sind widersprüchlich und wurden daher nicht bei der Anpassung der Koeffizienten berücksichtigt. In dieser Arbeit wurden für die Optimierung der Manganosit-Phase die Ergebnisse von [74Pic] und [85Kel1] verwendet. Beide Autoren führten ihre Messungen an dichten polykristallinen Mn<sub>1-Δ</sub>O-Proben bei definierten Sauerstoffpartialdrücken durch, die sie mit Hilfe von CO/CO<sub>2</sub>-Gasmischungen einstellten. Die Untersuchungen erfolgten im Temperaturbereich 1273 K-1423 K [74Pic] bzw. 1173 K-1673 K [85Kel1].

Die Wärmekapazität von α-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wurde erstmals von Millar [28Mil] zwischen 72 K und 305 K gemessen. Neuere Untersuchungen wurden von Robie und Hemingway [85Rob] und von Chhor et al. [86Chh] mit Hilfe adiabatischer Kalorimeter im Temperaturintervall zwischen 5 K und 380 K [85Rob] bzw. 10 K und 310 K [86Chh] durchgeführt. Die Ergebnisse der beiden Untersuchungen sind bei Temperaturen oberhalb von 50 K nahezu identisch. Für die Wärmekapazität von β-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> liegen nur Schätzwerte vor [93Bar], die nicht für die Optimierung verwendet wurden. Lediglich der abgeschätzte Wert für die Änderung der Wärmekapazität  $\Delta C_p^{\alpha/\beta} = 6 \text{ J/molK}$  am α/β-Übergang von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wurde aus [93Bar] übernommen. Aus den Messungen der Wärmekapazität leiteten [85Rob] und [86Chh] die Standard-Entropie von α-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bei 298,15 K ab. Der von [86Chh] ermittelte Wert für S<sub>298</sub><sup>0</sup> von 167,1 J/molK ist um 3 J/molK größer als der von [85Rob] bestimmte (164,1 J/molK). Dieser Unterschied entspricht der von [86Chh] berücksichtigten Exzessentropie, die mit dem Übergang ferri-



magnetisch/paramagnetisch bei  $T_C = 43,15$  K [86Chh] verbunden ist. Der für die Optimierung verwendete Wert für die Standard-Bildungsenthalpie von  $\alpha$ - $Mn_3O_4$  von  $\Delta^f H_{298}^0 = -1387,6$  kJ/mol wurde aus dem Tabellenwerk von [93Kub] übernommen. Die Bildungsenthalpie von  $\alpha$ - $Mn_3O_4$  aus den Oxiden  $Mn_{1-\Delta}O$  und  $Mn_2O_3$  wurde von [96Fri] bei  $T = 977$  K durch Lösungskalorimetrie in  $2PbO \cdot B_2O_3$  und bei  $T = 298$  K durch Einwurf-Kalorimetrie und Einwurf-Lösungskalorimetrie in  $2PbO \cdot B_2O_3$  ermittelt. Bei  $T = 977$  K fanden sie für  $\alpha$ - $Mn_3O_4$  eine Bildungsenthalpie von  $\Delta^f H_{977}^{Oxide} = -40,7$  kJ/mol, bei  $T = 298$  K ergaben die Messungen  $\Delta^f H_{298}^{Oxide} = -40,0$  kJ/mol. Southard und Moore [42Sou2] bestimmten die relative Enthalpie von  $Mn_3O_4$  im Temperaturintervall zwischen 498 K und 1769 K mittels Einwurf-Kalorimetrie und konnten hierbei, wie in Kapitel 5.5.1.1 erwähnt, einen Phasenübergang bei 1445 K feststellen.

Zahlreiche Autoren befassten sich mit der Messung der Sauerstoffaktivität im Gleichgewicht  $Mn_3O_4/Mn_2O_3$  [60Hah, 60Mah, 64Ott, 65Sch, 66Ing, 66Kim, 67She, 68Cha, 70Hue, 82Che, 82Sch]. Einen Überblick über die angewendeten Messmethoden und die untersuchten Temperaturbereiche gibt Tab. 5.4. Mit Ausnahme der Arbeit von [60Mah] zeigen die Ergebnisse der verschiedenen Autoren eine gute Übereinstimmung. Für die Optimierung des Systems Mn-O wurden im Rahmen dieser Arbeit die Daten von [68Cha], [82Che] und [82Sch] herangezogen, da diese untereinander eine gute Konsistenz aufweisen und einen möglichst großen Temperatur- und Partialdruckbereich beschreiben. Literaturdaten bezüglich der  $\alpha/\beta$ -Umwandlungsenthalpie von  $Mn_3O_4$  sind in Tab. 5.2 zusammengefasst. Aufgrund der Übereinstimmung mit den Angaben anderer Autoren wurde in dieser Arbeit für  $\Delta^{\alpha/\beta} H_m$  der von [54Cou] angegebene Wert von 20810 J/mol übernommen.

Die Wärmekapazität von  $Mn_2O_3$  wurde von Robie und Hemingway [85Rob] zwischen 5 K und 380 K gemessen. Aus diesen Wärmekapazitätsdaten ergibt sich für die Standard-Entropie von  $Mn_2O_3$  bei 298,15 K ein Wert von 113,7 J/molK.  $Mn_2O_3$  besitzt bei 298,15 K eine orthorhombische Kristallstruktur, die sich jedoch bei 308 K in die kubische Bixbyit-Struktur umwandelt [68Gra]. Dieser Phasenübergang ist auch im Verlauf der Wärmekapazität erkennbar. Die Literaturangaben über  $S_{298}^0$  [85Rob, 93Kub] und  $\Delta^f H_{298}^0$  [85Rob, 93Kub] von  $Mn_2O_3$  beziehen sich somit auf die orthorhombische Modifikation.  $\Delta^f H_{298}^0$  wird von [85Rob] mit  $-959,0$  kJ/mol und von [93Kub] mit  $-957,6$  kJ/mol angegeben. Durch Integration der  $C_P$ -Funktion zwischen 298,15 K und 325 K bestimmten [85Rob] den Wärmeinhalt von  $Mn_2O_3$  in diesem Umwandlungsbereich. Der von ihnen ermittelte Wert beträgt 2872 J/mol. Die relative Enthalpie,  $H(T) - H(298,15 \text{ K})$ , von  $Mn_2O_3$  wurde von Orr [54Orr] mit Hilfe eines Einwurf-Kalorimeters im Temperaturbereich von 397 K bis 1350 K gemessen. Die Angaben über die Sauerstoffaktivität im Gleichgewicht  $Mn_2O_3/MnO_2$  [60Mah, 65Ott, 82Che] weisen eine starke

Streuung auf. Diese ist vermutlich auf die verlangsamte Reaktionskinetik und das damit verbundene Problem der Gleichgewichtseinstellung bei tiefen Temperaturen zurückzuführen. Die neuesten Daten von Chen [82Che] bestätigen jedoch die Ergebnisse von Otto [65Ott], so dass diese beiden Datensätze für die Optimierung verwendet wurden.

Die Wärmekapazität von  $\text{MnO}_2$  wurde von [85Rob] zwischen 5 K und 380 K bestimmt. Daraus berechneten sie eine Standard-Entropie von  $\text{MnO}_2$  bei 298,15 K von 52,75 J/molK. Die Standard-Bildungsenthalpie  $\Delta^{\text{f}} H_{298}^0$  von  $\text{MnO}_2$  wurde von [85Rob] übernommen, die hierfür einen Wert von  $-520,0$  kJ/mol angeben. Der im Tabellenwerk von [93Kub] aufgelistete Wert von  $\Delta^{\text{f}} H_{298}^0 = -520,4$  kJ/mol ist hiermit in guter Übereinstimmung. Zur Anpassung der relativen Enthalpie von  $\text{MnO}_2$  wurden die durch Einwurf-Kalorimetrie erhaltenen Werte von Moore [43Moo] verwendet.

### 5.5.1.3 Kristallographische Daten

$\text{Mn}_3\text{O}_4$  kristallisiert zwischen Raumtemperatur und 1445 K in der in Kapitel 4.4.2 beschriebenen tetragonal verzerrten Spinell-Struktur [74Jen, 74Nog, 80Pol, 81Met]. Die Gitterkonstanten bei Raumtemperatur wurden von [71Bou] mit  $a = 5,763$  Å und  $c = 9,456$  Å angegeben. Bei dieser Temperatur weist  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  eine „normale“ Kationenverteilung auf [67Dri, 79Hil, 88Dor], d.h. die  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen sind tetraedrisch und die  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen oktaedrisch koordiniert. Widersprüchliche Aussagen wurden über eine mögliche Disproportionierungsreaktion der  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen ( $2\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ ) auf den Oktaederplätzen gemacht. Während kristallographische und thermodynamische Betrachtungen von Driessens [67Dri] ergaben, dass  $\text{Mn}^{4+}$  in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  selbst bei hohen Temperaturen nur in vernachlässigbarer Menge auftritt, kamen Dorris und Mason [88Dor] durch Leitfähigkeits- und Thermokraftmessungen zu dem Schluss, dass im Bereich des  $\alpha/\beta$ -Übergangs von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  etwa 20 % der Oktaederplätze durch  $\text{Mn}^{4+}$ -Ionen besetzt sind. Kaczmarek und Wolska [93Kac] führten chemische Analysen und XRD-Untersuchungen an nichtstöchiometrischem  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  durch und konnten ebenfalls nur  $\text{Mn}^{2+}$ - und  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen nachweisen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde, basierend auf der Annahme von [67Dri], davon ausgegangen, dass  $\text{Mn}^{4+}$ -Ionen in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nur in vernachlässigbaren Mengen auftreten. Deshalb wurden bei der thermodynamischen Modellierung und Beschreibung der Spinell-Phasen  $\text{Mn}^{4+}$ -Ionen nicht berücksichtigt. Zuverlässige Angaben über die Temperaturabhängigkeit des Inversionsgrades von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  werden in der Literatur nicht gemacht. [88Dor] geben Schätzwerte für den Inversionsgrad an, die auf energetischen Betrachtungen beruhen. Da der Inversionsgrad unabhängig von einer möglichen Disproportionierungsreaktion der  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen auf den Oktaederplätzen ist, wurden die von

[88Dor] abgeschätzten Werte ( $\lambda \approx 0,06$  bei  $T = 1273$  K und  $\lambda \approx 0,10$  bei  $T = 1773$  K) als Grundlage für die Anpassung des Inversionsgrades übernommen.

#### 5.5.1.4 Literaturangaben zu magnetischen Eigenschaften

Umwandlungstemperaturen zwischen verschiedenen magnetischen Ordnungszuständen lassen sich aus Messungen der Wärmekapazität ableiten. Wärmekapazitätsmessungen von Shapiro et al. [99Sha] an  $Mn_{1-\Delta}O$  ergaben eine Diskontinuität bei  $T_N=117,7$  K. Diese ordneten sie dem Übergang von  $Mn_{1-\Delta}O$  vom antiferromagnetischen ( $T < T_N$ ) in den paramagnetischen Zustand ( $T > T_N$ ) zu.

Für  $Mn_3O_4$  fanden Robie und Hemingway [85Rob] ebenfalls durch  $C_p$ -Messungen einen Übergang bei 43,1 K und führten diesen auf eine Änderung des magnetischen Ordnungszustandes (ferrimagnetisch für  $T < T_C$ , paramagnetisch für  $T > T_C$ ) zurück. Dieser Wert für  $T_C$  wurde von Boucher et al. [71Bou] durch Neutronenbeugungsexperimente bestätigt. Jensen und Nielsen [74Jen] fanden ebenfalls durch Neutronenbeugungsexperimente eine Curie-Temperatur von  $T_C = 41$  K.

$Mn_2O_3$  geht bei  $T = 79,5$  K vom antiferromagnetischen in den paramagnetischen Zustand über [85Rob].  $MnO_2$  ist paramagnetisch oberhalb von  $T = 92,2$  K [85Rob]. Unterhalb dieser Temperatur stellt sich eine antiferromagnetische Ordnung ein.

### 5.5.2 Thermodynamische Modellierung der Phasen

#### 5.5.2.1 Spinell-Phasen

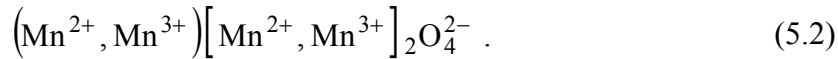
Um den Parametern einer thermodynamischen Modellierung nicht nur thermodynamische, sondern auch strukturelle und physikalische Bedeutung zukommen zu lassen, muss sich die Beschreibung der Phase eng an deren kristallchemischen und physikalischen Gegebenheiten orientieren. Analog zur Darstellung des Spinells  $Fe_3O_4$  von Sundman [91Sun] wird eine Modellbeschreibung für stöchiometrisches  $Mn_3O_4$  im binären Randsystem Mn-O erstellt, die als Grundlage zur Beschreibung der Spinell-Mischkristalle in den höherkomponentigen Systemen dienen soll. Die Modellierung der tetragonalen  $\alpha$ - und der kubischen  $\beta$ -Modifikation sind hierbei identisch. Im Folgenden wird die Modellierung der Spinell-Phasen beispielhaft an  $\alpha$ - $Mn_3O_4$  dargestellt.

Wie in Kap. 4.4.1 erwähnt, werden die Spinell-Phasen mit drei Untergittern, einem Anionen- und zwei Kationen-Untergittern, beschrieben. Da die Spinelle in dieser Arbeit in erster Näherung in Bezug auf ihren Sauerstoffgehalt als stöchiometrische Verbindungen angesehen wer-

den, finden Leerstellen in der Modellierung keine Berücksichtigung. Somit lässt sich  $\alpha$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$  in der Untergitterschreibweise durch



darstellen. In dieser Form ließe sich die freie Enthalpie von  $\alpha$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$  durch einen temperaturabhängigen Parameter  ${}^\circ\text{G}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4}$  beschreiben. Experimentelle Untersuchungen [88Dor] haben jedoch gezeigt, dass bei höheren Temperaturen aufgrund der thermischen Aktivierung ein Kationenaustausch zwischen Tetraeder- und Oktaederplätzen stattfindet. Dies macht eine Erweiterung des Strukturmodells für  $\alpha$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$  notwendig:



Dies entspricht nach [92Bar] einem reziproken System mit den vier strukturellen Endgliedern  $(\text{Mn}_3\text{O}_4)^{2-}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $(\text{Mn}_3\text{O}_4)^-$  und  $(\text{Mn}_3\text{O}_4)^+$  mit den entsprechenden  ${}^\circ\text{G}$ -Parametern  ${}^\circ\text{G}_{\text{Mn}^{2+};\text{Mn}^{2+};\text{O}^{2-}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4}$ ,  ${}^\circ\text{G}_{\text{Mn}^{2+};\text{Mn}^{3+};\text{O}^{2-}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4}$ ,  ${}^\circ\text{G}_{\text{Mn}^{3+};\text{Mn}^{2+};\text{O}^{2-}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4}$ , und  ${}^\circ\text{G}_{\text{Mn}^{3+};\text{Mn}^{3+};\text{O}^{2-}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4}$ . Zur Vereinfachung der Darstellung wird im Weiteren das Anionenuntergitter weggelassen und die Parameter werden mit  ${}^\circ\text{G}_{\text{M}2;\text{M}2}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4}$ ,  ${}^\circ\text{G}_{\text{M}2;\text{M}3}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4}$ ,  ${}^\circ\text{G}_{\text{M}3;\text{M}2}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4}$  und  ${}^\circ\text{G}_{\text{M}3;\text{M}3}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4}$  bezeichnet. Dem entsprechend werden die Besetzungszahlen  $y'_{\text{Mn}^{2+}}$ ,  $y'_{\text{Mn}^{3+}}$ ,  $y''_{\text{Mn}^{2+}}$  und  $y''_{\text{Mn}^{3+}}$  vereinfacht als  $y'_{\text{M}2}$ ,  $y'_{\text{M}3}$ ,  $y''_{\text{M}2}$  und  $y''_{\text{M}3}$  dargestellt. Hierbei wird das tetraedrische Untergitter mit ' und das oktaedrische mit '' bezeichnet. Somit ergibt sich für den Referenzteil der freien Enthalpie nach Gl. (4.24):

$$\begin{aligned} {}^{\text{ref}}\text{G}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} &= y'_{\text{M}2}y''_{\text{M}2}{}^\circ\text{G}_{\text{M}2;\text{M}2}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} + y'_{\text{M}2}y''_{\text{M}3}{}^\circ\text{G}_{\text{M}2;\text{M}3}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} \\ &+ y'_{\text{M}3}y''_{\text{M}2}{}^\circ\text{G}_{\text{M}3;\text{M}2}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} + y'_{\text{M}3}y''_{\text{M}3}{}^\circ\text{G}_{\text{M}3;\text{M}3}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4}. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Der ideale Anteil der freien Enthalpie pro Mol  $\alpha$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} {}^{\text{id}}\text{G}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} &= \text{RT}[(y'_{\text{M}2} \ln y'_{\text{M}2} + y'_{\text{M}3} \ln y'_{\text{M}3}) \\ &+ 2(y''_{\text{M}2} \ln y''_{\text{M}2} + y''_{\text{M}3} \ln y''_{\text{M}3})]. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Die vier strukturellen Endglieder definieren die Eckpunkte eines Zusammensetzungsquadrats (Abb. 5.5), das der Grundfläche in Abb. 4.2 entspricht. Innerhalb dieses Quadrats liegen alle Kationenverteilungen von  $\alpha$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , die durch die Formel (5.2) beschrieben werden können.

Die  ${}^\circ\text{G}$ -Parameter dieser vier Komponenten spannen eine Referenzfläche der freien Enthalpie auf, wie sie in Abb. 4.2 dargestellt ist. Jeder möglichen Kationenverteilung wird so eine freie Enthalpie zugeordnet, die sich als Linearkombination von drei unabhängigen  ${}^\circ\text{G}$ -Parametern beschreiben lässt. Der vierte  ${}^\circ\text{G}$ -Parameter ergibt sich aus der Bilanz  $\Delta\text{G}_1^{\text{r}}$  der reziproken Reaktion

$$\Delta G_1^r = {}^\circ G_{M2:M2}^{\alpha-Mn_3O_4} + {}^\circ G_{M3:M3}^{\alpha-Mn_3O_4} - {}^\circ G_{M2:M3}^{\alpha-Mn_3O_4} - {}^\circ G_{M3:M2}^{\alpha-Mn_3O_4} . \quad (5.5)$$

$\Delta G_1^r$  ist hierbei unabhängig von der Wahl des Referenzzustandes und bestimmt die Form der Referenzfläche. Für  $\Delta G_1^r = 0$  ist die Referenzfläche planar, für  $\Delta G_1^r \neq 0$  ist sie gewölbt. Durch Umstellen der Gleichung (5.5) in die Form

$$\Delta G_1^r = {}^\circ G_{M2:M2}^{\alpha-Mn_3O_4} - {}^\circ G_{M2:M3}^{\alpha-Mn_3O_4} - \left( {}^\circ G_{M3:M2}^{\alpha-Mn_3O_4} - {}^\circ G_{M3:M3}^{\alpha-Mn_3O_4} \right) \quad (5.6)$$

wird ersichtlich, dass  $\Delta G_1^r$  der Austauschenergie von  $Mn^{2+}$ - gegen  $Mn^{3+}$ -Ionen auf dem zweiten Untergitter in Abhängigkeit von der Besetzung des ersten Untergitters entspricht.

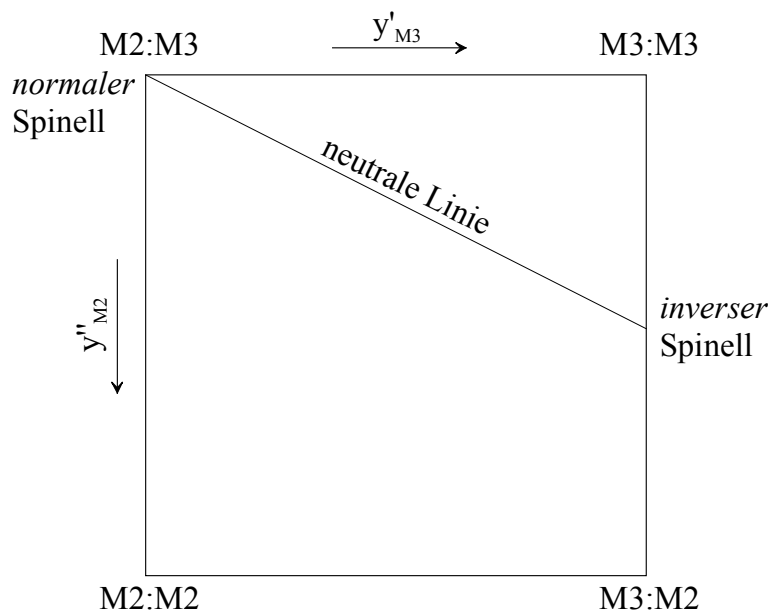


Abb. 5.5: Zusammensetzungsquadrat des Spinells  $Mn_3O_4$ .

Drei der vier strukturellen Endglieder sind elektrisch geladen. Da nur elektrisch neutrale Verbindungen physikalisch realisierbar sind, besitzen nur elektrisch neutrale Kombinationen dieser drei Endglieder und die entsprechenden Kombinationen von  ${}^\circ G$ -Parametern eine physikalische Bedeutung. Diese physikalisch realisierbaren Zustände liegen in Abb. 5.5 alle auf einer Geraden, der sogenannten neutralen Linie. Die beiden Endpunkte der neutralen Linie entsprechen den Kationenverteilungen des „normalen“ und des „inversen“ Spinells. Dem „normalen“ Spinell kann hierbei der Parameter  ${}^\circ G_{M2:M3}$ , dem „inversen“ Spinell die Summe  $\frac{1}{2}({}^\circ G_{M3:M2} + {}^\circ G_{M3:M3})$  zugeordnet werden. Entlang der neutralen Linie ändert sich also der Inversionsgrad von  $Mn_3O_4$  vom „normalen“ zum „inversen“ Spinell. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist jedoch nur die Kationenverteilung experimentell zugänglich, die die geringste Gesamtenergie aufweist. Diese Kationenverteilung wird mit Hilfe der vier Besetzungszahlen  $y'_{M2}$ ,  $y'_{M3}$ ,  $y''_{M2}$  und  $y''_{M3}$  dargestellt. Von den vier Besetzungszahlen ist nur eine

unabhängig. Die Bedingung der vollständigen Besetzung der Kationen-Untergitter lässt sich durch die beiden Gleichungen

$$\sum y'_i = 1 \quad (5.7)$$

und

$$\sum y''_i = 1 \quad (5.8)$$

wiedergeben. Zusammen mit der Elektroneutralitätsbedingung

$$2y'_{M2} + 3y'_{M3} + 2(2y''_{M2} + 3y''_{M3}) = 8 \quad (5.9)$$

erhält man drei Gleichungen mit den vier unbekannt Besetzungszahlen. Dadurch reduziert sich die Anzahl der unabhängigen Besetzungszahlen auf eine Variable, die im Weiteren mit  $x$  bezeichnet wird. Mit  $y'_{M3} = x$  ergeben sich aus den Gleichungen (5.7) bis (5.9) somit folgende Beziehungen für die Besetzungszahlen:

$$y'_{M3} = x, \quad (5.10)$$

$$y'_{M2} = 1 - x, \quad (5.11)$$

$$y''_{M3} = 1 - \frac{x}{2} \quad (5.12)$$

und

$$y''_{M2} = \frac{x}{2}. \quad (5.13)$$

Mit Hilfe des Parameters  $x$  lassen sich alle Kationenverteilungen, die auf der neutralen Linie in Abb. 5.5 liegen, vollständig beschreiben.

Durch Einsetzen der Gleichungen (5.10) bis (5.13) in Gleichung (5.4) erhält man für den idealen Anteil der freien Enthalpie pro Mol  $\alpha$ - $Mn_3O_4$ :

$${}^{\text{id}}G^{\alpha-Mn_3O_4} = -RT \left[ x \ln x + (1-x) \ln(1-x) + 2 \left( \frac{x}{2} \ln \frac{x}{2} + \left( 1 - \frac{x}{2} \right) \ln \left( 1 - \frac{x}{2} \right) \right) \right]. \quad (5.14)$$

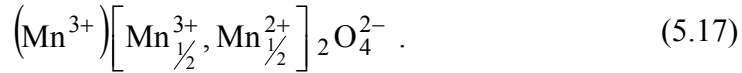
Für den Referenzanteil aus Gleichung (5.3) erhält man analog:

$$\begin{aligned} {}^{\text{ref}}G^{\alpha-Mn_3O_4} &= \frac{1}{2}(x-x^2) {}^{\circ}G_{M2:M2}^{\alpha-Mn_3O_4} + \frac{1}{2}(2-3x+x^2) {}^{\circ}G_{M2:M3}^{\alpha-Mn_3O_4} \\ &+ \frac{x^2}{2} {}^{\circ}G_{M3:M2}^{\alpha-Mn_3O_4} + \left( x - \frac{x^2}{2} \right) {}^{\circ}G_{M3:M3}^{\alpha-Mn_3O_4}. \end{aligned} \quad (5.15)$$

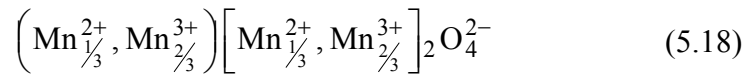
$x$  entspricht dem in Kapitel 4.4.1 beschriebenen Inversionsgrad  $\lambda$  des Spinells. Für  $x = 0$  liegt die „normale“ Spinell-Struktur



mit dem entsprechenden Parameter  $G_N^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} = {}^\circ G_{\text{M2:M3}}$  vor. Für  $x = 1$  weist der Spinell die „inverse“ Struktur auf:



Eine statistische Verteilung der Kationen auf die Untergitter liegt bei  $x = 2/3$  vor. Die Kationenverteilung dieses Zustands lässt sich durch



wiedergeben.

### Bestimmung der ${}^\circ G$ -Parameter

Von den vier sich aus der Modellierung ergebenden  ${}^\circ G$ -Parametern für  $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$  sind lediglich drei unabhängig. Mit Ausnahme von  $\left(\text{Mn}^{2+}\right)\left[\text{Mn}^{3+}\right]_2\text{O}_4^{2-}$  sind alle strukturellen Endglieder elektrisch geladen und können nicht unabhängig voneinander existieren.

Wie im vorangegangenen Abschnitt dargelegt, entspricht die freie Enthalpie des „normalen“ Spinells  $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$  dem Parameter  ${}^\circ G_{\text{M2:M3}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4}$ , der somit als unabhängiger  ${}^\circ G$ -Parameter betrachtet werden kann:

$${}^\circ G_{\text{M2:M3}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} = G_N^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} . \quad (5.19)$$

Der Parameter der freien Enthalpie des „inversen“ Spinells ist gegeben durch:

$$G_{\text{INV}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} = \frac{1}{2} \left( {}^\circ G_{\text{M3:M3}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} + {}^\circ G_{\text{M3:M2}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} \right) . \quad (5.20)$$

Der Zusammenhang zwischen der Enthalpie des „normalen“ und des „inversen“ Spinells kann in der Form

$$G_{\text{INV}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} = G_N^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} + \frac{1}{2} \Delta G_{\text{Inv}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} \quad (5.21)$$

dargestellt werden, wobei die lineare Funktion  $\Delta G_{\text{Inv}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4}$  der Form  $A+B \cdot T$  Beiträge der Gitterstabilität und der Konfigurationsentropie enthält. Analog zur Beschreibung der Spinell-Phase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  im System Fe-O [91Sun] ist die Differenz  $\Delta G_{\text{Inv}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4}$  zwischen der freien Enthalpie des normalen und des inversen Spinells auf zwei Mol  $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$  bezogen. Durch Einsetzen der Gleichungen (5.19) und (5.20) in (5.21) erhält man:

$$\Delta G_{\text{Inv}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} = {}^\circ G_{\text{M3:M3}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} + {}^\circ G_{\text{M3:M2}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} - 2 {}^\circ G_{\text{M2:M3}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} . \quad (5.22)$$

Aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung ist eine Funktion willkürlich wählbar. Diese Funktion  $\Delta_w G_{\text{Mn}}$  wird deshalb der Differenz zwischen den Parametern  ${}^\circ G_{\text{M2:M3}}$  und  ${}^\circ G_{\text{M3:M2}}$  gleichgesetzt:

$$\Delta_w G_{\text{Mn}} = {}^\circ G_{\text{M3:M2}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} - {}^\circ G_{\text{M2:M3}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} . \quad (5.23)$$

Für den Fall, dass das quasi-unäre System  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  separat betrachtet wird, ist  $\Delta_w G_{\text{Mn}}$  frei wählbar. Gleiches gilt für  $\Delta_w G_{\text{Fe}}$  und  $\Delta_w G_{\text{Co}}$  in den quasi-unären Systemen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bzw.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Im quasi-binären System  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  kommt der Differenz zwischen  $\Delta_w G_{\text{Fe}}$  und  $\Delta_w G_{\text{Mn}}$  die Bedeutung der Bilanz einer Ladungsaustauschreaktion zwischen Fe- und Mn-Ionen zu. Hierdurch wird die Elektroneutralitätsbedingung im quasi-binären System auf eine Bedingung reduziert, während in den quasi-unären Systemen formal zwei getrennte Bedingungen vorliegen. Damit kann im quasi-binären System nur der Bezugspunkt für diese Differenz, nicht jedoch die beiden  $\Delta_w G$ -Werte als solche, frei gewählt werden. Der Bezugspunkt für die Differenz im System  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  wird so gewählt, dass  $\Delta_w G_{\text{Fe}} = 0$  ist. Selbiges gilt für die quasi-binären Systeme  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ . Auch im quasi-ternären System  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  ist lediglich einer der  $\Delta_w G$ -Werte als Bezugspunkt willkürlich wählbar. Die Herleitung der Funktion  $\Delta_w G_{\text{Mn}}$  im quasi-binären System  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  wird in Kapitel 5.8.2.1 beschrieben.

Unter Verwendung der G-Bilanz in Gleichung (5.5) lassen sich nun die vier  ${}^\circ G$ -Parameter in folgender Weise darstellen:

$${}^\circ G_{\text{M2:M2}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} = G_{\text{N}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} - \Delta G_{\text{Inv}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} + 2\Delta_w G_{\text{Mn}} - \Delta G_1^r , \quad (5.24)$$

$${}^\circ G_{\text{M2:M3}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} = G_{\text{N}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} , \quad (5.25)$$

$${}^\circ G_{\text{M3:M2}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} = G_{\text{N}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} + \Delta_w G_{\text{Mn}} , \quad (5.26)$$

$${}^\circ G_{\text{M3:M3}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} = G_{\text{N}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} + \Delta G_{\text{Inv}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} - \Delta_w G_{\text{Mn}} . \quad (5.27)$$

Für  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$  ergeben sich analoge Beschreibungen, jedoch wird die Funktion  $G_{\text{N}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4}$  durch die Funktion  $G_{\text{N}}^{\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4} = G_{\text{N}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} + \Delta^{\alpha/\beta} G^{\text{Mn}_3\text{O}_4}$  ersetzt.

### 5.5.2.2 Manganosit ( $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$ )

Manganosit ( $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$ ) besitzt bei hohen Temperaturen eine erhebliche Sauerstofflöslichkeit. Dies ist auf die Fähigkeit des Mangans zurückzuführen, in den Wertigkeiten  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{3+}$  auftreten zu können. Mit steigender Sauerstoffaktivität nimmt der Anteil an dreiwertigem Mangan zu. Das Auftreten von  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen macht die Bildung von Kationenleerstellen (Va)



notwendig, um die Elektroneutralität der Verbindung zu gewährleisten. Mit Hilfe der Untergitterschreibweise lässt sich  $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$  in der Form



darstellen.

Die Modellierung von  $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$  erfolgte analog zur Modellierung von Wüstit ( $\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}$ ), wie sie von Sundman [91Sun] beschrieben wurde. Aus der Untergitterdarstellung (5.28) ergeben sich drei strukturelle Endglieder:  $(\text{Mn}^{2+})\text{O}^{2-}$ ,  $(\text{Mn}^{3+})\text{O}^{2-}$  und  $(\text{Va})\text{O}^{2-}$ . Die Komponente  $(\text{Mn}^{2+})\text{O}^{2-}$  ist elektrisch neutral und entspricht der stöchiometrischen Verbindung MnO. Die beiden anderen Endglieder sind elektrisch geladen. Sie können deshalb nicht unabhängig voneinander, sondern nur in elektrisch neutralen Kombinationen miteinander auftreten. Die drei strukturellen Endglieder repräsentieren die Eckpunkte eines gleichseitigen Dreiecks (Abb. 5.6), in dessen Innern alle Kationenverteilungen liegen, die durch Formel (5.28) beschrieben werden können.

Alle physikalisch realisierbaren, d.h. elektroneutralen Zustände liegen auf der neutralen Linie in Abb. 5.6. Die Elektroneutralitätsbedingung in diesem Fall lautet, dass  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen und Leerstellen auf dem Kationenuntergitter immer im Verhältnis 2:1 vorhanden sein müssen. Unter Berücksichtigung der Bedingung, dass

$$y_{\text{M}2} + y_{\text{M}3} + y_{\text{Va}} = 1 \quad (5.29)$$

sein muss, lassen sich die drei Besetzungszahlen auf einen unabhängigen Parameter  $\Delta$  zurückführen. Damit ergeben sich für die Besetzungszahlen in  $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$  folgende Zusammenhänge:

$$y_{\text{M}2} = 1 - 3\Delta \quad , \quad (5.30)$$

$$y_{\text{M}3} = 2\Delta \quad (5.31)$$

und

$$y_{\text{Va}} = \Delta \quad . \quad (5.32)$$

Mit dem Parameter  $\Delta$  ist es möglich, die Kationenverteilung und somit den Sauerstoffgehalt in  $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$  zu beschreiben:

$$x_{\text{O}} = \frac{1}{2 - \Delta} \quad . \quad (5.33)$$

Mit Hilfe des CEF erhält man folgende Beschreibung für den idealen Anteil zur freien Enthalpie von  $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$ :

$$\text{id } G^{\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}} = -RT[(1 - 3\Delta)\ln(1 - 3\Delta) + 2\Delta\ln(2\Delta) + \Delta\ln\Delta] \quad . \quad (5.34)$$

Für den Referenzanteil ergibt sich:

$$\begin{aligned} {}^{\text{ref}}G^{\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}} &= y_{\text{M2}} \circ G_{\text{M2:O}}^{\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}} + y_{\text{M3}} \circ G_{\text{M3:O}}^{\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}} + y_{\text{Va}} \circ G_{\text{Va:O}}^{\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}} \\ &= \circ G_{\text{M2:O}}^{\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}} - \Delta \left( 3 \circ G_{\text{M2:O}}^{\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}} - 2 \circ G_{\text{M3:O}}^{\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}} - \circ G_{\text{Va:O}}^{\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}} \right). \end{aligned} \quad (5.35)$$

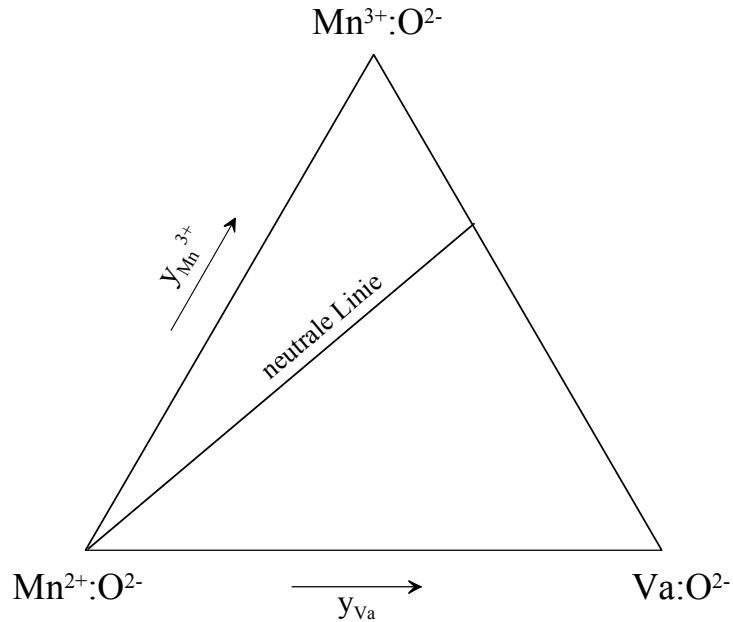


Abb. 5.6: Zusammensetzungsdiagramm für die Manganosit-Phase ( $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$ ).

Hierbei entsprechen die drei  $\circ G$ -Parameter den freien Enthalpien der strukturellen Endglieder von  $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$ . Das Endglied  $(\text{Va})\text{O}^{2-}$  repräsentiert formal eine Phase mit NaCl-Struktur, die nur Sauerstoff enthält, und tritt somit auch in anderen Systemen (z.B. Fe-O und Co-O) auf. Um die Phasenbeschreibungen in den verschiedenen Systemen miteinander kompatibel zu gestalten, wird der Parameter  $\circ G_{\text{Va:O}}$  dieser Phasen in allen Systemen willkürlich gleich Null gesetzt. Dies ist möglich, da er zugleich auch als Referenz der nicht elektroneutralen Endglieder dient.

Reichen die  $\circ G$ -Parameter zur Beschreibung des Lösungsverhaltens von Sauerstoff in  $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$  nicht aus, ist die Einführung von Wechselwirkungsparametern notwendig. Sind sowohl reguläre als auch subreguläre Wechselwirkungsparameter erforderlich, so ergibt sich der Exzessanteil der freien Enthalpie zu:

$${}^{\text{ex}}G^{\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}} = y_{\text{M2}} y_{\text{M3}} \left[ {}^0L_{\text{M2,M3:O}} + (y_{\text{M2}} - y_{\text{M3}}) {}^1L_{\text{M2,M3:O}} \right]. \quad (5.36)$$

Die Leerstellen auf dem Kationenuntergitter gewährleisten hierbei die Ladungsneutralität der Verbindung. Die Wechselwirkungsparameter, die Leerstellen enthalten, sind von den anderen Parametern linear unabhängig und können daher willkürlich gleich Null gesetzt werden.

### 5.5.2.3 Bixbyit ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ )

Bixbyit ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) ist eine stöchiometrische Phase. Sie wird in dieser Arbeit mit drei Untergittern – zwei oktaedrisch koordinierten Kationen-Untergittern und einem Anionen-Untergitter – modelliert. Die Unterscheidung der beiden kristallographisch nicht äquivalenten Oktaederplätze ist für die Beschreibung im binären System Mn-O nicht zwingend notwendig, wurde jedoch im Hinblick auf eine Erweiterung auf das ternäre System Fe-Mn-O getroffen. Mit Hilfe der Untergitterschreibweise lässt sich  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  in der Form



darstellen. Die freie Enthalpie von  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  wird somit durch einen Parameter,  ${}^\circ G_{\text{M3:M3:O}}^{\text{Bix}}$ , beschrieben.

### 5.5.2.4 Pyrolusit ( $\text{MnO}_2$ )

Pyrolusit ist ebenfalls eine stöchiometrische Phase. Eine Löslichkeit von Fe oder Co in  $\text{MnO}_2$  wird in der Literatur nicht berichtet. Die freie Enthalpie von  $\text{MnO}_2$  ist durch den Parameter  ${}^\circ G_{\text{Mn:O}}$  gegeben.

### 5.5.2.5 Schmelzphase

Die Schmelzphase im System Mn-O weist wie in vielen anderen Metall-Sauerstoff-Systemen eine charakteristische Mischungslücke zwischen metallischer und oxidischer Schmelze auf. Zur Beschreibung der Schmelzphase im System Mn-O wurde in dieser Arbeit das Modell der „partiell ionischen Schmelze“ verwendet. Da die Konzentration von  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen in der oxidischen Mangan-Sauerstoff-Schmelze vergleichsweise gering ist, erschien es nicht notwendig, neutrale Assoziate – wie z.B.  $\text{FeO}_{1,5}$  in der oxidischen Schmelze im System Fe-O [94Ion] – bei der Modellierung der Schmelzphase im System Mn-O zu berücksichtigen. Somit ergibt sich folgende Darstellung für die Mangan-Sauerstoff-Schmelze:



## 5.5.3 Zur Koeffizientenbestimmung notwendige Experimentaldaten

Zwischen dem Modellierungs- und dem Optimierungsprozess ist zunächst die Frage zu klären, welche Experimentaldaten zur Bestimmung der Koeffizienten benötigt werden, bzw. welche Koeffizienten auf der Grundlage der verfügbaren experimentellen Informationen optimiert werden können. Im Folgenden wird dies am Beispiel von  $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$  gezeigt. Ausgehend von der Darstellung der freien Enthalpie von  $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$  mit normaler Spinell-Struktur in der Form

$$G_N^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4}(T) = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^{-1} \quad (5.39)$$

muss zur Anpassung der Koeffizienten  $C$ ,  $D$  und  $E$  entweder die Wärmekapazität oder die relative Enthalpie der Phase als Funktion der Temperatur bekannt sein. Zur Bestimmung der Koeffizienten  $A$  und  $B$  ist die Kenntnis der Standard-Bildungsenthalpie und -Entropie oder die freie Enthalpie der Phase erforderlich. Darüber hinaus können Angaben über die Phasengleichgewichte der betreffenden Phase zur Optimierung der Koeffizienten  $A$  und  $B$  herangezogen werden.

Zur Anpassung der Koeffizienten  $A'$  und  $B'$  der Funktion

$$\Delta G_{\text{Inv}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} = A' + B'T \quad (5.40)$$

sowie von  $\Delta G_1^{\text{f}}$  ist es notwendig, über Messwerte des Inversionsgrades von  $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$  als Funktion der Temperatur zu verfügen. Der  $\Delta G_1^{\text{f}}$ -Wert als G-Bilanz der reziproken Reaktion  $i$  kann auf der Grundlage von experimentellen Informationen über die Kationenverteilung auf den Untergittern oder von damit direkt korrelierten Größen angepasst werden. Da diesbezügliche experimentelle Informationen nur in seltenen Fällen verfügbar sind, werden die Bilanzen  $\Delta G_1^{\text{f}}$  häufig durch den Wert Null abgeschätzt.

Diese Betrachtungen gelten auch für die übrigen Phasen im quaternären System Co-Fe-Mn-O und können somit auf die jeweilige Phase übertragen werden. Darauf wird im weiteren Verlauf der Arbeit nicht im Einzelnen eingegangen. Sollten jedoch im Einzelfall Besonderheiten, wie zum Beispiel notwendige Abschätzungen aufgrund mangelnder Experimentaldaten auftreten, so wird dies jeweils gesondert hervorgehoben.

#### 5.5.4 Optimierung und Diskussion der Ergebnisse

Zur thermodynamischen Optimierung des Systems Mangan-Sauerstoff wurden die in Kapitel 5.5.1 diskutierten Literaturdaten verwendet. Das mit dem erstellten Datensatz berechnete Phasendiagramm Mn-O ist in Abb. 5.7 dargestellt. Das Phasendiagramm wurde bei einem Gesamtdruck von 0,21 bar berechnet. Die berechneten Temperaturen der invarianten Gleichgewichte sind in Tab. 5.6 den experimentell ermittelten Temperaturen vergleichend gegenübergestellt.

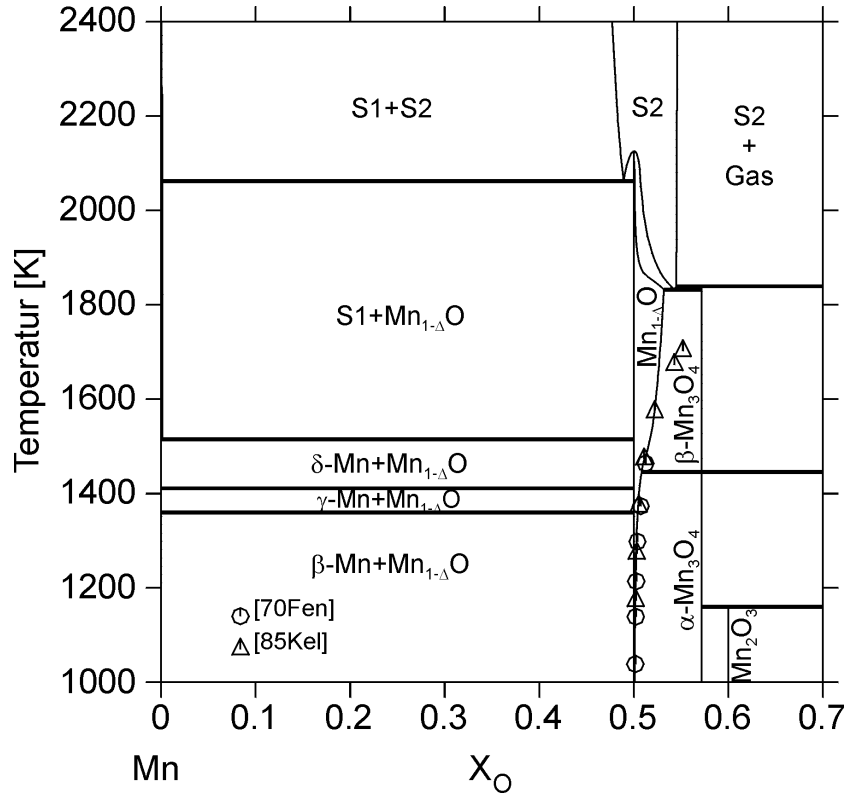


Abb. 5.7: Berechnetes Phasendiagramm des Systems Mn-O bei einem Gesamtdruck von  $p = 0,21$  bar.

Reaktion	$X_O$ der entsprechenden Phasen			Temperatur [K]	
				berechn.	exp.
$S1 \rightleftharpoons \delta\text{-Mn} + \text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$	$1,461 \cdot 10^{-3}$	0	0,5	1515	1515 <sup>[76Trö]</sup>
$S2 \rightleftharpoons S1 + \text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$	0,4890	$1,158 \cdot 10^{-3}$	0,5	2062	2063 <sup>[76Trö]</sup>
$S2 \rightleftharpoons \text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$	0,5	0,5	—	2125	2123 <sup>[76Trö]</sup>
$S2 \rightleftharpoons \text{Mn}_{1-\Delta}\text{O} + \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$	0,5317	0,5428	0,5714	1832	1833 <sup>[76Trö]</sup>
$\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons S2 + \text{Gas}$	0,5714	0,5446	1	1839	1840 <sup>[57Tau]</sup>
$\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4 + \text{Gas}$	0,6	0,5714	1	1160	1162 <sup>[82Che]</sup>
$\text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Gas}$	0,6667	0,6	1	692	694 <sup>[65Ott]</sup>
$\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$	0,5714	0,5714	—	1445	1445 <sup>[54Cou]</sup>

Tab. 5.6: Berechnete invariante Gleichgewichte im System Mn-O bei einem Gesamtdruck von  $p = 0,21$  bar. Vergleich mit Literaturangaben.

Die mit dem Datensatz von Sundman [91Sun] berechnete Wärmekapazität von stöchiometrischem Manganosit stimmt gut mit den später gemessenen Werten von [99Sha] überein (Abb. 5.8). Darüber hinaus entsprechen auch die berechneten Werte für  $S_{298}^0$  und  $\Delta^f H_{298}^0$  von  $Mn_{1-\Delta}O$  den Angaben von [99Sha] und [93Kub] (Tab. 5.7). Deshalb wurde bei der Neuoptimierung des Systems Mangan-Sauerstoff der Parameter  ${}^{\circ}G_{M2:O}^{Mn_{1-\Delta}O}$  zur Beschreibung der freien Enthalpie von stöchiometrischem Manganosit aus der Optimierung von [91Sun] übernommen.

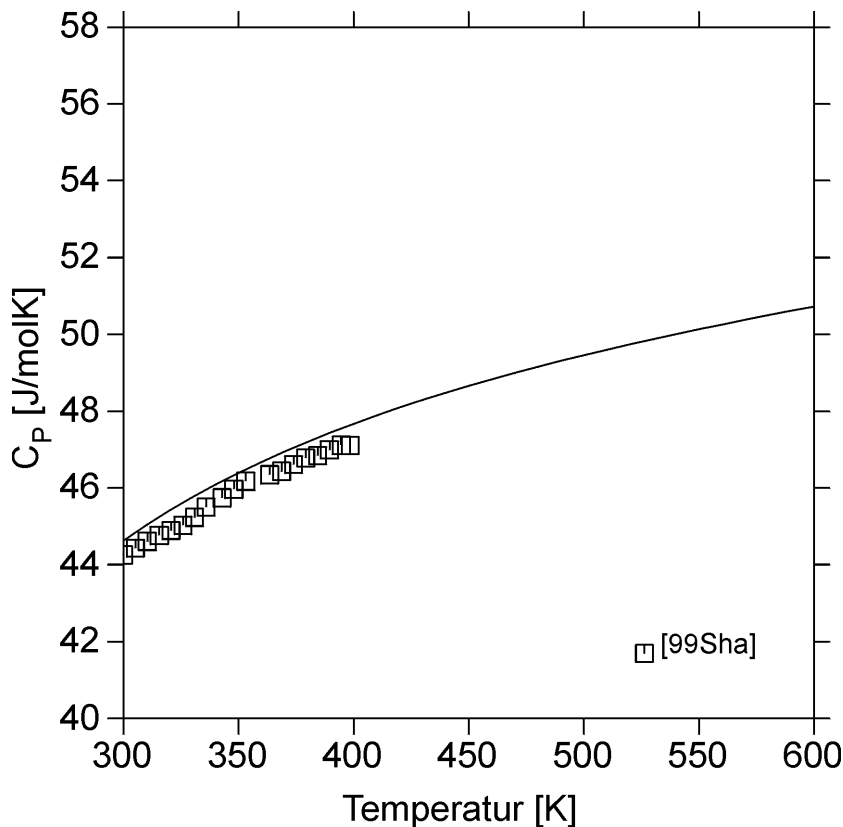


Abb. 5.8: Mit dem Datensatz von [91Sun] berechnete Wärmekapazität von  $Mn_{1-\Delta}O$  ( $\Delta = 0$ ).

Vergleich mit experimentell ermittelten Werten von [99Sha].

Da es nicht möglich war, den Homogenitätsbereich von  $Mn_{1-\Delta}O$  lediglich durch den Parameter  ${}^{\circ}G_{M3:O}^{Mn_{1-\Delta}O}$  zu beschreiben, wurde der reguläre Wechselwirkungsparameter  ${}^0L_{M2,M3:O}$  eingeführt. Die beste Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den Berechnungen wurden jedoch erst erreicht, als zusätzlich der subreguläre Parameter  ${}^1L_{M2,M3:O}$  eingeführt wurde. Die Koeffizienten dieser Parameter wurden auf der Grundlage der Literaturangaben von [70Fen] und [85Kel1] bezüglich der Sauerstofflöslichkeit in  $Mn_{1-\Delta}O$  und den Angaben von [85Kel1] und [74Pic] über den Sauerstoffgehalt von  $Mn_{1-\Delta}O$  in Abhängigkeit von Temperatur und äußerem Sauerstoffpartialdruck angepasst. Der berechnete Verlauf der Löslichkeitskurve von Sauerstoff in Manganosit und die entsprechenden Experimentaldaten

sind im Phasendiagramm in Abb. 5.7 dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass die berechnete Phasengrenze bis zu einer Temperatur von  $T = 1573$  K sehr gut mit den Werten von [70Fen] und [85Kel1] übereinstimmt. Die Abweichung bei höheren Temperaturen ist vermutlich auf eine ungenaue Extrapolation bei der Bestimmung der Phasengrenze durch [85Kel1] zurückzuführen. In Abb. 5.9 ist der Sauerstoffgehalt der Manganosit-Phase als Funktion des äußeren Sauerstoffpartialdrucks für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Der Vergleich mit den experimentellen Daten von [74Pic] und [85Kel1] ergibt eine gute Übereinstimmung. Man erkennt, dass mit steigendem Sauerstoffpartialdruck der Sauerstoffgehalt der Manganosit-Phase zunimmt. Darüber hinaus wird ersichtlich, dass bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken die experimentellen Daten eine größere Streuung aufweisen und somit auch stärker von den berechneten Kurven abweichen als bei höheren Partialdrücken. Der Sauerstoffgehalt von  $Mn_{1-\Delta}O$  wurde sowohl von [74Pic] als auch von [85Kel1] thermogravimetrisch bestimmt. Bei niedrigen Partialdrücken sind die Massenänderungen sehr gering und nur unwesentlich größer als die Messgenauigkeit des Verfahrens. Dies könnte die Ursache für die Streuung der Messwerte bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken sein.

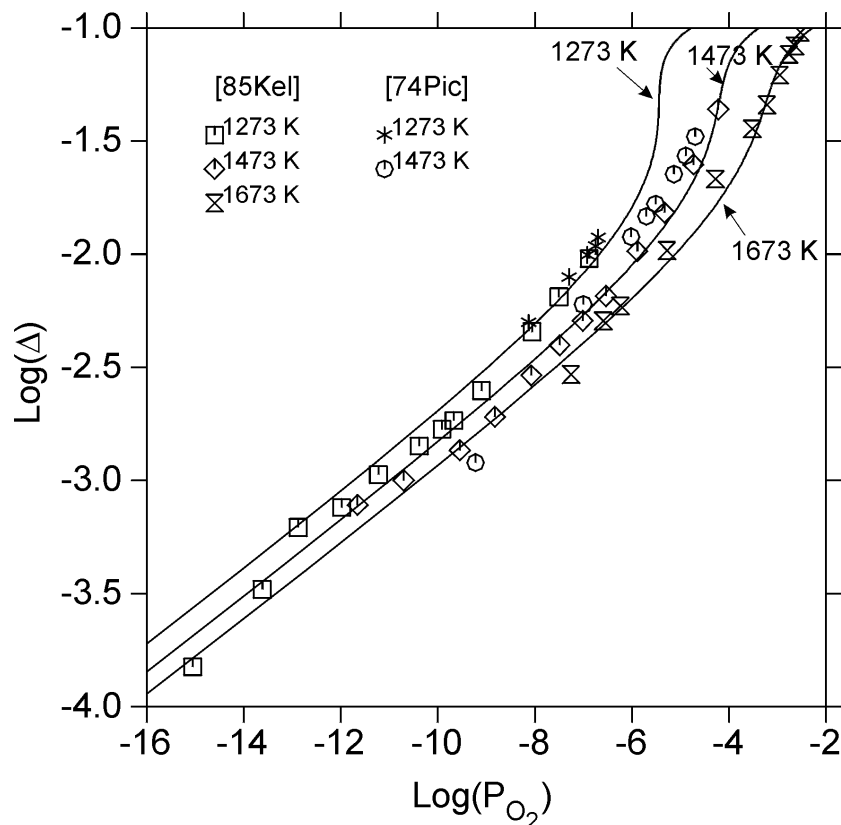


Abb. 5.9: Sauerstoffgehalt von  $Mn_{1-\Delta}O$  als Funktion des äußeren Sauerstoffpartialdrucks und der Temperatur.

Die berechneten Werte für die Standard-Bildungsenthalpie und -Entropie der oxidischen Phasen bei 298,15 K sind in Tab. 5.7 im Vergleich mit Literaturdaten angegeben. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Werten zu erkennen. Dies gilt auch für die relativen Enthalpien der oxidischen Phasen im System Mn-O, die in Abb. 5.10 zusammengefasst sind. Die Koeffizienten zur thermodynamischen Beschreibung der Manganosit-Phase sind im Rahmen des konsistenten thermodynamischen Datensatzes für das System Co-Fe-Mn-O in Tab. 7.1 und Tab. 7.2 im Anhang der Arbeit aufgelistet.

Phase	$\Delta^f H_{298}^0$ [kJ/mol]		$S_{298}^0$ [J/molK]	
	berechnet	Literatur	berechnet	Literatur
$Mn_{1-\Delta}O$	-385,4	-385,2 [93Kub]	59,4	59,0 [99Sha]/ 59,9 [93Kub]
$\alpha\text{-Mn}_3O_4$	-1386,4	-1387,6 [93Kub]	164,0	164,1 [85Rob]/ 154 [93Kub]
$Mn_2O_3$	-957,8	-957,6 [93Kub]	115,5	113,7 [85Rob]/ 110,5 [93Kub]
$MnO_2$	-520,6	-520,4 [93Kub]	52,6	52,8 [85Rob]/ 53,2 [93Kub]

Tab. 5.7: Berechnete Standard-Bildungsenthalpien und -Entropien der oxidischen Phasen im System Mn-O bei 298,15 K. Vergleich mit Literaturdaten.

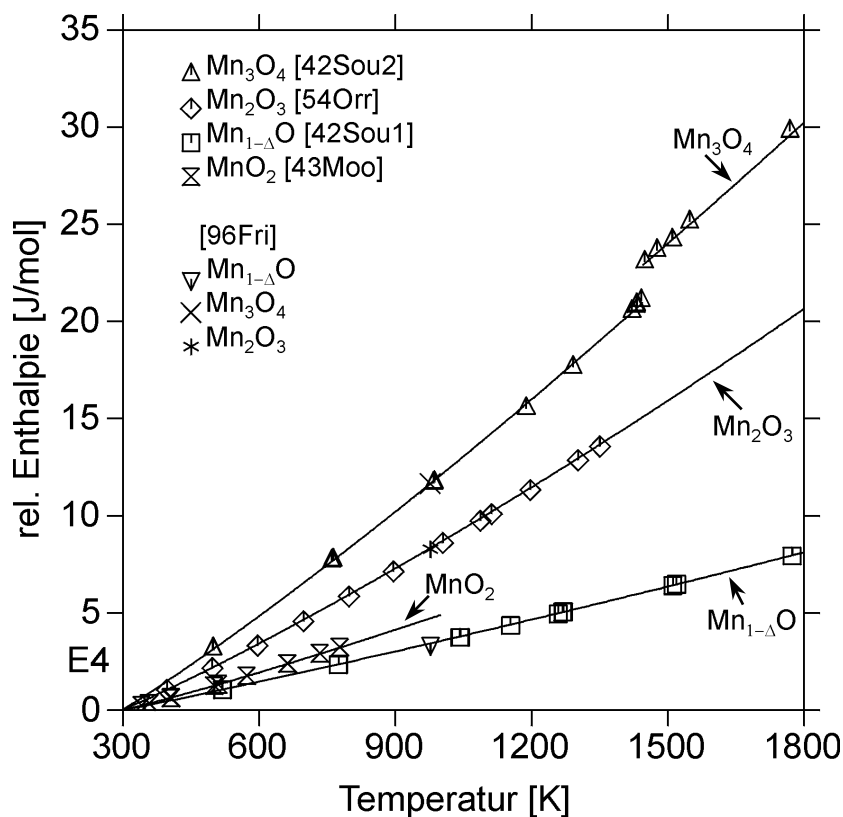


Abb. 5.10: Berechnete relative Enthalpien der oxidischen Phasen im System Mn-O. Vergleich mit Literaturdaten.



Bei der Optimierung der Spinell-Phasen wurden die Angaben von [88Dor] in Bezug auf den Inversionsgrad von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  herangezogen, um die Funktion  $\Delta G_{\text{Inv}}^{\alpha-\text{Mn}_3\text{O}_4}$  anzupassen. Der Funktion  $\Delta G_{\text{I}}^{\text{I}}$  wurde der für 2-3-Spinelle typische Wert von  $\Delta G_{\text{I}}^{\text{I}} = 40000 \text{ J/mol}$  zugeordnet [83ONe, 84ONe]. Auf Grundlage der Experimentaldaten bezüglich der Wärmekapazität [85Rob], der relativen Enthalpie [42Sou2] sowie  $\Delta^{\text{f}}H_{298}^0$  [93Kub] und  $S_{298}^0$  [85Rob] wurde der Parameter  ${}^\circ G_{\text{M2:M3}}^{\alpha-\text{Mn}_3\text{O}_4}$  angepasst. Die  ${}^\circ G$ -Parameter  ${}^\circ G_{\text{M2:M2}}^{\alpha-\text{Mn}_3\text{O}_4}$ ,  ${}^\circ G_{\text{M3:M2}}^{\alpha-\text{Mn}_3\text{O}_4}$  und  ${}^\circ G_{\text{M3:M3}}^{\alpha-\text{Mn}_3\text{O}_4}$  berechneten sich aus den Gleichungen (5.24) bzw. (5.26) und (5.27).

Für den Parameter  $\text{TC}^{\alpha-\text{Mn}_3\text{O}_4}$  wurde die Curie-Temperatur von  $T_{\text{C}} = 43,1 \text{ K}$  [85Rob] eingesetzt. Da die Curie-Temperatur von  $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$  mit  $T_{\text{C}} = 43,1 \text{ K}$  sehr weit unterhalb der Raumtemperatur liegt, haben die magnetischen Eigenschaften keinen Einfluss auf die thermodynamischen Eigenschaften und Phasengleichgewichte im interessierenden Temperaturbereich  $T > 298,15 \text{ K}$ . Die Parameter zur Beschreibung des atomaren magnetischen Moments von  $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$  wurden aufgrund fehlender Experimentaldaten durch den Wert Null abgeschätzt. Die mit dem so gewonnenen Datensatz berechneten Werte für  $\Delta^{\text{f}}H_{298}^0$  und  $S_{298}^0$  von  $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$  sind in Tab. 5.7 aufgeführt. Aufgrund des Mangels an experimentellen Informationen über die Temperaturabhängigkeit des Inversionsgrades von  $\alpha$ - und  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$  wurde der Inversionsgrad der beiden Modifikationen als identisch in allen Temperaturbereichen betrachtet und somit durch die gleiche Funktion  $\Delta G_{\text{Inv}}^{\alpha-\text{Mn}_3\text{O}_4}$  beschrieben ( $\Delta G_{\text{Inv}}^{\alpha-\text{Mn}_3\text{O}_4} = \Delta G_{\text{Inv}}^{\beta-\text{Mn}_3\text{O}_4} = \Delta G_{\text{Inv}}^{\text{Mn}_3\text{O}_4}$ ). Diese Vereinfachung kann – insbesondere im Hinblick auf die geringen Absolutwerte des Inversionsgrades auch bei hohen Temperaturen – als gute Näherung angesehen werden. Die relative Enthalpie von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ist in Abb. 5.10 dargestellt. Es ist deutlich der  $\alpha/\beta$ -Übergang bei  $T = 1445 \text{ K}$  zu erkennen. Zur Darstellung von  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$  wurde die Beschreibung der  $\alpha$ -Modifikation übernommen, jedoch wurde eine zusätzliche Funktion  $\Delta^{\alpha/\beta}G^{\text{Mn}_3\text{O}_4}$  zur Beschreibung des  $\alpha/\beta$ -Übergangs in den Parameter  ${}^\circ G_{\text{M2:M3}}^{\beta-\text{Mn}_3\text{O}_4}$  mit  $G_{\text{N}}^{\beta-\text{Mn}_3\text{O}_4} = G_{\text{N}}^{\alpha-\text{Mn}_3\text{O}_4} + \Delta^{\alpha/\beta}G^{\text{Mn}_3\text{O}_4}$  eingeführt. Berechnungen ergeben für den  $\alpha/\beta$ -Übergang bei  $T = 1445 \text{ K}$  eine Umwandlungsenthalpie von  $\Delta^{\alpha/\beta}H_{\text{m}} = 19312 \text{ J/mol}$ . Die experimentell bestimmten Werte für  $\Delta^{\alpha/\beta}H_{\text{m}}$  sind in Tab. 5.2 aufgelistet. Die berechnete Enthalpie stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit der Bestimmungsmethoden mit den Literaturdaten überein. Die Änderung der Wärmekapazität beim  $\alpha/\beta$ -Übergang wurde von [93Bar] mit  $\Delta C_{\text{p}}^{\alpha/\beta} = 6 \text{ J/molK}$  abgeschätzt. Dieser Wert ist in der Funktion  $\Delta^{\alpha/\beta}G^{\text{Mn}_3\text{O}_4}$  berücksichtigt. Die Koeffizienten der Parameter für die Spinell-Phasen sind in Tab. 7.1 und Tab. 7.2 im Anhang angegeben. Im Partialdruck-Diagramm (Abb. 5.11) sind die Sauerstoffpartialdrücke in den Gleichgewichten  $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Der Vergleich mit den experimentellen Daten verschiedener Autoren zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Lediglich die

Messergebnisse von [66Kim] im Gleichgewicht  $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Mn}_3\text{O}_4$  sowie die Daten von [60Mah] bezüglich des Gleichgewichts  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$  weichen merklich von den Rechnungen und den experimentellen Ergebnisse der anderen Autoren ab.

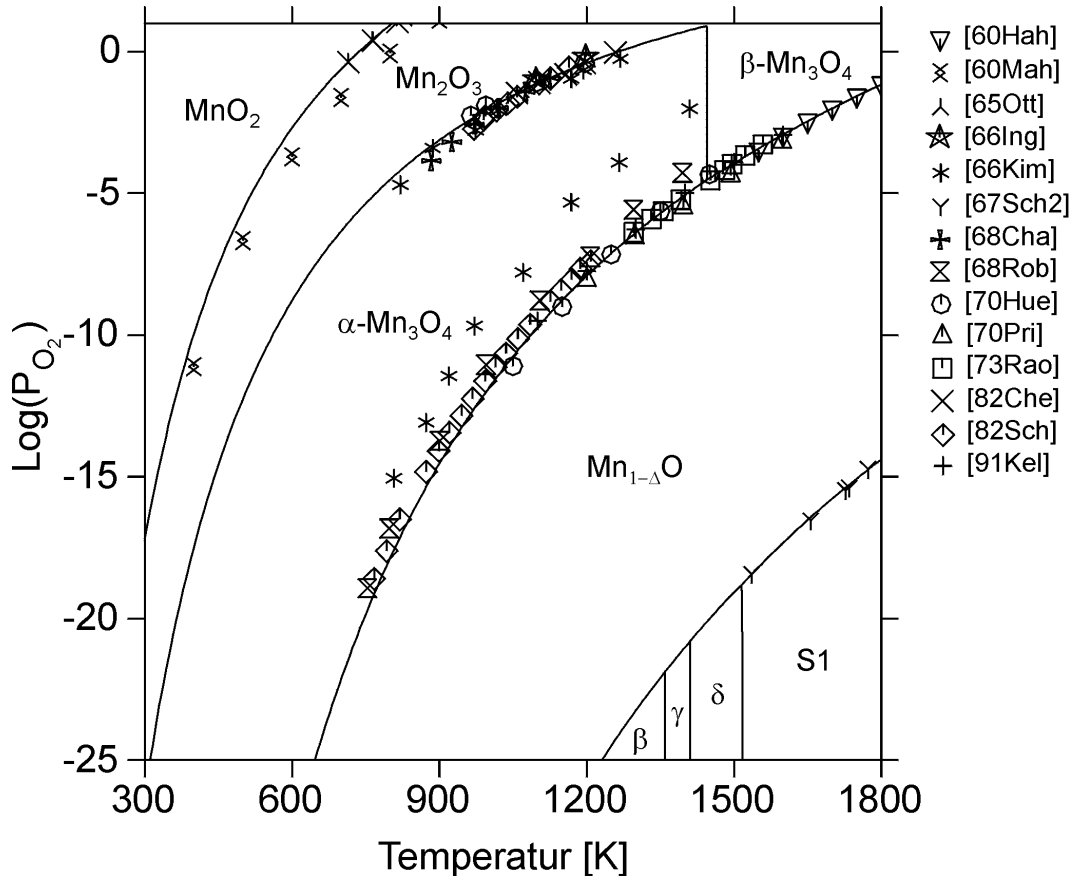


Abb. 5.11: Partialdruck-Diagramm für das System Mn-O bei einem Gesamtdruck von  $p=1$  bar. Vergleich mit experimentellen Ergebnissen verschiedener Autoren.

Zur Anpassung der Koeffizienten für den Parameter  ${}^{\circ}\text{G}_{\text{M}_3\text{M}_3\text{O}}^{\text{Mn}_2\text{O}_3}$  wurden Wärmekapazitätsdaten von [85Rob], Enthalpiedaten von [54Orr] sowie die Angaben von [93Kub] für  $\Delta^{\text{f}}\text{H}_{298}^0$  und von [85Rob] für  $\text{S}_{298}^0$  herangezogen. Darüber hinaus wurden die Ergebnisse von [82Che] und [82Sch] bezüglich des Sauerstoffpartialdrucks im Gleichgewicht  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3$  sowie die Zersetzungstemperatur von  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  gemäß der Reaktion  $3 \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2 \text{Mn}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$  bei 0,21 bar Sauerstoffdruck von [82Che] zur Optimierung verwendet. Die Ergebnisse der Optimierung sind in Tab. 5.7 und den Abb. 5.10 und 5.11 dargestellt. In Kapitel 5.5.1.2 wurde bereits erwähnt, dass sich die Literaturangaben für  $\Delta^{\text{f}}\text{H}_{298}^0$  bzw.  $\text{S}_{298}^0$  auf die orthorhombische Modifikation von  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  beziehen, die sich bei 308 K in die kubische Modifikation umwandelt. In dieser Arbeit wurde nur kubisches  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  berücksichtigt. Angaben über die Umwandlungsenthalpie und -entropie zwischen orthorhombischer und kubischer Modifikation sind in der Literatur jedoch nicht verfügbar. Da diese beiden Umwandlungsgrö-

ben als gering angenommen wurden, wurden für  $\Delta^f H_{298}^0$  bzw.  $S_{298}^0$  der kubischen Phase als Näherungswerte die  $\Delta^f H_{298}^0$ - und  $S_{298}^0$ -Werte der orthorhombischen Modifikation übernommen. Die gute Übereinstimmung der berechneten Standard-Bildungsenthalpie und -Entropie für  $Mn_2O_3$  mit den Daten von [93Kub] und [85Rob] weist darauf hin, dass es sich hierbei um eine gute Näherung handelt. Dies wird auch durch die unter Vernachlässigung der Phasenumwandlung berechnete relative Enthalpie von  $Mn_2O_3$  zwischen 298,15 K und 325 K bestätigt. Der berechnete Wert hierfür liegt bei 2715 J/mol und entspricht somit dem von [85Rob] unter Berücksichtigung der Phasenumwandlung durch Integration der Wärmekapazität bestimmten Wert von 2872 J/mol.

Die Bestimmung der Koeffizienten des Parameters  ${}^{\circ}G_{Mn,O}^{MnO_2}$  zur Beschreibung der freien Enthalpie von  $MnO_2$  erfolgte auf Grundlage der Wärmekapazitäts- und Entropiedaten von [85Rob], der Enthalpiedaten von [43Moo] sowie der Angabe von [93Kub] bezüglich  $\Delta^f H_{298}^0$ . Die Sauerstoffpartialdrücke im Gleichgewicht  $Mn_2O_3/MnO_2$  sowie die Zersetzungstemperatur von  $MnO_2$  in  $Mn_2O_3$  und  $O_2$  wurden von [65Ott] und [82Che] übernommen. Die Resultate der Optimierung der Pyrolusit-Phase ( $MnO_2$ ) können ebenfalls der Tab. 5.7 sowie den Abb. 5.10 und 5.11 entnommen werden.

## 5.6 System Co-O

### 5.6.1 Literaturübersicht

#### 5.6.1.1 Phasendiagramm Daten

Im System Kobalt-Sauerstoff existieren neben den Modifikationen des reinen Kobalts – einer hexagonal dicht gepackten ( $\epsilon$ ) und einer kubisch flächenzentrierten ( $\gamma$ ) Modifikation – und der Schmelzphase zwei kondensierte oxidische Phasen,  $Co_{1-\Delta}O$  und  $Co_3O_4$ . Die Monoxid-Phase kristallisiert isomorph zu  $Mn_{1-\Delta}O$  und  $Fe_{1-\Delta}O$  in der NaCl-Struktur, während  $Co_3O_4$  die kubische Spinell-Struktur aufweist. Die Angaben in der Literatur über die Existenz einer unter Standardbedingungen thermodynamisch stabilen Sesquioxid-Phase,  $Co_2O_3$ , sind widersprüchlich [28Nat, 71Che, 88Bro]. Da die Existenz einer solchen thermodynamisch stabilen Phase nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte und in der Literatur somit auch keine thermodynamischen Daten verfügbar sind, wurde  $Co_2O_3$  nicht in die Beschreibung des Systems Co-O aufgenommen.

Seybolt und Mathewson [35Sey] bestimmten die Löslichkeit von Sauerstoff in festem Kobalt im Temperaturbereich zwischen 873 K und 1473 K. Sie temperierten reine Kobaltproben bei verschiedenen Temperaturen an Luft und sättigten diese so mit Sauerstoff. Die Proben wurden

anschließend abgeschreckt und in  $H_2$ -Atmosphäre bei 1373 K reduziert. Aus der Masse des hierbei gebildeten Wassers bestimmten sie den Sauerstoffgehalt der Kobaltproben. Die Untersuchungsergebnisse wiesen eine große Streuung auf und veranlassten die Autoren zu der Vermutung, dass in der Nähe von  $T = 1150$  K eine weitere allotrope Umwandlung von Kobalt auftreten müsse. Dies konnte bisher jedoch nicht eindeutig belegt werden. Daher wurde diese Umwandlung in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt

Die Sauerstofflöslichkeit in flüssigem Kobalt wurde von verschiedenen Autoren bestimmt. Averin et al. [57Ave], Belov et al. [67Bel] und Tankins et al. [64Tan] sättigten Kobaltschmelzen bei Temperaturen zwischen 1823 K und 1973 K mit Sauerstoff, schreckten die Proben ab und analysierten anschließend den Sauerstoffgehalt der Proben. Während die Ergebnisse von [57Ave] und [67Bel] in guter Übereinstimmung sind, ergaben die Messungen von [64Tan] höhere Sauerstofflöslichkeiten in der Kobaltschmelze. Die Abweichungen nehmen mit steigender Anlasstemperatur zu. Neuere Untersuchungen mit Hilfe von EMK-Messungen [85Jac] ergaben Löslichkeitswerte, die zwischen den Ergebnissen von [64Tan] und den Angaben von [57Ave] und [67Bel] liegen. Darüber hinaus geben [85Jac] die eutektische Temperatur für die Reaktion  $S1 \rightleftharpoons \gamma\text{-Co} + \text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  mit 1763 K und die Lage des eutektischen Punktes bei 0,48 At.-% Sauerstoff an. Die eutektische Temperatur liegt somit um 44 K höher als der von [51Asa] angegebene Wert von 1719 K. Da die Angaben von [51Asa] insbesondere in Bezug auf die Lage des eutektischen Punktes sehr ungenau sind, wurden die Ergebnisse von [85Jac] für die Optimierung des Systems verwendet.

Die monotektische Temperatur für die Reaktion  $S2 \rightleftharpoons S1 + \text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  ( $T = 2062$  K) sowie der Sauerstoffgehalt in der oxidischen Schmelze am monotektischen Punkt ( $x_O \approx 0,49$ ) wurden der Arbeit von Behrmann [79Beh] entnommen. Die Schmelztemperatur von  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  nach [79Beh] von 2083 K ist identisch mit der Angabe von [51Asa].

Auf der Grundlage von experimentellen Informationen über den Sauerstoffgehalt in  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  als Funktion der Sauerstoffaktivität bestimmte Dieckmann [77Die] durch Extrapolation die Löslichkeitsgrenze von Sauerstoff in  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  im Temperaturbereich zwischen 1273 K und 1673 K.

Die Temperatur für die Dissoziation von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  in  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  und  $\text{O}_2$  liegt nach [51Asa] bei  $T_D = 1173$  K. [51Asa] macht hierbei jedoch keine Angaben über den äußeren Sauerstoffpartialdruck. Diese Temperatur wurde von [88Kal] durch TG-Messungen an Luft bestätigt. In einer Atmosphäre von 1,01 bar Sauerstoff fanden sie eine Dissoziationstemperatur von 1233 K. Mit der gleichen Untersuchungsmethode bestimmte [77Sre] die Dissoziationstemperatur von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bei 1170 K. Kalorimetrische Untersuchungen von Mocala und Navrotsky [92Moc] er-

gaben, dass sich  $\text{Co}_3\text{O}_4$  an Luft bei ca. 1180 K und bei 1 bar Sauerstoffatmosphäre bei ca. 1240 K zersetzt. Diese Angaben sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von [88Kal], die daher für die Optimierung in dieser Arbeit herangezogen wurden. Einen Überblick über die in der Literatur verfügbaren Phasendiagramm Daten im System Co-O gibt Tab. 5.8.

Literatur	Methode	Gleichgewichte	Temp. [K]	At.-% O	
[35Sey]	Reduktion durch $\text{H}_2$	O-Löslichkeit in $\gamma\text{-Co}$	873-1473	0-0,07	+
[51Asa]	thermische Analyse	Dissoz.-temp. $\text{Co}_3\text{O}_4$	1173	57,14	-
		eutektische Temp.	1719	0,9	-
[57Ave]	Reduktion durch $\text{H}_2$	O-Löslichkeit in met. Schmelze	1783-1945	0,4-1,5	-
[64Tan]	Vakuum-Schmelz-Methode	O-Löslichkeit in met. Schmelze	1763-1983	0,4-2,0	-
[67Bel]	berechnet aus Gleichgewichtskonstante	O-Löslichkeit in met. Schmelze	1783-1973	0,4-2,0	-
[77Die]	Extrapolation	O-Löslichk. in $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$	1273-1673	50-50,4	+
[77Sre]	TG	Dissoz.-temp $\text{Co}_3\text{O}_4$	1170	57,14	-
[79Beh]	berechnet	Gleichgewichte mit Schmelzphasen	< 2083	0-50	+
[85Jac]	EMK	O-Löslichkeit in met. Schmelze	1823-1973	0,7-1,75	+
		Eutektikum	1763	0,49	+
[88Kal]	TG	Dissoz.-temp $\text{Co}_3\text{O}_4$	1173, 1233	57,14	+
[92Moc]	TG	Dissoz.-temp $\text{Co}_3\text{O}_4$	1180, 1240	57,14	-

Tab. 5.8: Übersicht über in der Literatur verfügbare Phasendiagramm Daten für das System Co-O. Die letzte Spalte gibt an, ob die Daten für die Optimierung verwendet wurden (+) oder nicht (-).

### 5.6.1.2 Thermodynamische Daten

Zur Beschreibung der freien Enthalpie der reinen Elemente wurden wie im System Mn-O die Funktionen von [91Din] übernommen. Die Verwendung der gleichen Koeffizienten für die reinen Elemente in allen Randsystemen ist eine Voraussetzung für die Kompatibilität der Datensätze der Systeme.

In Tab. 5.9 sind die in der Literatur verfügbaren thermodynamischen Daten der festen oxidischen Phasen im System Kobalt-Sauerstoff aufgelistet.

Mit Hilfe eines adiabatischen Kalorimeters bestimmte King [57Kin] die Wärmekapazität von  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  im Temperaturbereich zwischen 51 K und 307,6 K bzw. zwischen 51 K und 298 K. Durch Integration berechnete er die Standard-Entropie bei 298,15 K der beiden Verbindungen. Für  $S_{298}^0$  von  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  fand er einen Wert von 53 J/molK, für  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ergab sich ein Entropiewert von  $S_{298}^0 = 102,5$  J/molK. Die Angabe für die Monoxid-Phase ist identisch mit der in Tabellenwerken [93Kub] aufgeführten Standard-Entropie. Die Ergebnisse der  $C_p$ -Messungen von [57Kin] an  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  wurden darüber hinaus durch neuere Messungen von Abarra et al. [96Aba] im Temperaturintervall zwischen 80 K und 540 K sowie von Nabutovskaya et al. [85Nab] im Temperaturbereich von 5,4 K bis 327,94 K bestätigt. [85Nab] geben die Standard-Entropie von  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  mit 52,83 J/molK an. Die von [57Kin] berichtete Standard-Entropie von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  liegt um ca. 7 J/molK niedriger als der von Khriplovich [78Khr, 82Khr] angegebene Wert von 109,3 J/molK. Dieser Unterschied kann darauf zurückgeführt werden, dass die  $C_p$ -Messungen von [78Khr, 82Khr] bis zu einer Temperatur von 5,1 K durchgeführt wurden. Da  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bei Temperaturen unterhalb von 40 K vom paramagnetischen in den antiferromagnetischen Zustand übergeht [64Rot, 69Kün], ist in diesem Temperaturbereich ein zusätzlicher magnetischer Beitrag zur Entropie zu erwarten. Dieser ist in der von [78Khr] berechneten Standard-Entropie von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  berücksichtigt. In der Berechnung von [57Kin] ist dieser Beitrag nicht enthalten, da [57Kin] die  $C_p$ -Messungen nicht bis zu ausreichend tiefen Temperaturen durchführte. Daher wurden für die Optimierung die Angaben von [78Khr, 82Khr] über die Wärmekapazität und die Standard-Entropie von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  den Ergebnissen von [57Kin] vorgezogen. Im Temperaturbereich  $T > 300$  K wurden für die Optimierung der Phasen  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Wärmekapazitätsdaten verwendet, die sich aus den Parametergleichungen von [95Rob] ergaben. Mocala et al. [92Moc] stellten mittels Hochtemperatur-Kalorimetrie einen ungewöhnlichen Verlauf in der Wärmekapazität von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bei Temperaturen oberhalb 1000 K fest. Dieses Verhalten führten sie auf einen zuvor von [85ONe] und [88Kal] berichteten „low spin - high spin“-Übergang der  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen auf dem oktaedrischen Untergitter zurück. Darüber hinaus machen [85ONe] und [92Moc] überein-

stimmende Angaben über die mit dem Übergang verbundene Entropieänderung. Der von [85ONe] ermittelte Wert für  $\Delta S^{\text{ls-hs}}$  von 47 J/molK wird von [92Moc] mit 46 J/molK bestätigt. Kale et al. [88Kal] geben einen etwas geringeren Wert von 43,2 J/molK an.

Literatur	Methode	Temperatur [K]	Verbindung	
<b>Wärmekapazitäten</b>				
(verwendet als Standard-Entropie)				
[57Kin]	adiabat. Kalorimetrie	51-307	Co <sub>1-Δ</sub> O	–
			Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	–
[78Khr]	adiabat. Kalorimetrie	5-307	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	+
[82Khr]	adiabat. Kalorimetrie	5-307	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	+
[85Nab]	adiabat. Kalorimetrie	5-328	Co <sub>1-Δ</sub> O	+
<b>Wärmekapazitäten</b>				
[92Moc]	HT-DSC	780-1250	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	–
[95Rob]	Tabellenwerk ohne erläu- ternde Angaben	300-1500 300-1000	Co <sub>1-Δ</sub> O Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	+ +
[96Aba]	Mikrokalorimetrie	80-540	Co <sub>1-Δ</sub> O	–
<b>Bildungsenthalpien</b>				
[54Boy]	Verbrennungskalorimetrie	298,15	Co <sub>1-Δ</sub> O	+
[93Kub]	Tabellenwerk ohne erläu- ternde Angaben	298,15	Co <sub>1-Δ</sub> O Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	– +
<b>relative Enthalpien, H(T)-H(298,15 K)</b>				
[58Kin]	Einwurf-Kalorimetrie	298-1803 298-999	Co <sub>1-Δ</sub> O Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	+ +

Tab. 5.9: Übersicht über in der Literatur verfügbare thermodynamische Daten im System Co-O. Die letzte Spalte gibt an, ob die Daten zur Optimierung verwendet wurden (+) oder nicht (–).

$\Delta^f H_{298}^0$  von Co<sub>1-Δ</sub>O wurde von Boyle et al. [54Boy] mit Hilfe eines Verbrennungskalorimeters gemessen. Der von ihnen ermittelte Wert von –238,9 kJ/mol unterscheidet sich nur unwesentlich von den Angaben von [93Kub] (–237,7 kJ/mol). Die Abweichung zwischen den Angaben von [54Boy] und [93Kub] liegt im Bereich der Messgenauigkeit der von [54Boy] angewandten Messmethode. Die relativen Enthalpien von Co<sub>1-Δ</sub>O sowie Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wurden von King und Christensen [58Kin] mittels Einwurfkalorimetrie bestimmt. Die Messungen erfolg-

ten im Temperaturbereich von 298 K bis 1803 K für  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  und von 298 K bis 999 K für  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Die Sauerstoffaktivitäten in den Gleichgewichten  $\text{Co}/\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  und  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$  waren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Einen Überblick über das jeweils untersuchte Gleichgewicht, die Messmethoden und die untersuchten Temperaturbereiche gibt Tab. 5.10. Die Ergebnisse der verschiedenen Autoren in Bezug auf den Sauerstoffpartialdruck im Gleichgewicht  $\text{Co}/\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  stimmen sehr gut überein. Lediglich die Angaben von [77Sre] weichen leicht zu niedrigeren Partialdrücken hin ab. Um bei der Optimierung über experimentelle Daten in einem möglichst großen Temperatur- und Partialdruckbereich verfügen zu können, wurden für die Optimierung die Daten von Jacobsson und Rosén [81Jac2] sowie Björkman und Rosén [78Bjö] verwendet.

Der Sauerstoffpartialdruck im Gleichgewicht  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$  als Funktion der Temperatur wurde von Foote und Smith [08Foo] und von Oppermann et al. [80Opp] durch Messung der Druckänderung während der Zersetzung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons 3 \text{Co}_{1-\Delta}\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ ) bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Grimsey und Reynolds [86Gri] führten thermogravimetrische Messungen am Gleichgewicht  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$  zur Ermittlung des Gleichgewichts-Partialdrucks durch. Sie beschränkten ihre Untersuchungen auf den Temperaturbereich von 1173 K bis 1228 K, also auf Temperaturen oberhalb des „low spin - high spin“-Übergangs von  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Persels Constant et al. [92Per] ermittelten mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen die Phasengrenze zwischen  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bei Sauerstoffpartialdrücken von 0,21 bar bis 32 bar. Die übrigen Autoren bestimmten den Sauerstoffpartialdruck im Gleichgewicht  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$  durch Zellspannungsmessungen. Die Ergebnisse der verschiedenen Autoren zeigen mit Ausnahme der Daten von [77Sre] und [80Opp] eine gute Übereinstimmung. Für die Optimierung wurden die Experimentaldaten von [78Bjö], [86Gri] und [88Kal] verwendet, da diese Untersuchungen konsistente Angaben über den Gleichgewichts-Partialdruck sowohl unterhalb als auch oberhalb des „low spin - high spin“-Übergangs von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  liefern.

Der Sauerstoffgehalt von  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  in Abhängigkeit vom äußeren Sauerstoffpartialdruck wurde von verschiedenen Autoren bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Ein Überblick über die angewendeten Messmethoden und die untersuchten Temperaturbereiche ist in Tab. 5.11 gegeben.



Literatur	Methode	Gleichgewicht	Temperatur [K]	
[08Foo]	Druckmessung $p^{\text{Diss}}(\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4)$	$\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$	1173-1323	–
[57Kiu]	EMK	$\text{Co}/\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$	1173-1373	–
[64Fis]	Leitfähigkeitsmessung	$\text{Co}/\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$	1193-1623	–
[70Bug]	EMK	$\text{Co}/\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$	800-1200	–
		$\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$	800-1200	–
[70Fis]	EMK	$\text{Co}/\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$	873-1713	–
[74Rog]	EMK	$\text{Co}/\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$	1273-1673	–
[77Eno]	EMK	$\text{Co}/\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$	975-1380	–
		$\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$	850-1060	–
[77Pyu]	EMK	$\text{Co}/\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$	1000-1300	–
[77Sre]	EMK	$\text{Co}/\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$	963-1352	–
		$\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$	716-1095	–
[78Bjö]	EMK	$\text{Co}/\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$	898-1337	+
		$\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$	977-1358	+
[79Kem]	EMK	$\text{Co}/\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$	1450-1850	–
[80Opp]	Druckmessung $p^{\text{Diss}}(\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4)$	$\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$	1013-1223	–
[81Jac2]	EMK	$\text{Co}/\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$	1000-1600	+
[81Sch]	EMK	$\text{Co}/\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$	997-1633	–
[82Sos]	EMK	$\text{Co}/\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$	773-1473	–
		$\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$	873-1150	–
[86Gri]	TG	$\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$	1173-1228	+
[87ONe]	EMK	$\text{Co}/\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$	800-1397	–
[88Kal]	EMK	$\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$	730-1250	+
[92Per]	Leitfähigkeitsmessung	$\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$	1473-1673	–

Tab. 5.10: Übersicht über in der Literatur verfügbare experimentelle Daten über den Sauerstoffpartialdruck in den Gleichgewichten  $\text{Co}/\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  und  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$ . Die letzte Spalte gibt an, ob die Daten für die Optimierung verwendet wurden (+) oder nicht (–).

Die Ergebnisse der verschiedenen Autoren unterscheiden sich zum Teil erheblich. Die Abweichungen der Werte untereinander nehmen hierbei mit steigender Temperatur und abnehmendem Sauerstoffpartialdruck zu. Da die experimentellen Daten von Branski und Wimmer [72Bra] gut mit den Ergebnissen neuerer Untersuchungen von Aggarwal und Dieckmann [91Agg] im Temperaturbereich von 1273 K bis 1673 K übereinstimmen, wurden die Ergebnisse von [72Bra] und [91Agg] zur Beschreibung des Homogenitätsbereichs von  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  verwendet.

Literatur	Methode	Temperatur [K]	At.-% O	
[62Gle]	chem. Analyse	1273-1673	50-50,1	–
[66Fis1]	TG	1193-1623	50-50,3	–
[68Ero]	TG	1173-1473	50-50,2	–
[68Soc]	coulometrische Titration	1473	50-50,2	–
[70Meu]	Druckmessung	1473	50-50,2	–
[72Bra]	TG	1273-1673	50-50,2	+
[76Fry]	TG	1273-1523	50-50,3	–
[84Höl]	coulometrische Titration	1273, 1373	50-50,3	–
[91Agg]	TG	1273-1673	50-50,3	+
[91Per]	TG	1473	50,2-51,3	–

Tab. 5.11: Übersicht über experimentelle Untersuchungen des Sauerstoffgehalts von  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  in Abhängigkeit vom äußeren Sauerstoffpartialdruck. Die letzte Spalte gibt an, ob die experimentellen Daten für die Optimierung des Systems verwendet wurden (+) oder nicht (–).

Zur Beschreibung der thermodynamischen Funktionen der oxidischen Schmelze wurden für die Schmelzenthalpie von stöchiometrischem  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  sowie für die Wärmekapazität von flüssigem, stöchiometrischem  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  die von Samsonov [73Sam] angegebenen Werte ( $\Delta^{\text{fus}}H^{\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}} = 50242 \text{ J/mol}$ ,  $C_P^{\text{Co}_{1-\Delta}\text{O,liq}} = 64,9 \text{ J/molK}$ ) herangezogen.

### 5.6.1.3 Kristallographische Daten

Auf der Grundlage von Untersuchungen der magnetischen Suszeptibilität stellte Cossee [58Cos] fest, dass  $\text{Co}_3\text{O}_4$  in der kubischen Spinell-Struktur mit einer „normalen“ Kationenverteilung vorliegt. Dies ist in Übereinstimmung mit den Angaben von [79Hil]. Touzelin bestimmte mittels Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie die Gitterkonstante von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  im Temperaturbereich zwischen 533 K und 1223 K. Für die Gitterkonstante von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bei

Raumtemperatur gab er einen Wert von  $a = 8,084 \text{ \AA}$  an. Über die Temperaturabhängigkeit der Kationenverteilung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sind in der Literatur keine Informationen verfügbar.

#### 5.6.1.4 Literaturangaben zu magnetischen Eigenschaften

King [57Kin], Nabutovskaya et al. [85Nab] und Abarra et al. [96Aba] fanden durch kalorimetrische Messungen eine Diskontinuität in der Wärmekapazität von  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  bei 287,3 K [57Kin], 288,54 K [85Nab] bzw. 293 K [96Aba]. Diese führten sie auf die antiferromagnetische Ordnungseinstellung von  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  zurück. Die Messungen von [96Aba] wurden mit Hilfe eines Mikrokalorimeters an sehr geringen Mengen von  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$ -Dünnschichtproben durchgeführt. Da mit zunehmender Probenmenge die Größe des zu messenden Effektes steigt und somit der relative Fehler geringer wird, wurden die Messungen von [57Kin] und [85Nab], die an größeren Mengen pulverförmiger Proben durchgeführt wurden, als zuverlässiger betrachtet. Daher wurde als Néel-Temperatur von  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  der von [57Kin] ermittelte Wert von  $T_N = 287,3 \text{ K}$  übernommen.

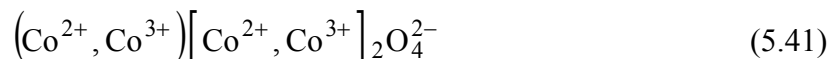
Auf der Grundlage von Wärmekapazitätsmessungen geben Khriplovich et al. [78Khr, 82Khr] die Néel-Temperatur für den Übergang vom paramagnetischen in den antiferromagnetischen Zustand von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mit  $T_N = 29,93 \text{ K}$  an. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem von Kündig et al. [69Kün] mittels Mössbauer-Spektroskopie bestimmten Wert von  $T_N = 33 \text{ K}$ .

### 5.6.2 Thermodynamische Modellierung

#### 5.6.2.1 Kubischer Spinell ( $\beta\text{-Co}_3\text{O}_4$ )

Die thermodynamische Modellierung von  $\beta\text{-Co}_3\text{O}_4$  erfolgte analog zur Beschreibung von  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ . Da die Modellierung der Spinell-Phase in Kapitel 5.5.2.1 am Beispiel von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ausführlich dargelegt wurde, werden im Folgenden nur die wesentlichen Punkte der Modellierung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  zusammengefasst.

Unter Berücksichtigung des Kationenaustauschs zwischen den Untergittern lässt sich mit Hilfe der Untergitterschreibweise stöchiometrisches  $\text{Co}_3\text{O}_4$  durch



beschreiben. Wie im Fall von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ergeben sich daraus vier strukturelle Endglieder – von denen lediglich eines elektrisch neutral ist – mit den entsprechenden  $^\circ\text{G}$ -Parametern:  $^\circ\text{G}_{\text{C}2:\text{C}2}^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4}$ ,  $^\circ\text{G}_{\text{C}2:\text{C}3}^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4}$ ,  $^\circ\text{G}_{\text{C}3:\text{C}2}^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4}$  und  $^\circ\text{G}_{\text{C}3:\text{C}3}^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4}$ . Analog zu den Gleichungen (5.3) und (5.4) erhält man für den Referenzteil von  $\text{Co}_3\text{O}_4$

$$\begin{aligned} \text{ref } G^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4} &= y'_{\text{C}2} y''_{\text{C}2} {}^\circ\text{G}_{\text{C}2:\text{C}2}^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4} + y'_{\text{C}2} y''_{\text{C}3} {}^\circ\text{G}_{\text{C}2:\text{C}3}^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4} \\ &+ y'_{\text{C}3} y''_{\text{C}2} {}^\circ\text{G}_{\text{C}3:\text{C}2}^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4} + y'_{\text{C}3} y''_{\text{C}3} {}^\circ\text{G}_{\text{C}3:\text{C}3}^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4} \end{aligned} \quad (5.42)$$

bzw. für den idealen Anteil:

$$\text{id } G^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4} = RT \left[ (y'_{\text{C}_2} \ln y'_{\text{C}_2} + y'_{\text{C}_3} \ln y'_{\text{C}_3}) + 2 (y''_{\text{C}_2} \ln y''_{\text{C}_2} + y''_{\text{C}_3} \ln y''_{\text{C}_3}) \right]. \quad (5.43)$$

Die vier Besetzungszahlen  $y'_{\text{C}_2}$ ,  $y'_{\text{C}_3}$ ,  $y''_{\text{C}_2}$  und  $y''_{\text{C}_3}$  lassen sich, wie am Beispiel von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ausgeführt, auf eine unabhängige Variable  $x$  zurückführen, so dass sich der ideale Anteil der freien Enthalpie von  $\beta\text{-Co}_3\text{O}_4$  als

$$\text{id } G^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4} = -RT \left[ x \ln x + (1-x) \ln(1-x) + 2 \left( \frac{x}{2} \ln \frac{x}{2} + \left(1 - \frac{x}{2}\right) \ln \left(1 - \frac{x}{2}\right) \right) \right] \quad (5.44)$$

und der Referenzanteil als

$$\begin{aligned} \text{ref } G^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4} &= \frac{1}{2} (x - x^2) G_{\text{C}_2\text{C}_2}^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4} + \frac{1}{2} (2 - 3x + x^2) G_{\text{C}_2\text{C}_3}^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4} \\ &+ \frac{x^2}{2} G_{\text{C}_3\text{C}_2}^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4} + \left( x - \frac{x^2}{2} \right) G_{\text{C}_3\text{C}_3}^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4}. \end{aligned} \quad (5.45)$$

darstellen lässt.

### Bestimmung der °G-Parameter

Wie im Fall von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ist die Funktion  $\Delta_w G_{\text{Co}}$  frei wählbar und wird gleich der Differenz zwischen den Parametern  ${}^\circ G_{\text{C}_2\text{C}_3}$  und  ${}^\circ G_{\text{C}_3\text{C}_2}$  gesetzt:

$$\Delta_w G_{\text{Co}} = {}^\circ G_{\text{C}_3\text{C}_2}^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4} - {}^\circ G_{\text{C}_2\text{C}_3}^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4}. \quad (5.46)$$

Die Herleitung dieser Funktion wird in Kapitel 5.9.2.1 beschrieben. Mit der G-Bilanz der reziproken Reaktion für  $\text{Co}_3\text{O}_4$

$$\Delta G_2^r = {}^\circ G_{\text{C}_2\text{C}_2}^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4} + {}^\circ G_{\text{C}_3\text{C}_3}^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4} - {}^\circ G_{\text{C}_2\text{C}_3}^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4} - {}^\circ G_{\text{C}_3\text{C}_2}^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4} \quad (5.47)$$

und den Beziehungen

$${}^\circ G_{\text{C}_2\text{C}_3}^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4} = G_{\text{N}}^{\text{Co}_3\text{O}_4} \quad (5.48)$$

und

$$G_{\text{INV}}^{\text{Co}_3\text{O}_4} = \frac{1}{2} \left( {}^\circ G_{\text{C}_3\text{C}_2}^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4} + {}^\circ G_{\text{C}_3\text{C}_3}^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4} \right) \quad (5.49)$$

sowie dem Zusammenhang zwischen der Enthalpie des „normalen“ und des „inversen“ Spinells

$$G_{\text{INV}}^{\text{Co}_3\text{O}_4} = G_{\text{N}}^{\text{Co}_3\text{O}_4} + \frac{1}{2} G_{\text{INV}}^{\text{Co}_3\text{O}_4} \quad (5.50)$$

ergeben sich für die Darstellung der °G-Parameter von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  folgende Beziehungen:

$${}^\circ G_{\text{C}_2\text{C}_2}^{\beta\text{-Co}_3\text{O}_4} = G_{\text{N}}^{\text{Co}_3\text{O}_4} + \Delta G_2^r - \Delta G_{\text{INV}}^{\text{Co}_3\text{O}_4} + 2 \Delta_w G_{\text{Co}}, \quad (5.51)$$

$${}^{\circ}G_{C2:C3}^{\beta-Co_3O_4} = G_N^{Co_3O_4} , \quad (5.52)$$

$${}^{\circ}G_{C3:C2}^{\beta-Co_3O_4} = G_N^{Co_3O_4} + \Delta_w G_{Co} \quad (5.53)$$

und 
$${}^{\circ}G_{C3:C3}^{\beta-Co_3O_4} = G_N^{Co_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Co_3O_4} - \Delta_w G_{Co} . \quad (5.54)$$

Die Funktion  $G_{Inv}^{Co_3O_4}$  bezieht sich hierbei ebenfalls auf zwei Mol  $Co_3O_4$ . Die tetragonal verzerrte  $\alpha$ -Modifikation ist unter Normalbedingungen nicht thermodynamisch stabil. Da  $\alpha-Co_3O_4$  jedoch Endglied der Mischkristallreihe  $\alpha-(Co,Mn)_3O_4$  ist, muss sie thermodynamisch beschrieben werden. Hierzu werden die Parameter der  $\beta$ -Modifikation übernommen, wobei zu jedem Parameter ein positiver konstanter Betrag zur freien Enthalpie addiert wird.

### 5.6.2.2 $Co_{1-\Delta}O$

Zur Beschreibung von  $Co_{1-\Delta}O$  wurde die gleiche Modellierung gewählt, wie sie für  $Mn_{1-\Delta}O$  (Kapitel 5.5.2.2) und  $Fe_{1-\Delta}O$  [91Sun] verwendet wurde. Aus der Untergitterbelegung

$$(Co^{2+}, Co^{3+}, Va) O^{2-} \quad (5.55)$$

ergeben sich die drei strukturellen Endglieder  $(Co^{2+})O^{2-}$ ,  $(Co^{3+})O^{2-}$  und  $(Va)O^{2-}$ . Hiervon ist nur  $(Co^{2+})O^{2-}$  elektrisch neutral und entspricht der stöchiometrischen Verbindung  $CoO$ . Wie für  $Mn_{1-\Delta}O$  gezeigt, lassen sich die drei Besetzungszahlen  $y_{C2}$ ,  $y_{C3}$  und  $y_{Va}$  durch einen unabhängigen Parameter  $\Delta$  darstellen.

Da der Parameter  ${}^{\circ}G_{Va:O}^{Co_{1-\Delta}O}$  wie  ${}^{\circ}G_{Va:O}^{Mn_{1-\Delta}O}$  aus den in Kapitel 5.5.2.2 beschriebenen Gründen gleich Null gesetzt wird, erhält man für den Referenzanteil der freien Enthalpie:

$${}^{ref}G^{Co_{1-\Delta}O} = (1 - 3\Delta) {}^{\circ}G_{C2:O} + 2\Delta {}^{\circ}G_{C3:O} . \quad (5.56)$$

Für den idealen Anteil der freien Enthalpie ergibt sich unter Berücksichtigung des Parameters  $\Delta$ :

$${}^{id}G^{Co_{1-\Delta}O} = -RT[(1 - 3\Delta)\ln(1 - 3\Delta) + 2\Delta\ln(2\Delta) + \Delta\ln\Delta] . \quad (5.57)$$

Falls zur Beschreibung des Homogenitätsbereichs von  $Co_{1-\Delta}O$  wie im Fall von  $Mn_{1-\Delta}O$  die Einführung von Wechselwirkungsparametern erforderlich sein sollte, werden diese im Exzessanteil der freien Enthalpie berücksichtigt. Die Wechselwirkungsparameter, die Leerstellen enthalten, werden dann wie bei der Darstellung von  $Mn_{1-\Delta}O$  gleich Null gesetzt. Damit ergibt sich für den Fall, dass sowohl reguläre als auch subreguläre Wechselwirkungsparameter benötigt werden, der Exzessanteil der freien Enthalpie von  $Co_{1-\Delta}O$  zu:

$${}^{ex}G^{Co_{1-\Delta}O} = y_{C2}y_{C3} \left[ {}^0L_{C2,C3:O}^{Co_{1-\Delta}O} + (y_{C2} - y_{C3}) {}^1L_{C2,C3:O}^{Co_{1-\Delta}O} \right] . \quad (5.58)$$

### 5.6.2.3 Schmelzphase

Die Schmelzphase im System Co-O weist wie in den Systemen Mn-O und Fe-O eine breite Mischungslücke zwischen metallischer und oxidischer Schmelze auf. Die Beschreibung der Schmelze erfolgte analog zur Modellierung im System Mn-O mit Hilfe des Modells der partiell ionischen Schmelze. Für die Kobalt-Sauerstoff-Schmelze ergibt sich somit folgende Darstellung:

$$\left(\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}\right)_P \left(\text{Va}, \text{O}^{2-}\right)_Q . \quad (5.59)$$

### 5.6.3 Optimierung und Diskussion

Die Anpassung der Koeffizienten für die Schmelz- und die Oxidphasen im System Kobalt-Sauerstoff erfolgte auf der Grundlage der in Kapitel 5.6.1 diskutierten experimentellen Daten. In Abb. 5.12 ist das mit dem so erstellten Datensatz berechnete Phasendiagramm des Systems Co-O bei einem Gesamtdruck von  $p = 0,21$  bar dargestellt.

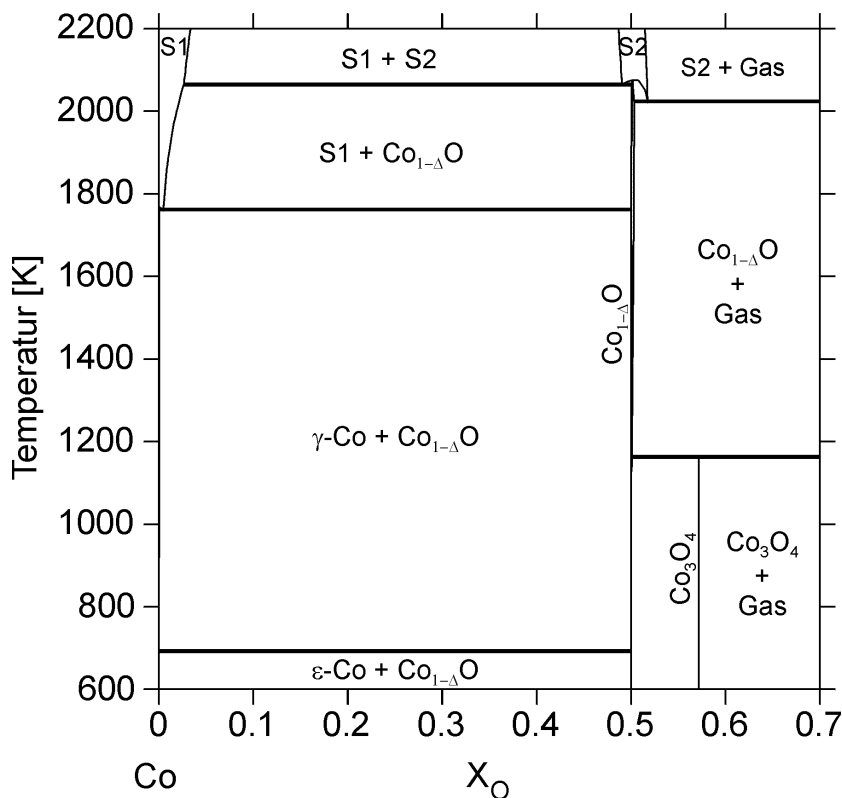


Abb. 5.12: Berechnetes Phasendiagramm des Systems Co-O bei einem Gesamtdruck von  $p = 0,21$  bar.

Es ist deutlich die breite Mischungslücke zwischen metallischer (S1) und oxidischer (S2) Schmelze zu erkennen. Die metallische Schmelze im System Co-O besitzt jedoch eine vergleichsweise hohe Sauerstofflöslichkeit. Die Löslichkeitsgrenze des Sauerstoffs in der Ko-

baltschmelze ist in Abb. 5.13 im Vergleich mit experimentellen Daten von [57Ave, 64Tan, 85Jac] dargestellt.

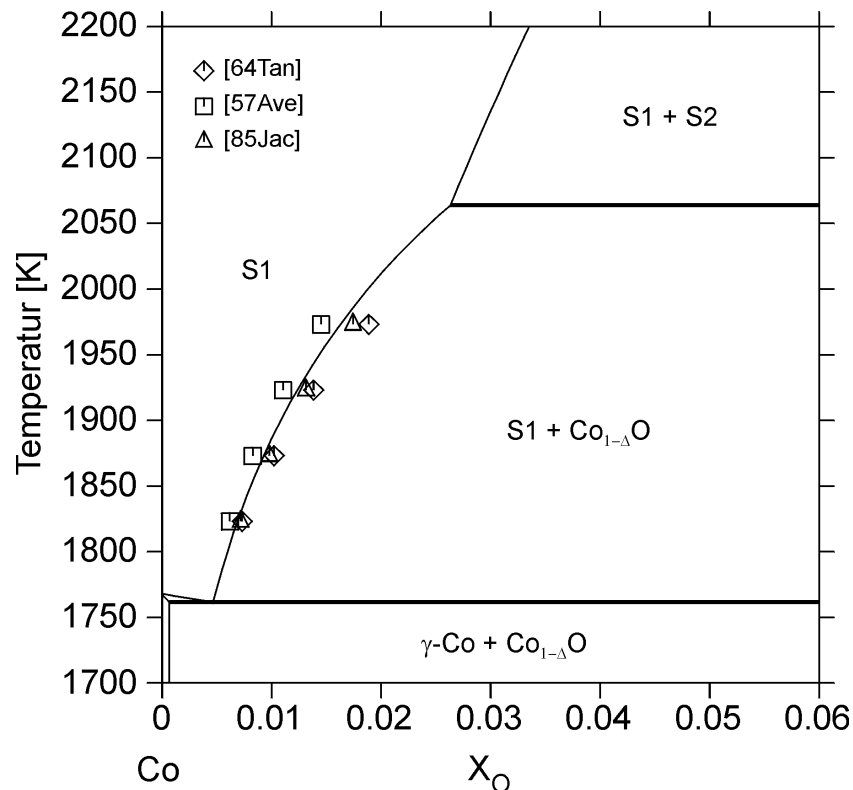


Abb. 5.13: Löslichkeit von Sauerstoff in flüssigem Kobalt. Vergleich mit Experimentaldaten.

Die Temperatur der eutektischen Reaktion  $S1 \rightleftharpoons \gamma\text{-Co} + Co_{1-\Delta}O$ , die von [85Jac] mit 1763 K angegeben wird, wurde mit dem vorliegenden Datensatz zu 1762 K berechnet. Die Abweichungen der berechneten Schmelztemperatur von  $Co_{1-\Delta}O$  ( $T = 2075$  K) von den Literaturangaben von [51Asa] und [79Beh] ( $T = 2083$  K) ist im Rahmen der Messgenauigkeit als akzeptabel anzusehen. Der monotektische Punkt für die Reaktion  $S2 \rightleftharpoons S1 + Co_{1-\Delta}O$ , der nach Angaben von [79Beh] bei einer Temperatur von  $T = 2062$  K und einem Sauerstoffgehalt von ca. 49 At.-% liegt, erscheint in den Berechnungen bei  $T = 2064$  K und 49,02 At.-%. Eine Übersicht über die berechneten invarianten Gleichgewichte und die entsprechenden Vergleichswerte aus der Literatur gibt Tab. 5.12. Über die Phasengleichgewichte der oxidischen Schmelze mit  $Co_{1-\Delta}O$  und der Gasphase sind in der Literatur keine Informationen verfügbar. Analog zum System Mn-O wird eine eutektische Reaktion gemäß der Gleichung  $S2 \rightleftharpoons Co_{1-\Delta}O + \text{Gas}$  angenommen. Ein Vergleich mit dem System Mn-O legt den Schluss nahe, dass auch im System Co-O eine solche eutektische Reaktion existiert. Die Lage dieses invarianten Gleichgewichts ist druckabhängig. Bei einem Gesamtdruck von 0,21 bar ergeben die Berechnungen eine eutektische Temperatur von 2023 K, bei einem Druck von 1 bar eine Temperatur von 2000 K (Tab. 5.12). Da diese Berechnungen nicht durch experimentelle Un-

tersuchungen belegt sind, kann der so erhaltene Verlauf der Phasengrenzen in diesem Bereich des Phasendiagramms Co-O nicht als gesichert angesehen, sondern muss als ein möglicher Verlauf verstanden werden.

Reaktion	X <sub>O</sub> der entsprechenden Phasen			Temperatur [K]	
				berechnet	experimentell
S1 $\rightleftharpoons$ $\gamma$ -Co + Co <sub>1-<math>\Delta</math>O</sub>	4,681·10 <sup>-3</sup>	6,566·10 <sup>-4</sup>	0,5002	1762	1763 <sup>[85Jac]</sup>
S2 $\rightleftharpoons$ S1+ Co <sub>1-<math>\Delta</math>O</sub>	2,634·10 <sup>-2</sup>	0,4902	0,5007	2064	2062 <sup>[79Beh]</sup>
S2 $\rightleftharpoons$ Co <sub>1-<math>\Delta</math>O</sub>	0,5013	0,5013	—	2075	2083 <sup>[79Beh,51Asa]</sup>
S2 $\rightleftharpoons$ Co <sub>1-<math>\Delta</math>O</sub> + Gas	0,5175	0,5031	1	2023	
	0,5190	0,5041	1	2000 <sup>(*)</sup>	
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> $\rightleftharpoons$ Co <sub>1-<math>\Delta</math>O</sub> + Gas	0,5714	0,5006	1	1176	1173 <sup>[88Kal]</sup>
	0,5714	0,5011	1	1221 <sup>(*)</sup>	1240 <sup>(*)</sup> <sup>[92Moc]</sup>

Tab. 5.12: Berechnete invariante Gleichgewichte im System Co-O bei einem Gesamtdruck von 0,21 bar bzw. 1 bar <sup>(\*)</sup>. Vergleich mit Literaturdaten.

Die Abweichung zwischen der berechneten Dissoziationstemperatur von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bei p = 1 bar und der Literaturangabe ist darauf zurückzuführen, dass in dem vorliegenden Datensatz der „low spin–high spin“-Übergang von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nicht berücksichtigt wurde. Es wurde versucht, diesen Übergang mit Hilfe eines zusätzlichen Beitrags zur freien Enthalpie, ähnlich der Vorgehensweise bei magnetischen Übergängen (vgl. Kapitel 4.1.1.2), zu beschreiben. Die Berechnungen zeigten jedoch, dass es auf diese Weise nicht möglich ist, diesen „low spin–high spin“-Übergang in zufriedenstellender Weise zu beschreiben. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass den beiden Übergängen unterschiedliche physikalische Prozesse zugrunde liegen. Daher wurde auf die Beschreibung des „low spin–high spin“-Übergang von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in dieser Arbeit verzichtet.

Die Koeffizienten des Parameters  ${}^{\circ}G_{\text{Co}_2\text{O}}^{\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}}$  zur Darstellung der freien Enthalpie von stöchiometrischem Kobaltmonoxid wurden auf der Grundlage der Wärmekapazitätsdaten von [57Kin] und [85Nab], der Standard-Entropie bei 298,15 K von [85Nab], der Standard-Bildungsenthalpie bei 298,15 K von [54Boy] sowie der Daten zur relativen Enthalpie von [58Kin] angepasst. Darüber hinaus wurden die Ergebnisse von [78Bjö] und [81Jac2] bezüglich des Sauerstoffpartialdrucks im Gleichgewicht Co/Co<sub>1- $\Delta$ O</sub> zur Optimierung herangezogen. Die Ergebnisse dieser Anpassung sind in den Abb. 5.14 und 5.15 sowie in Tab. 5.13 dargestellt.



Phase	$\Delta^f H_{298}^0$ [kJ/mol]		$S_{298}^0$ [J/molK]	
	berechnet	Literaturangabe	berechnet	Literaturangabe
$\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$	-238,1	-238,9 <sup>[54Boy]</sup>	53,0	53,0 <sup>[57Kin]</sup> / 52,8 <sup>[85Nab]</sup>
$\text{Co}_3\text{O}_4$	-911,0	-910,0 <sup>[93Kub]</sup>	114,8	109,3 <sup>[82Khr]</sup> / 114,3 <sup>[93Kub]</sup>

Tab. 5.13 Berechnete und experimentell ermittelte Standard-Bildungsenthalpien und -Entropien der oxidischen Phasen im System Co-O bei 298,15 K.

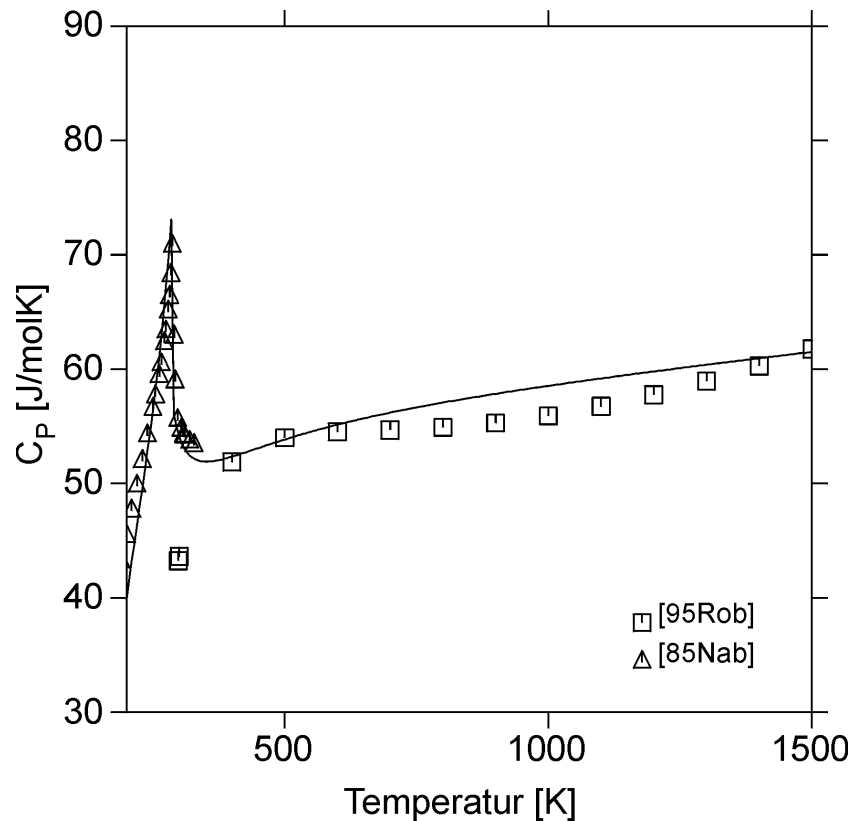


Abb. 5.14: Berechnete Wärmekapazität von  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen von [85Nab] und den durch die Parametergleichung von [95Rob] gegebenen Wärmekapazitätsdaten.

Die Wärmekapazität von  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  weist bei 289 K eine Diskontinuität auf, die durch den Übergang vom antiferromagnetischen in den paramagnetischen Zustand verursacht wird. Dieser  $\lambda$ -Übergang wird sehr gut durch den vorliegenden Datensatz beschrieben (Abb. 5.14). Die Rechnungen geben die Wärmekapazitätsdaten jedoch nur für Temperaturen oberhalb 200 K gut wieder. Da der Temperaturbereich unterhalb von 200 K für die betrachteten Phasengleichgewichte nicht von Interesse ist, wurde von einer Anpassung der Koeffizienten in diesem tiefen Temperaturbereich abgesehen.

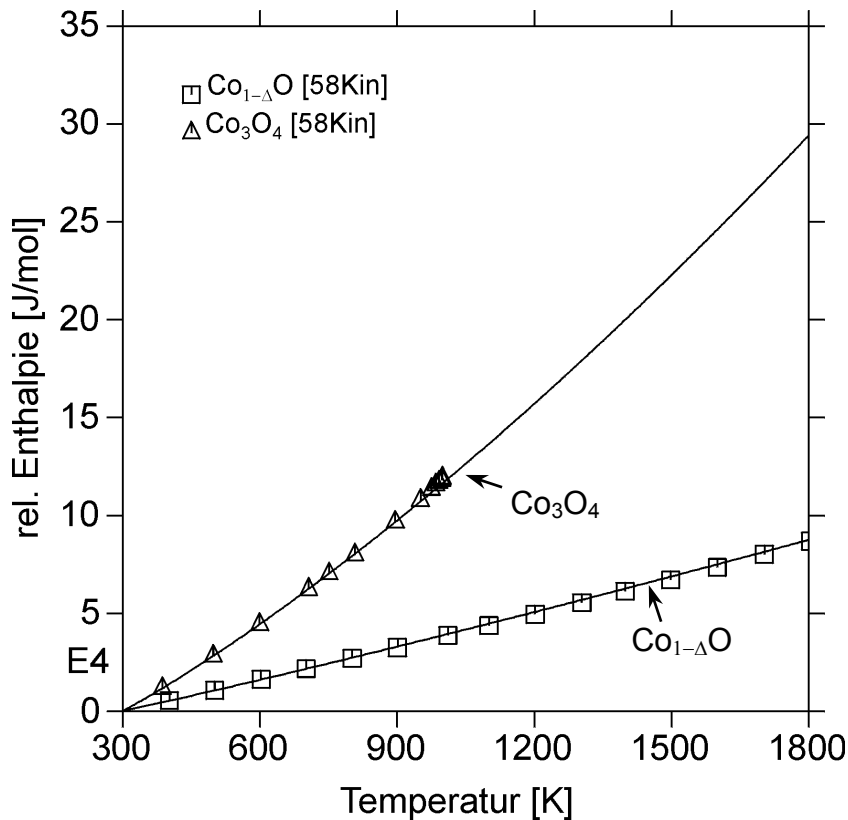


Abb. 5.15: Berechnete relative Enthalpien der oxidischen Phasen im System Co-O im Vergleich mit Literaturdaten.

Abb. 5.15 zeigt die relativen Enthalpien der oxidischen Phasen im System Co-O. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten Funktionen mit den Literaturdaten zu erkennen. Die Berechnung der relativen Enthalpie von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  wurde hierbei metastabil über die Dissoziationstemperatur der Verbindung ( $T_D = 1216 \text{ K}$ ) fortgeführt. Für diesen Temperaturbereich existieren jedoch keine experimentellen Vergleichsdaten.

Da es nicht möglich war, die experimentellen Daten über den Löslichkeitsbereich von  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  nur mit Hilfe des Parameters  ${}^\circ G_{\text{C}_2\text{C}_3\text{O}}^{\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}}$  bzw. mit  ${}^\circ G_{\text{C}_3\text{O}}^{\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}}$  und dem regulären Wechselwirkungsparameter  ${}^0 L_{\text{C}_2, \text{C}_3\text{O}}^{\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}}$  zu beschreiben, musste ein zusätzlicher subregulärer Wechselwirkungsparameter,  ${}^1 L_{\text{C}_2, \text{C}_3\text{O}}^{\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}}$ , eingeführt werden. Die Anpassung der Koeffizienten dieser Parameter erfolgte mit Hilfe der Angaben von [77Die] über die Löslichkeit von Sauerstoff in  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  und der Ergebnisse von [72Bra] und [91Agg], die den Sauerstoffgehalt der Monoxidphase in Abhängigkeit von Temperatur und äußerem Sauerstoffpartialdruck bestimmten. In Abb. 5.16 sind die Ergebnisse dieser Optimierung in Form des Sauerstoffgehalts von  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  als Funktion des äußeren Sauerstoffpartialdrucks für verschiedene Temperaturen dargestellt. Es ist erkennbar, dass lediglich geringe Abweichungen zwischen berechneten und experimentell ermittelten Werten bestehen. Diese Abweichungen werden zu negativeren  $\log(\Delta)$ -

Werten hin größer. Die Abweichungen liegen jedoch im Rahmen der Genauigkeit der Messmethode.

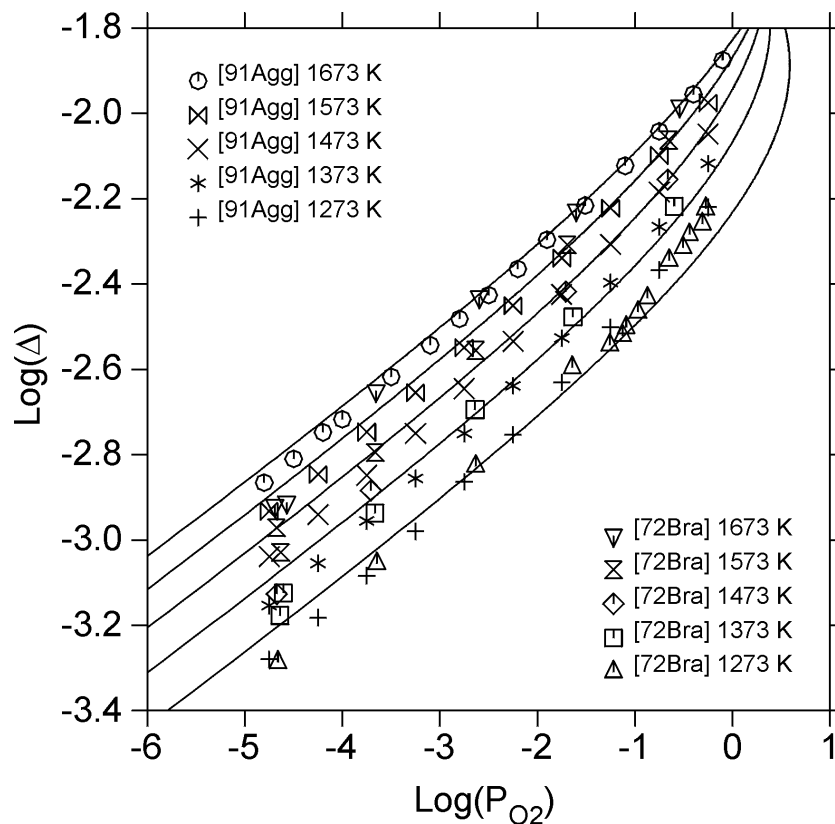


Abb. 5.16: Sauerstoffgehalt von  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  als Funktion von Temperatur und äußerem Sauerstoffpartialdruck.

Zur Verdeutlichung des Homogenitätsbereichs von  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  ist der entsprechende Ausschnitt des Phasendiagramms in Abb. 5.17 vergrößert dargestellt. Als Vergleichswerte sind die von [77Die] durch Extrapolation ermittelten Löslichkeitsdaten angegeben. Es zeigt sich, dass die berechneten Löslichkeiten in sehr guter Übereinstimmung mit den Extrapolationsdaten sind.

Über den Inversionsgrad  $\lambda$  von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  als Funktion der Temperatur sind in der Literatur keine Angaben verfügbar. Auf der Grundlage der von [57Dun, 67Nav] angegebenen „site preference energies“ zwei- und dreiwertiger Mangan- sowie Kobaltionen wurde daher angenommen, dass sich der Inversionsgrad von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  im Temperaturbereich zwischen 298,15 K und der Dissoziationstemperatur nicht wesentlich von dem von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  unterscheidet. Zur Bestimmung der Funktion  $\Delta G_{\text{Inv}}^{\text{Co}_3\text{O}_4}$  wurden deshalb ähnliche Werte für den Inversionsgrad von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  angenommen wie im System Mn-O für den Inversionsgrad von  $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ .  $\Delta G_2^{\text{I}}$  wurde wie im Fall von  $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$  mit 40000 J/mol abgeschätzt [83ONe, 84ONe]. Der auf Grundlage dieser Annahmen berechnete Inversionsgrad von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kann nur als Näherung angesehen werden. Die Absolutwerte von  $\lambda$  sind jedoch sehr klein. Daher haben selbst vergleichsweise

große relative Fehler bei der Beschreibung des Inversionsgrades nur vernachlässigbar geringe Auswirkungen auf die Berechnungen im System.

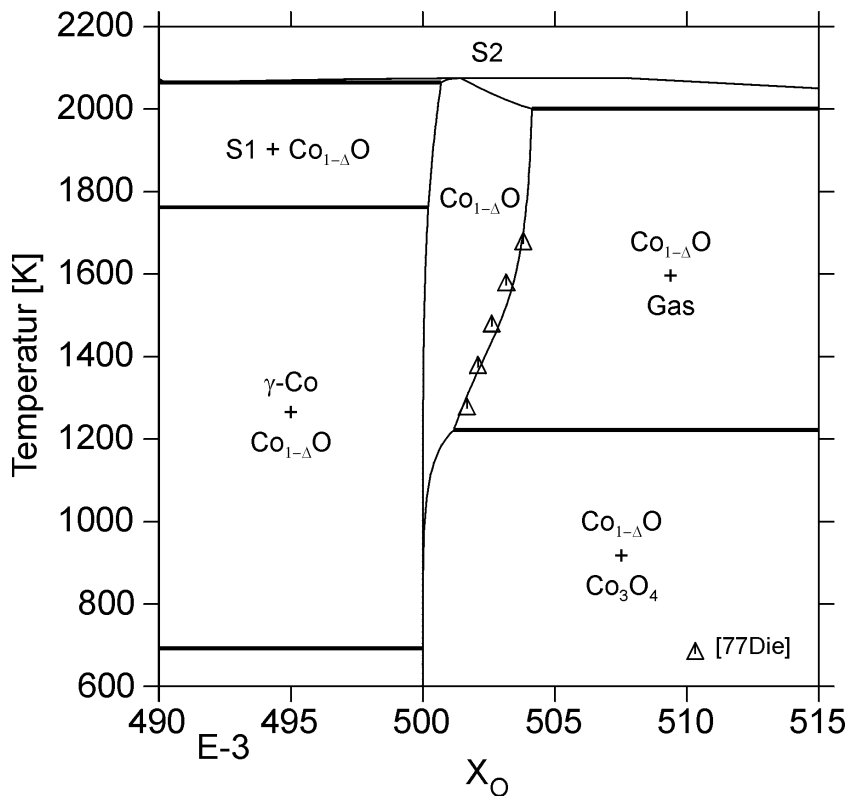


Abb. 5.17: Vergrößerter Ausschnitt aus dem Phasendiagramm Co-O. Homogenitätsbereich von  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  bei  $p = 1$  bar.

Die Bestimmung des Parameters  ${}^{\circ}\text{G}_{\text{C}2;\text{C}3}^{\beta-\text{Co}_3\text{O}_4}$  erfolgte mit Hilfe der Literaturangaben zur Wärmekapazität von [82Khr] und [95Rob] sowie der von [58Kin] gemessenen relativen Enthalpie. Die Wärmekapazitätsdaten im Bereich des „low spin–high spin“-Übergangs wurden nicht berücksichtigt. Die Werte für  $\Delta^{\text{f}}\text{H}_{298}^0$  und  $\text{S}_{298}^0$  wurden von [93Kub] bzw. [82Khr] übernommen. Des Weiteren wurden für die Optimierung der Spinell-Phase im System Co-O die von [78Bjö], [86Gri] und [88Kal] ermittelten Sauerstoffpartialdrücke im Gleichgewicht  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$  herangezogen. Unter Berücksichtigung der Gleichungen (5.46)-(5.50) ergaben sich die Parameter  ${}^{\circ}\text{G}_{\text{C}2;\text{C}2}^{\beta-\text{Co}_3\text{O}_4}$ ,  ${}^{\circ}\text{G}_{\text{C}3;\text{C}2}^{\beta-\text{Co}_3\text{O}_4}$  und  ${}^{\circ}\text{G}_{\text{C}3;\text{C}3}^{\beta-\text{Co}_3\text{O}_4}$  aus den Gleichungen (5.51), (5.53) und (5.54).

Den Parametern  $\text{TC}_{i;j}^{\beta-\text{Co}_3\text{O}_4}$  wurde die Néel-Temperatur von 30 K [82Khr] zugeordnet. Die Parameter zur Beschreibung des atomaren magnetischen Moments von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  wurden mit Null abgeschätzt, da aufgrund der verfügbaren Literaturdaten keine exaktere Anpassung möglich war. Dies hat jedoch keinen wesentlichen Einfluss auf die Phasenbeschreibungen im Temperaturbereich oberhalb von 298,15 K. Die Ergebnisse dieser Optimierung sind in Tab.

5.13 und den Abb. 5.15 und 5.18 den experimentellen Daten vergleichend gegenübergestellt. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Berechnungen und den Literaturangaben erkennbar. Lediglich die berechnete Standard-Entropie bei 298,15 K von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  weicht um mehr als 5 J/molK von dem für die Optimierung verwendeten, von [82Khr] ermittelten Wert ab. Sie ist damit jedoch nahezu identisch mit dem von [93Kub] angegebenen Wert für  $S_{298}^0$  von 114,3 J/molK.

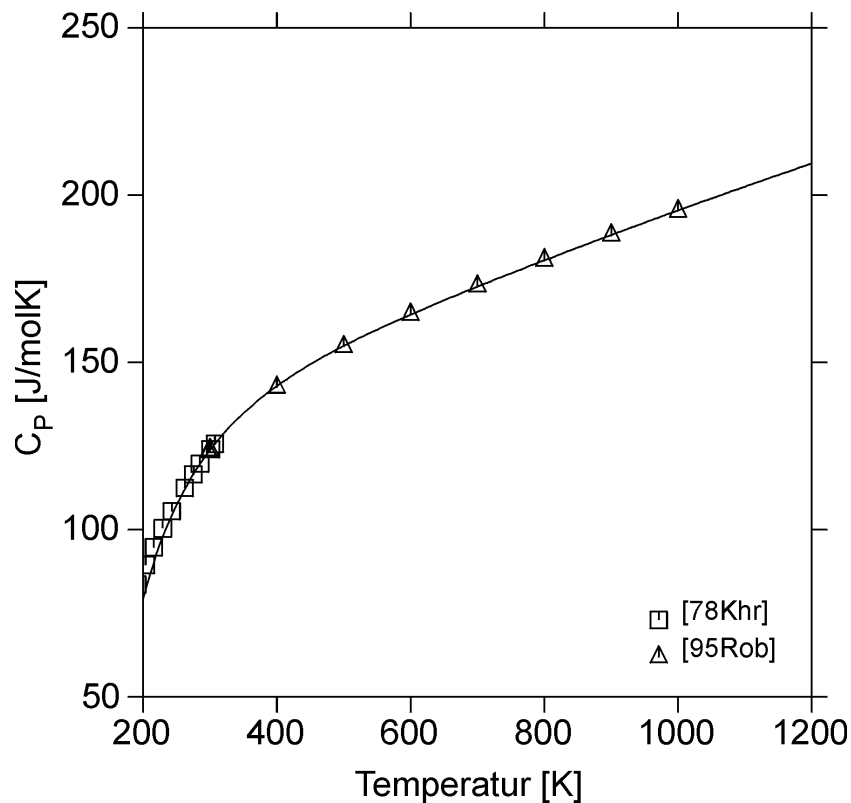


Abb. 5.18: Berechnete Wärmekapazität von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  im Vergleich mit Literaturangaben.

In Abb. 5.19 ist das Partialdruck-Diagramm des Systems Co-O im Vergleich mit experimentellen Daten dargestellt. Die berechneten Phasengrenzen sind konsistent mit den verfügbaren Literaturdaten. Die gute Übereinstimmung aller durchgeführten Vergleiche zwischen den Berechnungen und den Literaturangaben zeigt, dass der erstellte Datensatz für das System Co-O die thermodynamischen Funktionen und Phasengleichgewichte in diesem System sehr gut wiedergibt und somit als Grundlage für die Erweiterung auf höherkomponentige Systeme dienen kann. Die ermittelten Koeffizienten für die Phasen im System Co-O sind in den Tab. 7.3 und 7.4 im Anhang aufgelistet.

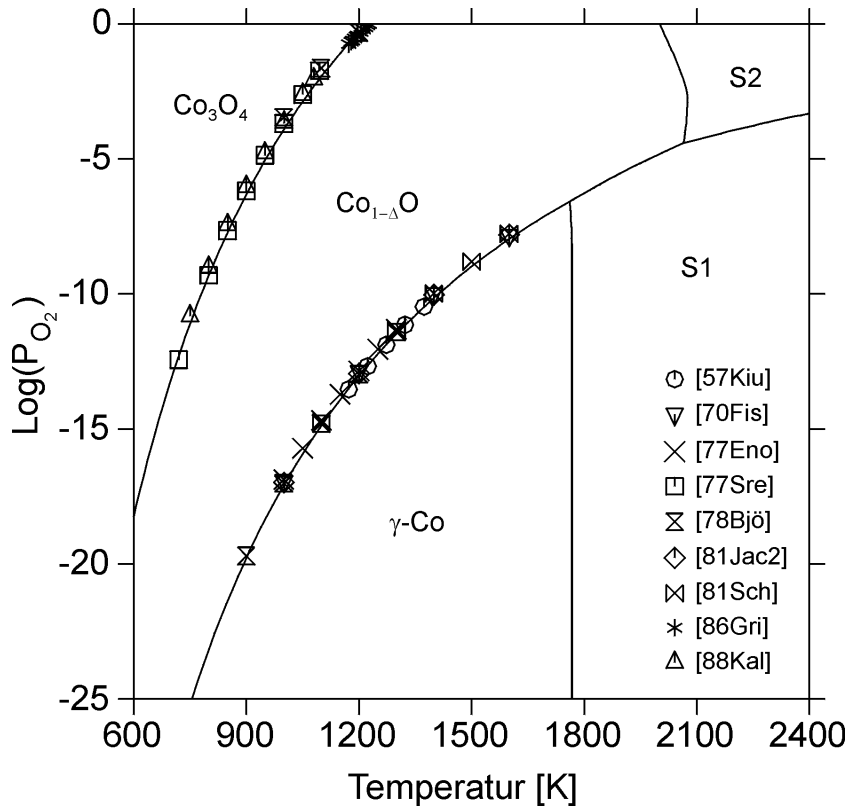


Abb. 5.19: Partialdruck-Diagramm des Systems Co-O. Vergleich mit Literaturangaben.

## 5.7 System Co-Fe-Mn

Im System Kobalt-Eisen-Mangan treten keine intermediären Verbindungen auf. In Abb. 5.20 ist ein isothermer Schnitt durch das System Co-Fe-Mn bei einer Temperatur von  $T = 873 \text{ K}$  dargestellt. Insbesondere der  $\gamma$ -Mischkristall weist einen ausgedehnten Löslichkeitsbereich im ternären System auf. Des Weiteren ist die Mischungslücke zwischen der ferromagnetischen ( $\gamma_f$ ) und der paramagnetischen ( $\gamma_p$ ) Modifikation des  $\gamma$ -Mischkristalls zu erkennen. Der in dieser Arbeit verwendete Datensatz wurde aus der Optimierung von Huang [90Hua] übernommen.

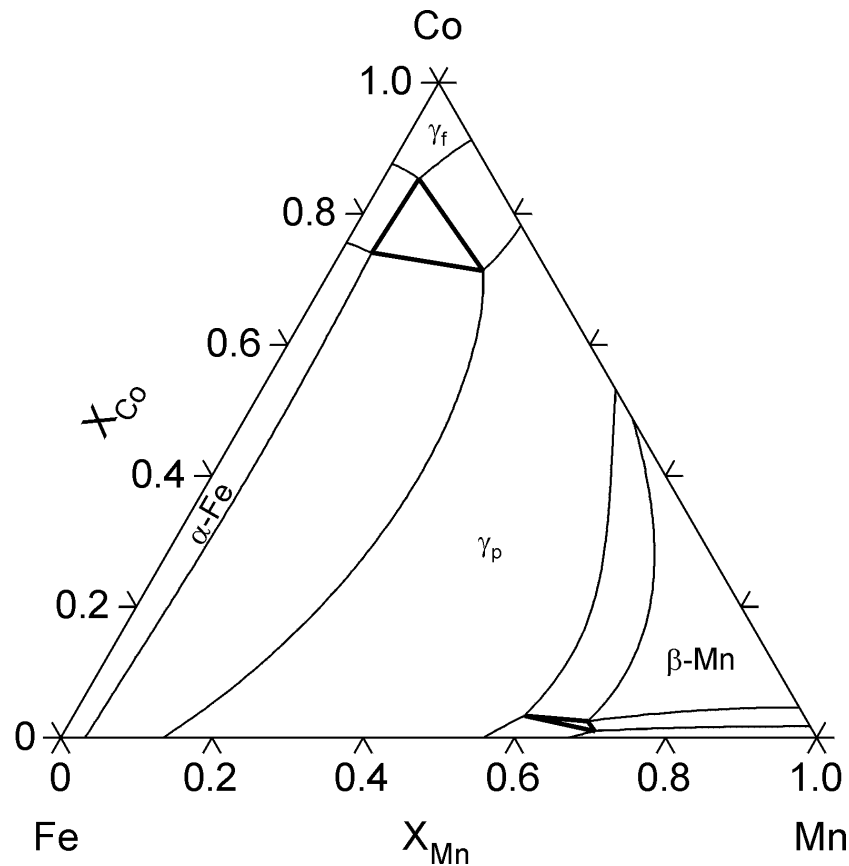


Abb. 5.20: Berechneter isothermer Schnitt im System Co-Fe-Mn bei  $T = 873 \text{ K}$  [90Hua].

## 5.8 System Fe-Mn-O

### 5.8.1 Literaturübersicht

Computergestützte Berechnungen der Phasengleichgewichte und thermodynamische Funktionen im System  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  wurden erstmals von Pelton et al. [79Pel] durchgeführt. Hierbei beschränkten sich die Autoren jedoch auf die Beschreibung des Gleichgewichts zwischen Spinell- und Monoxid-Phase. Die übrigen Phasen im System Fe-Mn-O blieben unberücksichtigt.

#### 5.8.1.1 Phasendiagramm Daten

Eine qualitative Beschreibung der Phasengleichgewichte im System Eisen-Mangan-Sauerstoff wird von Raghavan [89Rag] gegeben. Exakte quantitative Angaben können den isothermen Schnitten und der Schmelzflächenprojektion nicht entnommen werden. Die übrigen Arbeiten befassen sich jeweils lediglich mit einzelnen Phasengleichgewichten im System Fe-Mn-O. Eine umfassende quantitative Beschreibung des Systems wird in der Literatur nicht gegeben. In Tab. 5.14 sind die in der Literatur verfügbaren Phasendiagramm Daten aufgelistet.

Quantitative Angaben zur Ausdehnung des Homogenitätsbereichs von  $(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$  werden von Okinaki et al. [68Oki] bei 1260 K, von Lykasov [88Lyk] und von Tretyakov [65Tre] bei 1273 K gemacht. Da die Spinell-Phasen im Rahmen dieser Arbeit als stöchiometrisch betrachtet wurden, fanden die Ergebnisse von Roethe et al. [70Roe] bezüglich der Löslichkeit von Sauerstoff in den Spinell-Phasen keine Berücksichtigung. Der Verlauf des Zweiphasengebiets zwischen kubischem und tetragonal verzerrtem Spinell im Mischkristall  $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$  wurde von Mason [43Mas], McMurdie et al. [50McM], Van Hook und Keith [58Van], Brabers [71Bra2] sowie von Holba et al. [73Hol] röntgendiffraktometrisch untersucht. Die Ergebnisse von [43Mas], [50McM] und [58Van] sind widersprüchlich. Daher wurden zur Beschreibung des Zweiphasengebiets in dieser Arbeit die Untersuchungsergebnisse von [71Bra2] und [73Hol] verwendet. Das Phasendiagramm  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$  war Gegenstand mehrerer Untersuchungen [62Mua, 64Ber, 69Wic, 71Ono, 96Gol, 97Pet]. [97Pet] machen keine verwertbaren quantitativen Angaben zu den von ihnen bestimmten Phasengleichgewichten. Das von [96Gol] vorgeschlagene Phasendiagramm weicht im Bereich der Gleichgewichte zwischen kubischem und tetragonalem Spinell von den Ergebnissen von [71Bra2] und [73Hol] ab. Die von [69Wic] und [71Ono] veröffentlichten Phasendiagramme geben diesen Bereich des Systems gut wieder. Darüber hinaus stimmen die von diesen Autoren ermittelten Verläufe der Phasengrenzen insbesondere auf der eisenreichen Seite des Phasendiagramms gut überein. Daher wurden die Angaben von [69Wic] und [71Ono] für die Optimierung des Systems verwendet. Die Daten von [62Mua] bezüglich der Löslichkeit von Eisen in der Bixbyit-Phase bei tiefen Temperaturen deuten daraufhin, dass sich die Proben nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befanden. Deshalb wurden diese Daten nicht bei der Optimierung berücksichtigt.



Literatur	Methode	Gleichgewichte	Temp. [K]	
[31And]	thermische Analyse	Phasengleichgewichte FeO-MnO	1683-1758	-
[50McM]	HT-XRD	Phasengleichgewichte Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	673-1473	-
[57Sch]	Berechnung	Sauerstofflöslichkeit in Fe-Mn-Schmelzen	1723-1973	-
	thermische Analyse	Phasengleichgewichte oxid. Schmelze + (Fe,Mn) <sub>1-Δ</sub> O	1600-2023	-
[58Van]	XRD	Phasengleichgewichte Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	673-1373	-
[62Mua]	XRD	Phasengleichgewichte Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1073-1858	-
[64Ber]	XRD Dilatometrie	Phasengleichgewichte Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1073-1673	+
[65Tre]	XRD	Homogenitätsbereich (Fe,Mn) <sub>1-Δ</sub> O	1273	+
[68Oki]	chem. Analyse XRD	Phasengleichgewichte Fe-Mn-O	1260	+
[69Sch]	Druckmessung p <sup>Diss</sup> ((Fe,Mn) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(Fe,Mn) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	Phasengleichgewichte Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1248	-
[69Wic]	Abschreckversuche chem. Analyse	Phasengleichgewichte Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -O <sub>2</sub>	< 1673	+
[70Roe]	Thermogravimetrie	Sauerstofflöslichkeit in Spinell-Phasen	1273-1673	-
[71Ono]	TG, XRD	Phasengleichgewichte Fe-Mn-O	1073-1573	+
[72Mat]	EMK	Sauerstofflöslichkeit in Fe-Mn-Schmelzen	1873	+
[73Hol]	Abschreckversuche XRD	Phasengleichgewichte Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1213	+
[74Nöl]	chem. Analyse Mikrosonde	Phasengleichgewichte mit Schmelzphasen	1673-2148	+
[76Jan]	Heißgasextraktion	Sauerstofflöslichkeit in Fe-Mn-Schmelzen	1873	+

(Fortsetzung siehe nächste Seite)

Literatur	Methode	Gleichgewichte	Temp. [K]	
[83Ave]	Reduktion mit H <sub>2</sub>	Sauerstofflöslichkeit in Fe-Mn-Schmelzen	1873-1973	–
[93Wu]	thermodynamische Berechnung	Phasengleichgewichte oxid. Schmelze + (Fe,Mn) <sub>1-Δ</sub> O	1644-2115	–
[96Gol]	XRD	Phasengleichgewichte Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	873-1673	–
[97Pet]	HT-XRD	Phasengleichgewichte Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	873-1673	–

Tab. 5.14: Übersicht über in der Literatur verfügbare Phasendiagramm Daten für das System Fe-Mn-O. Die letzte Spalte gibt an, ob die Daten für die Optimierung verwendet wurden (+) oder nicht (-).

Die Angaben über die Phasengleichgewichte zwischen der Monoxid-Phase (Fe,Mn)<sub>1-Δ</sub>O und der oxidischen Schmelze sind widersprüchlich. Da der Sauerstoffgehalt an der Phasengrenze zwischen Monoxid-Phase und Metalllegierung vom Fe/Mn-Verhältnis abhängt, werden bei der Darstellung des Phasendiagramms Fe<sub>1-Δ</sub>O-Mn<sub>1-Δ</sub>O Konoden geschnitten. Das System Fe<sub>1-Δ</sub>O-Mn<sub>1-Δ</sub>O kann somit nicht als quasibinäer Schnitt betrachtet werden. Die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen wurden in der Regel am Dreiphasengleichgewicht von (Fe,Mn)<sub>1-Δ</sub>O und oxidischer Schmelze mit reinem Eisen durchgeführt. Die von Herty und Daniloff [36Her] und von Andrew et al. [31And] angegebenen Phasendiagramme des Systems Eisen(II)oxid-Mangan(II)oxid weisen erhebliche Abweichungen in Bezug auf den heute bekannten Schmelzpunkt von Mangan(II)oxid (2123 K) auf. Daher wurden diese Untersuchungen nicht zur Optimierung des Systems herangezogen. Der von Hay et al. [33Hay] ermittelte Schmelzpunkt von Manganmonoxid liegt bei 2068 K. Diese Autoren fanden ein Zweiphasengebiet im Mischkristallbereich Fe<sub>1-Δ</sub>O-Mn<sub>1-Δ</sub>O. Dies steht jedoch im Widerspruch zu den Beobachtungen anderer Autoren. Aus diesem Grund wurden auch die Ergebnisse von [33Hay] im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet. Schenck et al. [57Sch] führten thermische Analysen zur Bestimmung der Schmelztemperaturen verschiedener Zusammensetzungen der Mischkristallreihe (Fe,Mn)<sub>1-Δ</sub>O durch. Die Schmelztemperatur von Mn<sub>1-Δ</sub>O fanden sie bei 2023 K. Da dies erheblich von der im binären Phasendiagramm Mn-O angenommenen Schmelztemperatur von 2123 K abweicht, wurden die Ergebnisse von [57Sch] nicht bei der Anpassung der Koeffizienten berücksichtigt. Untersuchungen von Fischer und Fleischer [61Fis] ergaben für Mn<sub>1-Δ</sub>O eine Schmelztemperatur von 2148 K. Die von diesen Autoren ermittelte Liquiduslinie im System Fe<sub>1-Δ</sub>O-Mn<sub>1-Δ</sub>O weist einen deutlichen Knick bei ca.

40 Gew.-%  $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$  auf. Diesen Knick führten die Autoren darauf zurück, dass dort vier Phasen miteinander im Gleichgewicht sind: metallische Schmelze, oxidische Schmelze,  $(\text{Fe},\text{Mn})_{1-\Delta}\text{O}$  und bcc-Fe. Wu et al. [93Wu] benutzten die Ergebnisse von [61Fis] zur thermodynamischen Beschreibung des Systems FeO-MnO. Sie sahen die Ursache für den Knick darin, dass [61Fis] die Versuche bis zu einem MnO-Gehalt von 40 Gew.-% in Eisentiegeln, bei höheren MnO-Gehalten jedoch in MnO-Tiegeln durchgeführt hatten. Die von [61Fis] bestimmte Schmelztemperatur von stöchiometrischem  $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$  (2148 K) liegt laut [93Wu] um 35 K zu hoch. Daher korrigierten sie die von [61Fis] ermittelten Liquiduspunkte entsprechend und erhielten so eine Liquiduskurve ohne Knick. Die Untersuchungen von Nölle [74Nöl] wurden im gesamten Konzentrationsbereich in MnO-Tiegeln durchgeführt. Da auch das von [74Nöl] vorgeschlagene Phasendiagramm  $\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}-\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$  einen vergleichbaren Knick in der Liquiduskurve bei ca. 35 Gew.-%  $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$  zeigt, kann die Verwendung zweier verschiedener Tiegelmaterialien als Ursache für diese Anomalie in der Liquiduskurve ausgeschlossen werden. Deshalb wurde von einer Korrektur der Liquidustemperaturen, wie sie von [93Wu] durchgeführt wurde, abgesehen. Die Angabe von [74Nöl] bezüglich des Schmelzpunktes von  $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$  (2145 K) stimmt gut mit dem von [61Fis] bestimmten Wert (2148 K) überein. Die Liquiduskurve ist im Vergleich mit den Angaben von [61Fis] zu tieferen Temperaturen verschoben. [74Nöl] macht darüber hinaus auch Angaben über die Ausscheidungsfläche der  $(\text{Fe},\text{Mn})_{1-\Delta}\text{O}$ -Mischkristalle im System Fe-Mn-O. Zur Optimierung dieses Systems wurden die Daten von [74Nöl] verwendet.

Der Sauerstoffgehalt in Eisen-Mangan-Schmelzen war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [57Sch, 61Fis, 72Mat, 76Jan, 83Ave]. Die Ergebnisse von [57Sch], [72Mat] und [76Jan] sind in sehr guter Übereinstimmung, während die Angaben von [61Fis] und [83Ave] stark hiervon abweichen. Diese Abweichungen sind vermutlich auf den hohen Dampfdruck des Mangans in der Fe-Mn-Schmelze und das damit verbundene Abdampfen von Mangan während der Versuchsdurchführung zurückzuführen. Aufgrund der Konsistenz der Untersuchungsergebnisse von [57Sch], [72Mat] und [76Jan] wurden diese für die weiteren Betrachtungen im Rahmen dieser Arbeit verwendet.

### 5.8.1.2 Thermodynamische Daten

Naito et al. [81Nai] bestimmten die Wärmekapazität von  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$  und  $\text{FeMn}_2\text{O}_4$  im Temperaturbereich von 200 K bis 740 K mit Hilfe eines adiabatischen Kalorimeters. Die Untersuchungen erfolgten an Proben, die von 1323 K auf Raumtemperatur abgeschreckt wurden. Durch den Abschreckvorgang wurde die Kationenverteilung bei hohen Temperaturen „eingefroren“, wodurch sich die Proben bei tiefen Temperaturen nicht im ther-

modynamischen Gleichgewicht befanden. Die an diesen Proben gemessenen Wärmekapazitäten wurden deshalb nicht zur Optimierung des Systems verwendet. Reznitskii [74Rez] bestimmte ebenfalls die Wärmekapazität von  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  im Temperaturbereich von 298 K bis 1000 K an abgeschreckten Proben. Er führte jedoch zwei Messzyklen durch, wobei er die Probe nach der ersten Messung langsam im Kalorimeter abkühlte und sie somit für den zweiten Messzyklus in den Gleichgewichtszustand überführte. Es zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen der Wärmekapazität der abgeschreckten und der equilibrierten Probe. Zur Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften von  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  wurden in dieser Arbeit die Ergebnisse des zweiten Messzyklus von [74Rez] herangezogen. Darüber hinaus gibt [74Rez] die relative Enthalpie von  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  im untersuchten Temperaturbereich an. Die Standard-Bildungsenthalpie sowie die Standard-Entropie von  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  bei 298,15 K wurden aus dem Tabellenwerk von [93Kub] übernommen. [93Kub] gibt für  $S_{298}^0$  von  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  einen Wert von 154,0 J/molK und für  $\Delta^f H_{298}^0$  einen Wert von -1228,8 kJ/mol an. Die in der Literatur verfügbaren thermodynamischen Daten im System Fe-Mn-O sind in Tab. 5.15 zusammengefasst.

Literatur	Methode	Temperatur [K]	Verbindung	
<b>Wärmekapazitäten</b>				
[74Rez]	adiabat. Kalorimetrie	298-1000	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	+
[81Nai]	adiabat. Kalorimetrie	200-740	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	-
			$\text{Mn}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$	-
			$\text{FeMn}_2\text{O}_4$	-
<b>Bildungsenthalpie</b>				
[93Kub]	Tabellenwerk ohne erläuternde Angaben	298,15	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	+
<b>relative Enthalpie, <math>H(T)-H(298,15\text{ K})</math></b>				
[74Rez]	Integration von $C_p$ -Daten	298-1000	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	+

Tab. 5.15: Übersicht über in der Literatur verfügbare thermodynamische Daten im System Fe-Mn-O. Die letzte Spalte gibt an, ob die Daten zur Optimierung verwendet wurden (+) oder nicht (-).

Untersuchungen der thermodynamischen Eigenschaften der Spinell-Phasen im System Fe-Mn-O in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt der Phasen [65Kom, 66Bul1, 66Bul2, 66Bul3, 66Bul4, 66Zai, 67Ros] wurden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt, da die Spinell-Phasen als stöchiometrisch betrachtet wurden.

Die FeO-Aktivität in der Monoxid-Phase im Gleichgewicht mit  $\gamma$ -(Fe,Mn) wurde von verschiedenen Autoren bestimmt [56Fos, 60Tak, 62Eng, 64Rin, 67Sch1, 87Fal, 90Fra]. Die Ergebnisse weisen eine große Streuung auf. Die Messungen von Engell [62Eng] und Ringsdorf [64Rin] ergaben für die Lösungsphase  $(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$  starke positive Abweichungen vom idealen Lösungsverhalten, während aufgrund der Ergebnisse von [56Fos] und [60Tak] auf ein nahezu ideales Verhalten geschlossen werden kann. Die Messergebnisse von [67Sch1] stimmen gut mit den Angaben von [87Fal] und [90Fra] überein. Diese aktuellen Untersuchungen wurden daher für die Beschreibung des Lösungsverhaltens von  $(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$  in dieser Arbeit verwendet.

In Tab. 5.16 sind die Untersuchungen der Sauerstoffaktivität in den Gleichgewichten zwischen den oxidischen Phasen im System Fe-Mn-O zusammengefasst. Die Sauerstoffaktivität im Gleichgewicht  $\gamma$ -(Fe,Mn)/ $(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$  wurde erstmals von Foster und Welch [56Fos] bestimmt. Die Ergebnisse von [56Fos] wurden durch neuere Untersuchungen von [75Duq, 67Sch1, 87Fal, 90Fra] bestätigt. Lediglich die Untersuchungsergebnisse von [70Bul] weichen hiervon ab und wurden deshalb in dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Die Angaben der verschiedenen Autoren über die Sauerstoffaktivität im Gleichgewicht  $(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}/(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$  weichen zum Teil sehr stark voneinander ab. Aufgrund der verbesserten Versuchstechniken wurden bei 1273 K die Daten von [87Fal] und [90Fra] und bei 1473 K die Daten von [93Sub] zur Optimierung verwendet. Die Sauerstoffaktivität im Gleichgewicht  $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4/(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$  wurde von [75Duq] und [90Fra] bei 1273 K ermittelt. [64Ber] bestimmte die Lage des Gleichgewichts  $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4/(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$  im Temperaturbereich 1273 K–1473 K bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken. Aufgrund der Übereinstimmung der Ergebnisse von [64Ber] und [90Fra] wurden diese für die Beschreibung des Systems herangezogen.

Okinaka et al. [68Oki] untersuchten den Sauerstoffgehalt der Manganowüstit-Phase  $(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$  als Funktion des äußeren Sauerstoffpartialdrucks bei 1260 K durch chemische Analyse an abgeschreckten Proben. Diese Werte werden durch die Angaben von [88Lyk] bestätigt und sind darüber hinaus in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Franke [87Fra], der den Sauerstoffgehalt in  $(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$  bei 1273 K mit Hilfe thermogravimetrischer Methoden ermittelte. Vergleichbare Untersuchungen führten Subramanian und Dieckmann [93Sub] bei 1473 K durch. Eine Übersicht über die in der Literatur verfügbaren Daten bezüglich des Sauerstoffgehalts in der Manganosit-Phase gibt Tab. 5.17.

Literatur	Methode	Gleichgewicht	Temperatur [K]	
[56Fos]	Abschreckversuche, XRD	$\gamma\text{-(Fe,Mn)/(Fe,Mn)}_{1-\Delta}\text{O}$	1123-1323	+
[64Ber]	HT-XRD, Dilato- metrie	$(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4/(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$	1273-1473	+
[64Gor]	EMK	$(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}/(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$	1173-1473	-
[66Ulr]	EMK, XRD	$(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}/(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$	973-1173	-
[67Sch1]	TG, EMK, Ab- schreckversuche	$\gamma\text{-(Fe,Mn)/(Fe,Mn)}_{1-\Delta}\text{O}$ $(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}/(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$	1273-1573	+ -
[68Oki]	XRD, chem. Analyse	$\gamma\text{-(Fe,Mn)/(Fe,Mn)}_{1-\Delta}\text{O}$ $(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}/(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$	1260	- -
[70Bul]	TG, chem. Analyse	$\gamma\text{-(Fe,Mn)/(Fe,Mn)}_{1-\Delta}\text{O}$ $(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}/(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$	1242-1273	- -
[71Ono]	TG	$\gamma\text{-(Fe,Mn)/(Fe,Mn)}_{1-\Delta}\text{O}$ $(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}/(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$	1173	- -
[75Duq]	TG, XRD, Leitfähig- keitsmessung	$\gamma\text{-(Fe,Mn)/(Fe,Mn)}_{1-\Delta}\text{O}$ $(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}/(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4/(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$	1273	- - -
[84Pun]	DTA, TG, XRD	$(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}/(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$	973	-
[87Fal]	TG	$\gamma\text{-(Fe,Mn)/(Fe,Mn)}_{1-\Delta}\text{O}$ $(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}/(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$	1273	+ +
[90Fra]	TG	$\gamma\text{-(Fe,Mn)/(Fe,Mn)}_{1-\Delta}\text{O}$ $(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}/(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4/(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$	1273	+ + +
[93Sub]	TG, Leitfähigkeits- messung	$\gamma\text{-(Fe,Mn)/(Fe,Mn)}_{1-\Delta}\text{O}$ $(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}/(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$	1473	+ +

Tab. 5.16: Übersicht über in der Literatur verfügbare experimentelle Daten bezüglich des Sauerstoffpartialdrucks in den Gleichgewichten zwischen den oxidischen Phasen im System Fe-Mn-O. Die letzte Spalte gibt an, ob die Daten für die Optimierung verwendet wurden (+) oder nicht (-).

Literatur	Methode	Temperatur [K]	
[68Oki]	chem. Analyse	1260	–
[90Fra]	TG	1273	+
[88Lyk]	TG	1273	–
[90Sol]	TG	1173-1473	–
[93Sub]	TG	1473	+

Tab. 5.17: Übersicht über experimentelle Untersuchungen des Sauerstoffgehalts von  $(Fe,Mn)_{1-\Delta}O$  in Abhängigkeit vom äußeren Sauerstoffpartialdruck. Die letzte Spalte gibt an, ob die experimentellen Daten für die Optimierung des Systems verwendet wurden (+) oder nicht (–).

### 5.8.1.3 Kristallographische Daten

Die Literaturangaben über die Kationenverteilung in der Mischkristallreihe  $Fe_3O_4$ – $Mn_3O_4$  sind widersprüchlich. Dies kann zum einen auf die Komplexität des Systems aufgrund der verschiedenen Oxidationsstufen von Eisen und Mangan und zum anderen auf die unterschiedlichen Probenpräparationen und Untersuchungsmethoden zurückgeführt werden. In Tab. 5.18 sind die in der Literatur verfügbaren Bestimmungen der Kationenverteilung in der Mischkristallreihe  $Fe_3O_4$ – $Mn_3O_4$  zusammengestellt. In der Regel wurden die Messungen an Proben durchgeführt, die bei hohen Temperaturen synthetisiert, getempert und anschließend auf verschiedene Arten auf Raumtemperatur abgeschreckt wurden [56Has, 57Har, 58Esc, 59Kru, 60Mil, 62Yam, 64Lot, 66Rie, 67Saw, 70Cer, 73Yam, 77Rot, 80Bha, 89Tai, 95Bat, 96Gil]. Während [56Has] lediglich den Anteil von  $Mn^{2+}$ -Ionen auf den Tetraederplätzen und [62Yam, 66Rie, 67Saw] die Verteilung der Elemente Mangan und Eisen auf den Untergittern untersuchten, bestimmten [57Har, 58Esc, 59Kru, 60Mil, 64Lot, 73Yam, 77Rot, 80Bha, 89Tai, 95Bat, 96Gil] die vollständige Verteilung der Ionen auf den Untergittern. Die Kationenverteilung der auf diesem Wege hergestellten Proben entsprach somit nicht der Gleichgewichtsverteilung bei Raumtemperatur, sondern der „eingefrorenen“ Gleichgewichtsverteilung bei einer nicht näher definierbaren Temperatur. Daher wurden die Ergebnisse dieser Untersuchungen nicht für die Optimierung des Systems verwendet. Dorris [86Dor] bestimmte die Kationenverteilung über den gesamten Konzentrationsbereich der Lösungsphase  $Fe_3O_4$ – $Mn_3O_4$  im Temperaturbereich 973-1573 K durch Thermokraft und Leitfähigkeitsmessungen. Wie im Fall von reinem  $Mn_3O_4$  [88Dor] wurde in [86Dor] auf das Vorhandensein von  $Mn^{4+}$ -Ionen im Spinell-Mischkristall  $Fe_3O_4$ – $Mn_3O_4$  geschlossen. In der vorliegenden Arbeit wurden jedoch keine  $Mn^{4+}$ -Ionen in den Spinell-Phasen berücksichtigt (vgl. Kapitel 5.5.1.3). Deshalb

wurden auch die Daten von [86Dor] nicht für die Beschreibung der Spinell-Phasen im System Mn-Fe-O verwendet. Für die Anpassung der Koeffizienten der Funktion  $\Delta G_{\text{Inv}}^{\text{MnFe}_2\text{O}_4}$  wurden die Daten von Jirak und Vratislav [74Jir] verwendet, die mit Hilfe von Neutronenbeugungs- und HT-XRD-Messungen den Inversionsgrad von  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  als Funktion der Temperatur bestimmten. Ihre Untersuchungen zeigten, dass beim Abschrecken von  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ -Proben, die bei Temperaturen oberhalb von 873 K (600 °C) angelassen wurden, unabhängig von der Anlassstemperatur ein Zustand „eingefroren“ wird, der dem Gleichgewichtszustand der Probe bei ca. 873 K entspricht.

Literatur	Methode	untersuchte Verbindung
[56Has]	Neutronenbeugung	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$
[57Har]	chem. Analyse, elektr. Leitfähigkeit	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$
[58Esc]	magn. Moment	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$
[59Kru]	elektr. Leitfähigkeit, Sättigungsmagnetisierung	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$
[60Mil]	XRD	$\text{MnFe}_2\text{O}_4, \text{FeMn}_2\text{O}_4$
[62Yam]	Neutronenbeugung	$\text{Fe}_{2,57}\text{Mn}_{0,43}\text{O}_4\text{-Fe}_{1,42}\text{Mn}_{1,58}\text{O}_4$
[64Lot]	elektr. Leitfähigkeit, Thermokraft	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeMn}_2\text{O}_4$
[66Rie]	XRD	$\text{Mn}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4\text{-Mn}_{0,25}\text{Fe}_{2,75}\text{O}_4$
[67Saw]	Mössbauer-Spektroskopie	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$
[69Nav]	thermodynamische Berechnungen	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$
[73Yam]	XRD	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$
[74Jir]	HT-XRD, Neutronenbeugung	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$
[77Rot]	NMR	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$
[80Bha]	Mössbauer-Spektroskopie	$\text{FeMn}_2\text{O}_4$
[86Dor]	Mössbauer-Spektroskopie	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$
[88Yoo]	Thermokraft, thermodynamische Berechnung	$\text{Mn}_{0,863}\text{Fe}_{2,137}\text{O}_4$
[89Tai]	TG	$\text{Fe}_{2,86}\text{Mn}_{0,14}\text{O}_4\text{-Fe}_{2,03}\text{-Mn}_{0,97}\text{O}_4$
[95Bat]	XRD, elektr. Leitfähigkeit, Mössbauer-Spektroskopie	$\text{Mn}_{1,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$
[96Gil]	TG	$\text{Fe}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$

Tab. 5.18: Übersicht über in der Literatur verfügbare Daten bezüglich der Kationenverteilung im Spinell-Mischkristall  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ .



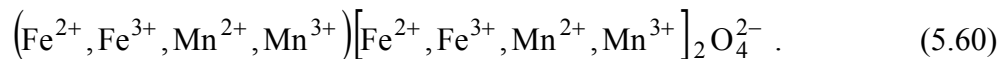
### 5.8.1.4 Daten zu magnetischen Eigenschaften

Die Curie-Temperatur im kubischen  $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ -Mischkristall wurde von verschiedenen Autoren bestimmt [58Har, 61Mor, 66Ger, 69Buh, 74Rez, 81Nai]. Die Abweichungen der Temperaturangaben untereinander betragen weniger als 30 K. Im Konzentrationsbereich zwischen  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  und  $\text{FeMn}_2\text{O}_4$  nimmt die Curie-Temperatur linear mit steigendem Mangengehalt ab. Šimša und Brabers [75Sim] stellten fest, dass die Curie-Temperatur in  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  von der Kationenverteilung abhängig ist. Sie fanden, dass  $T_C$  mit steigendem Inversionsgrad zunimmt. Diese Abhängigkeit der Curie-Temperatur vom Inversionsgrad könnte die Ursache für die oben erwähnten Abweichungen sein. Es kann angenommen werden, dass aufgrund unterschiedlicher Präparationsmethoden den jeweiligen Untersuchungen Proben mit unterschiedlichen Kationenverteilungen zugrunde lagen. Dies würde gemäß der Ergebnisse von [75Sim] zu unterschiedlichen  $T_C$ -Werten führen. Aufgrund der guten Übereinstimmung bezüglich der Curie-Temperatur wurden die Daten von [58Har] und [66Ger] zur Anpassung der Koeffizienten verwendet.

## 5.8.2 Thermodynamische Modellierung der Phasen

### 5.8.2.1 Kubischer Spinell, $\beta$ - $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$

Unter Berücksichtigung des Kationenaustauschs zwischen den Untergittern lässt sich der kubische Spinell-Mischkristall  $\beta$ - $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$  mit Hilfe der Untergitterschreibweise durch folgende Formel darstellen:



Daraus ergeben sich zur Beschreibung des kubischen Spinells im System Mn-Fe-O 16 strukturelle Endglieder mit den entsprechenden °G-Parametern. Davon sind vier Endglieder elektrisch neutral.

Die acht Besetzungszahlen  $y'_{\text{F}2}$ ,  $y'_{\text{F}3}$ ,  $y'_{\text{M}2}$ ,  $y'_{\text{M}3}$ ,  $y''_{\text{F}2}$ ,  $y''_{\text{F}3}$ ,  $y''_{\text{M}2}$  und  $y''_{\text{M}3}$  lassen sich auf fünf voneinander unabhängige Parameter reduzieren. Aus der Bedingung der vollständigen Besetzung der Kationen-Untergitter ergeben sich, wie in Kapitel 5.5.2.1 ausgeführt, folgende Gleichungen:

$$y'_{\text{F}2} + y'_{\text{F}3} + y'_{\text{M}2} + y'_{\text{M}3} = 1 \quad (5.61)$$

und 
$$y''_{\text{F}2} + y''_{\text{F}3} + y''_{\text{M}2} + y''_{\text{M}3} = 1 . \quad (5.62)$$

Die Elektroneutralitätsbedingung ist für Spinelle der Mischkristallreihe  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$  gegeben durch:

$$2y'_{M2} + 3y'_{M3} + 2y'_{F2} + 3y'_{F3} + 2(2y''_{M2} + 3y''_{M3} + 2y''_{F2} + 3y''_{F3}) = 8 \quad (5.63)$$

Mit Hilfe der für stöchiometrische Spinelle gültigen Beziehung zwischen den Molenbrüchen

$$x_{Mn} = \frac{3}{7} - x_{Fe} \quad (5.64)$$

ergeben sich folgende Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung der betrachteten Verbindung im Mischkristall  $(Fe,Mn)_3O_4$  und den Besetzungszahlen:

$$x_{Mn} = \frac{3}{7} - x_{Fe} = \frac{1}{7}(y'_{M2} + y'_{M3} + 2y''_{M2} + 2y''_{M3}) \quad (5.65)$$

bzw.

$$x_{Fe} = \frac{1}{7}(y'_{F2} + y'_{F3} + 2y''_{F2} + 2y''_{F3}) \quad (5.66)$$

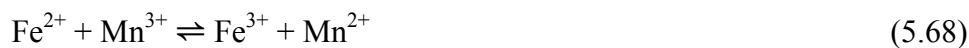
Der unabhängige Parameter  $x_{Fe}$  dient hierbei der Festlegung der Zusammensetzung der Verbindung im Mischkristall  $(Fe,Mn)_3O_4$ , für die die freie Enthalpie ein Minimum annehmen soll.

Der Inversionsgrad der betrachteten Eisen-Mangan-Spinelle ist gegeben durch die Summe der dreiwertigen Ionen auf den Tetraederplätzen:

$$\lambda = y'_{F3} + y'_{M3} \quad (5.67)$$

Mit Ausnahme der manganreichen Seite der Mischkristallreihe  $Fe_3O_4$ - $Mn_3O_4$  ist  $y'_{M3}$  gegenüber  $y'_{F3}$  vernachlässigbar klein, da die  $Mn^{3+}$ -Ionen aufgrund des Jahn-Teller-Effekts das oktaedrische Untergitter bevorzugen. Daher wird in der Literatur bei experimentellen Untersuchungen des Inversionsgrades von Manganferriten in der Regel nur  $y'_{F3}$  als Inversionsgrad angegeben.

Als unabhängige innere Konzentrationsvariablen eignen sich zum einen die Reaktionslaufzahl der Redox-Reaktion



und zum anderen eine Variable, die die Verteilung der beiden Atomsorten Fe und Mn auf den beiden Untergittern beschreibt:

$$3y_{redox} = y'_{M2} + 2y''_{M2} + y'_{F3} + 2y''_{F3} - y'_{M3} - 2y''_{M3} - y'_{F2} - 2y''_{F2} \quad (5.69)$$

und 
$$3y_{FeMn} = y'_{M2} + y'_{M3} - y'_{F2} - y'_{F3} - 2y''_{M2} - 2y''_{M3} + 2y''_{F2} + 2y''_{F3} \quad (5.70)$$

Durch Verwendung der Gleichungen (5.61)-(5.67) sowie (5.69)-(5.70) können die acht Besetzungszahlen auf fünf voneinander unabhängige Parameter reduziert werden:  $x_{Fe}$ ,  $y'_{F3}$ ,  $y'_{M3}$ ,

$y_{\text{redox}}$  und  $y_{\text{FeMn}}$ . Somit kann die freie Enthalpie von  $\beta\text{-(Fe,Mn)}_3\text{O}_4$  in Abhängigkeit dieser fünf Parameter dargestellt werden. Der Übersichtlichkeit halber wird auf diese Form der Darstellung an dieser Stelle verzichtet.

### Bestimmung der °G-Parameter

Die 16 strukturellen Endglieder, die sich nach Formel (5.60) für das System  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  ergeben, stellen die Eckpunkte eines vierdimensionalen Körpers dar, in dessen Innern alle Linearkombinationen der strukturellen Endglieder liegen. Eine vollständige graphische Darstellung dieses Körpers in zwei Dimensionen ist nicht möglich.

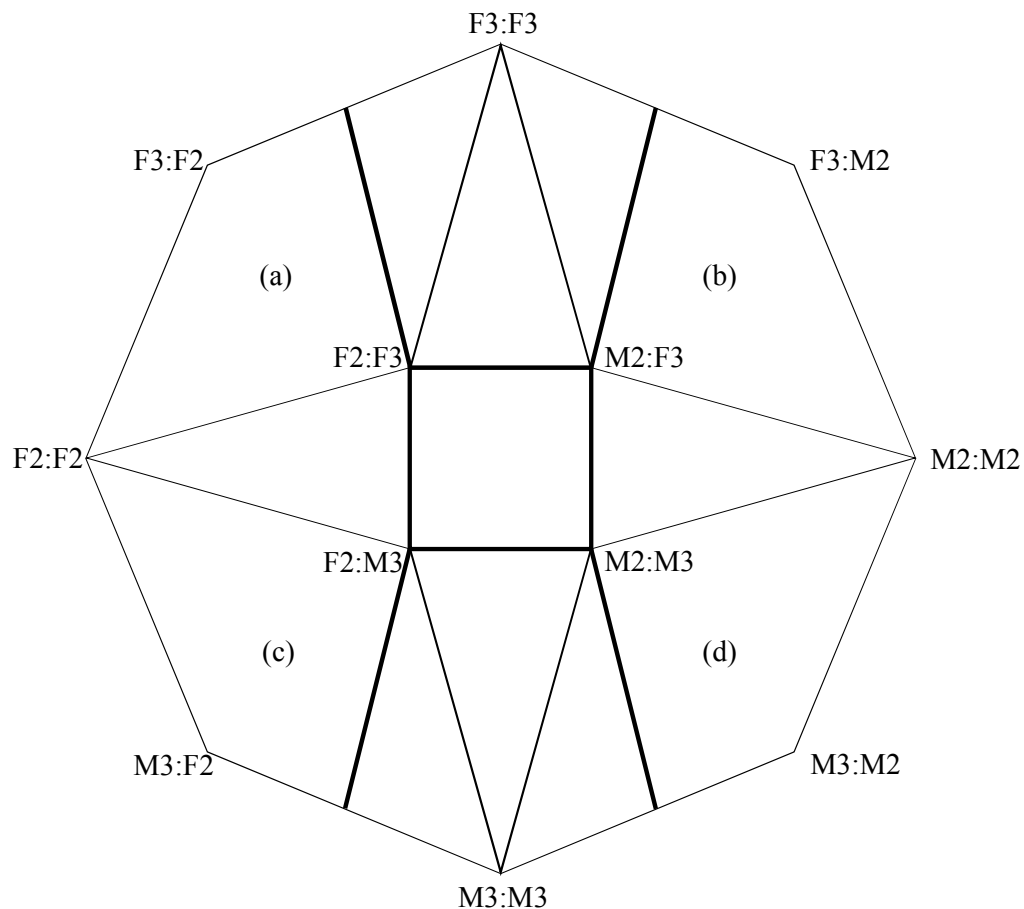


Abb. 5.21: Vereinfachte zweidimensionale Darstellung des Zusammensetzungsraums für das System  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ .

Abb. 5.21 zeigt eine vereinfachte zweidimensionale Darstellung, in der die strukturellen Endglieder  $\text{M}_2\text{:F}_2$ ,  $\text{F}_2\text{:M}_2$ ,  $\text{M}_3\text{:F}_3$  und  $\text{F}_3\text{:M}_3$  aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen wurden. Das dick umrandete Quadrat in der Mitte von Abb. 5.21 entspricht einem reziproken System von vier normalen Spinellen. Alle im Innern dieses Quadrats liegenden Kombinationen von strukturellen Endgliedern sind elektrisch neutral. Die dick eingezeichneten Linien von den Eckpunkten des mittleren Quadrats zur äußeren Begrenzung der einzelnen reziproken

Systeme entsprechen den neutralen Linien des jeweiligen Systems, wie in Abb. 5.5 für  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  dargestellt. Sie sind die Begrenzungslinien eines neutralen Raumes, der alle elektrisch neutralen Linearkombinationen von strukturellen Endgliedern im Mischkristall  $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$  beinhaltet. Dieser ist jedoch in der vereinfachten Form der Darstellung in Abb. 5.21 nicht erkennbar.

Von den 16  $^\circ\text{G}$ -Parametern sind vier bereits aus der Beschreibung des Spinells  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  im binären Randsystem Fe-O [91Sun] bekannt. [91Sun] legte hierbei willkürlich als Referenzzustand für die nicht elektrisch neutralen Endglieder fest, dass  $^\circ\text{G}_{\text{F2:F3}} = ^\circ\text{G}_{\text{F3:F2}}$  gilt. Die vier  $^\circ\text{G}$ -Parameter zur Beschreibung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  entsprechen den freien Enthalpien der Eckpunkte des Parallelepipeds (a) in Abb. 5.21, das mit dem reziproken System (b) über das strukturelle Endglied F3:F3 verbunden ist. Mit Hilfe der strukturellen Endglieder des reziproken Systems (b) kann der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Mischkristall der Zusammensetzung  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  beschrieben werden.  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  besitzt bei Raumtemperatur eine nahezu normale Kationenverteilung [74Jir], d.h.  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  lässt sich im Wesentlichen durch  $(\text{Mn}^{2+})_2[\text{Fe}^{3+}]_2\text{O}_4^{2-}$  beschreiben. Der Parameter  $^\circ\text{G}_{\text{M2:F3}}^{\beta-(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4}$  entspricht der freien Enthalpie von  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  mit normaler Kationenverteilung:

$$^\circ\text{G}_{\text{M2:F3}}^{\beta-(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4} = \text{G}_{\text{N}}^{\text{MnFe}_2\text{O}_4} \quad (5.71)$$

Bei höheren Temperatur weicht die Kationenverteilung von  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  deutlich von der idealen Verteilung eines normalen Spinells ab. Da jedoch auch bei hohen Temperaturen die freie Enthalpie von  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  im Wesentlichen durch den Parameter  $^\circ\text{G}_{\text{M2:F3}}^{\beta-(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4}$  beschrieben wird, lässt sich dieser an die Experimentalwerte des Mischkristalls  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  anpassen. Analog zur Beschreibung von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Kapitel 5.5.2.1) und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Kapitel 5.6.2.1) wird der teelinverse Charakter von  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  bei höheren Temperaturen durch

$$\Delta\text{G}_{\text{Inv}}^{\text{MnFe}_2\text{O}_4} = ^\circ\text{G}_{\text{F3:F3}}^{\beta-(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4} + ^\circ\text{G}_{\text{F3:M2}}^{\beta-(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4} - 2^\circ\text{G}_{\text{M2:F3}}^{\beta-(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4} \quad (5.72)$$

wiedergegeben.  $\Delta\text{G}_{\text{Inv}}^{\text{MnFe}_2\text{O}_4}$  ist hierbei eine Funktion der Form  $A+BT$ . Daraus ergibt sich unter Verwendung der von [91Sun] verwendeten Beziehung

$$^\circ\text{G}_{\text{F3:F3}}^{\beta-(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4} = \text{G}_{\text{N}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4} - \Delta\text{G}_{\text{Inv}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4} \quad (5.73)$$

folgender Zusammenhang für den Parameter  $^\circ\text{G}_{\text{F3:M2}}^{\beta-(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4}$ :

$$^\circ\text{G}_{\text{F3:M2}}^{\beta-(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4} = 2\text{G}_{\text{N}}^{\text{MnFe}_2\text{O}_4} - \text{G}_{\text{N}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4} + \Delta\text{G}_{\text{Inv}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4} + \Delta\text{G}_{\text{Inv}}^{\text{MnFe}_2\text{O}_4} \quad (5.74)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (5.71), (5.73) und (5.74) in die G-Bilanz

$$\Delta\text{G}_3^{\text{r}} = ^\circ\text{G}_{\text{M2:M2}}^{\beta-(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4} + ^\circ\text{G}_{\text{F3:F3}}^{\beta-(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4} - ^\circ\text{G}_{\text{M2:F3}}^{\beta-(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4} - ^\circ\text{G}_{\text{F3:M2}}^{\beta-(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4} \quad (5.75)$$

ergibt sich unter Berücksichtigung der Gleichung (5.24) für die Funktion  $\Delta_w G_{Mn}$  folgender Zusammenhang:

$$\Delta_w G_{Mn} = \frac{1}{2} \left( 3G_N^{MnFe_2O_4} + \Delta G_{Inv}^{MnFe_2O_4} - 2G_N^{Fe_3O_4} + 2\Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} - G_N^{\beta-Mn_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} - \Delta G_1^r + \Delta G_3^r \right). \quad (5.76)$$

Die Parameter  ${}^\circ G_{M2:M3}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4}$ ,  ${}^\circ G_{M3:M2}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4}$  und  ${}^\circ G_{M3:M3}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4}$  sind ebenfalls aus dem binären System Mn-O bekannt (Kapitel 5.5.2.1) und werden durch die Gleichungen (5.25)-(5.27) beschrieben.

Das verbleibende reziproke System (Teilsystem (c) in Abb. 5.21) enthält die zwei noch unbekannt Parameter  ${}^\circ G_{F2:M3}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4}$  und  ${}^\circ G_{M3:F2}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4}$ . Diese lassen sich aus den Gleichungen

$$\Delta G_{Inv}^{FeMn_2O_4} = {}^\circ G_{M3:M3}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} + {}^\circ G_{M3:F2}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} - 2{}^\circ G_{F2:M3}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} \quad (5.77)$$

und

$$\Delta G_4^r = {}^\circ G_{F2:F2}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} + {}^\circ G_{M3:M3}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} - {}^\circ G_{F2:M3}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} - {}^\circ G_{M3:F2}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} \quad (5.78)$$

berechnen. Unter Berücksichtigung von (5.27) sowie der Beziehung [91Sun]

$${}^\circ G_{F2:F2}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} = G_N^{Fe_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} \quad (5.79)$$

erhält man

$${}^\circ G_{F2:M3}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} = \frac{1}{3} \left[ 2 \left( G_N^{\beta-Mn_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} - \Delta_w G_{Mn} \right) + G_N^{Fe_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{FeMn_2O_4} - \Delta G_4^r \right] \quad (5.80)$$

bzw.

$${}^\circ G_{M3:F2}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} = \frac{1}{3} \left[ \left( G_N^{\beta-Mn_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} - \Delta_w G_{Mn} \right) + 2G_N^{Fe_3O_4} + 2\Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{FeMn_2O_4} - 2\Delta G_4^r \right]. \quad (5.81)$$

Die bisher nicht bestimmten Parameter  ${}^\circ G_{F2:M2}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4}$ ,  ${}^\circ G_{M2:F2}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4}$ ,  ${}^\circ G_{F3:M3}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4}$  und  ${}^\circ G_{M3:F3}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4}$  sind nicht in Abb. 5.21 dargestellt. Sie können über die folgenden vier G-Bilanzen reziproker Reaktionen im System  $Fe_3O_4$ - $Mn_3O_4$  ermittelt werden:

$$\Delta G_5^r = {}^\circ G_{F2:F2}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} + {}^\circ G_{F3:M2}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} - {}^\circ G_{F2:M2}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} - {}^\circ G_{F3:F2}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4}, \quad (5.82)$$

$$\Delta G_6^r = {}^\circ G_{M2:M2}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} + {}^\circ G_{F3:F2}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} - {}^\circ G_{M2:F2}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} - {}^\circ G_{F3:M2}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4}, \quad (5.83)$$

$$\Delta G_7^r = {}^\circ G_{M3:M3}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} + {}^\circ G_{M2:F3}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} - {}^\circ G_{M2:M3}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} - {}^\circ G_{M3:F3}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} \quad (5.84)$$

und

$$\Delta G_8^r = {}^\circ G_{F3:F3}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} + {}^\circ G_{M2:M3}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} - {}^\circ G_{M2:F3}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} - {}^\circ G_{F3:M3}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} . \quad (5.85)$$

Man erhält:

$${}^\circ G_{F2:M2}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} = 2G_N^{MnFe_2O_4} + \Delta G_{Inv}^{MnFe_2O_4} - G_N^{Fe_3O_4} + 2\Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} - \Delta G_5^r , \quad (5.86)$$

$$\begin{aligned} {}^\circ G_{M2:F2}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} &= G_N^{\beta-Mn_3O_4} + 2G_N^{Fe_3O_4} - 2G_N^{MnFe_2O_4} - \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} \\ &\quad - \Delta G_{Inv}^{MnFe_2O_4} - \Delta G_1^r - \Delta G_6^r , \end{aligned} \quad (5.87)$$

$${}^\circ G_{M3:F3}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} = G_N^{MnFe_2O_4} + \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} - \Delta_w G_{Mn} - \Delta G_7^r \quad (5.88)$$

und

$${}^\circ G_{F3:M3}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} = G_N^{Fe_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} + G_N^{\beta-Mn_3O_4} - G_N^{MnFe_2O_4} - \Delta G_8^r . \quad (5.89)$$

Detaillierte Analysen zeigten, dass die Gleichung (5.72) von den Gleichungen (5.71) und (5.75) linear abhängig ist. Eine solche lineare Abhängigkeit sollte prinzipiell vermieden werden. Da die experimentell ermittelten Daten jedoch sehr gut durch den erstellten Datensatz wiedergegeben werden und durch eine Modifizierung der Modellierung keine Verbesserung der Beschreibung zu erwarten war, wurde die bestehende Modellierung beibehalten. Analoges gilt für die Darstellung der Systeme Co-Fe-O (Kapitel 5.9.2.1) und Co-Mn-O (Kapitel 5.10.2.1), wobei in den entsprechenden Kapiteln nicht mehr gesondert darauf hingewiesen wird.

### Anmerkung

Die im vorangegangenen Abschnitt dargestellte Wahl von Gleichungen zur Bestimmung der  ${}^\circ G$ -Parameter im quasibinären System  $Fe_3O_4$ - $Mn_3O_4$  ist nicht obligatorisch. Prinzipiell sollten die acht  ${}^\circ G$ -Parameter, die sich aus der Anwendung des CEF in diesem System ergeben, auf  $\Delta G$ -Werte bezogen werden, die direkt mit experimentell bestimmbareren Größen zusammenhängen. Insbesondere die G-Bilanzen reziproker Reaktionen,  $\Delta G_1^r$ , eignen sich hierbei als Bezugsgrößen. Da in reziproken Reaktionen alle Besetzungszahlen konstant bleiben und nur die Zuordnung der Besetzung der beiden Untergitter wechselt, müssen mindestens so viele der unabhängigen  $\Delta G$ -Werte auf nicht-reziproke Reaktionen bezogen werden, wie unabhängige Konzentrationsvariablen vorhanden sind. Zweckmäßigerweise wählt man hierfür die freie Enthalpie der Verbindung  $MnFe_2O_4$  als nicht auf reziproke Reaktionen bezogenen G-Wert. Für die verbleibenden sieben unabhängigen Bezugswerte können die G-Bilanzen von reziproken Reaktionen herangezogen werden. Diese können beliebig aus den 34 möglichen

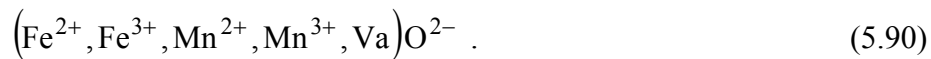
quasibinären reziproken Reaktionen ausgewählt werden, wobei voneinander abhängige Reaktionen vermieden werden müssen. Das bedeutet, dass in der im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Modellierung zum Beispiel Gleichung (5.77) durch eine siebte, linear unabhängige reziproke Reaktion ersetzt werden kann.

### 5.8.2.2 Tetragonal verzerrter Spinell, $\alpha$ -(Fe,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Die tetragonal verzerrte  $\alpha$ -Modifikation des Spinell-Mischkristalls (Fe,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ist nur auf der manganreichen Seite thermodynamisch stabil. Zur thermodynamischen Beschreibung von  $\alpha$ -(Fe,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wird die Modellierung der kubischen  $\beta$ -Modifikation angewendet. Für die strukturellen Endglieder, die lediglich Manganionen auf den Kationen-Untergittern besitzen, werden die  $^{\circ}$ G-Parameter von  $\alpha$ -Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> aus Kapitel 5.5.2.1 übernommen. Für die restlichen Parameter werden die Koeffizienten der  $\beta$ -Modifikation verwendet, wobei je nach Eisengehalt ein positiver konstanter Betrag zur freien Enthalpie addiert wird, um die Phasengrenzen zwischen kubischem und tetragonalem Spinell anzupassen.

### 5.8.2.3 Manganowüstit, (Fe,Mn)<sub>1- $\Delta$</sub> O

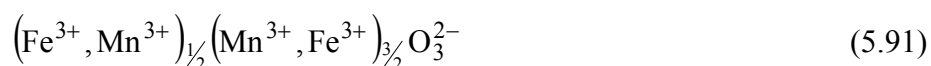
In Untergitterschreibweise ergibt sich für die Manganowüstit-Phase folgende Darstellungsform:



Zur thermodynamischen Beschreibung des Lösungsverhaltens von (Fe,Mn)<sub>1- $\Delta$</sub> O werden reguläre und, falls notwendig, subreguläre Wechselwirkungsparameter eingeführt. Die  $^{\circ}$ G-Parameter der strukturellen Endglieder wurden bereits im Rahmen der Beschreibung der binären Randsysteme bestimmt.

### 5.8.2.4 Bixbyit, (Mn,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> löst bei ca. 1300 K bis zu 70 Mol-% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Kationen sitzen auf zwei kristallographisch nicht äquivalenten oktaedrisch koordinierten Zwischengitterplätzen, wobei die Mn<sup>3+</sup>-Ionen in allen Temperaturbereichen die 24d-Plätze bevorzugen [68Gra]. Mit Hilfe der Untergitterschreibweise lässt sich der (Mn,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mischkristall durch die Formel



darstellen. Daraus ergeben sich vier strukturelle Endglieder, die alle elektrisch neutral sind. Die vier Besetzungszahlen  $y'_{\text{F3}}$ ,  $y'_{\text{M3}}$ ,  $y''_{\text{F3}}$  und  $y''_{\text{M3}}$  werden durch die folgenden beiden Gleichungen auf zwei unabhängige Größen reduziert:

$$y'_{\text{M3}} = 1 - y'_{\text{F3}} \quad (5.92)$$

und

$$y''_{M3} = 1 - y''_{F3} \quad (5.93)$$

Hierbei stehen ' für die Oktaederplätze mit Punktsymmetrie 2 und '' für die Oktaederplätze mit Punktsymmetrie  $\bar{3}$ . Zwischen dem Eisengehalt in  $(Mn,Fe)_2O_3$  und den Besetzungszahlen besteht der Zusammenhang:

$$x_{Fe} = \frac{1}{10}(y'_{F3} + 3y''_{F3}) \quad (5.94)$$

Durch Umformen und Einsetzen in (5.92) ergibt sich:

$$y'_{M3} = 1 - 10x_{Fe} + 3y''_{F3} \quad (5.95)$$

Damit sind alle Besetzungszahlen auf die Parameter  $x_{Fe}$  und  $y''_{F3}$  zurückgeführt.  $x_{Fe}$  gibt hierbei die Zusammensetzung der Verbindung im Mischkristall  $(Mn,Fe)_2O_3$  an, deren freie Enthalpie ein Minimum annehmen soll. Für den Referenzanteil der freien Enthalpie erhält man damit:

$$\begin{aligned} {}^{ref}G^{Bix} &= (1 - 10x_{Fe} + 3y''_{F3})(1 - y''_{F3}) \circ G_{M3:M3:O}^{Bix} \\ &+ (1 - 10x_{Fe} + 3y''_{F3})y''_{F3} \circ G_{M3:F3:O}^{Bix} \\ &+ (10x_{Fe} - 3y''_{F3})(1 - y''_{F3}) \circ G_{F3:M3:O}^{Bix} \\ &+ (10x_{Fe} - 3y''_{F3})y''_{F3} \circ G_{F3:F3:O}^{Bix} \quad (5.96) \end{aligned}$$

Von den vier  $\circ G$ -Parametern sind drei unabhängig. Der vierte ergibt sich aus der G-Bilanz der reziproken Reaktion des Systems:

$$\Delta G_9^r = \circ G_{F3:F3:O}^{Bix} + \circ G_{M3:M3:O}^{Bix} - \circ G_{M3:F3:O}^{Bix} - \circ G_{F3:M3:O}^{Bix} \quad (5.97)$$

Der Parameter  $\circ G_{M3:M3:O}^{Bix}$  entspricht der freien Enthalpie von reinem  $Mn_2O_3$  und ist daher bereits in der Beschreibung des binären Randsystems Mn-O enthalten:

$$\circ G_{M3:M3:O}^{Bix} = G^{Mn_2O_3} \quad (5.98)$$

$\circ G_{F3:F3:O}^{Bix}$  beschreibt die freie Enthalpie von  $Fe_2O_3$  in der metastabilen kubischen Bixbyit-Modifikation,  ${}^{Bix}G^{Fe_2O_3}$ . Daher kann, ausgehend von der freien Enthalpie von  $Fe_2O_3$  mit Korundstruktur,  ${}^{Kor}G^{Fe_2O_3}$ , die freie Enthalpie der metastabilen Modifikation durch folgenden Zusammenhang wiedergegeben werden:

$$\circ G_{F3:F3:O}^{Bix} = {}^{Bix}G^{Fe_2O_3} = {}^{Kor}G^{Fe_2O_3} + \Delta G_g^{Fe_2O_3} \quad (5.99)$$

$\Delta G_g^{Fe_2O_3}$  ist hierbei eine Funktion der Form  $A+BT$  und beschreibt die Gitterstabilität der Bixbyit- gegenüber der Korund-Struktur. Da die Wärmekapazität von Verbindungen im Bixbyit-Mischkristall experimentell bisher nicht bestimmt wurde, muss diese abgeschätzt werden. Als



Näherung wird hierzu angenommen, dass sich die Wärmekapazität dieser Verbindungen additiv aus den Wärmekapazitäten der Endglieder der Mischkristallreihe zusammensetzt („Kopp-Neumann’sche Regel“). Das Verhältnis von  $\text{Mn}^{3+}$ - zu  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen im strukturellen Endglied  $\text{M}_3\text{F}_3\text{O}$  beträgt 1:3. Daher kann man für den Parameter  ${}^\circ\text{G}_{\text{M}_3\text{F}_3\text{O}}^{\text{Bix}}$  folgenden Ansatz wählen:

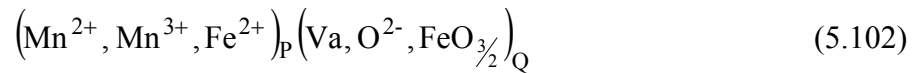
$${}^\circ\text{G}_{\text{M}_3\text{F}_3\text{O}}^{\text{Bix}} = \frac{1}{4}\text{G}^{\text{Mn}_2\text{O}_3} + \frac{3}{4}\text{Kor}\text{G}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} + \Delta\text{G}_g^{(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3} \quad (5.100)$$

$\Delta\text{G}_g^{(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3}$  ist ebenfalls eine lineare Funktion der Temperatur. Der verbleibende Parameter  ${}^\circ\text{G}_{\text{F}_3\text{M}_3\text{O}}^{\text{Bix}}$  berechnet sich aus der G-Bilanz (5.97):

$${}^\circ\text{G}_{\text{F}_3\text{M}_3\text{O}}^{\text{Bix}} = \frac{3}{4}\text{G}^{\text{Mn}_2\text{O}_3} + \frac{1}{4}\text{Kor}\text{G}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} + \Delta\text{G}_g^{\text{Fe}_2\text{O}_3} - \Delta\text{G}_g^{(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3} + \Delta\text{G}_9^r \quad (5.101)$$

### 5.8.2.5 Partiiell ionische Schmelze

Die Besetzung der Untergitter in der Schmelzphase im System Fe-Mn-O lässt sich formal durch



darstellen. Die  ${}^\circ\text{G}$ -Parameter werden hierbei den Beschreibungen der binären Randsysteme entnommen.

### 5.8.3 Optimierung und Diskussion

Im ersten Schritt der Optimierung wurde das Lösungsverhalten der Monoxid-Phase beschrieben. Da es nicht möglich war, die experimentellen Daten bezüglich des Homogenitätsbereichs von  $(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$  durch reine Extrapolation aus den binären Systemen zu reproduzieren, wurden zunächst reguläre Wechselwirkungsparameter zur Beschreibung der Manganowüstit-Phase eingeführt. Es zeigte sich jedoch, dass diese nicht ausreichten, um das Lösungsverhalten von  $(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$  in zufriedenstellender Weise darzustellen. Daher mussten zusätzlich subreguläre Wechselwirkungsparameter eingeführt werden. Die Koeffizienten der Wechselwirkungsparameter wurden mit Hilfe der experimentellen Daten von [67Sch1] und [90Fra] bezüglich der FeO-Aktivität im Gleichgewicht  $(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}/\gamma\text{-(Fe,Mn)}$  bei  $T = 1273\text{ K}$  sowie der Daten von [90Fra] ( $T = 1273\text{ K}$ ) und [93Sub] ( $T = 1473\text{ K}$ ) bezüglich des Sauerstoffgehalts von  $(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$  in Abhängigkeit vom äußeren Sauerstoffpartialdruck angepasst. Die Ergebnisse dieser Anpassung sind in den Abb. 5.22 und 5.23 dargestellt. In Abb. 5.22 ist erkennbar, dass die experimentellen Aktivitätsdaten stark streuen. Aus der experimentell bestimmten Aktivität wird ersichtlich, dass die Manganowüstit-Phase eine positive Abweichung

vom idealen Lösungsverhalten aufweist. Diese positive Abweichung ist auch in der berechneten Aktivität in Abb. 5.22 erkennbar.

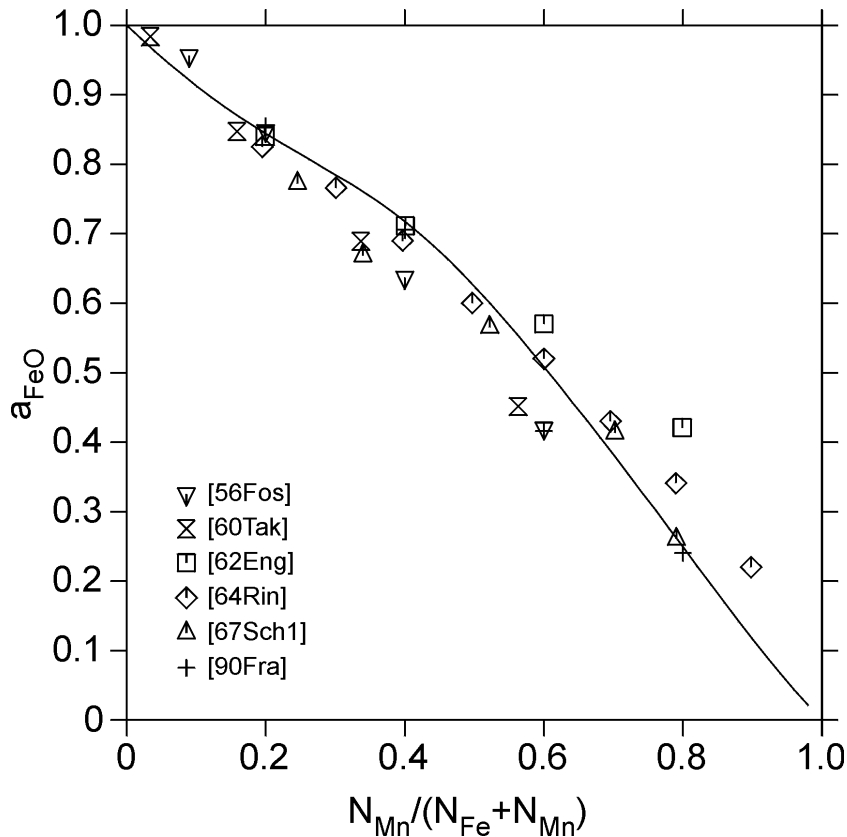


Abb. 5.22: Berechnete FeO-Aktivität im Gleichgewicht  $(Fe,Mn)_{1-\Delta}O/\gamma-(Fe,Mn)$  bei  $T = 1273$  K. Vergleich mit Literaturdaten.

Die Abb. 5.23 (a) und (b) zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen experimentell bestimmtem [85Kel1, 90Fra, 93Sub] und berechnetem Sauerstoffgehalt. Lediglich im Bereich mittlerer Zusammensetzungen ( $0,4 \leq x \leq 0,6$ ) treten bei beiden Temperaturen, insbesondere bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken, Abweichungen zwischen Rechnung und Experiment auf. Auf die Darstellung der Ergebnisse anderer Autoren in den Abb. 5.23 (a) und (b) wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Im nächsten Optimierungsschritt wurden die beiden Spinell-Phasen beschrieben. Hierzu wurde der Parameter  ${}^{\circ}G_{M2:F3}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4}$  auf der Grundlage der Standard-Bildungsenthalpie und -Entropie von  $MnFe_2O_4$  bei 298,15 K von [93Kub] sowie der Wärmekapazitätsdaten und der Angaben zur relativen Enthalpie von  $MnFe_2O_4$  von [74Rez] angepasst.  ${}^{\circ}G_{F3:M2}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4}$  und  ${}^{\circ}G_{M2:M2}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4}$  ergaben sich aus den Gleichungen (5.14) und (5.17).

Die Ergebnisse dieser Optimierung sind in Tab. 5.19 und den Abb. 5.24-5.26 dargestellt.

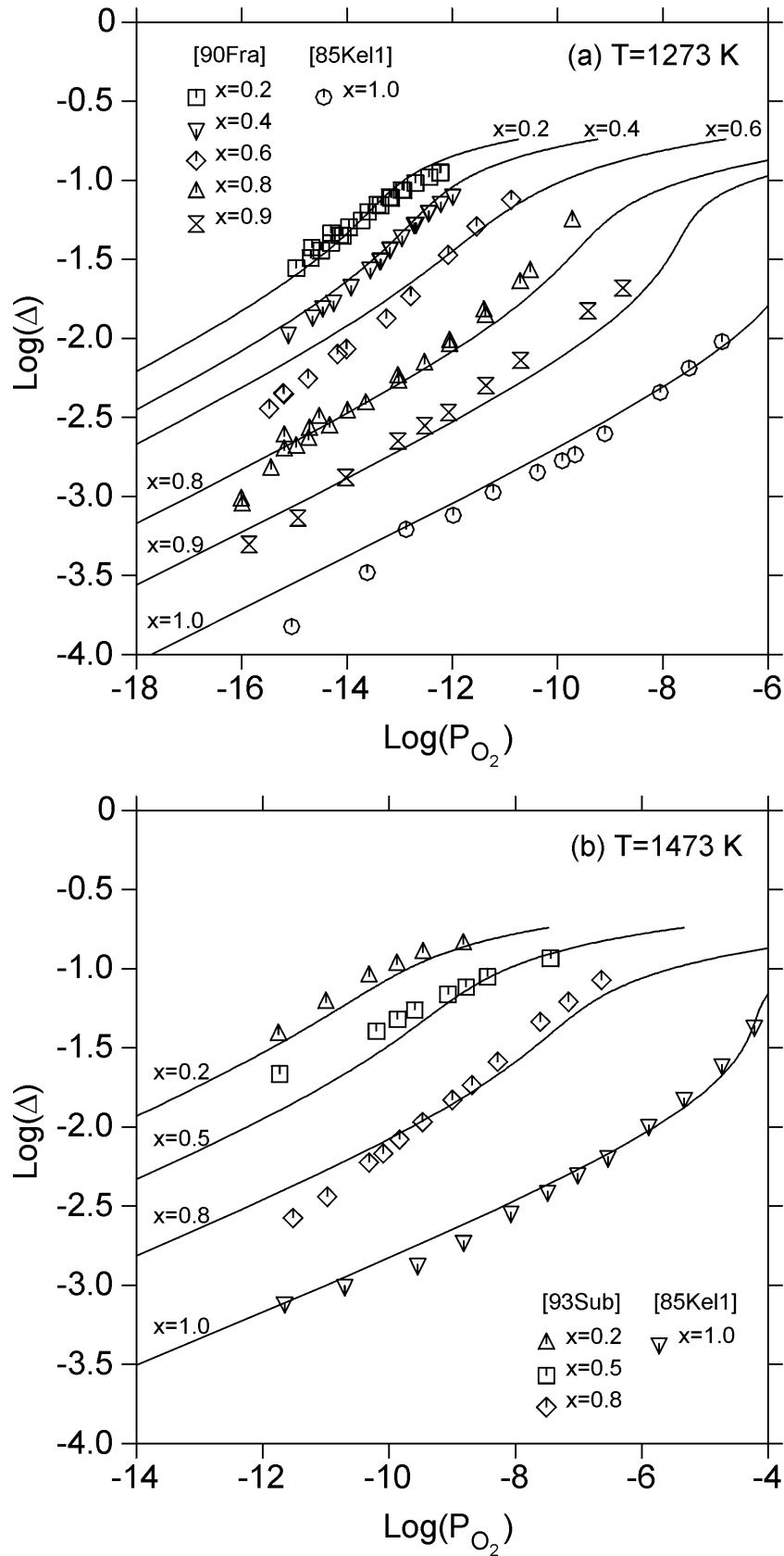


Abb. 5.23: Sauerstoffgehalt der Manganowüstit-Phase  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{1-\Delta}\text{O}$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und des äußeren Sauerstoffpartialdrucks bei (a)  $T = 1273 \text{ K}$  und (b)  $T = 1473 \text{ K}$ . Vergleich mit Literaturdaten.

Größe	Literaturangabe	berechnet
$\Delta^f H_{298}^0$ [kJ/mol]	$-1228,8 \pm 5,0^{[93Kub]}$	-1228,1
$S_{298}^0$ [J/molK]	154,0 <sup>[93Kub]</sup>	154,4

Tab. 5.19: Berechnete Standard-Größen von  $MnFe_2O_4$  bei 298,15 K. Vergleich mit Literaturangaben.

Abb. 5.24 zeigt die berechnete Wärmekapazität von  $MnFe_2O_4$  im Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten von [74Rez]. Es ist eine gute Übereinstimmung erkennbar. Auch der Bereich des  $\lambda$ -Übergangs vom ferri- in den paramagnetischen Zustand bei ca. 570 K wird durch die Rechnung gut wiedergegeben. Die berechnete relative Enthalpie von  $MnFe_2O_4$  ist in Abb. 5.25 als Funktion der Temperatur dargestellt. Sie stimmt in allen Temperaturbereichen gut mit den Literaturdaten von [74Rez] überein.

Die Koeffizienten der Funktion  $\Delta G_{Inv}^{MnFe_2O_4}$  wurden mit Hilfe der experimentellen Daten von [74Jir] bezüglich des Inversionsgrades von  $MnFe_2O_4$  bestimmt.  $\Delta G_3^r$  wurde durch die „Trial and Error“-Methode bestimmt. Ausgehend von dem von [83ONe, 84ONe] für 2-3-Spinelle angegebenen Wert von  $\Delta G_3^r = 40000$  J/mol wurde die beste Anpassung an die experimentellen Daten bei  $\Delta G_3^r = 28750$  J/mol erzielt. Hierbei wurde sowohl bei der Berechnung als auch bei der experimentellen Bestimmung der Beitrag der  $Mn^{3+}$ -Ionen zum Inversionsgrad  $\lambda$  vernachlässigt. Die Berechnungen ergaben, dass der Anteil der  $Mn^{3+}$ -Ionen auf den Tetraederplätzen bei  $T = 1000$  K weniger als  $1,9 \cdot 10^{-4}$  und bei  $T = 1800$  K nur ca.  $9 \cdot 10^{-3}$  beträgt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit experimentellen Untersuchungen von [57Kru, 60Mil, 77Rot], die keine dreiwertigen Manganionen auf Tetraederplätzen in  $MnFe_2O_4$  nachweisen konnten. Diese Vereinfachung ist somit zulässig und führt zu keiner wesentlichen Beeinflussung der Ergebnisse. Der berechnete Inversionsgrad von  $MnFe_2O_4$  ist in Abb. 5.26 den experimentellen Daten von [74Jir] gegenübergestellt.

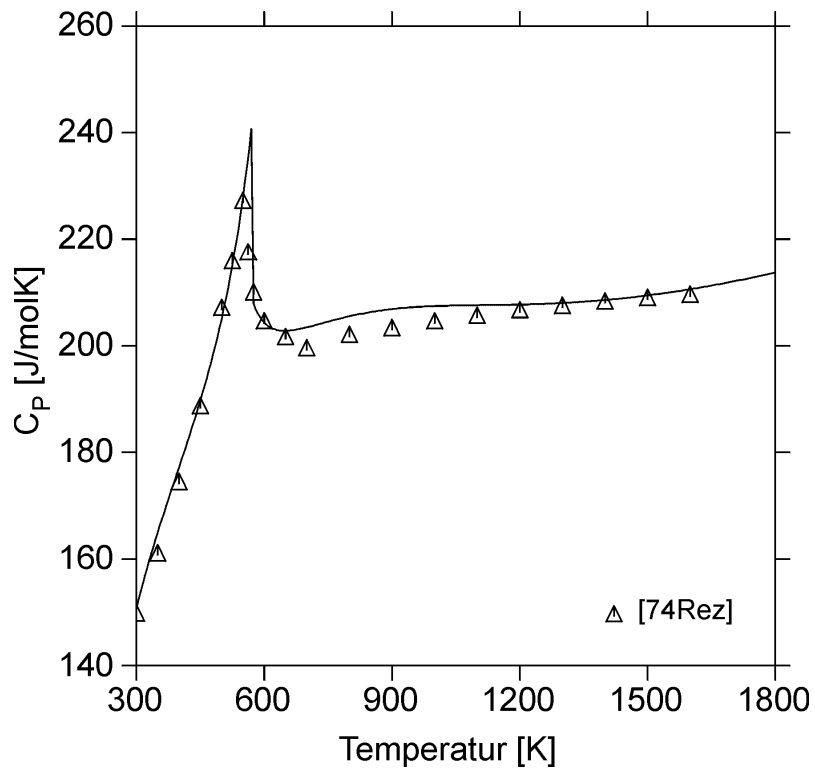


Abb. 5.24: Berechnete Wärmekapazität von  $MnFe_2O_4$  im Vergleich mit experimentellen Daten von [74Rez].

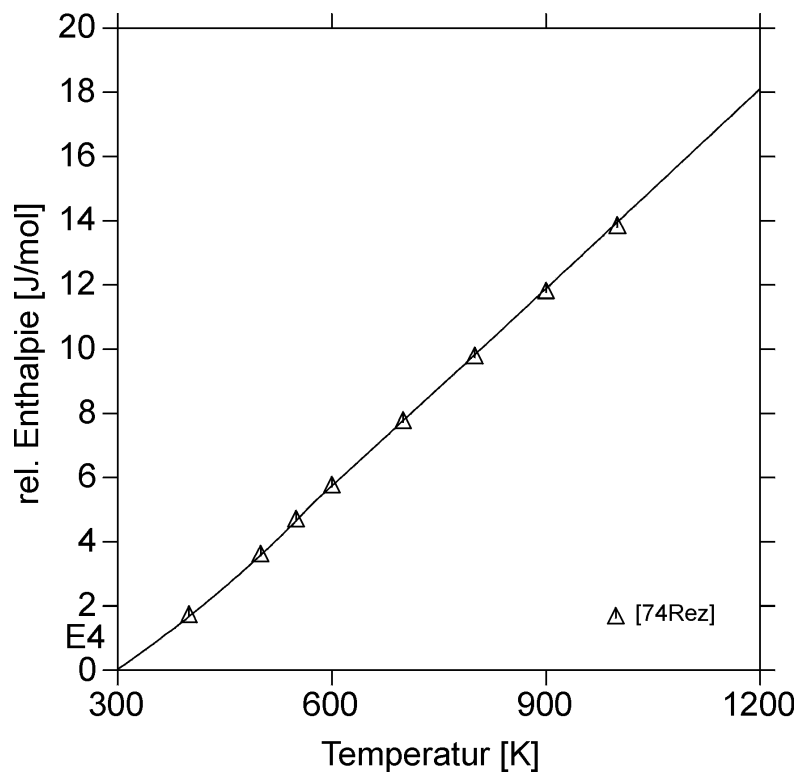


Abb. 5.25: Berechnete relative Enthalpie von  $MnFe_2O_4$  im Vergleich mit experimentellen Daten von [74Rez].

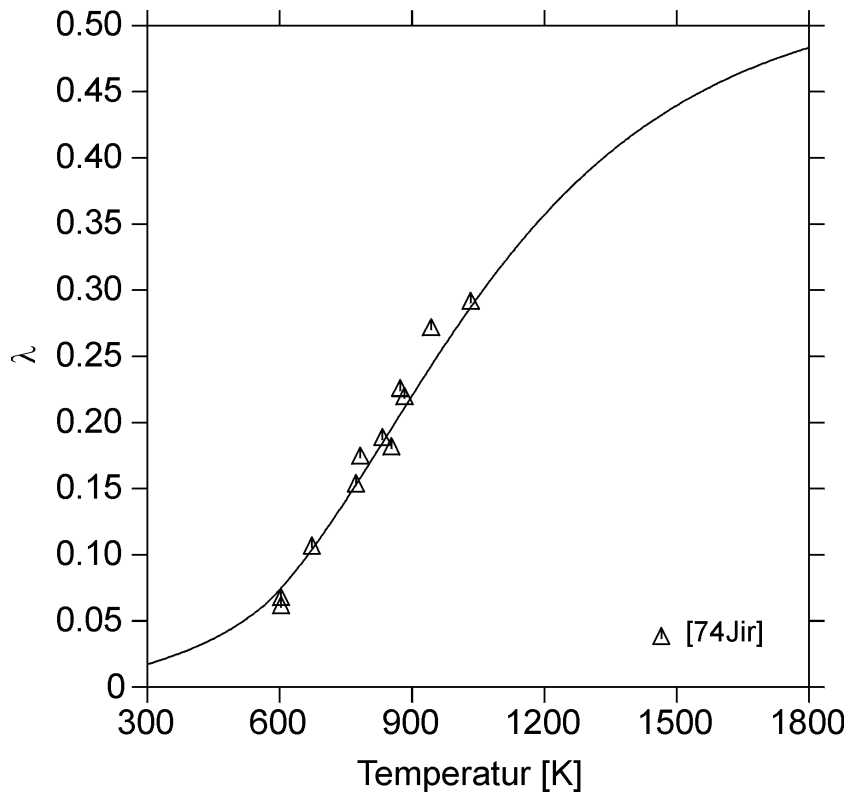


Abb. 5.26: Berechneter Inversionsgrad  $\lambda$  von  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  im Vergleich mit experimentellen Daten von [74Jir].

Aus dieser Darstellung ist erkennbar, dass der berechnete Inversionsgrad von  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Aus Abb. 5.26 wird darüber hinaus ersichtlich, dass der berechnete Inversionsgrad bei  $T = 300$  den Wert  $\lambda = 0,017$  annimmt.  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  kann somit bei Raumtemperatur als nahezu normaler Spinell betrachtet werden.

Ein Vergleich des berechneten Inversionsgrades von  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  mit den Angaben von Autoren [56Has, 57Har, 58Esc, 59Kru, 60Mil, 62Yam, 64Lot, 66Rie, 67Saw, 73Yam, 77Rot, 80Bha, 89Tai, 95Bat, 96Gil], die ihre Untersuchungen an abgeschreckten Proben durchgeführt haben, zeigt, dass der von diesen Autoren angegebene Wert von  $\lambda \approx 0,2$  mit dem berechneten Wert bei ca. 873 K (600°C) übereinstimmt. Daraus wird ersichtlich, dass durch den Abschreckvorgang bei der Präparation der Proben eine Kationenverteilung eingefroren wurde, die der Gleichgewichtsverteilung bei 873 K, nicht jedoch der bei 300 K entspricht.

Da die verfügbaren experimentellen Daten nicht ausreichten, um die G-Bilanzen aller reziproken Reaktionen im Mischkristall  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  zu bestimmen, wurden die Bilanzen  $\Delta G_4^r$ ,  $\Delta G_5^r$ ,  $\Delta G_7^r$  und  $\Delta G_8^r$  durch den Wert Null abgeschätzt. Lediglich  $\Delta G_6^r$  wurde zur Verbesserung der Beschreibung der Phasengleichgewichte im System Fe-Mn-O an experimentelle Daten angepasst. In Abb. 5.27 ist die hiermit berechnete Kationenverteilung im kubischen Spinell-Mischkristall  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  bei  $T = 873$  K dargestellt.

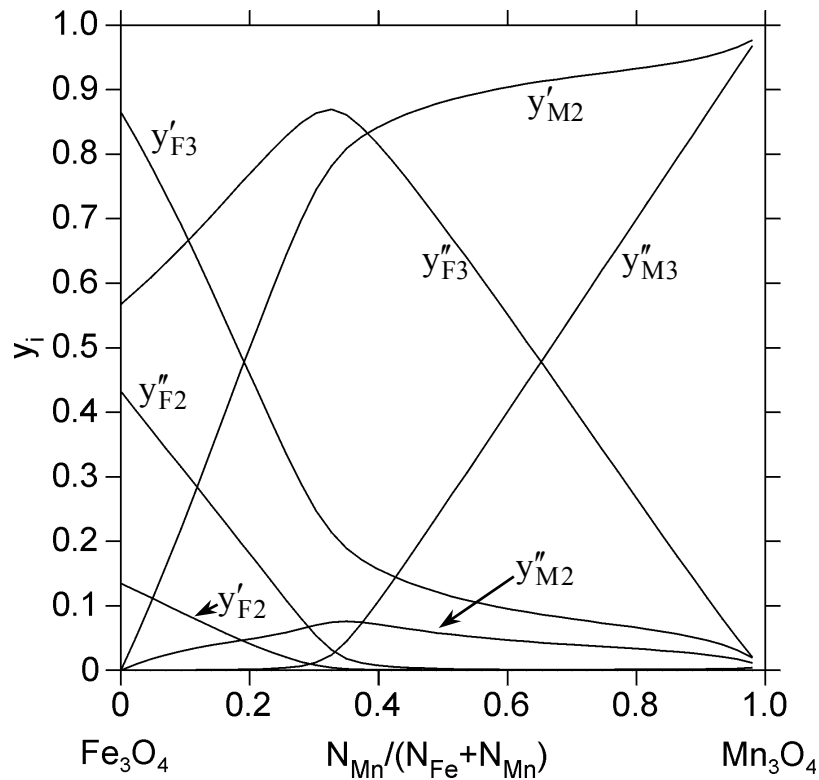


Abb. 5.27: Berechnete Kationenverteilung im kubischen Spinell-Mischkristall  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  bei  $T = 873 \text{ K}$ .

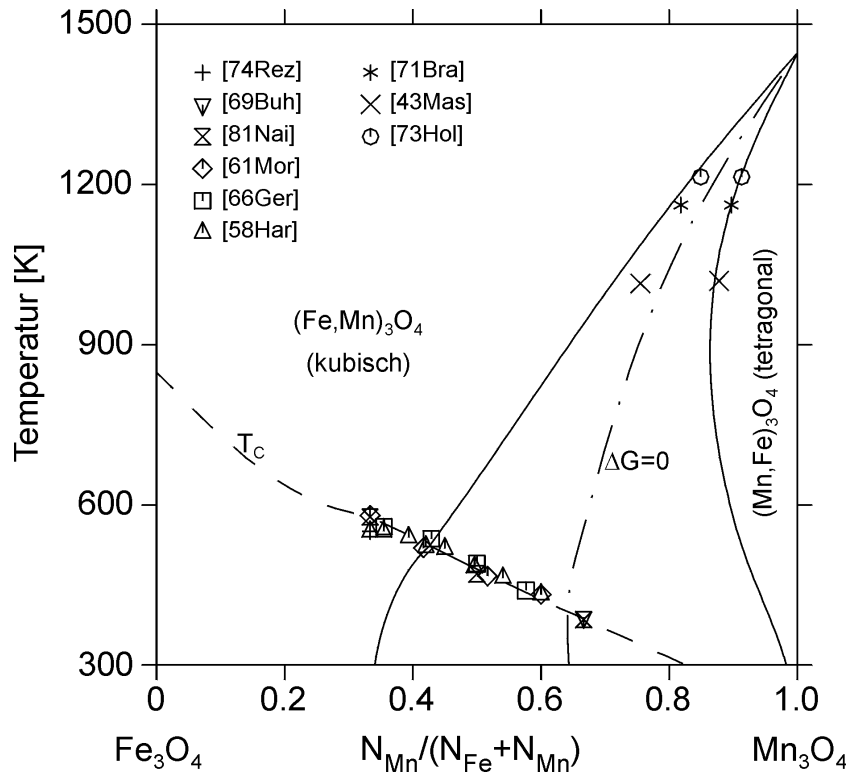


Abb. 5.28: Phasengleichgewichte zwischen kubischem und tetragonal verzerrtem Spinell-Mischkristall. Gestrichelte Linie: Curie-Temperatur ( $T_c$ ), strich-punktierte Linie: Phasengrenze bei diffusionslosem Übergang ( $\Delta G = 0$ ).

Auf der manganreichen Seite dieses Diagramms ist bei der betrachteten Temperatur nicht die kubische sondern die tetragonal verzerrte Spinell-Modifikation thermodynamisch stabil (vgl. Abb. 5.28). Der Kurvenverlauf auf dieser Seite ist daher als Kationenverteilung eines metastabilen Zustands zu betrachten.

Man erkennt, dass beim Dotieren von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mit Mangan dieses als zweiwertiges Ion zum größten Teil auf den Tetraederplätzen eingebaut wird und dort im Wesentlichen dreiwertige – und nur zu einem geringen Anteil zweiwertige – Eisenionen ersetzt. Dies bedeutet, dass das Redox-Gleichgewicht



auf die linke Seite verschoben ist. Das ist darauf zurückzuführen, dass dreiwertige Manganionen aufgrund des Jahn-Teller-Effekts eine oktaedrische Koordination bevorzugen und somit nur in vernachlässigbaren Mengen Tetraederplätze belegen. Zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität steigt daher mit wachsendem Mangangehalt der Anteil von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen auf den Oktaederplätzen. Der maximale Gehalt an  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen auf den Oktaederplätzen wird bei der Zusammensetzung  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  erreicht. Mit weiter steigendem Mangangehalt werden die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen auf den Oktaederplätzen durch  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen ersetzt. Das bedeutet, dass, ausgehend von bevorzugt inversem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , durch die Dotierung mit Mangan der Inversionsgrad im Mischkristall abnimmt. Bei der Zusammensetzung  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  ist eine nahezu normale Kationenverteilung erreicht. Im Mischkristallbereich  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$  bleibt die normale Kationenverteilung erhalten.

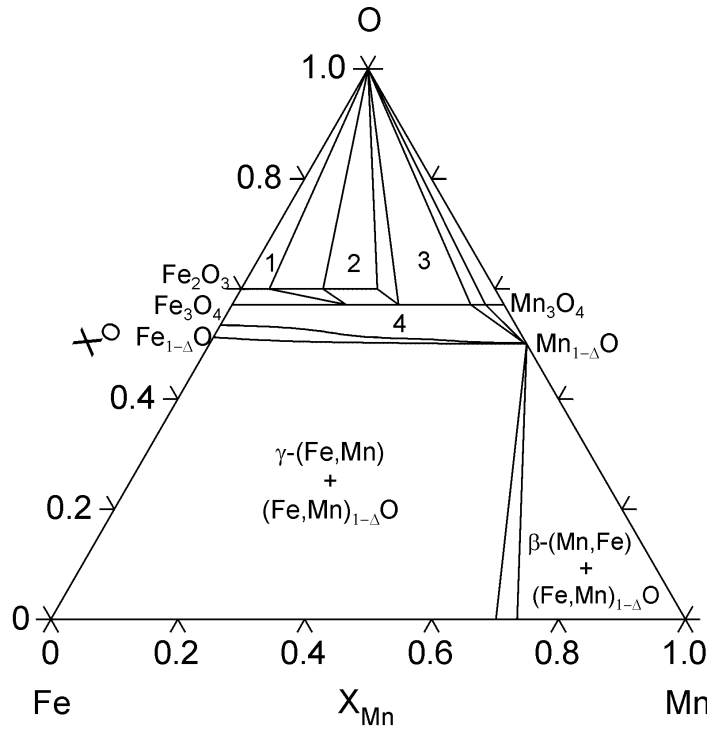
Abb. 5.28 zeigt die Phasengleichgewichte zwischen der kubischen und der tetragonal verzerrten Spinell-Modifikation. Diese wurden angepasst, indem zur Bestimmung der  $^\circ\text{G}$ -Parameter der  $\alpha$ -Modifikation je nach Mangangehalt verschieden hohe positive Beträge zu den entsprechenden  $^\circ\text{G}$ -Parametern der kubischen  $\beta$ -Modifikation addiert wurden. Die Höhe dieser Beträge richtete sich danach, ob bei den entsprechenden strukturellen Endgliedern die Manganionen die Tetraeder- oder die Oktaederplätze besetzten. Da die belegten Tetraeder- und Oktaederplätze in der Spinell-Struktur im Verhältnis 1:2 vorliegen, richtete sich dieser Beitrag zur freien Enthalpie der strukturellen Endglieder nach ihrem Mangangehalt. Es ist erkennbar, dass sich das Zweiphasengebiet bei tiefen Temperaturen stark verbreitert. Der Knick in der Phasengrenzlinie zwischen kubischem Spinell und Zweiphasengebiet bei ca. 520 K ist auf den Schnittpunkt der Phasengrenzlinie mit dem Verlauf der Curie-Temperatur zurückzuführen, die in Abb. 5.28 gestrichelt dargestellt ist. Die ferrimagnetische Ordnungseinstellung ist mit einem zusätzlichen G-Beitrag verbunden, der diesen Knick verursacht [91Bur]. Darüber hinaus wird in Abb. 5.28 ersichtlich, dass ein Teil der experimentellen Datenpunkte be-



zätzlich der Curie-Temperatur im Zweiphasengebiet zwischen kubischem und tetragonal verzerrten Spinell liegt. Die verschiedenen Autoren berichten jedoch, dass die Bestimmung der Curie-Temperatur an einphasigen Proben mit kubischer Spinell-Struktur erfolgt ist. Lediglich die Proben der Zusammensetzung  $\text{FeMn}_2\text{O}_4$  wiesen die tetragonal verzerrte Spinell-Struktur auf [69Buh, 81Nai]. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Proben vor der Messung der Curie-Temperatur von hohen Temperaturen abgeschreckt wurden, wodurch Diffusionsvorgänge und die damit verbundene Ausscheidung einer Zweitphase unterdrückt wurde. Diese diffusionslose Umwandlung im quasibinären System  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_4$  verläuft entlang der in Abb. 5.28 strich-punktiert dargestellten Linie. Zur Beschreibung des Verlaufs der Curie-Temperatur im kubischen Mischkristall  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  wurde neben dem TC-Parameter der strukturellen Endglieder M2:F3 und F3:M2 lediglich die TC-Parameter von  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$  im binären System Mn-O angepasst. Im binären System besitzen die TC-Parameter der Verbindung  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$  keine physikalische Bedeutung, da die Verbindung  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$  im Bereich der Curie-Temperatur thermodynamisch nicht stabil ist. Im quasibinären System können diese Parameter jedoch benutzt werden, um die Curie-Temperatur zwischen  $\beta\text{-MnFe}_2\text{O}_4$  und  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$  an experimentelle Daten anzupassen. Die Parameter zur Beschreibung des atomaren magnetischen Moments der strukturellen Endglieder M2:F3 und F3:M2 wurden auf der Grundlage der Wärmekapazitätsdaten von [74Rez] angepasst. Die übrigen  $^{\text{magn}}\text{B}$ -Parameter wurden mit Null abgeschätzt.

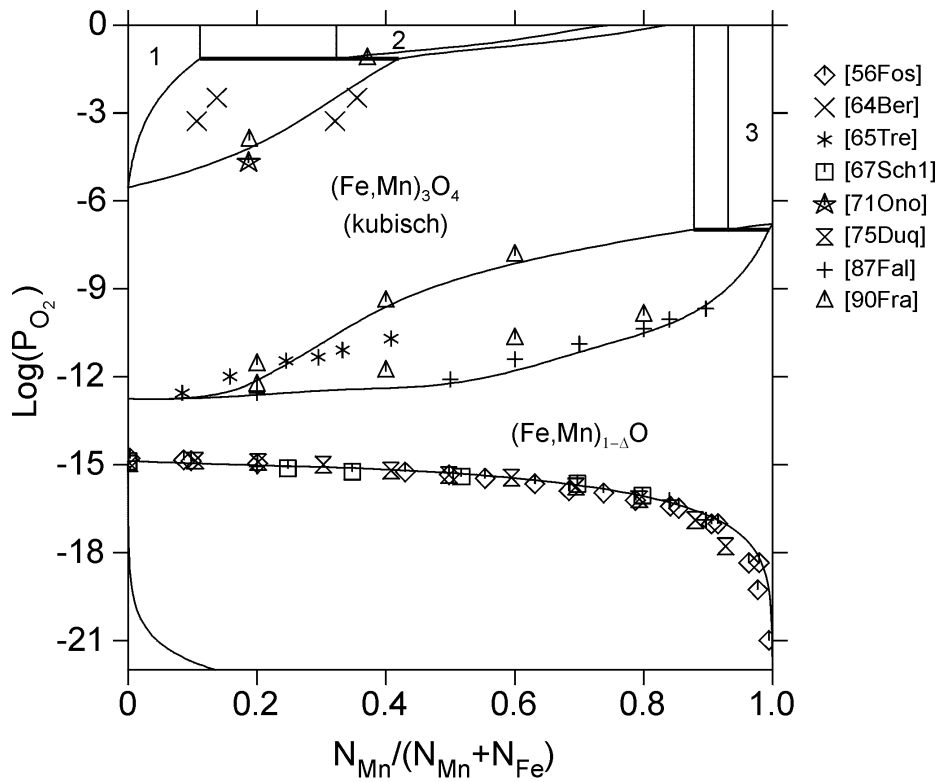
In Abb. 5.29 sind die Phasengleichgewichte im System Fe-Mn-O in Form eines isothermen Schnitts bei  $T = 1273 \text{ K}$  dargestellt. Bei dieser Temperatur besteht eine vollständige Mischbarkeit zwischen  $\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}$  und  $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$ , wobei alle Zusammensetzungen des Mischkristalls  $(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$  im thermodynamischen Gleichgewicht mit nahezu reinem Eisen stehen. Abb. 5.30 zeigt das entsprechende  $\text{O}_2$ -Partialdruck-Diagramm im System Fe-Mn-O bei  $T = 1273 \text{ K}$ . Zum Vergleich der berechneten Phasengrenzlinien mit experimentell ermittelten Gleichgewichten sind in diesem Diagramm die Untersuchungsergebnisse verschiedener Autoren angegeben.

Bei  $T = 1823 \text{ K}$  tritt außer der metallischen Schmelze (S1) auch eine oxidische Schmelze (S2) auf (Abb. 5.31). Hierbei stehen sowohl die oxidische Schmelze als auch die verschiedenen Zusammensetzungen des Monoxid-Mischkristalls  $(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$  im thermodynamischen Gleichgewicht mit flüssigem Eisen, das nur einen geringen Anteil an Sauerstoff und Mangan enthält. Diese Phasenbeziehungen stellen die Grundlage für die Desoxidation von Eisenmonoxid durch Zugabe von reinem Mangan – einen wesentlichen Prozess bei der Stahlerzeugung – dar.



- 1:  $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$  (hex.) + Gas
- 2:  $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$  (kub.) + Gas
- 3:  $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$  (kub.) + Gas
- 4:  $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$  (kub.) +  $(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$

Abb. 5.29: Isothermer Schnitt durch das System Fe-Mn-O bei  $T = 1273 \text{ K}$  und  $p = 1 \text{ bar}$ .



- 1:  $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$  (hexagonal)
- 2:  $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$  (kubisch)
- 3:  $(\text{Mn,Fe})_3\text{O}_4$  (tetragonal)

Abb. 5.30:  $\text{O}_2$ -Partialdruck-Diagramm des Systems Fe-Mn-O bei  $T = 1273 \text{ K}$  und  $p = 1 \text{ bar}$ .

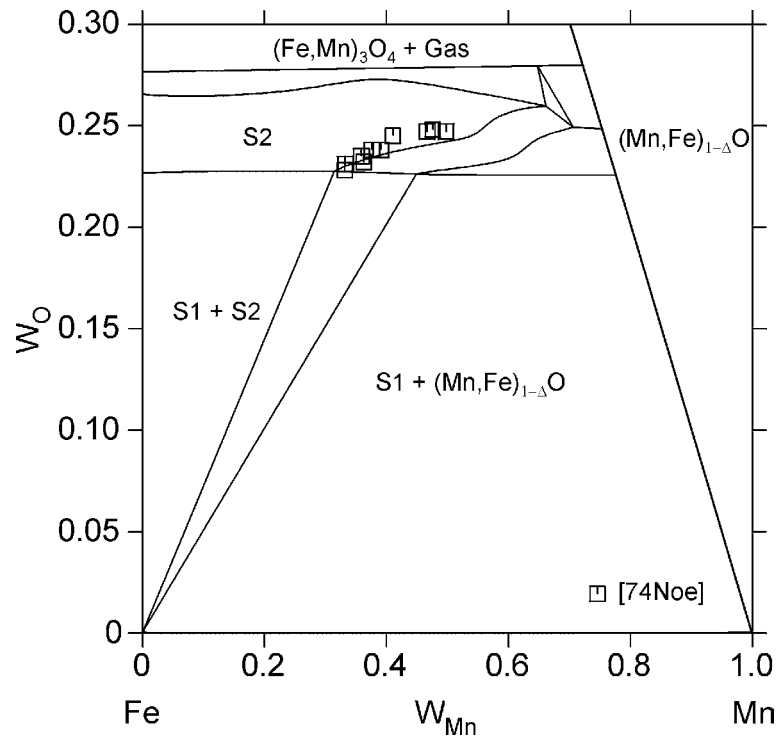
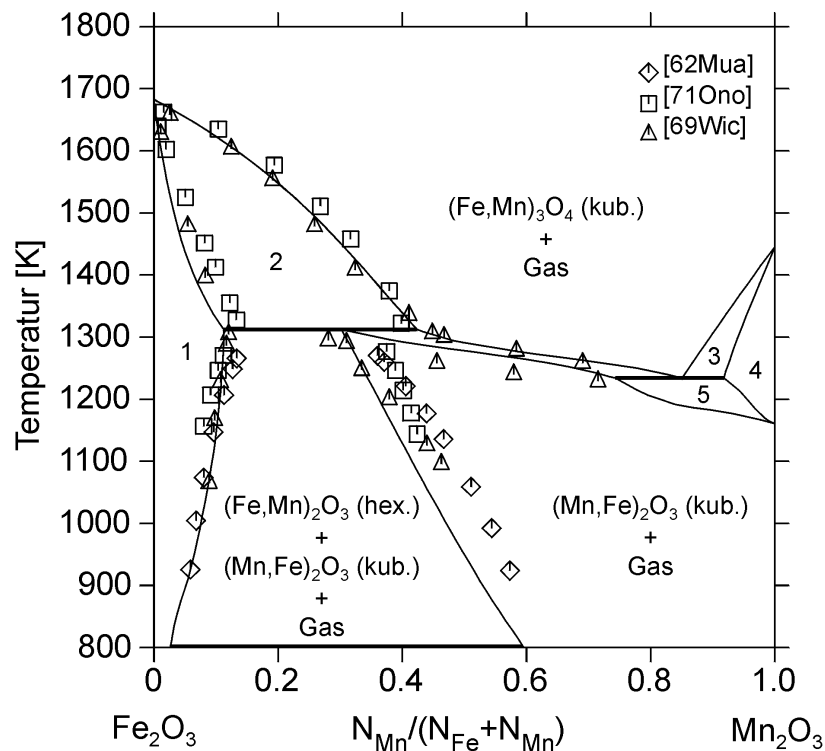


Abb. 5.31: Ausschnitt eines isothermen Schnitts durch das System Fe-Mn-O bei  $T = 1823 \text{ K}$  und  $p = 0,21 \text{ bar}$ .



- 1:  $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3 \text{ (hex.)} + \text{Gas}$       2:  $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3 \text{ (hex.)} + (\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4 \text{ (kub.)} + \text{Gas}$   
 3:  $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4 \text{ (kub.)} + (\text{Mn,Fe})_3\text{O}_4 \text{ (tetr.)} + \text{Gas}$       4:  $(\text{Mn,Fe})_3\text{O}_4 \text{ (tetr.)} + \text{Gas}$   
 5:  $(\text{Mn,Fe})_3\text{O}_4 \text{ (tetr.)} + (\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3 \text{ (kub.)} + \text{Gas}$

Abb. 5.32: Phasendiagramm  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$  bei  $p = 0,21 \text{ bar}$ . Vergleich mit Literaturdaten.

Die Phasenbeziehungen im System  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$  sind in Abb. 5.32 im Vergleich mit Experimentaldaten aus der Literatur wiedergegeben. Es handelt sich hierbei nicht um ein quasi-binäres System, sondern um einen Temperatur-Konzentrations-Schnitt durch das ternäre System Fe-Mn-O. Es ist eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell ermittelten Phasengleichgewichten zu erkennen. Lediglich im Bereich niedriger Temperaturen treten größere Abweichungen sowohl zwischen Rechnung und Literaturdaten als auch zwischen den Literaturdaten untereinander auf. Diese können jedoch auf die erschwerte Gleichgewichtseinstellung bei tiefen Temperaturen zurückgeführt werden.

## 5.9 System Co-Fe-O

### 5.9.1 Literaturübersicht

Pelton et al. [79Pel] berechneten Teile des Systems Co-Fe-O. Hierbei beschränkten sie sich jedoch im Wesentlichen auf den Spinell-Mischkristall  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ . Die Gleichgewichte zwischen den metallischen Phasen und der Monoxid-Phase  $(\text{Co,Fe})_{1-\Delta}\text{O}$  blieben unberücksichtigt. Darüber hinaus ergaben sich erhebliche Abweichungen zwischen den von [79Pel] berechneten und den von [57Smi, 62Roi, 64Auk2, 64Mul, 65Mas] experimentell ermittelten Phasengleichgewichten im System Co-Fe-O.

#### 5.9.1.1 Phasendiagramm Daten

Eine umfangreiche qualitative Beschreibung der Phasengleichgewichte im System Co-Fe-O wurde von Raghavan [90Rag] gegeben. Quantitative Aussagen als Grundlage für eine Optimierung können daraus aber nicht entnommen werden. Touzelin [85Tou] führte röntgenographische Untersuchungen bei 973 K und 1273 K durch. Auf der Grundlage der Ergebnisse bei  $T = 973$  K konstruierte er einen isothermen Schnitt durch das System Co-Fe-O und bestätigte die Existenz einer Mischungslücke in der Lösungsphase  $(\text{Co,Fe})_{1-\Delta}\text{O}$ , die Maksutov und Lykasov [74Mak] bei Temperaturen unterhalb von 1173 K nachgewiesen hatten. [74Mak] bestimmten darüber hinaus die Ausdehnung des Homogenitätsbereichs von  $(\text{Co,Fe})_{1-\Delta}\text{O}$  bei Temperaturen zwischen 1073 K und 1473 K. Robin und Bénard [52Rob] untersuchten die Phasengleichgewichte im System  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O-Fe}_2\text{O}_3$  mittels Röntgendiffraktometrie an abgeschreckten Proben. Sie fanden eine Mischungslücke im kubischen Spinell-Mischkristall bei Temperaturen unterhalb von  $T = 1133$  K. Diese Mischungslücke wurde von Takahashi und Fine [70Tak] ebenfalls durch röntgenographische Methoden bestätigt. Durch Abschreckversuche sowie durch thermogravimetrische Untersuchungen bestimmten Roiter und Paladino [62Roi] die Phasengleichgewichte im ferritischen Bereich des Systems Co-Fe-O

im Temperaturintervall 1273-1573 K bei Sauerstoffdrücken zwischen 0,01 und 20 bar. Diese ferritische Region untersuchte auch Smiltens [57Smi] mit Hilfe chemischer Analysen und Röntgendiffraktometrie im Temperaturbereich zwischen 1473 K und 1673 K. Masse und Mu-an [65Mas] geben in ihrer Arbeit das Phasendiagramm des Systems  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  an, in dem auch Informationen über Phasengleichgewichte zwischen den festen Phasen und der oxidischen Schmelze enthalten sind. De Guire et al. [87DeG] fassten die in der Literatur verfügbaren Arbeiten über die Phasenbeziehungen im System  $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Co}_3\text{O}_4$  zusammen und konstruierten auf der Grundlage der Literaturdaten das Phasendiagramm für dieses System. In Tab. 5.20 sind die in der Literatur verfügbaren Arbeiten aufgelistet, die sich mit den Phasengleichgewichten im System Co-Fe-O befassen.

Literatur	Methode	Gleichgewichte	Temp. [K]	
[52Rob]	Abschreckversuche, XRD	Phasengleichgewichte $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$	773-1273	+
[57Smi]	Abschreckversuche, XRD, chem. Analyse	Phasengleichgewichte $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Fe}_2\text{O}_3$	1473-1673	+
[62Roi]	Abschreckversuche, XRD	Phasengleichgewichte $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{CoFe}_2\text{O}_4$	1273-1573	+
[65Mas]	Abschreckversuche, XRD	Phasengleichgewichte $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$	1573-1723	+
[70Tak]	XRD	Phasengleichgewichte $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$	773-1773	+
[74Mak]	XRD	Phasengleichgewichte $(\text{Co,Fe})-(\text{Co,Fe})_{1-\Delta}\text{O}-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4$	1073-1473	+
[85Tou]	HT-XRD	Phasengleichgewichte Co- Fe-O	973, 1273	+

Tab. 5.20: Übersicht über in der Literatur verfügbare experimentelle Untersuchungen über Phasengleichgewichte im System Co-Fe-O. Die letzte Spalte gibt an, ob die Daten für die Optimierung verwendet wurden (+) oder nicht (-).

### 5.9.1.2 Thermodynamische Daten

Die in der Literatur verfügbaren Informationen über die thermodynamischen Funktionen im Spinell-Mischkristall  $\text{Co}_3\text{O}_4-\text{Fe}_3\text{O}_4$  beschränken sich im Wesentlichen auf die Zusammensetzung  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Die Wärmekapazität von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  wurde von Reznitskii et al. [71Rez] unter Verwendung eines adiabatischen Kalorimeters im Temperaturbereich 298-940 K gemessen.

Eine neuere Untersuchung von Chachanidze [90Cha] im Temperaturintervall zwischen 298 K und 1300 K mittels eines verbesserten adiabatischen Kalorimeters gelangte zu hiervon leicht abweichenden Ergebnissen. Aufgrund der verbesserten Versuchstechniken wurden die Messergebnisse von [90Cha] für die Optimierung des Systems verwendet, obwohl auch bei diesen Messungen jeweils nur ein Messzyklus durchfahren wurde und somit keine Aussagen über den Gleichgewichtszustand der Proben gemacht werden können. Die von [90Cha] berechnete relative Enthalpie von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ist in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Landiya et al. [66Lan], die diese ebenfalls durch adiabatische Kalorimetrie bestimmten. Standard-Bildungsenthalpie und -Entropie von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  bei 298,15 K wurden dem Tabellenwerk von [93Kub] entnommen. Darin werden  $\Delta^f H_{298}^0$  mit  $-1088,7 \pm 4,6$  kJ/mol und  $S_{298}^0$  mit  $142,7 \pm 8,4$  J/molK angegeben. Die in der Literatur verfügbaren Informationen über die thermodynamischen Funktionen im Mischkristall  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$  sind in Tab. 5.21 zusammengefasst.

Die Sauerstoffaktivität im Gleichgewicht zwischen den oxidischen Phasen im System Co-Fe-O war bisher Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Eine Übersicht über diese Arbeiten mit den jeweiligen Untersuchungsmethoden sowie den untersuchten Temperaturbereichen gibt Tab. 5.22. Durch Druckmessungen bestimmte Iida [56Iid] die Sauerstoffaktivität im Gleichgewicht zwischen Spinell-Mischkristall,  $(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4$ , und dem Zweiphasengebiet  $(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  im Temperaturbereich zwischen 1173 K und 1673 K. Die Ergebnisse der EMK-Messungen von Katayama et al. [83Kat] zwischen 1100 K und 1300 K weichen stark von den Ergebnisse von [56Iid] ab. Sockel und Schmalzried bestimmten mittels coulometrischer Titration die Sauerstoffpartialdrücke in den Gleichgewichten zwischen der Spinell- und der Kobaltowüstit- bzw. der Hämatit-Phase. Durch EMK-Messungen bei  $T = 1473$  K bestimmten Aukrust und Muan [64Auk2] die Sauerstoffaktivitäten in den Gleichgewichten zwischen Metalllegierung und Monoxid-Phase sowie zwischen Monoxid- und Spinell-Phase. Die Resultate dieser Messungen stimmen gut mit den Ergebnissen weiterer EMK-Messungen [66Sch] und thermogravimetrischer Untersuchungen [94Sub3] bei derselben Temperatur überein und wurden daher für die Anpassung der Koeffizienten herangezogen.

Die EMK-Messungen von Lundberg und Rosén [92Lun] weichen von den Messergebnissen der übrigen Untersuchungen ab und wurden deshalb nicht für die Optimierung verwendet.

Durch thermogravimetrische Messungen bei  $T = 1473$  K ermittelten Aukrust und Muan [63Auk2] die CoO-Aktivität im Mischkristall  $(\text{Co,Fe})_{1-\Delta}\text{O}$  im thermodynamischen Gleichgewicht mit  $\gamma\text{-(Fe,Co)}$ . Die Autoren fanden eine leichte positive Abweichung vom idealen Lösungsverhalten.

Literatur	Methode	Temperatur [K]	Verbindung	
<b>Wärmekapazität</b>				
[71Rez]	adiabat. Kalorimetrie	298-940	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-
[90Cha]	adiabat. Kalorimetrie	298-1300	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	+
<b>Bildungsenthalpie</b>				
[93Kub]	Tabellenwerk ohne erläuternde Angaben	298,15	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	+
<b>relative Enthalpie, H(T)-H(298,15 K)</b>				
[66Lan]	adiabat. Kalorimetrie	298-1200	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	+

Tab. 5.21: Übersicht über in der Literatur verfügbare thermodynamische Daten im System Co-Fe-O. Die letzte Spalte gibt an, ob die Daten zur Optimierung verwendet wurden (+) oder nicht (-).

Literatur	Methode	Gleichgewicht	Temperatur [K]	
[56Iid]	Druckmessung $p^{\text{Diss}}(\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4)$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(Co,Fe) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1173-1673	-
[64Auk2]	EMK	$\gamma$ -(Co,Fe)/(Co,Fe) <sub>1-<math>\Delta</math></sub> O (Co,Fe) <sub>1-<math>\Delta</math></sub> O/(Co,Fe) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1473	+
[66Sch]	EMK	(Co,Fe) <sub>1-<math>\Delta</math></sub> O/(Co,Fe) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1173-1473	+
[68Soc]	coulometr. Titration	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(Co,Fe) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Co,Fe) <sub>1-<math>\Delta</math></sub> O/(Co,Fe) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1473	-
[83Kat]	EMK	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(Co,Fe) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1100-1300	+
[92Lun]	EMK	(Co,Fe) <sub>1-<math>\Delta</math></sub> O/(Co,Fe) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	970-1370	-
[94Sub3]	TG	$\gamma$ -(Co,Fe)/(Co,Fe) <sub>1-<math>\Delta</math></sub> O	1473	+

Tab. 5.22: Übersicht über in der Literatur verfügbare experimentelle Daten bzgl. des Sauerstoffpartialdrucks in den Gleichgewichten zwischen den oxidischen Phasen im System Co-Fe-O. Die letzte Spalte gibt an, ob die Daten für die Optimierung verwendet wurden (+) oder nicht (-).

Dieses Verhalten der Lösungsphase wurde von Lykasov et al. [76Lyk] bestätigt, die EMK-Messungen an (Co,Fe)<sub>1- $\Delta$</sub> O im Temperaturintervall von 1173 K bis 1473 K durchführten. Eine deutliche Temperaturabhängigkeit der CoO-Aktivität konnte aus den Ergebnissen von [76Lyk] nicht abgeleitet werden.

Lykasov et al. [76Lyk] bestimmten den Sauerstoffgehalt in  $(\text{Co,Fe})_{1-\Delta}\text{O}$  in Abhängigkeit vom äußeren Sauerstoffpartialdruck und vom Fe/Co-Verhältnis bei  $T = 1273 \text{ K}$  und  $T = 1473 \text{ K}$ . Ihre Messergebnisse wurden durch thermogravimetrische Messungen von [64Auk2] und [94Sub1] im Rahmen der Messgenauigkeit bestätigt. Lediglich die Ergebnisse von Raeder et al. [84Rae] weichen erheblich von den Untersuchungsergebnissen der übrigen Autoren ab und wurden daher nicht bei der Optimierung des Systems berücksichtigt.

Die experimentellen Informationen von Lu et al. [93Lu] über den Sauerstoffgehalt des Spinell-Mischkristalls in Abhängigkeit vom äußeren Sauerstoffpartialdruck und vom Fe/Co-Verhältnis wurden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt, da die Spinell-Verbindungen der Mischkristallreihe  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$  als stöchiometrische Phasen betrachtet wurden.

### 5.9.1.3 Kristallographische Daten

Rieck und Thijssen [68Rie] bestimmten den Inversionsgrad von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , indem sie röntgenographische Untersuchungen an Proben durchführten, die sie zuvor bei Temperaturen zwischen  $1473 \text{ K}$  und  $1673 \text{ K}$  equilibriert und dann entweder abgeschreckt oder langsam an Luft abgekühlt hatten. Sie fanden jeweils eine nahezu statistische Kationenverteilung ( $\lambda \approx 0,66$ ), konnten jedoch keine Unterschiede zwischen dem Inversionsgrad abgeschreckter und dem langsam abgekühlter Proben feststellen. Mittels Mössbauer-Spektroskopie gelangten Sawatzky et al. [68Saw, 69Saw] zu dem Ergebnis, dass abgeschreckte  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Proben ( $\lambda = 0,76$ ) einen wesentlich geringeren Inversionsgrad aufwiesen als langsam abgekühlte Proben ( $\lambda = 0,93$ ). Die Ergebnisse der röntgenographischen Messungen von Waseda et al. [95Was] an abgeschreckten  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Proben sind in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis von [69Saw]. Da die Abschrecktemperatur bei [95Was]  $1073 \text{ K}$  betrug, während [69Saw] die Proben von Temperaturen zwischen  $1523 \text{ K}$  und  $1673 \text{ K}$  abschreckten, sollte man jedoch erwarten, dass die Autoren zu verschiedenen Ergebnissen gelangten. Die Übereinstimmung des Inversionsgrades unabhängig von der Abschrecktemperatur könnte wie im Fall von  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  dadurch erklärt werden, dass die Rückverteilung der Kationen beim Abschreckvorgang so schnell verläuft, dass die Kationenverteilung von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  oberhalb einer bestimmten Temperatur nicht mehr eingefroren werden kann. Dies steht jedoch im Widerspruch zu den Untersuchungsergebnissen von Na et al. [93Na]. Diese Autoren bestimmten nicht direkt die Kationenverteilung von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , sondern die Magnetostruktionskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur. Da die Magnetostruktionskonstante direkt proportional zur Konzentration der  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen auf den Oktaederplätzen ist, kann diese als Maß für den Inversionsgrad von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  angesehen werden. [93Na] sinterten die Proben bei  $1573 \text{ K}$  an Luft und kühlten sie dann langsam ab. Einen Teil der so hergestellten Proben temperten sie anschließend bei



873 K, 1173 K bzw. 1473 K und schreckten diese dann im Hochdruck-Argonstrom ab. Der so erhaltene Kurvenverlauf der Magnetostruktionskonstanten als Funktion der Temperatur entspricht der zu erwartenden Temperaturabhängigkeit der Kationenverteilung von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Daher wurden diese Daten zur Anpassung der Koeffizienten herangezogen.

Erickson und Mason [85Eri] führten *in situ*-Messungen der Thermokraft im Mischkristallbereich  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  bei  $T = 873$  K,  $T = 1173$  K und  $T = 1473$  K durch und leiteten daraus die Kationenverteilung der Verbindungen ab. Die Kationenverteilung der Verbindung  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  beruhte jedoch lediglich auf einer Abschätzung. Eine Auftragung des Inversionsgrades von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  als Funktion der Temperatur auf der Grundlage der abgeschätzten Daten von [85Eri] ergab eine lineare Temperaturabhängigkeit. Da es sich bei den Platzwechsellvorgängen, die einer Änderung des Inversionsgrades zugrunde liegen, um thermisch aktivierte Prozesse handelt, kann eine lineare Abhängigkeit ausgeschlossen werden. Daher wurden die Angaben von [85Eri] nicht für die Anpassung der Koeffizienten der Funktion  $\Delta G_{\text{Inv}}^{\text{CoFe}_2\text{O}_4}$  herangezogen.

DeGuire et al. [90DeG] ermittelte die Kationenverteilung von gasverdünsten  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Pulvern. Bei der Gasverdüsung wird eine Schmelze in einem Hochdruck-Argonstrom verdüst und hierdurch stark unterkühlt und mit hoher Abkühlrate abgeschreckt. Die Kationenverteilung der auf diesem Weg hergestellten Pulver entspricht keinem klar definierbaren Gleichgewichtszustand. Daher wurden die Daten von [90DeG] nicht für die Optimierung verwendet. Murray und Linnett [76Mur] untersuchten ebenfalls mittels Mössbauer-Spektroskopie die Kationenverteilung im Mischkristall  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  im Bereich  $1,04 \leq x \leq 2,52$ . Da die Autoren die verschiedenen Proben von unterschiedlichen Temperaturen abschreckten und die Ergebnisse nicht direkt miteinander vergleichbar sind, konnten auch diese Daten nicht als Grundlage für die Optimierung des Systems verwendet werden.

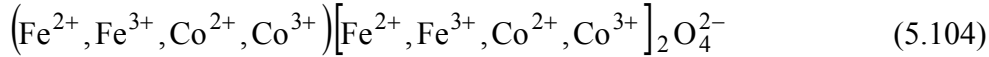
#### 5.9.1.4 Daten zu magnetischen Eigenschaften

Die Curie-Temperatur im Mischkristall  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  wurde von Lee et al. [95Lee] im Konzentrationsbereich  $0,6 \leq x \leq 1,2$  und von Martens et al. [85Mar] für  $1 \leq x \leq 2$  bestimmt. Aus Messungen der Wärmekapazität [71Rez] bzw. der relativen Enthalpie [66Lan] von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  leiteten die Autoren für diese Verbindung eine Curie-Temperatur von  $T_C = 784$  K [71Rez] bzw.  $T_C = 773$  K [66Lan] ab. Untersuchungen von Sawatzky et al. [68Saw] und Na et al. [93Na] zeigten, dass die Curie-Temperatur von der thermischen Vorbehandlung der Proben abhängt. Übereinstimmend geben diese beiden Autoren die Curie-Temperatur von langsam abgekühlten, equilibrierten Proben mit  $T_C = 798$  K [68Saw] bzw.  $T_C = 795$  K [93Na] an. Die Curie-Temperatur abgeschreckter Proben ist zu tieferen Temperaturen verschoben.

## 5.9.2 Thermodynamische Modellierung

### 5.9.2.1 Kubischer Spinell, (Co,Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Die thermodynamische Modellierung des Spinell-Mischkristalls Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> erfolgt analog zur Modellbeschreibung des Mischkristalls Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Daher werden im Folgenden nur die wesentlichen Aspekte der Modellierung des Spinells Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kurz zusammengefasst. Von den sich aus der Untergitterdarstellung



ergebenden 16 °G-Parametern sind bereits vier durch die Beschreibung des Spinells Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> im System Fe-O [91Sun] sowie vier weitere durch die Darstellung von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Kapitel 5.6.2.1) bekannt. Die strukturellen Endglieder des Systems Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> stellen die Eckpunkte eines zu Abb. 5.21 äquivalenten Körpers dar. Für die °G-Parameter des Mischkristalls Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ergeben sich zum Fall von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> analoge Beziehungen.

Die freie Enthalpie von fiktivem CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mit einer normalen Kationenverteilung wird durch den Parameter °G<sub>C2:F3</sub><sup>β-(Co,Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sup> wiedergegeben:

$${}^{\circ}G_{\text{C2:F3}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} = G_{\text{N}}^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} \quad (5.105)$$

Analog zur Beschreibung von MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wird der teilinverse Charakter von CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bei höheren Temperaturen durch

$$\Delta G_{\text{Inv}}^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = {}^{\circ}G_{\text{F3:F3}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} + {}^{\circ}G_{\text{F3:C2}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} - 2{}^{\circ}G_{\text{C2:F3}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} \quad (5.106)$$

wiedergegeben. ΔG<sub>Inv</sub><sup>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sup> ist hierbei eine lineare Funktion der Temperatur. Unter Verwendung von (5.73) ergibt sich für den Parameter °G<sub>F3:C2</sub> der Zusammenhang:

$${}^{\circ}G_{\text{F3:C2}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} = 2G_{\text{N}}^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} - G_{\text{N}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4} + \Delta G_{\text{Inv}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4} + \Delta G_{\text{Inv}}^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} \quad (5.107)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (5.73), (5.105) und (5.107) in die G-Bilanz

$$\Delta G_{10}^{\text{r}} = {}^{\circ}G_{\text{C2:C2}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} + {}^{\circ}G_{\text{F3:F3}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} - {}^{\circ}G_{\text{C2:F3}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} - {}^{\circ}G_{\text{F3:C2}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} \quad (5.108)$$

ergibt sich unter Verwendung von Gleichung (5.51) für die Funktion Δ<sub>w</sub>G<sub>Co</sub> die Beziehung:

$$\Delta_{\text{w}}G_{\text{Co}} = \frac{1}{2} \left( 3G_{\text{N}}^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} + \Delta G_{\text{Inv}}^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} - 2G_{\text{N}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4} + 2\Delta G_{\text{Inv}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4} - G_{\text{N}}^{\text{Co}_3\text{O}_4} + \Delta G_{\text{Inv}}^{\text{Co}_3\text{O}_4} - \Delta G_2^{\text{r}} + \Delta G_{10}^{\text{r}} \right) \quad (5.109)$$

Die Parameter °G<sub>C2:C3</sub><sup>β-(Co,Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sup>, °G<sub>C3:C2</sub><sup>β-(Co,Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sup> und °G<sub>C3:C3</sub><sup>β-(Co,Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sup> sind bereits aus Kapitel 5.6.2.1 bekannt und werden durch die Gleichungen (5.52)-(5.54) beschrieben. Analog zu den Gleichungen (5.77) und (5.78) erhält man im System Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:

$$\Delta G_{\text{Inv}}^{\text{FeCo}_2\text{O}_4} = {}^\circ G_{\text{C3:C3}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} + {}^\circ G_{\text{C3:F2}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} - 2{}^\circ G_{\text{F2:C3}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} \quad (5.110)$$

bzw.

$$\Delta G_{11}^r = {}^\circ G_{\text{F2:F2}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} + {}^\circ G_{\text{C3:C3}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} - {}^\circ G_{\text{F2:C3}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} - {}^\circ G_{\text{C3:F2}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} . \quad (5.111)$$

Aus (5.110) und (5.111) lassen sich unter Berücksichtigung von Gleichung (5.79) folgende Zusammenhänge für die Parameter  ${}^\circ G_{\text{F2:C3}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4}$  und  ${}^\circ G_{\text{C3:F2}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4}$  ableiten:

$$\begin{aligned} {}^\circ G_{\text{F2:C3}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} &= \frac{1}{3} \left[ 2 \left( G_{\text{N}}^{\text{Co}_3\text{O}_4} + \Delta G_{\text{Inv}}^{\text{Co}_3\text{O}_4} - \Delta_w G_{\text{Co}} \right) + G_{\text{N}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4} \right. \\ &\quad \left. + \Delta G_{\text{Inv}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4} - \Delta G_{\text{Inv}}^{\text{FeCo}_2\text{O}_4} - \Delta G_{11}^r \right]. \end{aligned} \quad (5.112)$$

$$\begin{aligned} {}^\circ G_{\text{C3:F2}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} &= \frac{1}{3} \left[ \left( G_{\text{N}}^{\text{Co}_3\text{O}_4} + \Delta G_{\text{Inv}}^{\text{Co}_3\text{O}_4} - \Delta_w G_{\text{Co}} \right) + 2G_{\text{N}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4} \right. \\ &\quad \left. + 2\Delta G_{\text{Inv}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4} + \Delta G_{\text{Inv}}^{\text{FeCo}_2\text{O}_4} - 2\Delta G_{11}^r \right]. \end{aligned} \quad (5.113)$$

Die verbleibenden vier, bisher nicht bestimmten  ${}^\circ G$ -Parameter  ${}^\circ G_{\text{F2:C2}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4}$ ,  ${}^\circ G_{\text{C2:F2}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4}$ ,  ${}^\circ G_{\text{C3:F3}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4}$  und  ${}^\circ G_{\text{F3:C3}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4}$  lassen sich als Linearkombination anderer, voneinander unabhängiger Parameter darstellen. Diese Beziehungen können aus den G-Bilanzen

$$\Delta G_{12}^r = {}^\circ G_{\text{F2:F2}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} + {}^\circ G_{\text{F3:C2}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} - {}^\circ G_{\text{F2:C2}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} - {}^\circ G_{\text{F3:F2}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} , \quad (5.114)$$

$$\Delta G_{13}^r = {}^\circ G_{\text{C2:C2}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} + {}^\circ G_{\text{F3:F2}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} - {}^\circ G_{\text{C2:F2}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} - {}^\circ G_{\text{F3:C2}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} , \quad (5.115)$$

$$\Delta G_{14}^r = {}^\circ G_{\text{C3:C3}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} + {}^\circ G_{\text{C2:F3}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} - {}^\circ G_{\text{C2:C3}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} - {}^\circ G_{\text{C3:F3}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} \quad (5.116)$$

und

$$\Delta G_{15}^r = {}^\circ G_{\text{F3:F3}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} + {}^\circ G_{\text{C2:C3}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} - {}^\circ G_{\text{C2:F3}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} - {}^\circ G_{\text{F3:C3}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} \quad (5.117)$$

hergeleitet werden und man erhält:

$${}^\circ G_{\text{F2:C2}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} = 2G_{\text{N}}^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} + \Delta G_{\text{Inv}}^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} - G_{\text{N}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4} + 2\Delta G_{\text{Inv}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4} - \Delta G_{12}^r , \quad (5.118)$$

$$\begin{aligned} {}^\circ G_{\text{C2:F2}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} &= G_{\text{N}}^{\text{Co}_3\text{O}_4} - \Delta G_{\text{Inv}}^{\text{Co}_3\text{O}_4} - 2\Delta_w G_{\text{Co}} + 2G_{\text{N}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4} - \Delta G_{\text{Inv}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4} \\ &\quad - 2G_{\text{N}}^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} - \Delta G_{\text{Inv}}^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} - \Delta G_{12}^r - \Delta G_{13}^r . \end{aligned} \quad (5.119)$$

$${}^\circ G_{\text{C3:F3}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} = G_{\text{N}}^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} + \Delta G_{\text{Inv}}^{\text{Co}_3\text{O}_4} - \Delta_w G_{\text{Co}} - \Delta G_{14}^r \quad (5.120)$$

und

$${}^\circ G_{\text{F3:C3}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4} = G_{\text{N}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4} - \Delta G_{\text{Inv}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4} + G_{\text{N}}^{\text{Co}_3\text{O}_4} - G_{\text{N}}^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} - \Delta G_{15}^r . \quad (5.121)$$

Die tetragonal verzerrte Spinell-Phase  $\alpha\text{-(Co,Fe)}_3\text{O}_4$  ist unter Normalbedingungen thermodynamisch nicht stabil. Deshalb werden zur Beschreibung der fiktiven  $^\circ\text{G}$ -Parameter dieser  $\alpha$ -Modifikation die Parameter der  $\beta$ -Modifikation übernommen, wobei jedem  $^\circ\text{G}$ -Parameter ein großer positiver Betrag als Konstante zuaddiert wird.

### 5.9.2.2 Kobaltowüstit, $(\text{Co,Fe})_{1-\Delta}\text{O}$

Mit Hilfe der Untergitterschreibweise lässt sich die monoxidische Phase im System Co-Fe-O durch



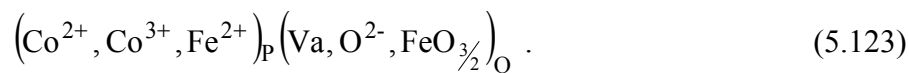
darstellen. Die  $^\circ\text{G}$ -Parameter der fünf strukturellen Endglieder sind bereits aus der Darstellung der Monoxid-Phase in den binären Randsystemen Fe-O und Co-O bekannt. Reicht die Extrapolation aus den binären Randsystemen zur Beschreibung des Lösungsverhaltens von  $(\text{Co,Fe})_{1-\Delta}\text{O}$  nicht aus, werden Wechselwirkungsparameter eingeführt.

### 5.9.2.3 Hämatit, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Eine Löslichkeit von Kobalt in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  konnte in der Literatur bisher nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Daher werden bei der Darstellung der Hämatit-Phase keine Kobaltionen auf den Untergittern berücksichtigt.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wird im System Co-Fe-O als stöchiometrische Phase betrachtet.

### 5.9.2.4 Partiiell ionische Schmelze

Analog zur Beschreibung der Schmelzphase im System Fe-Mn-O ergibt sich für das System Co-Fe-O folgende Darstellungsform:



Die  $^\circ\text{G}$ -Parameter ergeben sich auch hier aus den binären Randsystemen.

### 5.9.3 Optimierung und Diskussion

Wie im Fall von  $(\text{Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$  reichten zur Beschreibung des Lösungsverhaltens der Kobaltowüstit-Phase,  $(\text{Co,Fe})_{1-\Delta}\text{O}$ , reguläre Wechselwirkungsparameter nicht aus. Daher wurden zusätzlich subreguläre Wechselwirkungsparameter eingeführt. Die Anpassung der Koeffizienten dieser Parameter erfolgte auf der Grundlage der von [63Auk2] und [76Lyk] ermittelten CoO-Aktivitäten in  $(\text{Co,Fe})_{1-\Delta}\text{O}$  im Gleichgewicht mit  $\gamma\text{-(Co,Fe)}$ . Darüber hinaus wurden die Angaben von [64Auk2] und [94Sub1] über den Sauerstoffgehalt von  $(\text{Co,Fe})_{1-\Delta}\text{O}$  in Abhängigkeit vom Fe/Co-Verhältnis und vom äußeren Sauerstoffpartialdruck zur Optimierung verwendet. Die Ergebnisse der Optimierung der Kobaltowüstit-Phase sind in Abb. 5.33 und Abb. 5.34 zu sehen. Abb. 5.33 zeigt die CoO-Aktivität in  $(\text{Co,Fe})_{1-\Delta}\text{O}$  im Gleichgewicht mit  $\gamma\text{-(Co,Fe)}$  als Funktion der Zusammensetzung und der Temperatur. Daraus wird ersichtlich, dass zum einen  $(\text{Co,Fe})_{1-\Delta}\text{O}$  lediglich eine leichte positive Abweichung von idealen Verhalten aufweist und dass zum anderen das Lösungsverhalten nahezu temperaturunabhängig ist. Der berechnete Sauerstoffgehalt in  $(\text{Co,Fe})_{1-\Delta}\text{O}$  stimmt insbesondere bei hohen Sauerstoffpartialdrücken gut mit den experimentell ermittelten Daten überein (Abb. 5.34). Lediglich bei Sauerstoffpartialdrücken  $p_{\text{O}_2} < 10^{-7}$  bar treten vor allem auf der kobaltreichen Seite Abweichungen zwischen den berechneten und den experimentell ermittelten Werten auf.

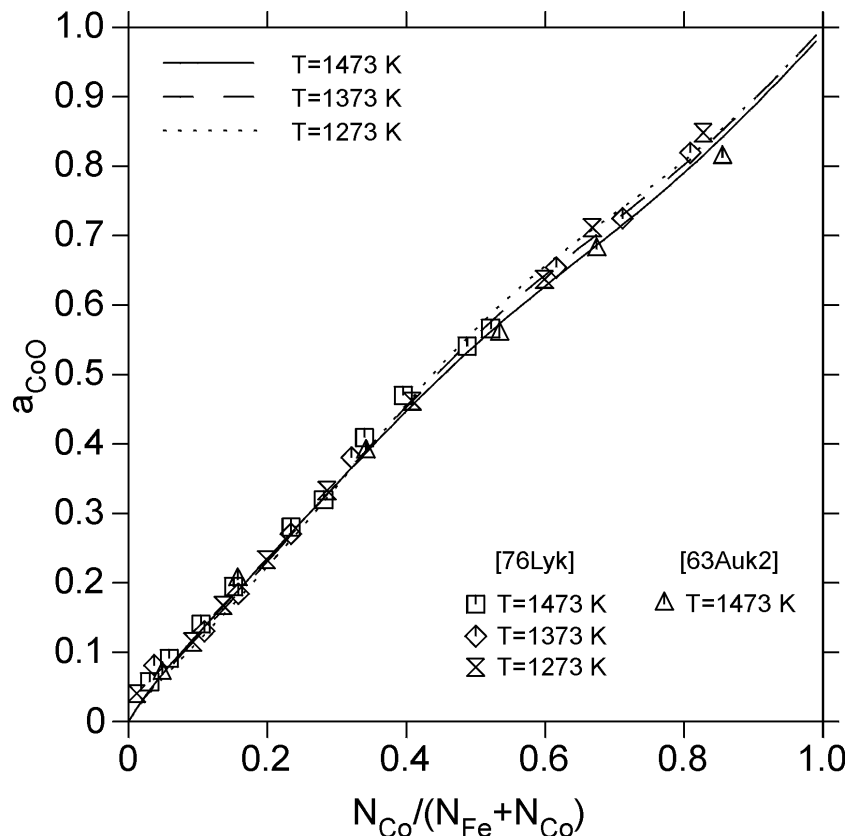


Abb. 5.33: Berechnete CoO-Aktivität im Gleichgewicht  $(\text{Co,Fe})_{1-\Delta}\text{O}/\gamma\text{-(Co,Fe)}$  bei Temperaturen zwischen 1273 K und 1473 K. Vergleich mit Literaturdaten.

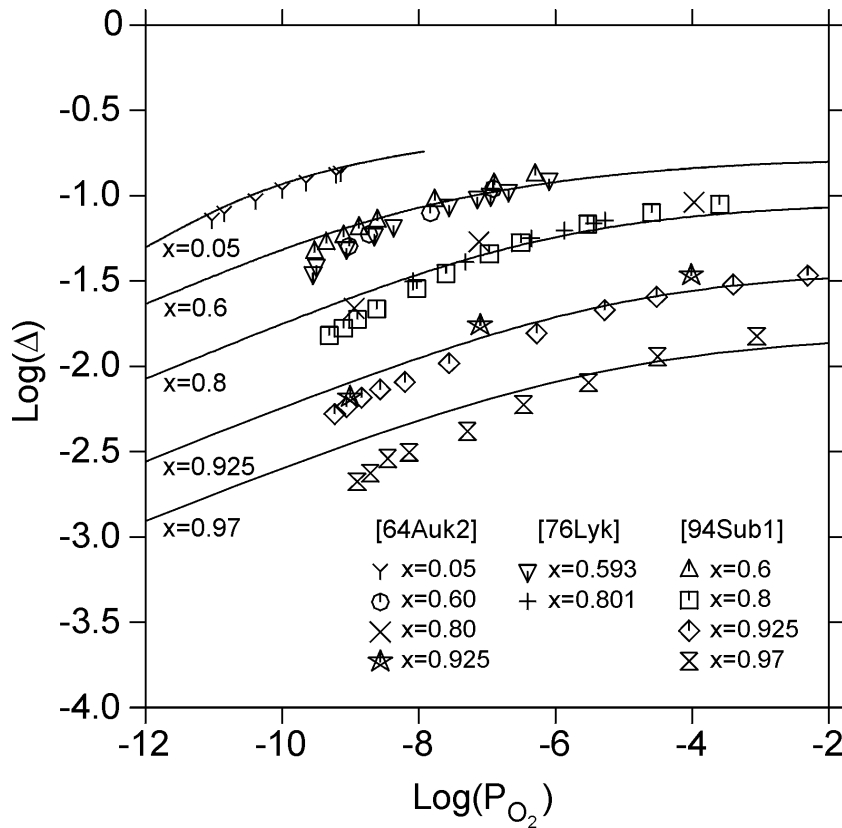


Abb. 5.34: Sauerstoffgehalt der Kobaltowüstit-Phase  $(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})_{1-\Delta}\text{O}$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und vom äußeren Sauerstoffpartialdruck bei  $T = 1473 \text{ K}$ . Vergleich mit Literaturdaten.

Für die Anpassung der Koeffizienten der Kobaltowüstit-Phase wurden darüber hinaus die Angaben von [74Mak] über den Homogenitätsbereich und die Ausdehnung der Mischungslücke in  $(\text{Co,Fe})_{1-\Delta}\text{O}$  herangezogen.

Im zweiten Optimierungsschritt wurden die Koeffizienten für die Spinell-Phase  $(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4$  angepasst. Dies erfolgte auf der Grundlage von Literaturdaten bezüglich  $\Delta^f H_{298}^0$  und  $S_{298}^0$  [93Kub], der Wärmekapazität [90Cha] und der relativen Enthalpie [66Lan, 90Cha] der Verbindung  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sowie der Sauerstoffpartialdrücke an den Phasengleichgewichten des Spinell-Mischkristalls [64Auk2, 66Sch, 94Sub3]. Hierzu wurde zunächst der Parameter  ${}^\circ G_{\text{C2:F3}}^{\beta-(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4}$  bestimmt. Eine Abschätzung der G-Bilanz  $\Delta G_{10}^f$  mit  $40 \text{ kJ/mol}$  wie im Fall von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  führte nicht zu akzeptablen Ergebnissen. Daher wurde  $\Delta G_{10}^f$  wie die übrigen  $\Delta G_{10}^f$ -Bilanzen im quasibinären System  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\Delta G_{11}^f$  bis  $\Delta G_{15}^f$ , durch den Wert Null abgeschätzt. Zur Anpassung der Koeffizienten der Funktion  $\Delta G_{\text{Inv}}^{\text{CoFe}_2\text{O}_4}$ , die den Inversionsgrad von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  beschreibt, wurden die Informationen von [93Na] über die Magnetostruktionskonstante von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  verwendet. Die Verwendung dieser Daten anstelle direkter Messungen des Inversionsgrades ist möglich, da die Magnetostruktionskonstante direkt mit dem Anteil der Kobaltionen auf dem oktaedrischen Untergitter korreliert ist. Der In-

versionsgrad von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ist in Abb. 5.35 als Funktion der Temperatur dargestellt. Bei Raumtemperatur weist  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  im thermodynamischen Gleichgewicht eine vollständig inverse Kationenverteilung auf. Mit steigender Temperatur nimmt aufgrund der thermischen Aktivierung der Anteil zweiwertiger Kobaltionen auf den Tetraederplätzen zu; das heißt, der Inversionsgrad nimmt ab und nähert sich bei hohen Temperaturen der statistischen Verteilung ( $\lambda = 2/3$ ) an, bei der der Anteil der Konfigurationsentropie zur freien Enthalpie der Phase maximal ist.

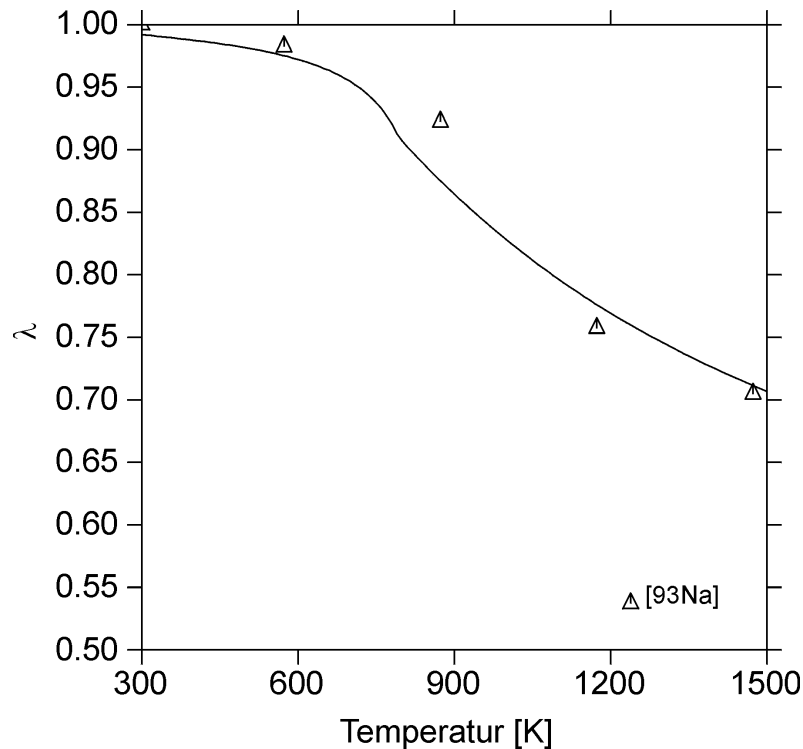


Abb. 5.35: Berechneter Inversionsgrad  $\lambda$  von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  als Funktion der Temperatur. Vergleich mit Literaturdaten.

In Tab. 5.23 sind die berechnete Standard-Bildungsenthalpie und -Entropie von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  bei 298,15 K den Angaben aus der Literatur [93Kub] gegenübergestellt. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten Werten und den Literaturangaben sind sehr gut. Die geringen Abweichungen liegen im Rahmen der Fehlergrenzen, die von [93Kub] für  $\Delta^f H_{298}^0$  und  $S_{298}^0$  dieser Verbindung angegeben werden.

Größe	Literaturangabe	berechnet
$\Delta^f H_{298}^0$ [kJ/mol]	$-1088,7 \pm 4,6$ [93Kub]	-1087,8
$S_{298}^0$ [J/molK]	$142,7 \pm 8,4$ [93Kub]	145,4

Tab. 5.23: Berechnete Standard-Größen von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  bei 298,15 K. Vergleich mit Literaturangaben [93Kub].

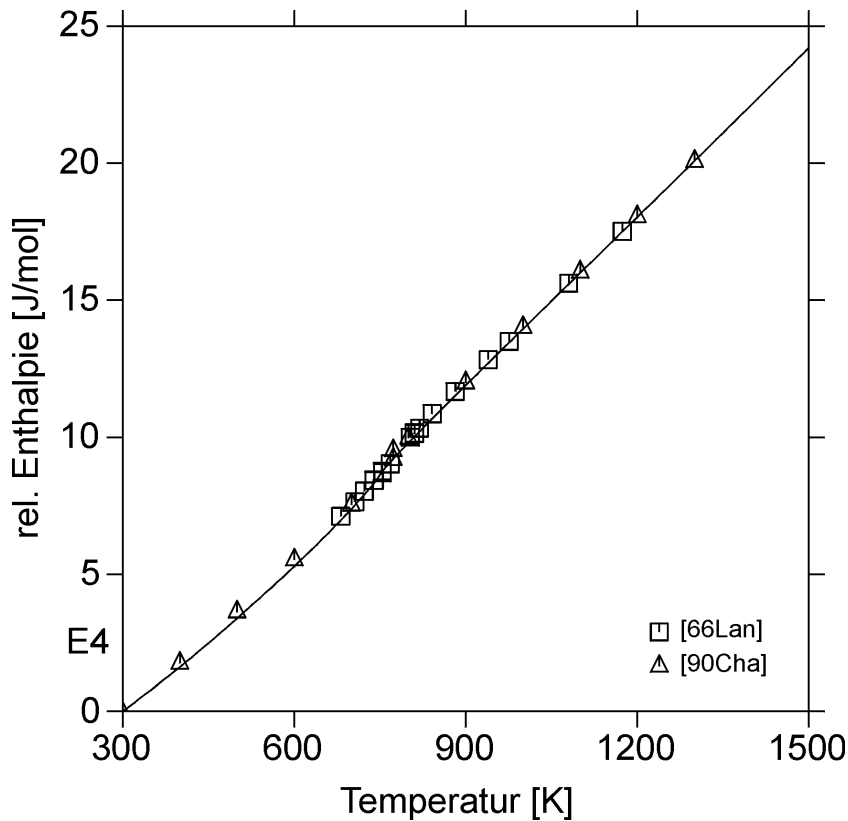


Abb. 5.36: Berechnete relative Enthalpie von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  als Funktion der Temperatur. Vergleich mit Literaturdaten.

Der Vergleich der berechneten relativen Enthalpie von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  mit den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen von [66Lan] und [90Cha] in Abb. 5.36 zeigt, dass auch diese thermodynamische Größe gut durch den erstellten Datensatz wiedergegeben wird. Abweichungen ergeben sich jedoch zwischen der berechneten und der von [85Eri] durch Thermokraftmessungen ermittelten Kationenverteilung im Mischkristall  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$ , die in Abb. 5.37 (a) und (b) für eine Temperatur  $T = 1473 \text{ K}$  dargestellt sind. Die berechneten Eisenionen-Konzentrationen sowohl auf den tetraedrisch als auch auf den oktaedrisch koordinierten Gitterplätzen unterscheiden sich insbesondere im Konzentrationsbereich  $0,13 < N_{\text{Co}}/(N_{\text{Fe}}+N_{\text{Co}}) < 0,20$  von den experimentell bestimmten Werten. In diesem Bereich tritt bei den Experimentaldaten offensichtlich eine wesentliche Veränderung der Gleichgewichtskonstanten für die Austauschreaktion



auf. Den Ergebnissen von [85Eri] zufolge verschiebt sich, ausgehend von reinem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , das Gleichgewicht (5.124) zunächst auf die rechte Seite. Ab einer Zusammensetzung von  $N_{\text{Co}}/(N_{\text{Fe}}+N_{\text{Co}}) \approx 0,2$  bewegt es sich wieder bis nahe an den Ausgangspunkt zurück.



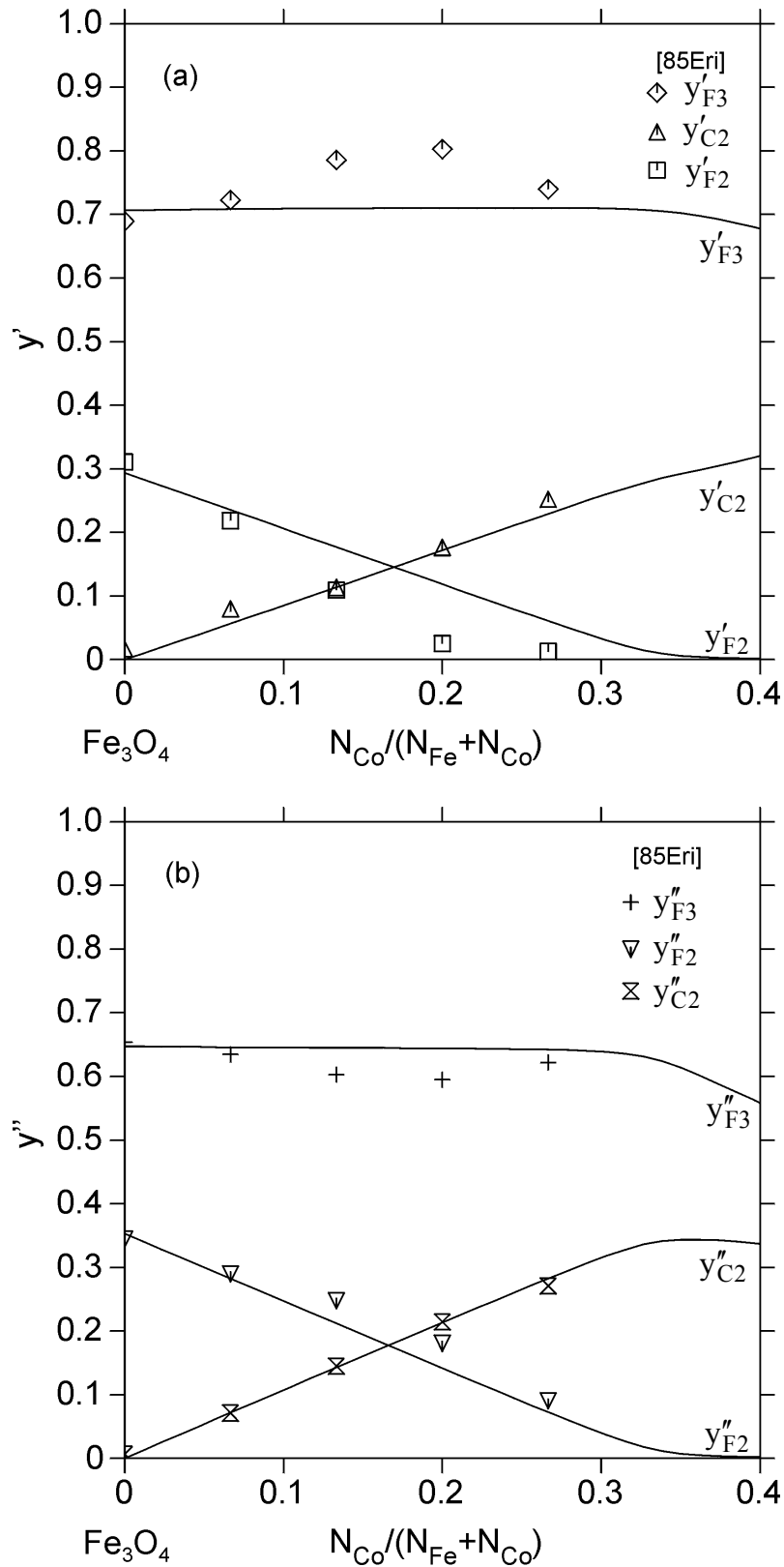


Abb. 5.37: Berechnete Kationenverteilung im Mischkristall  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$  bei  $T = 1473\text{ K}$ , (a) tetraedrisches Untergitter, (b) oktaedrisches Untergitter. Vergleich mit Literaturdaten.

Bei der berechneten Kationenverteilung ist eine solche Veränderung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (5.124) nicht berücksichtigt. Diese Abweichungen konnten auch durch die Einführung zusätzlicher regulärer Wechselwirkungsparameter in der Spinell-Phase nicht beseitigt werden. Daher wurde die vorliegende Beschreibung des Systems beibehalten. Mit steigender Kobaltkonzentration ist wieder eine Annäherung zwischen gemessenen und berechneten Werten erkennbar.

Zur Beschreibung der Mischungslücke in der Spinell-Phase bei Temperaturen unterhalb von ca. 1130 K war es aufgrund der Asymmetrie der Mischungslücke notwendig, sowohl reguläre als auch subreguläre Wechselwirkungsparameter einzuführen. Im berechneten Phasendiagramm  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$  (Abb. 5.38) ist diese Mischungslücke dargestellt. Es ist erkennbar, dass die berechnete Mischungslücke sich über einen wesentlich schmäleren Konzentrationsbereich erstreckt als experimentell von [52Rob, 70Tak] ermittelt. Versuche, durch Einführung weiterer, sowohl regulärer als auch subregulärer, Wechselwirkungsparameter eine bessere Übereinstimmung zwischen der berechneten und der experimentell bestimmten Mischungslücke zu erzielen, führten zu verschlechterten Darstellungen der übrigen Phasengleichgewichte und der thermodynamischen Funktionen im System. Daher wurden die bestehenden Diskrepanzen bezüglich der Mischungslücke im Spinell  $(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4$  akzeptiert.

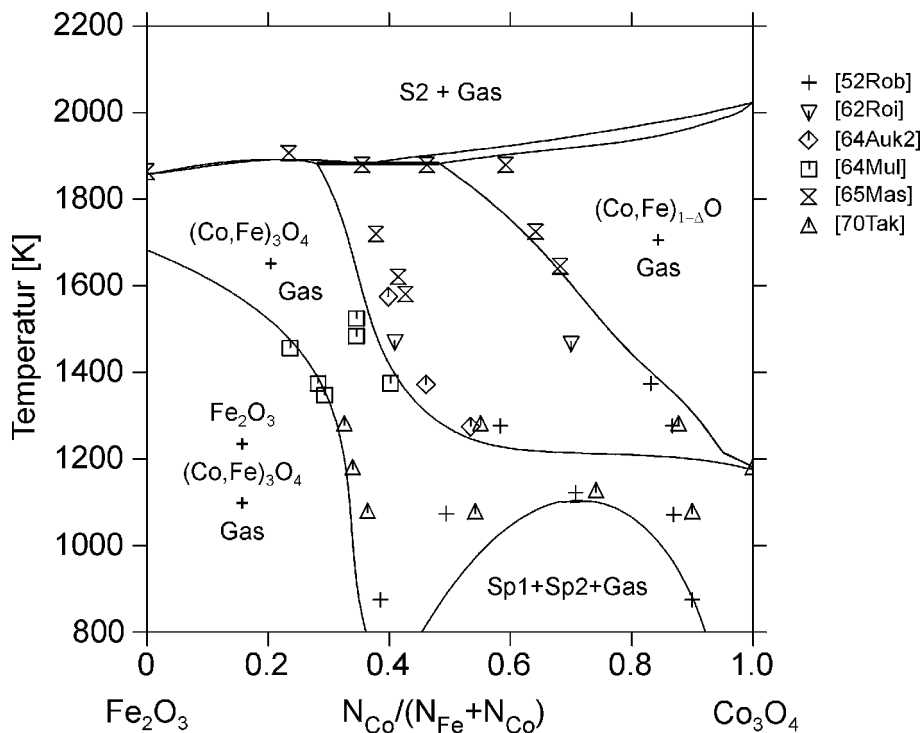


Abb. 5.38: Phasendiagramm  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$  bei einem Gesamtdruck von  $p = 0,21$  bar. Vergleich mit Literaturdaten.

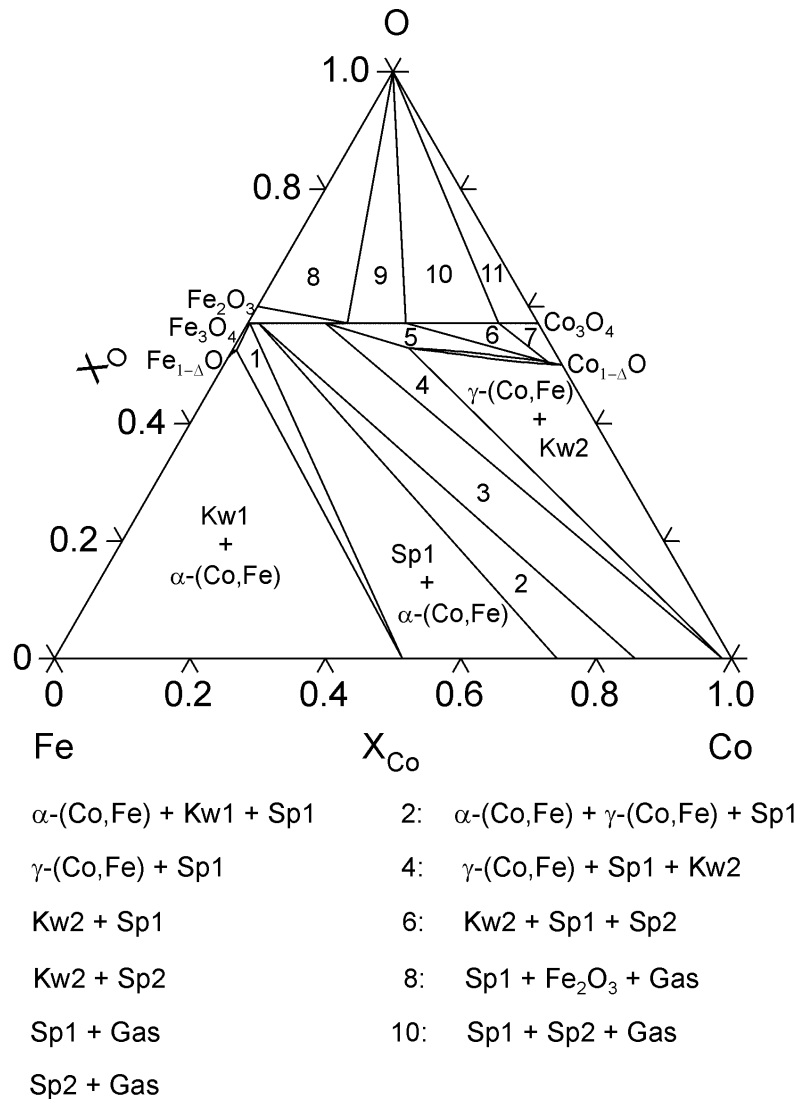


Abb. 5.39: Isothermer Schnitt durch das System Co-Fe-O bei  $T = 973 \text{ K}$  und  $p = 0,21 \text{ bar}$ .

Die Phasengleichgewichte im System Co-Fe-O sind in den Abb. 5.39 und 5.40 in Form isothermer Schnitte bei  $T = 973 \text{ K}$  (Abb. 5.39) und  $T = 1473 \text{ K}$  (Abb. 5.40) dargestellt. Im isothermen Schnitt bei  $T = 973 \text{ K}$  sind deutlich die Mischungslücke in der Kobaltowüstit- und in der Spinell-Phase zu erkennen. Die Kobaltowüstit-Phase,  $(\text{Co,Fe})_{1-\Delta}\text{O}$ , segregiert bei Temperaturen unterhalb von  $1173 \text{ K}$  in nahezu reines  $\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}$  (Kw1) und eine kobaltreiche Monoxid-Phase (Kw2). Spinelle der Mischkristallreihe  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$  entmischen sich bei Temperaturen unterhalb von  $1130 \text{ K}$  in eine stark kobalthaltige (Sp2) und eine eisenreichere (Sp1) Spinell-Phase (Abb. 5.38). Bei  $T = 1473 \text{ K}$  liegt ein durchgehender Mischkristall  $(\text{Co,Fe})_{1-\Delta}\text{O}$  vor (Abb. 5.40). Der Spinell-Mischkristall zersetzt sich bei dieser Temperatur bei einem Fe/Co-Verhältnis von ca. 2:3. Bei höheren Kobalt-Gehalten steht die Kobaltowüstit-Phase im direkten thermodynamischen Gleichgewicht mit der Gasphase. Die Koeffizienten für die Phasenbeschreibungen im System Co-Fe-O sind in den Tab. 7.8 und 7.9 im Anhang aufgelistet.

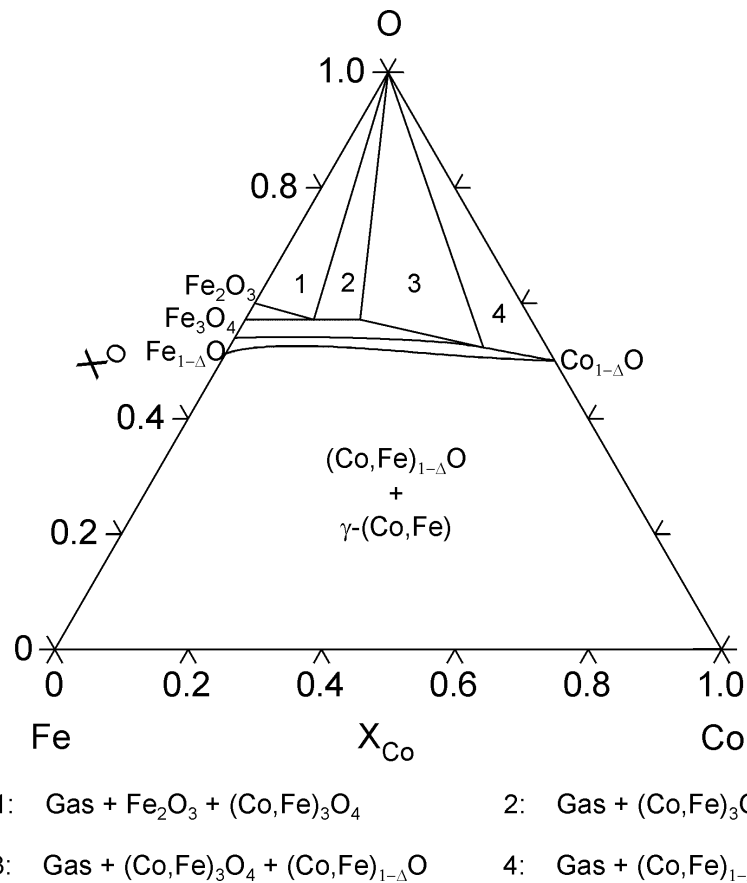


Abb. 5.40: Isothermer Schnitt durch das System Co-Fe-O bei  $T = 1473 \text{ K}$  und  $p = 0,21 \text{ bar}$ .

## 5.10 System Co-Mn-O

Im System Co-Mn-O tritt neben der Monoxid-, der kubischen und der tetragonal verzerrten Spinell- sowie der Bixbyit-Phase eine weitere oxidische Phase,  $\text{CoMnO}_3$ , auf. Diese besitzt Ilmenit-Struktur und ist nur bei Temperaturen unterhalb von ca.  $830 \text{ K}$  thermodynamisch stabil [88Gol]. In der Literatur existieren keine Angaben über die thermodynamischen Eigenschaften dieser Phase. Daher konnte sie bei der Beschreibung des Systems Co-Mn-O nicht berücksichtigt werden. Somit gibt der in der vorliegenden Arbeit erstellte Datensatz die Phasengleichgewichte im sauerstoffreichen Teil dieses Systems lediglich für Temperaturen oberhalb der Zersetzungstemperatur von  $\text{CoMnO}_3$  korrekt wieder.

### 5.10.1 Literaturübersicht

Teile des Systems Co-Mn-O wurden bereits von [79Pel] berechnet. Sie beschränkten sich jedoch im Wesentlichen auf die Darstellung der Phasengleichgewichte zwischen Monoxid- und kubischer Spinell-Phase. Das Teilsystem Co-Mn-CoO-MnO wurde bereits von Bergman und Ågren [86Ber] optimiert. Sie betrachteten jedoch den Mischkristall CoO-MnO in Bezug auf seinen Sauerstoffgehalt als stöchiometrische Phase. Daher konnte diese Beschreibung in der vorliegenden Arbeit nicht übernommen werden.

### 5.10.1.1 Phasendiagramm Daten

Die in der Literatur verfügbaren Informationen über die Phasengleichgewichte im System Co-Mn-O beschränken sich im Wesentlichen auf das Teilsystem  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ . Diese Arbeiten sind in Tab. 5.24 zusammengefasst.

Literatur	Methode	Gleichgewichte	Temp. [K]	
[63Auk1]	TG, XRD	Phasengleichgewichte $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$	1190-2023	+
[64Auk1]	TG	Phasengleichgewichte $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$	1373-1673	+
[81Cha]	TG, XRD, IR-Spektroskopie	Phasengleichgewichte $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$	573-1573	-
[81Gol]	HT-XRD	Phasengleichgewichte $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$	1173-1373	+
[85Gol]	HT-XRD	Phasengleichgewichte $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$	1023-1623	+
[88Gol]	Auswertung von Literaturdaten	Phasengleichgewichte $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$	500-2023	-

Tab. 5.24: In der Literatur verfügbare experimentelle Untersuchungen über Phasengleichgewichte im System Co-Mn-O. Die letzte Spalte gibt an, ob die Daten für die Optimierung verwendet wurden (+) oder nicht (-).

Aukrust und Muan [63Auk1] untersuchten dieses Teilsystem an Luft mit Hilfe thermogravimetrischer und röntgenographischer Methoden. Die Untersuchungen umfassten auch Phasengleichgewichte mit der oxidischen Schmelze. Dieselben Autoren bestimmten in einer späteren Arbeit ebenfalls mittels Thermogravimetrie die Phasengrenzen des Koexistenzbereichs von Monoxid-Phase,  $(\text{Co,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$ , und kubischem Spinell,  $(\text{Co,Mn})_3\text{O}_4$ , im Temperaturbereich 1173 K-1773 K bei Sauerstoffdrücken zwischen 0,011 bar und 1 bar. Chalyi et al. [81Cha] führten röntgenographische und thermoanalytische Messungen zu den Phasengleichgewichten im System  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$  an abgeschreckten Proben durch. Ihre Ergebnisse stehen nicht nur im Widerspruch zu den Phasendiagrammen der Systeme Mn-O und Co-O, sondern auch zur Gibbs'schen Phasenregel. Die Ursache für diese fehlerhaften Ergebnisse ist vermutlich darin zu sehen, dass die Untersuchungen an abgeschreckten Proben durchgeführt wurden. Golikov et al. [85Gol] zeigten, dass es in diesem System nicht möglich ist, durch Abschrecken der Proben den Hochtemperaturzustand des Systems einzufrieren und dass

Abschreckversuche zu fehlerhaften und nicht reproduzierbaren Ergebnissen führen. Darüber hinaus gaben [85Gol] ein Gleichgewichts-Phasendiagramm für das System  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$  an Luft im Temperaturbereich zwischen 1023 K und 1623 K an. Dieses Phasendiagramm erweiterte Golikov [88Gol] auf niedrigere Temperaturen und berücksichtigte hierbei auch die Existenz der Ilmenit-Phase,  $\text{CoMnO}_3$ , bei Temperaturen unterhalb von 830 K. Da nach Angaben der Autoren ihre Ergebnisse lediglich qualitativer bis semiquantitativer Art sind, wurden sie nicht für die Optimierung des Systems verwendet.

### 5.10.1.2 Thermodynamische Daten

Kleinclauss et al. [81Kle] bestimmten mit Hilfe eines adiabatischen Kalorimeters die Wärmekapazität verschiedener Zusammensetzungen des Mischkristalls  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O-Mn}_{1-\Delta}\text{O}$  im Temperaturbereich von 20 K bis 700 K. Die CoO-Aktivität in  $(\text{Co,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$  im thermodynamischen Gleichgewicht mit  $\gamma\text{-(Co,Mn)}$  war Gegenstand mehrerer Untersuchungen [63Auk2, 69See, 77Cat, 78Rog]. Die Messungen von [63Auk2], [69See] und [77Cat] ergeben übereinstimmend eine nur geringe positive Abweichung vom idealen Lösungsverhalten, während die Ergebnisse von [78Rog] eine erhebliche positive Abweichung vom idealen Verhalten zeigen. Die Aktivitätsdaten von [63Auk2, 69See, 77Cat] wurden von [82Pau] durch EMK-Messungen am Gleichgewicht  $(\text{Co,Mn})_{1-\Delta}\text{O}/\gamma\text{-(Co,Mn)}$  mit Hilfe der Zellanordnung



im Temperaturbereich zwischen 900 K und 1450 K bestätigt. Daher wurden diese Daten zur Beschreibung des Lösungsverhaltens von  $(\text{Co,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$  verwendet. Informationen über den Sauerstoffgehalt der Monoxid-Phase in Abhängigkeit vom äußeren Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur sind in der Literatur nicht verfügbar. Die Angaben von Popov und Stokratova [72Pop] über die Mischungsenthalpie in  $(\text{Co,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$  sind unvollständig und wurden daher bei der Optimierung der Monoxid-Phase nicht berücksichtigt.

Die experimentellen Informationen über die thermodynamischen Eigenschaften der Spinell-Phasen im System Co-Mn-O sind sehr begrenzt. Navrotsky et al. [68Nav] bestimmten durch Lösungskalorimetrie die Bildungsenthalpie von  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  aus den Oxiden bei  $T = 973$  K. Für dieselbe Verbindung berechneten Aukrust und Muan [64Auk1] die freie Standard-Bildungsenthalpie aus den Oxiden bei  $T = 1473$  K. Angaben über Wärmekapazitäten in den Spinell-Mischkristallen sind nicht verfügbar. Golikov et al. [81Gol2] berechneten auf statistisch thermodynamischem Weg die  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Aktivität in  $(\text{Co,Mn})_3\text{O}_4$  im Temperaturbereich zwischen 1073 K und 1273 K. Die  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Aktivität in  $(\text{Co,Mn})_3\text{O}_4$  wurde darüber hinaus von [64Auk1] experimentell im Temperaturbereich zwischen 1373 K und 1673 K ermittelt. Die

Sauerstoffaktivitäten in den Gleichgewichten zwischen den festen Phasen im System Co-Mn-O sind in den Arbeiten von Golikov [88Gol] für Temperaturen zwischen 1073 K und 1373 K sowie von Lu und Dieckmann [93Lu] für  $T = 1473$  K zusammengefasst.

### 5.10.1.3 Kristallographische Daten

Tubin et al. [83Tub] bestimmten durch Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie die Gitterkonstanten der oxidischen Phasen im System Co-Mn-O bei Temperaturen zwischen 1023 K und 1473 K und leiteten daraus die Existenzbereiche der verschiedenen Phasen ab. Driessens [68Dri] führte auf der Basis experimenteller Untersuchungen von Aoki [62Aok] Berechnungen der Kationenverteilung im Spinell-Mischkristall  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  durch.

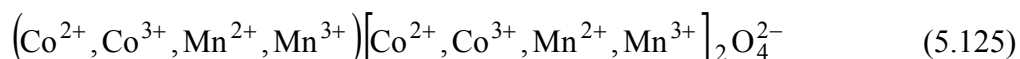
### 5.10.1.4 Daten zu magnetischen Eigenschaften

Die Néel-Temperatur  $T_N$  für den Übergang vom antiferromagnetischen in den paramagnetischen Ordnungszustand im Mischkristall  $(\text{Co},\text{Mn})_{1-\Delta}\text{O}$  wurde von Kleinclaus et al. [81Kle] aus den Messungen der Wärmekapazität abgeleitet. Durch Neutronenbeugungsexperimente gelangten Hope und Cheetham [88Hop] zu Werten für  $T_N$ , die um ca. 10 K zu höheren Temperaturen hin verschoben sind.

Auf der Grundlage von Ergebnissen aus magnetometrischen Messungen bestimmten Wickham und Croft [58Wic] die Curie-Temperatur im Mischkristall  $(\text{Co},\text{Mn})_3\text{O}_4$  als Funktion der Zusammensetzung.

## 5.10.2 Thermodynamische Modellierung

Analog zu den Spinell-Mischkristallen  $(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{O}_4$  und  $(\text{Fe},\text{Co})_3\text{O}_4$  lassen sich sowohl der kubische als auch der tetragonal verzerrte Spinell im System Kobalt-Mangan-Sauerstoff durch



darstellen. Die Modellierung der Spinell-Phasen wird im Folgenden beispielhaft am kubischen Spinell-Mischkristall gezeigt. Für den tetragonal verzerrten Spinell ergibt sich eine analoge Beschreibung. Den Parametern des tetragonal verzerrten Spinells werden jedoch wie im System Fe-Mn-O je nach Mangan-Gehalt des entsprechenden strukturellen Endglieds unterschiedlich große positive Beträge zuaddiert, um das Zweiphasengebiet zwischen den beiden Spinell-Phasen korrekt zu beschreiben. Da die Beschreibung der Parameter analog zur Darstellung in den Systemen Co-Fe-O und Fe-Mn-O erfolgt, werden im Folgenden nur die wesentlichen Aspekte der Modellierung von  $(\text{Co},\text{Mn})_3\text{O}_4$  noch einmal hervorgehoben.

Von den 16 zu bestimmenden Parametern der freien Enthalpie sind bereits acht aus den binären Randsystemen Co-O und Mn-O bekannt. Der Parameter  ${}^{\circ}G_{C2:M3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4}$  entspricht der freien Enthalpie des kubischen Spinells  $CoMn_2O_4$  mit einer normalen Kationenverteilung. Da die Wärmekapazität von  $CoMn_2O_4$  bisher nicht experimentell untersucht wurde, wird angenommen, dass sie sich additiv aus den Wärmekapazitäten der zu Grunde liegenden Oxide,  $Co_{1-\Delta}O$  und  $Mn_2O_3$ , zusammensetzt:

$${}^{\circ}G_{C2:M3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} = G_N^{CoMn_2O_4} = G^{CoO} + G^{Mn_2O_3} + \Delta G_{form}^{\beta-CoMn_2O_4} \quad (5.126)$$

$\Delta G_{form}^{\beta-CoMn_2O_4}$  ist hierbei eine lineare Funktion der Form  $A+BT$ . Unter Verwendung der Beziehung

$$\Delta G_{Inv}^{\beta-CoMn_2O_4} = {}^{\circ}G_{M3:M3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} + {}^{\circ}G_{M3:C2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} - 2{}^{\circ}G_{C2:M3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} \quad (5.127)$$

und Einsetzen von (5.27) ergibt sich für den Parameter  ${}^{\circ}G_{M3:C2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4}$ :

$$\begin{aligned} {}^{\circ}G_{M3:C2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} &= 2G_N^{CoMn_2O_4} + \Delta G_{Inv}^{CoMn_2O_4} - G_N^{\beta-Mn_3O_4} \\ &\quad - \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} + \Delta_w G_{Mn} \end{aligned} \quad (5.128)$$

Da alle vier  ${}^{\circ}G$ -Parameter der entsprechenden reziproken Reaktion bestimmt sind, berechnet sich  $\Delta G_{16}^r$  aus der Bilanz

$$\Delta G_{16}^r = {}^{\circ}G_{C2:C2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} + {}^{\circ}G_{M3:M3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} - {}^{\circ}G_{C2:M3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} - {}^{\circ}G_{M3:C2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} \quad (5.129)$$

und ist somit kein im Optimierungsprozess anzupassender Parameter. Die beiden Parameter  ${}^{\circ}G_{M2:C3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4}$  und  ${}^{\circ}G_{C3:M2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4}$  lassen sich durch Einsetzen und Umformen aus den Gleichungen

$$\Delta G_{Inv}^{\beta-MnCo_2O_4} = {}^{\circ}G_{C3:C3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} + {}^{\circ}G_{C3:M2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} - 2{}^{\circ}G_{M2:C3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} \quad (5.130)$$

bzw.

$$\Delta G_{17}^r = {}^{\circ}G_{M2:M2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} + {}^{\circ}G_{C3:C3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} - {}^{\circ}G_{M2:C3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} - {}^{\circ}G_{C3:M2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} \quad (5.131)$$

herleiten. Man erhält:

$$\begin{aligned} {}^{\circ}G_{M2:C3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} &= \frac{1}{3} \left( G_N^{\beta-Mn_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} + 2\Delta_w G_{Mn} - \Delta G_1^r - \Delta G_{17}^r \right) \\ &\quad + 2 \left( G_N^{Co_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Co_3O_4} + 2\Delta_w G_{Co} - \Delta G_2^r \right) - \Delta G_{Inv}^{MnCo_2O_4} \end{aligned} \quad (5.132)$$

bzw.

$$\begin{aligned} {}^{\circ}G_{C3:M2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} &= \frac{1}{3} \left( G_N^{Co_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Co_3O_4} + 2\Delta_w G_{Co} - \Delta G_2^r - 2\Delta G_{17}^r \right) \\ &\quad + 2 \left( G_N^{\beta-Mn_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} + 2\Delta_w G_{Mn} - \Delta G_1^r \right) + \Delta G_{Inv}^{MnCo_2O_4} \end{aligned} \quad (5.133)$$



Die vier noch zu bestimmenden Parameter  ${}^{\circ}G_{M2:C2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4}$ ,  ${}^{\circ}G_{C2:M2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4}$ ,  ${}^{\circ}G_{C3:M3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4}$  und  ${}^{\circ}G_{M3:C3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4}$  berechnen sich aus den G-Bilanzen

$$\Delta G_{18}^r = {}^{\circ}G_{M2:M2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} + {}^{\circ}G_{M3:C2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} - {}^{\circ}G_{M2:C2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} - {}^{\circ}G_{M3:M2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4}, \quad (5.134)$$

$$\Delta G_{19}^r = {}^{\circ}G_{C2:C2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} + {}^{\circ}G_{M3:M2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} - {}^{\circ}G_{C2:M2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} - {}^{\circ}G_{M3:C2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4}, \quad (5.135)$$

$$\Delta G_{20}^r = {}^{\circ}G_{C3:C3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} + {}^{\circ}G_{C2:M3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} - {}^{\circ}G_{C2:C3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} - {}^{\circ}G_{C3:M3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} \quad (5.136)$$

und

$$\Delta G_{21}^r = {}^{\circ}G_{M3:M3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} + {}^{\circ}G_{C2:C3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} - {}^{\circ}G_{C2:M3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} - {}^{\circ}G_{M3:C3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4}. \quad (5.137)$$

Für diese Parameter ergeben sich somit folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} {}^{\circ}G_{M2:C2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} &= 2G_N^{CoMn_2O_4} + \Delta G_{Inv}^{CoMn_2O_4} - G_N^{\beta-Mn_3O_4} - 2\Delta G_{Inv}^{\beta-Mn_3O_4} \\ &\quad + 2\Delta_w G_{Mn} - \Delta G_1^r - \Delta G_{18}^r, \end{aligned} \quad (5.138)$$

$$\begin{aligned} {}^{\circ}G_{C2:M2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} &= 2G_N^{\beta-Mn_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{\beta-Mn_3O_4} + G_N^{Co_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Co_3O_4} \\ &\quad - 2G_N^{CoMn_2O_4} - \Delta G_{Inv}^{CoMn_2O_4} + 2\Delta_w G_{Co} - \Delta G_2^r + \Delta G_{19}^r, \end{aligned} \quad (5.139)$$

$${}^{\circ}G_{C3:M3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} = G_N^{CoMn_2O_4} + \Delta G_{Inv}^{Co_3O_4} - \Delta_w G_{Co} - \Delta G_{20}^r, \quad (5.140)$$

$$\begin{aligned} {}^{\circ}G_{M3:C3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} &= G_N^{\beta-Mn_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} + G_N^{Co_3O_4} - G_N^{CoMn_2O_4} \\ &\quad - \Delta_w G_{Mn} + -\Delta G_{21}^r. \end{aligned} \quad (5.141)$$

### 5.10.2.1 Monoxid-Phase, $(Co,Mn)_{1-\Delta}O$

Analog zu den Beschreibungen der Monoxid-Phasen in den Systemen Fe-Mn-O (Gleichung (5.90)) und Co-Fe-O (Gleichung (5.122)) wird die Monoxid-Phase im System Co-Mn-O durch die Formel

$$\left( Co^{2+}, Co^{3+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Va \right) O^{2-} \quad (5.142)$$

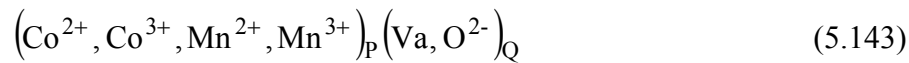
dargestellt. Die  ${}^{\circ}G$ -Parameter sind bereits aus den binären Randsystemen bekannt. Zur Beschreibung des Lösungsverhaltens von  $(Co,Mn)_{1-\Delta}O$  werden, falls erforderlich, Wechselwirkungsparameter eingeführt.

### 5.10.2.2 Bixbyit-Phase, $Mn_2O_3$

$Mn_2O_3$  wurde im System Co-Mn-O als stöchiometrische Phase betrachtet, da in der Literatur eine Löslichkeit von Kobaltionen in  $Mn_2O_3$  nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte. Daher werden bei der Beschreibung der Bixbyit-Phase keine kobalthaltigen Spezies berücksichtigt.

### 5.10.2.3 Partiiell ionische Schmelze

Die Schmelzphase im System Co-Mn-O lässt sich mit Hilfe der Untergitterschreibweise durch



darstellen. Die °G-Parameter ergeben sich aus den Beschreibungen der binären Randsysteme.

### 5.10.3 Optimierung und Diskussion

Die Parameter zur Beschreibung des Lösungsverhaltens des Mischkristalls  $(\text{Co}, \text{Mn})_{1-\Delta}\text{O}$  wurden an die CoO-Aktivitätsdaten von [63Auk2] und [69See] sowie an die EMK-Werte von [82Pau] angepasst. Die Ergebnisse der Optimierung der Monoxid-Phase sind in Abb. 5.41 und Abb. 5.42 gezeigt. In Abb. 5.41 wird die berechnete CoO-Aktivität in  $(\text{Co}, \text{Mn})_{1-\Delta}\text{O}$  im Gleichgewicht mit  $\gamma$ -(Co,Mn) im Temperaturbereich zwischen 1123 K und 1473 K mit den experimentellen Daten von [63Auk2] und [69See] verglichen. Es ist eine gute Übereinstimmung der berechneten Aktivitäten mit den Experimentaldaten bei allen gezeigten Temperaturen zu erkennen. Darüber hinaus wird ersichtlich, dass wie im Fall von  $(\text{Fe}, \text{Co})_{1-\Delta}\text{O}$  nur eine schwache Temperaturabhängigkeit der CoO-Aktivität vorliegt.

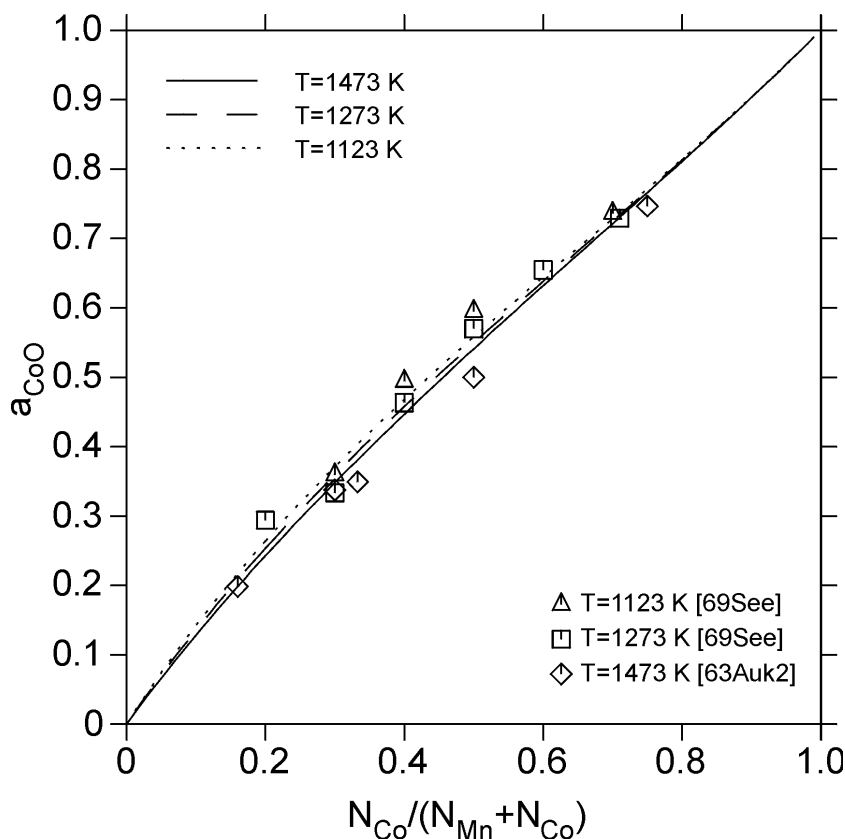


Abb. 5.41: Berechnete CoO-Aktivität im Gleichgewicht  $(\text{Co}, \text{Mn})_{1-\Delta}\text{O} / \gamma$ -(Co,Mn) bei Temperaturen zwischen 1123 K und 1473 K. Vergleich mit Literaturdaten.

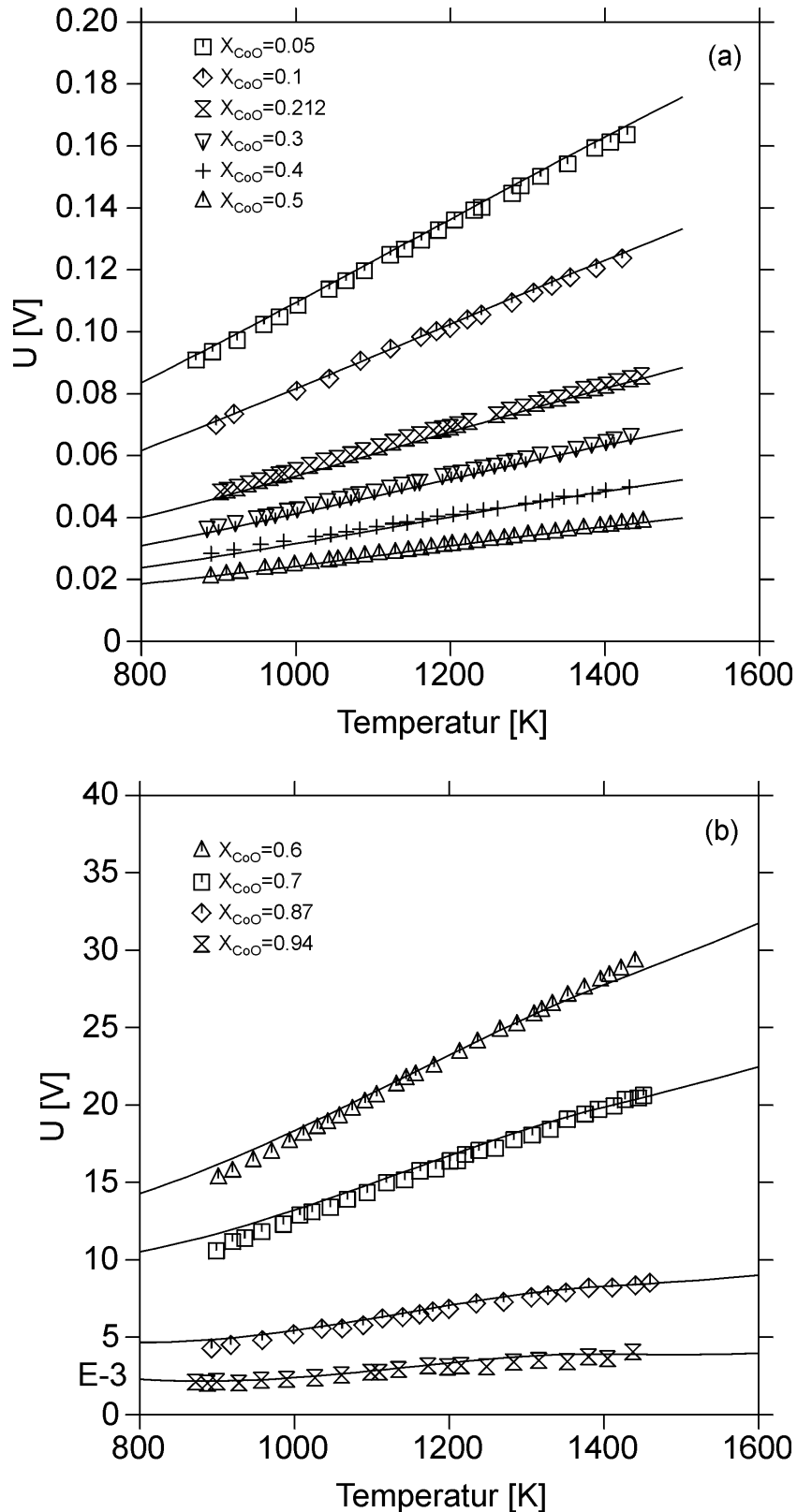


Abb. 5.42: Berechnete EMK der Zellanordnung

$Pt, O_2(P_{O_2}), Co(s), (Co, Mn)O(ss) | CSZ | Co(s), CoO(s), O_2(P^0_{O_2}), Pt$   
für verschiedene CoO-Gehalte in  $(Co, Mn)O$ , (a)  $0,05 \leq X_{CoO} \leq 0,5$ ,  
(b)  $0,6 \leq X_{CoO} \leq 0,94$ . Vergleich mit Literaturdaten.

Der Vergleich der berechneten mit den experimentell bestimmten EMK-Werten (Abb. 5.42) weist darauf hin, dass das Lösungsverhalten der Monoxid-Phase und insbesondere die Temperaturabhängigkeit dieses Verhaltens gut durch den erstellten Datensatz wiedergegeben wird.

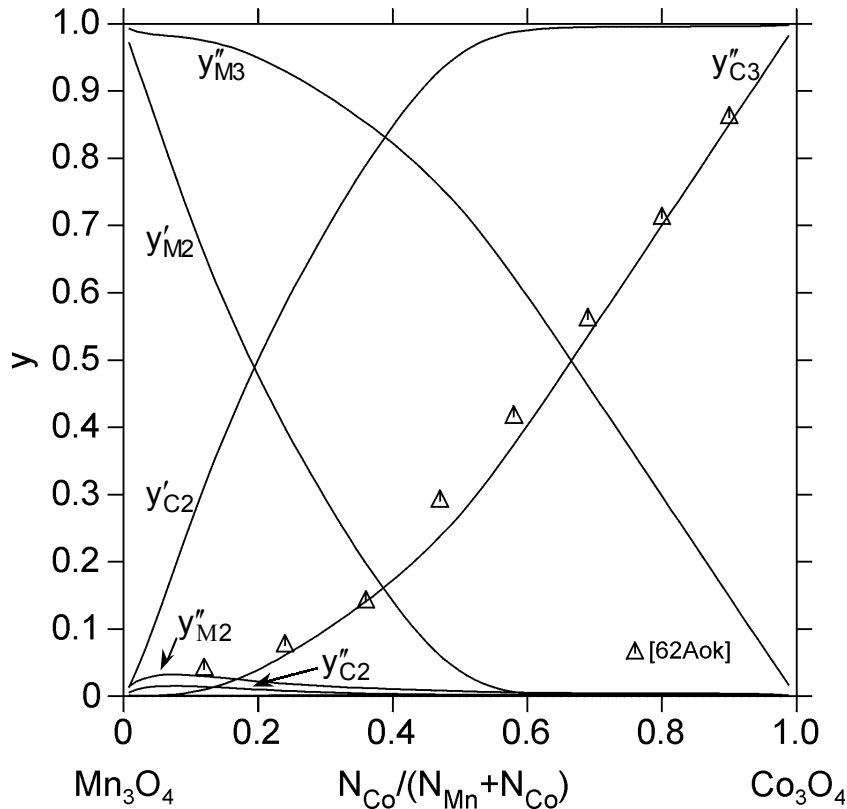


Abb. 5.43: Berechnete Kationenverteilung im kubischen Mischkristall  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$  bei  $T = 873 \text{ K}$ .

Da die experimentellen Informationen über die Spinell-Phasen im System Co-Mn-O sehr begrenzt sind, konnten bei der Optimierung nur wenige Parameter bestimmt werden. Hierzu wurden die Parameter ausgewählt, die den stärksten Einfluss auf die experimentell belegten thermodynamischen Funktionen und Phasengleichgewichte haben. Zur Bestimmung des Parameters  ${}^\circ G_{\text{C2:M3}}^{\beta\text{-(Co,Mn)}_3\text{O}_4}$  wurde angenommen, dass sich die Wärmekapazität von  $\beta\text{-CoMn}_2\text{O}_4$  additiv aus den Wärmekapazitäten der Oxide CoO und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  zusammensetzt. Die Koeffizienten der durch Gleichung (5.126) definierten Funktion  $\Delta G_{\text{form}}^{\beta\text{-CoMn}_2\text{O}_4}$  wurden auf der Grundlage der Angaben zur Bildungsenthalpie [68Nav] und zur freien Bildungsenthalpie [64Auk1] von  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  sowie von Phasengleichgewichtsdaten angepasst. Da die Temperaturabhängigkeit der Kationenverteilung der Spinell-Verbindungen im Mischkristall  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  experimentell nicht untersucht ist, wurde angenommen, dass es sich bei diesen Verbindungen um bei Raumtemperatur normale Spinelle handelt, die ein ähnliches Temperaturverhalten aufweisen wie die Endglieder  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Daher wurden die Koeffizienten

der linearen Funktion  $\Delta G_{\text{Inv}}^{\beta\text{-CoMn}_2\text{O}_4}$  so gewählt, dass sich zu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  vergleichbare Werte für den Inversionsgrad ergaben.  $\Delta G_{16}^{\text{r}}$  ergibt sich aus Gleichung (5.129). Die restlichen G-Bilanzen,  $\Delta G_{17}^{\text{r}}$  bis  $\Delta G_{21}^{\text{r}}$ , sowie die Funktion  $\Delta G_{\text{Inv}}^{\beta\text{-MnCo}_2\text{O}_4}$  wurden durch den Wert Null abgeschätzt.

Die daraus berechnete Kationenverteilung im kubischen Mischkristall  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  ist in Abb. 5.43 bei  $T = 873 \text{ K}$  im Vergleich zu den experimentellen Daten von [62Aok] dargestellt. Die Angaben von [62Aok] beziehen sich nicht auf eine Temperatur von  $T = 873 \text{ K}$ . Da die Kationenverteilung im Mischkristall  $(\text{Co,Mn})_3\text{O}_4$  jedoch nur sehr schwach temperaturabhängig ist, ist der Vergleich der berechneten Kationenverteilung mit den experimentellen Daten von [62Aok] zulässig. Die kubische  $\beta$ -Modifikation des Spinells ist bei dieser Temperatur lediglich auf der kobaltreichen Seite thermodynamisch stabil. Auf der manganreichen Seite bezieht sich die Berechnung auf einen metastabilen Zustand. Aus dem Diagramm (Abb. 5.43) wird ersichtlich, dass der Inversionsgrad über den gesamten Mischkristallbereich nahezu unverändert bleibt. Ausgehend von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  werden durch Dotieren mit Kobalt zunächst die zweiwertigen Manganionen auf den Tetraederplätzen durch zweiwertige Kobaltionen ersetzt. Mit steigendem Kobaltgehalt treten dann  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen auf den Oktaederplätzen an die Stelle von  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen.

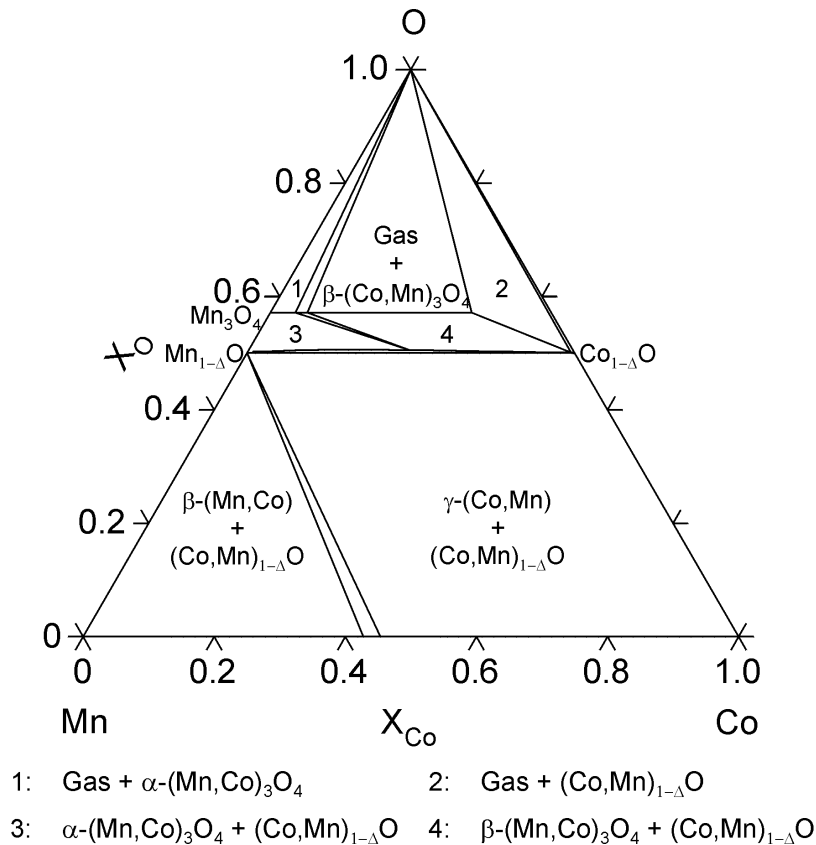


Abb. 5.44: Isothermer Schnitt durch das System Co-Mn-O bei  $T = 1273 \text{ K}$  und  $p = 0,21 \text{ bar}$ .

Die Phasengleichgewichte im System Co-Mn-O sind in den Abb. 5.44-5.46 dargestellt. Abb. 5.44 zeigt einen isothermen Schnitt durch das System Co-Mn-O bei einer Temperatur von  $T = 1273$  K. Aus dem isothermen Schnitt wird erkennbar, dass bei dieser Temperatur nur eine geringe Sauerstofflöslichkeit in  $(\text{Co,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$  besteht. Diese Feststellung ist bisher experimentell nicht belegt, jedoch ist aufgrund der bei  $T = 1273$  K geringen Löslichkeit von Sauerstoff in den Endgliedern  $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$  und  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$  kein ausgeprägter Homogenitätsbereich von  $(\text{Co,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$  zu erwarten. In Abb. 5.44 ist darüber hinaus zu erkennen, dass bei den vorgegebenen Temperatur- und Druckbedingungen die kubische Spinell-Phase nicht bis zur kobaltreichen Seite des Diagramms thermodynamisch stabil ist, sondern sich bereits bei einem Co/Mn-Verhältnis von etwa 3:1 in die Monoxid-Phase und Gas zersetzt.

Im Partialdruck-Diagramm des Systems Co-Mn-O bei  $T = 1373$  K (Abb. 5.45) werden die berechneten Phasengleichgewichte mit den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen von [64Auk1] und [81Gol] verglichen. Es ist eine gute Übereinstimmung zwischen den Rechnungen und den experimentellen Ergebnissen zu erkennen.

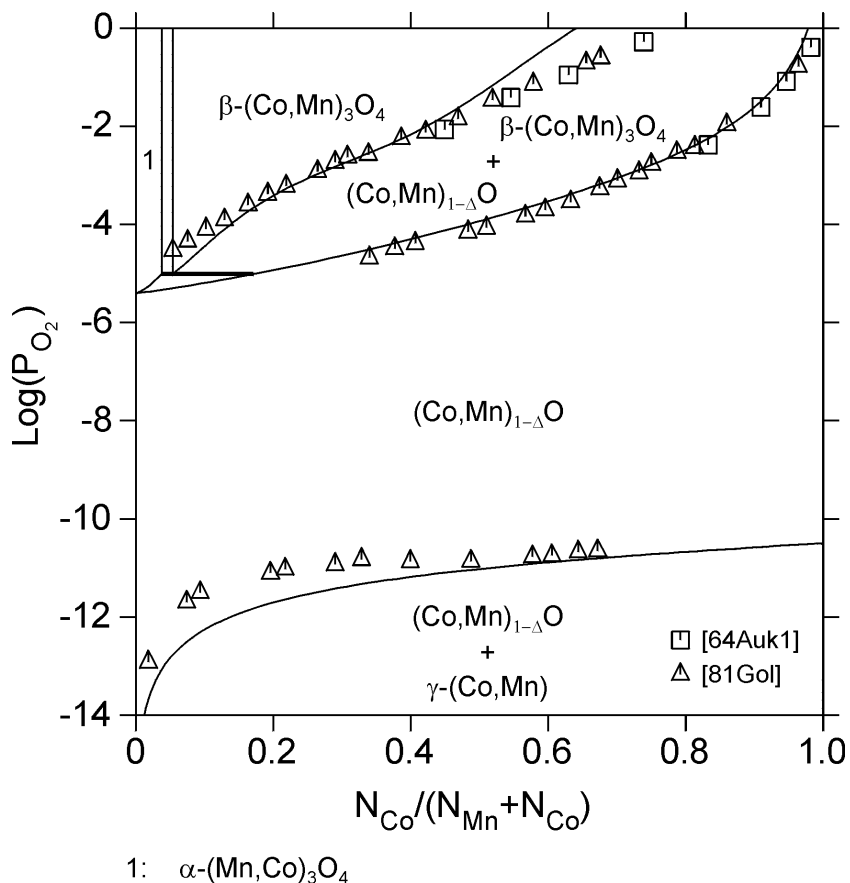
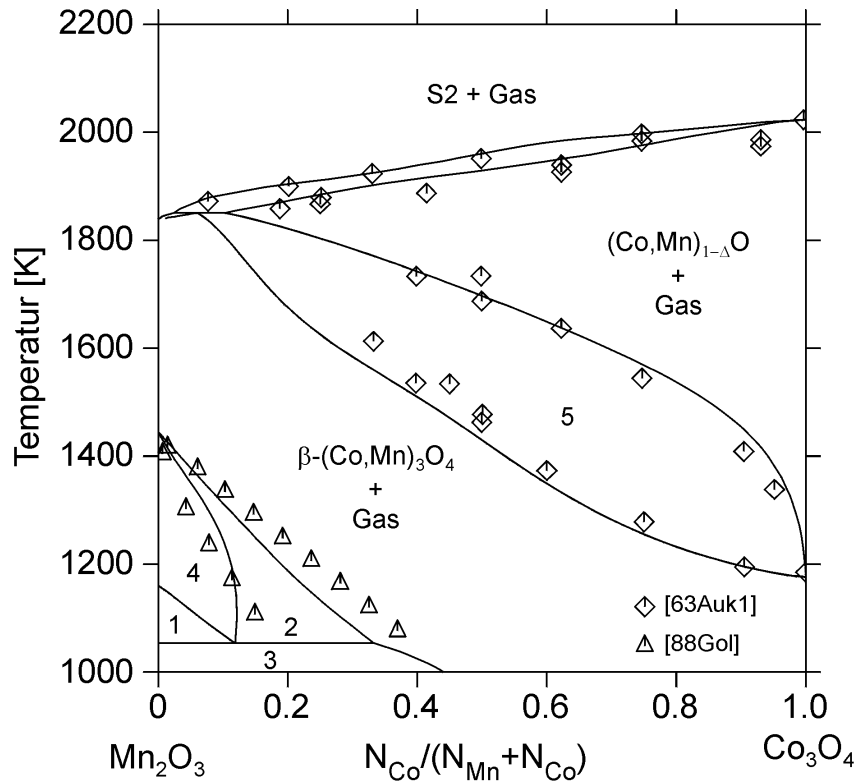


Abb. 5.45: Partialdruck-Diagramm des Systems Co-Mn-O bei  $T = 1373$  K. Vergleich mit Literaturdaten.

Eine vergleichbar gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentell ermittelten Phasengleichgewichten im System Co-Mn-O ist im Phasendiagramm des Teilsystems  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Co}_{1-\Delta}\text{O}$  (Abb. 5.46) festzustellen. Lediglich im Bereich des Koexistenzbereichs von  $\alpha\text{-(Mn,Co)}_3\text{O}_4$  und  $\beta\text{-(Co,Mn)}_3\text{O}_4$  sind signifikante Abweichungen zwischen den berechneten Phasengrenzen und den experimentell bestimmten Punkten zu erkennen. Die Koeffizienten für die Phasenbeschreibungen im System Co-Mn-O sind in Tab. 7.10 und Tab. 7.11 im Anhang aufgelistet.



- |  |  |
|--|--|
| 1: $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-(Mn,Co)}_3\text{O}_4 + \text{Gas}$            | 2: $\alpha\text{-(Mn,Co)}_3\text{O}_4 + \beta\text{-(Co,Mn)}_3\text{O}_4 + \text{Gas}$ |
| 3: $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \beta\text{-(Co,Mn)}_3\text{O}_4 + \text{Gas}$             | 4: $\alpha\text{-(Mn,Co)}_3\text{O}_4 + \text{Gas}$                                    |
| 5: $(\text{Co,Mn})_{1-\Delta}\text{O} + \beta\text{-(Co,Mn)}_3\text{O}_4 + \text{Gas}$ |  |

Abb. 5.46: Berechnetes Phasendiagramm des Systems  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$  bei  $p = 0,21$  bar. Vergleich mit Literaturdaten.

## 5.11 System Co-Fe-Mn-O

### 5.11.1 Literaturübersicht

Die in der Literatur verfügbaren Informationen über das System Co-Fe-Mn-O sind sehr begrenzt. Subramanian et al. [94Sub2] erstellte einen thermodynamischen Datensatz zur Beschreibung der Spinell-Phasen des quasiternären Systems  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  bei  $T = 1473$  K. Eine Darstellung der Phasengleichgewichte der übrigen Phasen im System Co-Fe-Mn-O sowie eine Erweiterung auf andere Temperaturen wurden von [94Sub2] nicht gegeben.

Subramanian und Dieckmann [92Sub] untersuchten durch thermogravimetrische Messungen sowie Messungen der elektrischen Leitfähigkeit die Stabilitätsbereiche der oxidischen Phasen im System Co-Fe-Mn-O bei  $T = 1473$  K. Die Untersuchungen wurden bei Sauerstoffpartialdrücken zwischen  $10^{-8,5}$  bar und  $10^{-1,4}$  bar durchgeführt.

Die Kationenverteilung im Mischkristall  $(\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x})_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$  wurde von Carter und Mason [88Car] mit Hilfe von Leitfähigkeits- und Thermokraft-Messungen im Temperaturbereich zwischen 873 K und 1573 K bestimmt. Die Kationenverteilung im Spinell-Mischkristall  $\text{Mn}_x\text{CoFe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x < 1$ ) war Gegenstand der Arbeit von Laarj et al. [96Laa]. Sie ermittelten die Verteilung der Mangan- und Kobaltionen auf den beiden Untergittern durch Messungen der Gitterkonstante und der elektrischen Leitfähigkeit sowie durch thermogravimetrische und IR-spektroskopische Untersuchungen an nanokristallinen Proben.

### 5.11.2 Thermodynamische Modellierung

#### 5.11.2.1 Spinell-Phasen, $\alpha$ - und $\beta$ -(Co,Fe,Mn) $_3\text{O}_4$

Mit Hilfe der Untergitterschreibweise lässt sich die Kationenverteilung sowohl der kubischen als auch der tetragonal verzerrten Spinell-Phase des quasiternären Systems  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  durch die Formel

$$\left(\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}\right) \left[\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}\right]_2 \text{O}_4^{2-} \quad (5.144)$$

darstellen. Es ergeben sich hieraus 36 °G-Parameter, die jedoch alle aus den quasibinären Systemen  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  bekannt sind. Sollten die verfügbaren experimentellen Daten im System Co-Fe-Mn-O nicht durch Extrapolation aus den ternären beschrieben werden können, werden zur Darstellung des quaternären Systems entsprechende Wechselwirkungsparameter eingeführt.



### 5.11.2.2 Monoxid-Phase, $(\text{Co,Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$

Die Verteilung der Kationen in  $(\text{Co,Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$  lässt sich durch

$$\left(\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Va}\right)\text{O}^{2-} \quad (5.145)$$

beschreiben. Wie im Fall der Spinell-Phasen sind auch hier die  $^{\circ}\text{G}$ -Parameter bereits aus den quasibinären Randsystemen  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}-\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}$ ,  $\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}-\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$  und  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}-\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$  bekannt.

### 5.11.2.3 Partiiell ionische Schmelze

Mit der Untergitterschreibweise ergibt sich für die partiell ionische Schmelze im System Co-Fe-Mn-O folgende Form der Darstellung:

$$\left(\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}\right)_P \left(\text{Va}, \text{O}^{2-}, \text{FeO}_{3/2}\right)_Q. \quad (5.146)$$

Aufgrund fehlender experimenteller Informationen über die Schmelzphasen im System Co-Fe-Mn-O werden diese Schmelzphasen durch Extrapolation der Phasenbeschreibungen der Schmelzen in den ternären Systemen Co-Fe-Mn, Co-Fe-O, Fe-Mn-O und Co-Mn-O dargestellt.

## 5.11.3 Optimierung und Diskussion

Die verfügbaren experimentellen Daten konnten nicht durch eine Extrapolation der Spinell-Beschreibungen aus den quasi-binären Systemen  $\text{Co}_3\text{O}_4-\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Mn}_3\text{O}_4$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4-\text{Mn}_3\text{O}_4$  durch die Rechnungen reproduziert werden. Daher wurden zur Verbesserung der Beschreibung die Wechselwirkungsparameter  ${}^0L_{F3:C2,M3}^{\beta-(\text{Co,Fe,Mn})_3\text{O}_4}$ ,  ${}^0L_{M2:C2,F3}^{\beta-(\text{Co,Fe,Mn})_3\text{O}_4}$  und  ${}^0L_{C2:M2,F3}^{\beta-(\text{Co,Fe,Mn})_3\text{O}_4}$  eingeführt. Die Anpassung der Koeffizienten der Wechselwirkungsparameter im quaternären System Co-Fe-Mn-O erfolgte auf der Grundlage der experimentellen Daten von Subramanian und Dieckmann [92Sub] sowie von Carter und Mason [88Car]. Die Ergebnisse dieser Optimierung sind in den Abb. 5.47-5.49 dargestellt. Abb. 5.47(a) zeigt eine Darstellung der Phasengleichgewichte zwischen  $(\text{Co,Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$  und  $\beta-(\text{Co,Fe,Mn})_3\text{O}_4$  bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $p_{\text{O}_2} = 10^{-4}$  bar und einer Temperatur von  $T = 1473$  K. In Abb. 5.47(b) sind dieselben Phasengleichgewichte bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $p_{\text{O}_2} = 10^{-6}$  bar zu sehen. Aus diesen Diagrammen wird ersichtlich, dass der Verlauf der Phasengrenzen zwischen Spinell und dem Zweiphasengebiet Spinell + Monoxid-Phase sehr gut durch den erstellten Datensatz wiedergegeben wird, während in Bezug auf die Phasengrenze zwischen Monoxid-Phase und Zweiphasengebiet signifikante Abweichungen zu erkennen sind.

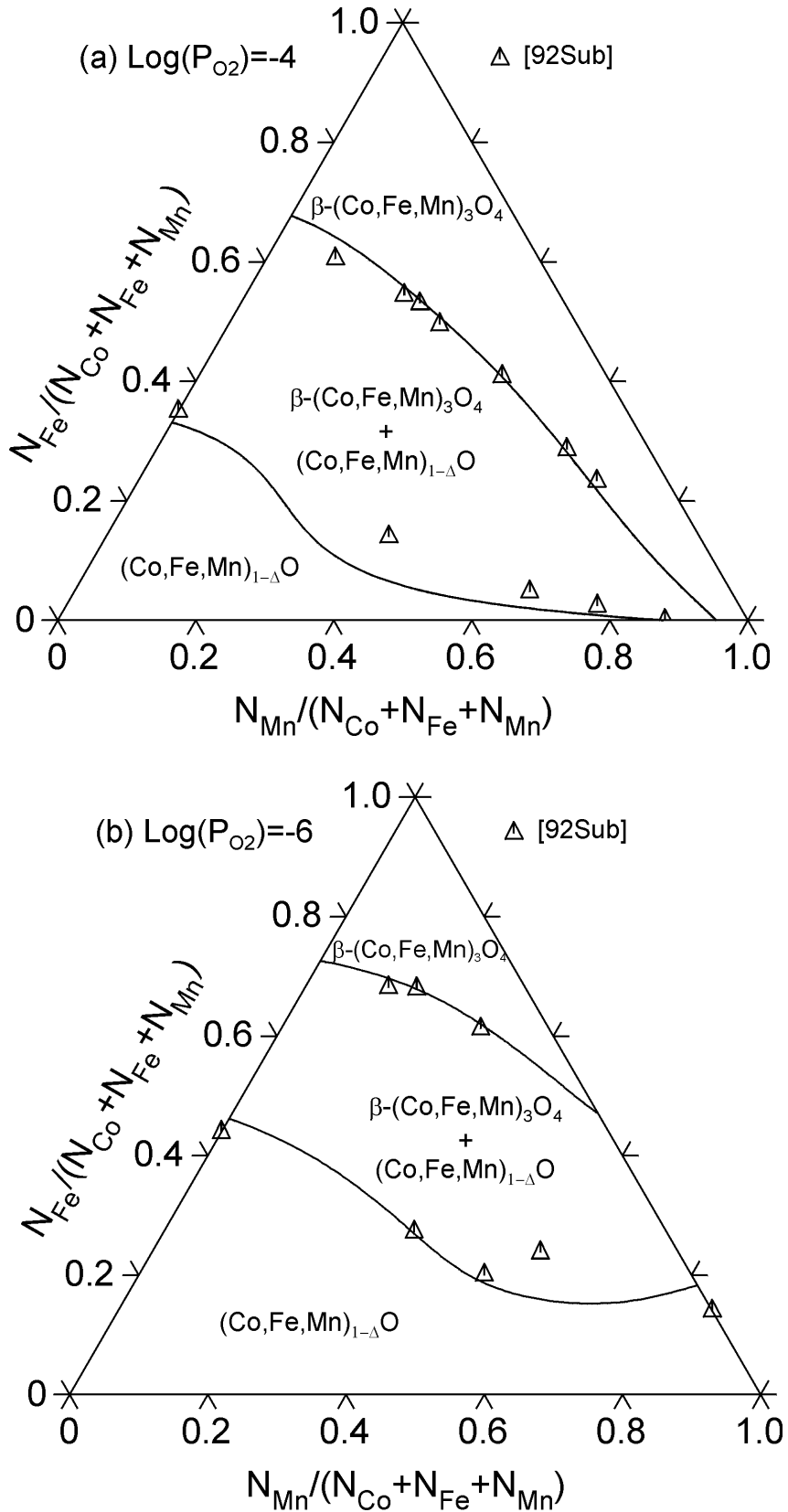


Abb. 5.47: Isotherme Darstellung der Phasengleichgewichte zwischen  $(\text{Co,Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$  und  $\beta\text{-(Co,Fe,Mn)}_3\text{O}_4$  bei  $T = 1473 \text{ K}$  und einem Sauerstoffpartialdruck von (a)  $10^{-4}$  bar und (b)  $10^{-6}$  bar. Vergleich mit Literaturdaten.

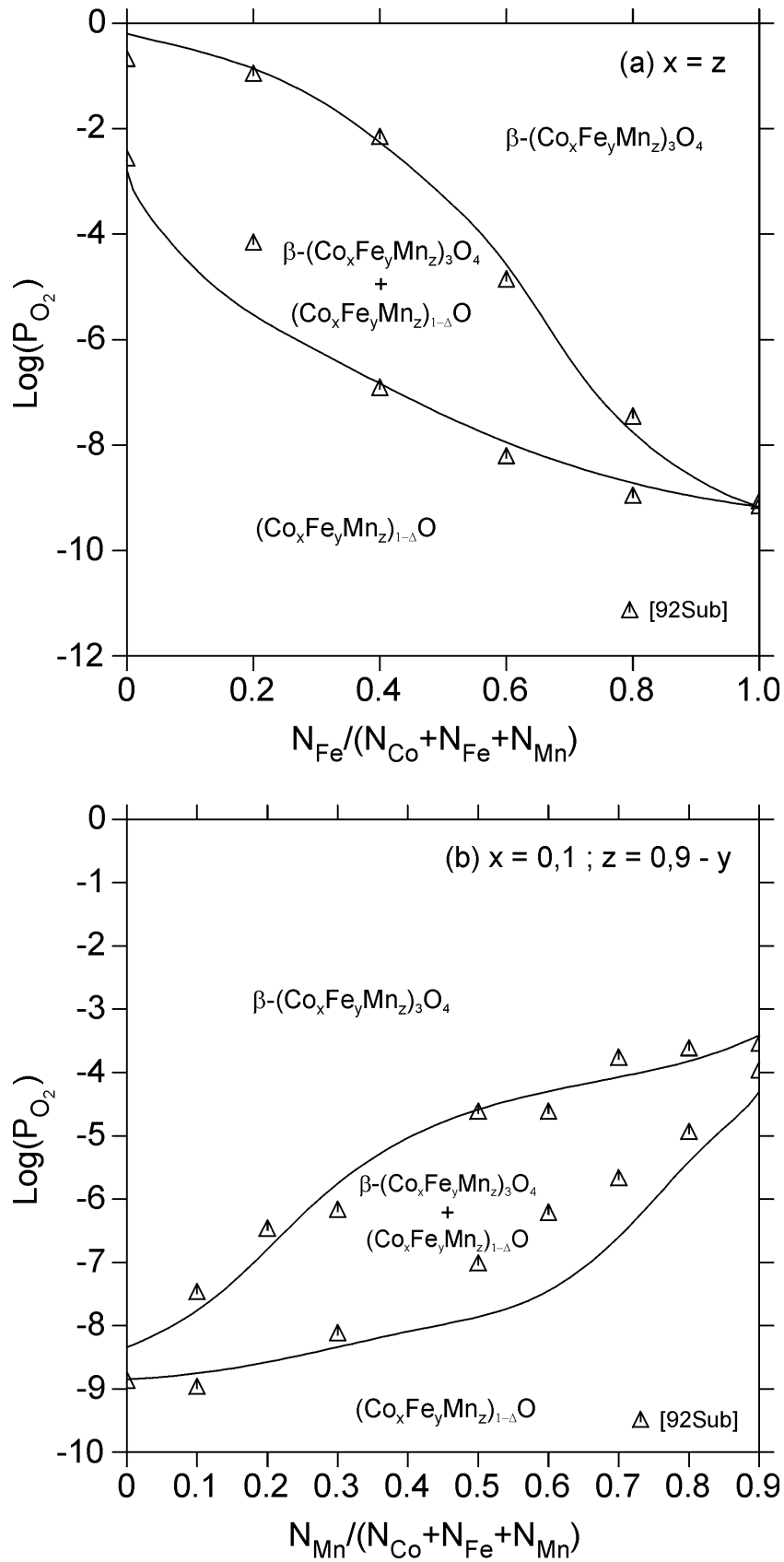


Abb. 5.48: Phasengleichgewichte zwischen  $(\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z)_{1-\Delta}\text{O}$  und  $(\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z)_3\text{O}_4$  bei

$T = 1473 \text{ K}$  für die Bedingungen: (a)  $x = z$  und (b)  $x = 0,1 ; z = 0,9 - y$ . Vergleich mit Literaturdaten.

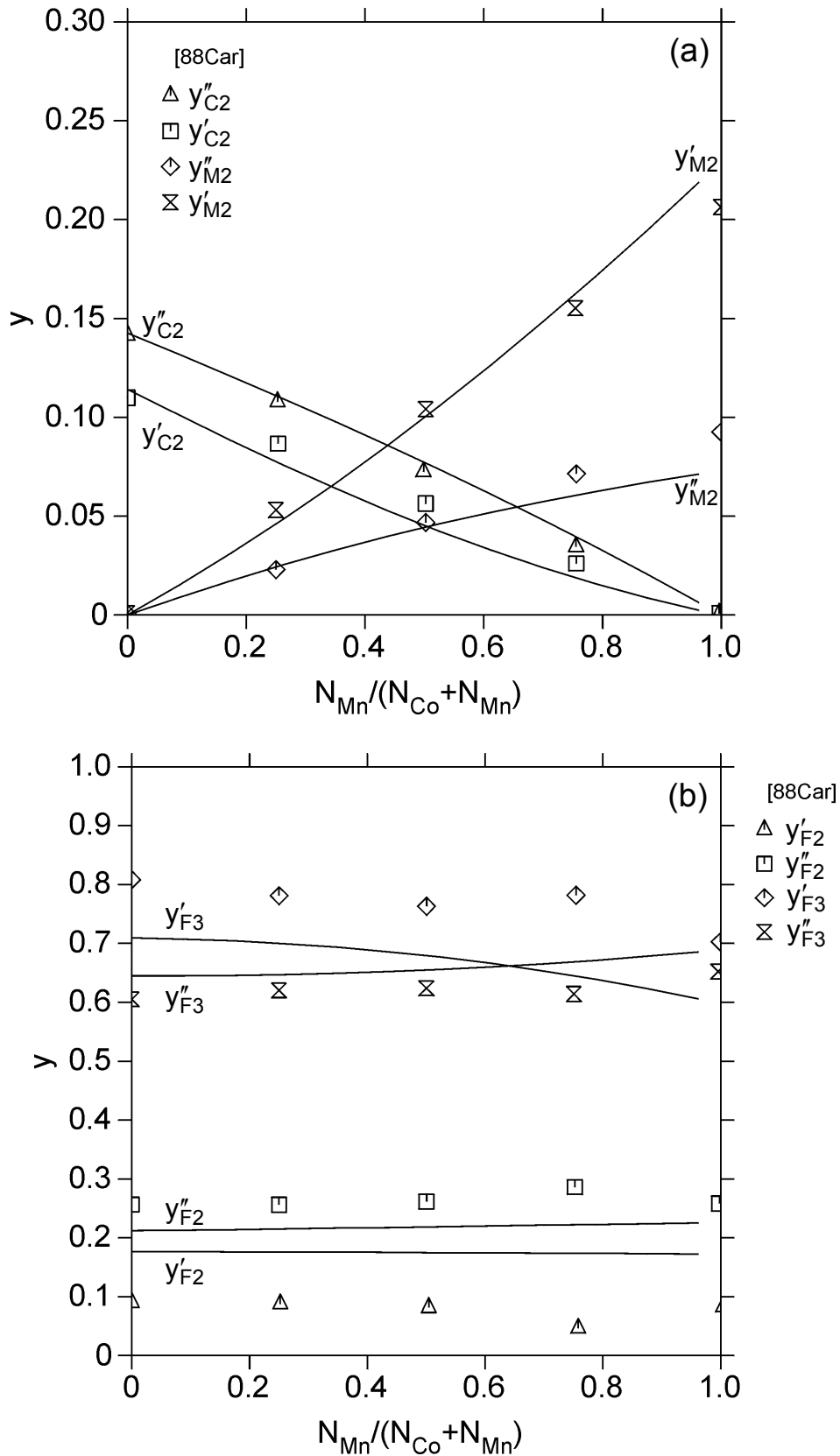


Abb. 5.49: Kationenverteilung im Spinell-Mischkristall  $\beta\text{-(Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$  bei

$T = 1473 \text{ K}$ , (a) Verteilung der  $\text{Co}^{2+}$ - und  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen, (b) Verteilung der  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen. Vergleich mit Literaturdaten.

Dies könnte unter anderem auf die erhebliche Streuung der Messwerte bezüglich der Phasengrenze zwischen  $(\text{Co,Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O}$  und dem Zweiphasengebiet  $(\text{Co,Fe,Mn})_{1-\Delta}\text{O} + (\text{Co,Fe,Mn})_3\text{O}_4$  zurückzuführen sein. Diesbezügliche Abweichungen sind auch im Partialdruck-Diagramm in Abb. 5.48(b) zu sehen. Im Gegensatz hierzu sind die experimentellen Punkte bezüglich der Phasengrenze zwischen Spinell und Zweiphasengebiet auch in dieser Darstellung sehr gut durch die berechnete Phasengrenze wiedergegeben.

Die Darstellungen der Kationenverteilungen im kubischen Spinell  $\beta\text{-(Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{)}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$  (Abb. 5.49(a) und (b)) zeigen, dass die Verteilung der Kobalt- und Manganionen sehr gut durch den erstellten Datensatz beschrieben wird, während bei der Verteilung der Eisenionen wie im Fall des quasibinären Spinell-Mischkristalls  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$  nicht vernachlässigbare Abweichungen auftreten.

Die Abweichungen sind auch im quasiternären Spinell  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  auf eine konzentrationsabhängige Änderung der Gleichgewichtskonstanten der Austauschreaktion (5.124) zurückzuführen. Ausgehend von reinem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bewirkt diese Änderung mit steigendem Dotierungsgehalt eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die linke Seite von Gleichung (5.124). Eine solche konzentrationsabhängige Gleichgewichtskonstante ist in dem in dieser Arbeit erstellten thermodynamischen Datensatz für das System Co-Fe-Mn-O nicht berücksichtigt.

## 6 Literaturverzeichnis

- [08Foo] H. W. Foote, E. K. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* (1908) 1344-1350
- [15Bra] W. H. Bragg, *Philos. Mag.* **30** (1915) 305-315
- [15Nis] S. Nishikawa, *Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo* **8** (1915) 199-209
- [28Mil] R. W. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **50** (1928) 1875-1883
- [28Nat] G. Natta, M. Strada, *Gaz. Chim. Ital.* **58** (1928) 419
- [29Hil] J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **51** (1929) 66-80
- [30Pau] L. Pauling, M. D. Shappell, *Z. Kristallogr.* **75** (1930) 128-142
- [30Wag] C. Wagner, W. Schottky, *Z. Phys. Chem.* **11** (1930) 163-210
- [31And] J. H. Andrew, W. R. Maddocks, D. Howat, *J. Iron Steel Inst.* **124** (1931) 283-295
- [33/34Hay] R. Hay, D. D. Howat, J. White, *J. West. Scotl. Iron Steel Inst.* **97** (1933/34) 97-105
- [35Sey] A. U. Seybolt, C. H. Mathewson, *Trans. Metall. Soc. AIME* **117** (1935) 156-172
- [36Her] J. Herty, C. H.; B. N. Daniloff, *Stahleisen* **56** (1936) 170
- [42Sou1] J. C. Southard, C. H. Shomate, *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 1770-1774
- [42Sou2] J. C. Southard, G. E. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 1769-1770
- [43Mas] B. Mason, *Geol. Fören. Stockholm Förh.* **65** (1943) 97-179
- [43Moo] G. E. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **65** (1943) 1398-1399
- [45Tem] M. Temkin, *Acta Physicochimica URSS* **20** (1945) 411-417
- [47Ver] E. J. W. Verwey, E. L. Heilmann, *J. Chem. Phys.* **15** (1947) 174-180
- [48Red] O. Redlich, A. T. Kister, *Indust. Eng. Chem.* **40** (1948) 345-348
- [50McM] H. F. McMurdie, B. M. Sullivan, F. A. Mauer, *N. B. S. J. Res.* **45** (1950) 35-41
- [51Asa] P. Asanti, E. J. Kohlmeier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **265** (1951) 90-98
- [51Tod] S. S. Todd, K. R. Bonnickson, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 3894-3895
- [52Rob] J. Robin, J. Bénard, *C. R. Hebd. Sc. Acad. Sci.* **234** (1952) 734-735
- [54Boy] B. J. Boyle, E. G. King, K. C. Conway, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 3835-3837
- [54Cou] J. P. Coughlin, United States Department of the Interior, (1954) 29-30
- [54Orr] R. L. Orr, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 857-858
- [56Dac] H. Dachs, *Z. Kristallogr.* **107** (1956) 370-395
- [56Fos] P. K. Foster, A. J. E. Welch, *Trans. Faraday Soc.* **52** (1956) 1636-1642

- [56Has] J. M. Hastings, L. M. Corliss, *Phys. Rev.* **104** (1956) 328-330
- [56Iid] S. Iida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **11** (1956) 846-854
- [57Ave] V. V. Averin, A. Y. Polyakov, A. M. Samarin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekh. Nauk* **8** (1957) 120-122
- [57Dun] J. D. Dunitz, L. E. Orgel, *J. Phys. Chem. Solids* **3** (1957) 318-323
- [57Har] F. W. Harrison, W. P. Osmond, R. W. Teale, *Phys. Rev.* **106** (1957) 865-866
- [57Kin] E. G. King, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 2399-2400
- [57Kiu] K. Kiukkola, C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.* **104** (1957) 379-387
- [57McC] D. S. McClure, *J. Phys. Chem. Solids* **3** (1957) 311-317
- [57Sch] H. Schenck, N. G. Schmahl, A. K. Biswas, *Arch. Eisenhüttenwes.* **28** (1957) 517-521
- [57Smi] J. Smiltens, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 4881-4884
- [57Tau] K. J. Tauer, R. J. Weiss, *J. Phys. Chem. Solids* **2** (1957) 237-243
- [58Cos] P. Cossee, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **8** (1958) 483-489
- [58Esc] A. H. Eschenfelder, *J. Appl. Phys.* **29** (1958) 378-380
- [58Gla] F. P. Glasser, *Am. J. Sci.* **256** (1958) 398-412
- [58Har] S. W. Harrison, L. J. Kriessman, S. R. Pollack, *Phys. Rev.* **110** (1958) 844
- [58Kin] E. G. King, J. Christensen, A. U., *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 1800-1801
- [58Van] H. J. Van Hook, M. L. Keith, *Am. Mineral.* **43** (1958) 69-83
- [58Wic] D. G. Wickham, W. J. Croft, *J. Phys. Chem. Solids* **7** (1958) 351-360
- [59Dav] M. W. Davies, F. D. Richardson, *Trans. Faraday Soc.* **55** (1959) 604-610
- [59Kru] S. Krupicka, K. Zaveta, *Czech. J. Phys.* **9** (1959) 324-331
- [60Hah] W. C. M. Hahn Jr., A., *Am. J. Sci.* **258** (1960) 66-78
- [60Koh] F. Kohler, *Monatsh. Chem.* **91** (1960) 738-740
- [60Mah] A. D. Mah, U. S. Department of the Interior, Rep. Invest. 5600 (1960)
- [60Mil] A. Miller, *J. Appl. Phys.* **31** (1960) 261S-262S
- [60Tak] S. Takeuchi, K. Furukawa, K. Gunji, *J. Jpn. Inst. Metals* **24** (1960) 187
- [61Fis] W. A. Fischer, H. J. Fleischer, *Arch. Eisenhüttenwes.* **32** (1961) 1-10
- [61Mor] V. L. Moruzzi, *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 59S-61S
- [61Sch] H. Schenck, W. Pfaff, *Arch. Eisenhüttenwes.* **32** (1961) 305-313
- [62Aok] I. Aoki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **17** (1962) 53
- [62Eng] H.-J. Engell, *Z. Phys. Chem.* **35** (1962) 192-195
- [62Gle] C. Gleitzer, *Mémoires Présentés Soc. Chim.* **5** (1962) 75-77

- [62Ira] K. S. Irani, A. P. B. Sinha, A. B. Biswas, *J. Phys. Chem. Solids* **23** (1962) 711-727
- [62Mua] A. Muan, S. Somiya, *Am. J. Sci.* **260** (1962) 230-240
- [62Roi] B. D. Roiter, A. E. Paladino, *J. Am. Ceram. Soc.* **45** (1962) 128-133
- [62Yam] I. I. Yamzin, N. V. Belov, Y. Z. Nozik, *J. Phys. Soc. Jpn.* **17** (1962) 55-57
- [63Auk1] E. Aukrust, A. Muan, *J. Am. Ceram. Soc.* **46** (1963) 511
- [63Auk2] E. Aukrust, A. Muan, *Trans. Metall. Soc. AIME* **227** (1963) 1378-1380
- [64Auk1] E. Aukrust, A. Muan, *Trans. Metall. Soc. AIME* **230** (1964) 378-382
- [64Auk2] E. Aukrust, A. Muan, *Trans. Metall. Soc. AIME* **230** (1964) 1395-1399
- [64Ber] A. Bergstein, P. Kleinert, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **29** (1964) 2549-2551
- [64Fis] B. Fisher, D. S. Tannhauser, *J. Electrochem. Soc.* **111** (1964) 1194-1196
- [64Gor] I. V. Gordeev, Y. D. Tret'yakov, K. G. Khomyakov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **9** (1964) 89-91
- [64Lot] F. K. Lotgering, *J. Phys. Chem. Solids* **25** (1964) 95-103
- [64Mul] W. Müller, H. Schmalzried, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **68** (1964) 270
- [64Ott] E. M. Otto, *J. Electrochem. Soc.* **111** (1964) 88-92
- [64Rin] W. Ringsdorf, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken (1964)
- [64Sch] H. Schenck, M. G. Froberg, R. Nünninghoff, *Arch. Eisenhüttenwes.* **35** (1964) 269-277
- [64Tan] E. S. Tankins, N. A. Gokcen, G. R. Belton, *Trans. Metall. Soc. AIME* **230** (1964) 820-827
- [65Kom] V. F. Komarov, N. N. Oleinikov, Y. G. Saksonov, Y. Tret'yakov, D., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1** (1965) 395-404
- [65Mas] D. P. Masse, A. Muan, *J. Am. Ceram. Soc.* **48** (1965) 466-469
- [65Ott] E. M. Otto, *J. Electrochem. Soc.* **112** (1965) 367-370
- [65Sch1] H. Schmalzried, in: *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 2, Hrsg. H. Reiss, Pergamon Press, Oxford, (1965)
- [65Sch2] N. G. Schmahl, B. Stemmler, *J. Electrochem. Soc.* **112** (1965) 365
- [65Too] G. W. Toop, *Trans. Metall. Soc. AIME* **233** (1965) 850-855
- [65Tre] Y. D. Tret'yakov, Y. G. Saksonov, I. V. Gordeev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1** (1965) 413-418
- [66Bul1] T. I. Bulgakova, O. S. Zaitsev, A. G. Rozanov, *Russ. J. Phys. Chem.* **40** (1966) 590-592



- [66Bul2] T. I. Bulgakova, A. G. Rozanov, O. S. Zaitsev, Russ. J. Phys. Chem. **40** (1966) 747-748
- [66Bul3] T. I. Bulgakova, O. S. Zaitsev, Russ. J. Phys. Chem. **40** (1966) 1039
- [66Bul4] T. I. Bulgakova, O. S. Zaitsev, Russ. J. Phys. Chem. **40** (1966) 1408-1409
- [66Fis1] B. Fisher, D. S. Tannhauser, J. Chem. Phys. **44** (1966) 1663-1672
- [66Ger] R. Gerber, Z. Simsa, M. Vichr, Czech. J. Phys. Ser. B **16** (1966) 913
- [66Ing] T. R. Ingraham, Can. Metall. Q. **5** (1966) 109-122
- [66Kim] D. Q. Kim, Y. Wilbert, F. Marion, C. R. Acad. Sc. Paris C **262** (1966) 756-758
- [66Lan] N. A. Landiya, G. D. Chachanidze, A. A. Chuprin, T. A. Pavlenishvili, N. G. Lezhava, V. S. Varazashvili, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **2** (1966) 2050-2057
- [66Rie] G. D. Rieck, F. C. M. Driessens, Acta Cryst. **20** (1966) 521-525
- [66Sch] H. Schmalzried, Y. D. Tretjakow, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **70** (1966) 180-189
- [66Ulr] K.-H. Ulrich, K. Bohnenkamp, H.-J. Engell, Z. Phys. Chem. **51** (1966) 35-49
- [66Zai] O. S. Zaitsev, T. I. Bulgakova, Russ. J. Phys. Chem. **40** (1966) 1406-1407
- [67Bel] B. F. Belov, I. A. Novokhatskiy, Y. A. Lobanov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal. **3** (1967) 53-62
- [67Dri] F. C. M. Driessens, Inorg. Chim. Acta **1** (1967) 193-201
- [67Hed] A. Z. Hed, D. S. Tannhauser, J. Electrochem. Soc. **114** (1967) 314-318
- [67Nav] A. Navrotsky, O. J. Kleppa, J. Inorg. Nucl. Chem. **29** (1967) 2701-2714
- [67Ros] V. I. Roshchupkin, V. I. Lavrent'ev, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **3** (1967) 551-556
- [67Saw] G. A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A. H. Morrish, Phys. Lett. **25A** (1967) 147-148
- [67Sch1] K. Schwerdtfeger, A. Muan, Trans. Metall. Soc. AIME **239** (1967) 1114-1119
- [67Sch2] K. Schwerdtfeger, Trans. Metall. Soc. AIME **239** (1967) 1276-1281
- [67She] F. Shenouda, S. Aziz, J. Appl. Chem. **17** (1967) 258-262
- [68Cha] G. G. Charette, S. N. Flengas, J. Electrochem. Soc. **115** (1968) 796-804
- [68Dri] F. C. M. Driessens, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **72** (1968) 754-764
- [68Ero] N. G. Eror, J. J. B. Wagner, J. Phys. Chem. Solids **29** (1968) 1597-1611
- [68Gra] R. W. Grant, S. Geller, J. A. Cape, G. P. Espinosa, Phys. Rev. **175** (1968) 686-696
- [68Nav] A. Navrotsky, O. J. Kleppa, J. Inorg. Nucl. Chem. **30** (1968) 479-498

- [68Oki] H. Okinaka, K. Kosuge, S. Kachi, **10** (1968) 295-301
- [68Rie] G. D. Rieck, J. J. M. Thijssen, *Acta Cryst. B* **B24** (1968) 982-983
- [68Saw] G. A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A. H. Morrish, *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 1204-1206
- [68Soc] H. G. Sockel, H. Schmalzried, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **72** (1968) 745-754
- [69Buh] R. Buhl, *J. Phys. Chem. Solids* **30** (1969) 805-812
- [69Kün] W. Kündig, M. Kobelt, H. Appel, G. Constabaris, R. H. Lindquist, *J. Phys. Chem. Solids* **30** (1969) 819-826
- [69Nav] A. Navrotsky, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31** (1969) 59-72
- [69Saw] G. A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A. H. Morrish, *Phys. Rev. A* **187** (1969) 747-757
- [69Sch1] N. G. Schmahl, F. K. Hennings, *Arch. Eisenhüttenwes.* **40** (1969) 395-399
- [69See] S. Seetharaman, K. P. Abraham, *Scr. Metall.* **3** (1969) 911-916
- [69Wic] D. G. Wickham, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31** (1969) 313-320
- [70Bug] W. G. Bugden, J. N. Pratt, *Inst. Mining Met. Sect. C* **79** (1970) C221-C225
- [70Bul] T. I. Bulgakova, A. G. Rozanov, *Russ. J. Phys. Chem.* **44** (1970) 385-388
- [70Fen] B. E. F. Fender, F. D. Riley, in: *Chem. Extended Defects Non-Metal Solids*, Hrsg. L. E. Institute for Advanced Studies, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1970) 55-61
- [70Fis] W. A. Fischer, G. Pateisky, *Arch. Eisenhüttenwes.* **7** (1970) 661-673
- [70Hil] M. Hillert, L. I. Staffanson, *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 3618-3626
- [70Hue] J. S. S. Huebner, M., *Am. Mineral.* **55** (1970) 934-952
- [70Meu] H. Meurer, Dissertation, Technische Universität Clausthal (1970)
- [70Pri] J. B. Price, J. Wagner J. B., *J. Electrochem. Soc.* **117** (1970) 242-247
- [70Roe] A. Roethe, K.-P. Roethe, H. G. Jerschke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **378** (1970) 1-13
- [70Tak] M. Takahashi, M. E. Fine, *J. Am. Ceram. Soc.* **53** (1970) 633-634
- [71Bou] B. Boucher, R. Buhl, M. Perin, *J. Phys. Chem. Solids* **32** (1971) 2429-2437
- [71Bra1] I. T. Bransky, N. M., *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 788-793
- [71Bra2] V. A. M. Brabers, *J. Phys. Chem. Solids* **32** (1971) 2181-2191
- [71Che] J. Chenavas, J. C. Joubert, M. Marezio, *Solid State Comm.* **9** (1971) 1057-1060
- [71Gel] S. Geller, *Acta Cryst.* **B27** (1971) 821-828

- [71Ono] K. Ono, T. Ueda, T. Ozaki, Y. Ueda, A. Yamaguchi, J. Moriyama, J. Jpn. Inst. Metals **35** (1971) 757-763
- [71Rez] L. A. Reznitskii, S. E. Filippova, N. G. Korzhukov, Russ. J. Phys. Chem. **45** (1971) 529-530
- [72Baf] N. Baffier, M. Huber, J. Phys. Chem. Solids **33** (1972) 737-747
- [72Bra] I. Bransky, J. M. Wimmer, J. Phys. Chem. Solids **33** (1972) 801-812
- [72Mat] P. M. Mathew, M. L. Kapoor, M. G. Frohberg, Arch. Eisenhüttenwes. **43** (1972) 865-872
- [72Nak] S. Naka, M. Inagaki, T. Tanaka, J. Mater. Sci. **7** (1972) 441-444
- [72Pop] G. P. Popov, S. F. Stokratova, Russ. J. Phys. Chem. **46** (1972) 894
- [73Hol] P. Holba, M. A. Khillia, S. Krupicka, J. Phys. Chem. Solids **34** (1973) 387-395
- [73Rao] A. V. R. Rao, V. B. Tare, Inst. Min. Metall., Bull. Trans., G.B. **82** (1973) 34-37
- [73Sam] G. V. Samsonov, The Oxide Handbook, IFI/PLENUM, New York-Washington (1973)
- [73Yam] T. Yamanaka, M. Nakahira, Mineral. J. **7** (1973) 202-220
- [74Jan] J. Janowski, R. Benesch, M. Jaworski, Miklasinski, Polska Akad. Nauk – Oddzial W Kakowie **21** (1974) 139-147
- [74Jen] G. B. Jensen, O. V. Nielsen, Journal of Pysics C: Solid State Physics **7** (1974) 409-424
- [74Jir] Z. Jiráč, S. Vratislav, Czech. J. Phys. **24** (1974) 642-647
- [74Mak] I. A. Maksutov, A. A. Lykasov, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Chern. Metall. **2** (1974) 18-20
- [74Nog] M. Nogués, P. Poix, J. Solid State Chem. **9** (1974) 330-335
- [74Nöl] U. Nölle, Dissertation, Technische Universität Berlin (1974)
- [74Pic] C. Picard, P. Gerdanian, J. Solid State Chem. **11** (1974) 190-202
- [74Rez] L. A. Reznitskii, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **10** (1974) 477-480
- [74Róg] G. Róg, B. Langanke, G. Borchardt, H. Schmalzried, J. Chem. Thermodyn. **6** (1974) 1113-1119
- [75Duq] A. Duquesnoy, J. Couzin, P. Gode, C. R. Acad. Sc. Paris **281** (1975) C107-C109
- [75Mug] Y.-M. Muggianu, M. Gambino, J. P. Bros, J. Chim. Phys. **72** (1975) 83-88
- [75Sim] Z. Simsa, V. A. M. Brabers, IEEE Transaction on Magnetics **11** (1975) 1303-1305
- [76Chi] T. Chiang, Y. A. Chang, Metall. Trans. B **7B** (1976) 453-467

- [76Fry] E. Fryt, *Oxidation of Metals* **10** (1976) 311-327
- [76Ind] G. Inden, Proc. Project Meeting CAPLHAD V, Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, S. 111 (1976)
- [76Jan] D. Janke, W. A. Fischer, *Arch. Eisenhüttenwes.* **47** (1976) 147-151
- [76Lyk] A. A. Lykasov, M. I. A., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Chern. Metall.* **4** (1976) 13-16
- [76Mur] P. J. Murray, J. W. Linnett, *J. Phys. Chem. Solids* **37** (1976) 1041-1042
- [76Trö] G. Trömel, W. Fix, K. Koch, F. Schaberg, *ERZMETALL* **29** (1976) 234-237
- [76Eno] K. Enoki, S. Hagiwara, H. Kaneko, Y. Saito, *J. Jpn. Inst. Metals* **41** (1977) 505-510
- [77Cat] C. R. A. Catlow, B. E. F. Fender, P. J. Hampson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans 2* **73** (1977) 911-925
- [77Die] R. Dieckmann, *Z. Phys. Chem.* **107** (1977) 189-210
- [77Kub] O. Kubaschewski, H. Ünal, *High Temp. - High Pressures* **9** (1977) 361-365
- [77Pyu] S. I. Pyun, F. Müller, *High Temp. - High Pressures* **9** (1977) 111-120
- [77Rot] M. Rotter, B. Sedlák, Z. Simsa, V. A. M. Brabers, *Phys. Stat. Sol.* **40** (1977) K169-K171
- [77Sre] O. M. Sreedharan, M. S. Chandrasekharaiah, M. D. Karkhanavala, *High Temp. Sci.* **9** (1977) 109-118
- [78Bjö] B. Björkman, E. Rosén, *Chem. Scr.* **13** (1978) 139-142
- [78Hil] M. Hillert, M. Jarl, *CALPHAD* **2** (1978) 227-238
- [78Khr] L. M. Khriplovich, G. Opperman, I. E. Paukov, *Russ. J. Phys. Chem.* **53** (1978) 912-913
- [78Rog] G. Rog, *Zesz. Nauk. Akad. Gorn.-Hutn.* **35** (1978) 45-54
- [79Beh] P. Behrmann, Dissertation, Technische Universität Clausthal (1979)
- [79Hil] R. J. Hill, J. R. Craig, G. V. Gibbs, *Phys. Chem. Minerals* **4** (1979) 317-339
- [79Kem] N. Kemori, I. Katayama, Z. Kozuka, *J. Chem. Thermodyn.* **11** (1979) 215-228
- [79Pel] A. Pelton, H. Schmalzried, J. Sticher, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83** (1979) 241-252
- [80Bha] S. Bharati, M. P. Gupta, A. P. B. Sinha, S. K. Date, *Indian J. Pure & Appl. Phys.* **18** (1980) 747-750
- [80Mie] A. R. Miedema, P. F. de Chatel, F. R. de Boer, *Physica* **100B** (1980) 1
- [80Opp] H. Oppermann, G. Stöver, L. M. Chriplowitsch, I. E. Paukov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **461** (1980) 173-176

- [80Pol] E. Pollert, *J. Solid State Chem.* **33** (1980) 305-308
- [81Cha] V. P. Chalyi, E. V. Pashkova, Y. P. Krasan, *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.)* **47** (1981) 881-883
- [81Gol1] Y. V. Golikov, V. P. Barkhatov, V. F. Balakirev, in: *Diffusion, Sorption, and Phase Transitions in Reduction of Metals*, Moskau (1981) 137-141
- [81Gol2] Y. V. Golikov, V. I. Dvinin, E. G. Kostitsyn, V. F. Balakirev, A. G. Zalazinskii, *Deposited Doc. 1981*, VINITI 4974-81 (1981) 1-10
- [81Jac1] K. T. Jacob, *Metall. Trans. B* **12B** (1981) 675-678
- [81Jac2] E. Jacobson, E. Rosén, *Scand. J. Metall.* **10** (1981) 39-43
- [81Kle] J. Kleinclauss, R. Mainard, H. Fousse, N. Ciret, D. Bour, A. J. Pointon, *J. Phys. C* **14** (1981) 1163-1177
- [81Met] R. Metselaar, R. E. J. Van Tol, P. Piercy, *J. Solid State Chem.* **38** (1981) 335-341
- [81Nai] K. Naito, H. Inaba, H. Yagi, *J. Solid State Chem.* **36** (1981) 28-35
- [81Sch] R. G. Schwab, D. Küstner, *N. Jb. Miner. Abh.* **140** (1981) 111-142
- [81Sun] B. Sundman, J. Ågren, *J. Phys. Chem. Solids* **42** (1981) 297-301
- [81Tou] B. Touzelin, *J. Less-Common Met.* **77** (1981) 11-27
- [82Che] Q. C. Chen, X., *J. Central-South Inst. Mining Metall.* **3** (1982) 1-9
- [82Jan] J. O. Janowski, *J.* (1982) 933-938
- [82Khr] L. M. Khriplovich, E. V. Kholopov, I. E. Paukov, *J. Chem. Thermodyn.* **14** (1982) 207-217
- [82Pau] H. Paulsson, *Scand. J. Metall.* **11** (1982) 276-280
- [82Sch] S. C. Schaefer, U. S. Department of the Interior, Bureau of Mines, *Rep. Invest. 8704* (1982)
- [82Sos] B. Sossa, P. Ochin, G. Petot-Ervas, *High Temp. - High Pressures* **14** (1982) 593-598
- [83Ave] S. M. Averbukh, L. A. Smirnov, *Steel in the USSR* **13** (1983) 123-126
- [83Kat] I. Katayama, T. Matsuda, Z. Kozuka, *J. Jpn. Inst. Metals* **47** (1983) 858-862
- [83ONe] H. S. C. O'Neill, A. Navrotsky, *Am. Mineral.* **68** (1983) 181-194
- [83Tub1] S. Y. Tubin, A. M. Yankin, Y. V. Golikov, V. F. Balakirev, *Deposited Doc. (1983)*, VINITI 4504-83 (1983) 1-19
- [84Höl] U. Hölscher, H. Schmalzried, *Z. Phys. Chem.* **139** (1984) 69-81
- [84ONe] H. S. C. O'Neill, A. Navrotsky, *Am. Mineral.* **69** (1984) 733-753
- [84Pun] B. Punge-Witteler, *Z. Phys. Chem.* **142** (1984) 239-248

- [84Rae] J. H. Raeder, J. L. Holm, O. T. Sorensen, *Solid State Ionics* **12** (1984) 155-159
- [85Eri] D. S. Erickson, T. O. Mason, *J. Solid State Chem.* **59** (1985) 42-53
- [85Gol] Y. V. Golikov, S. Y. Tubin, V. P. Barkhatov, V. F. Balakirev,  
*J. Phys. Chem. Solids* **46** (1985) 539-544
- [85Hil] M. J. Hillert, B.; Sundman, B.; Agren, J., *Metall. Trans. A* **16A** (1985) 261-266
- [85Jac] K. T. Jacob, J. P. Hajra, *Z. Metallkd.* **76** (1985) 709-713
- [85Kel1] M. Keller, R. Dieckmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89** (1985) 883-893
- [85Kel2] M. Keller, R. Dieckmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89** (1985) 1095-1104
- [85Mar] J. W. D. Martens, W. L. Peeters, H. M. Van Noort, M. Erman,  
*J. Phys. Chem. Solids* **46** (1985) 411-416
- [85Nab] O. A. Nabutovskaya, G. Opperman, I. E. Paukov, L. M. Khriplovich,  
*Russ. J. Phys. Chem.* **59** (1985) 731-732
- [85ONe] H. S. C. O'Neill, *Phys. Chem. Minerals* **12** (1985) 149-154
- [85Rob] R. A. Robie, B. S. Hemingway, *J. Chem. Thermodyn.* **17** (1985) 165-181
- [85Tou] B. Touzelin, *J. Less-Common Met.* **114** (1985) 379-386
- [86And] J.-O. Andersson, A. Fernandez Guillermet, M. Hillert, B. Jansson,  
B. Sundman, *Acta Metall.* **34** (1986) 437-445
- [86Ber] B. Bergman, J. Agren, *J. Am. Ceram. Soc.* **69** (1986) 877-881
- [86Chh] K. Chhor, J. F. Bocquet, C. Pommier, B. Chardon, *J. Chem. Thermodyn.* **18**  
(1986) 89-99
- [86Dor] S. E. Dorris, Dissertation, Northwestern University (1986)
- [86Gri] E. J. Grimsey, K. A. Reynolds, *J. Chem. Thermodyn.* **18** (1986) 473-476
- [86Hil] M. Hillert, B. Jansson, *J. Am. Ceram. Soc.* **69** (1986) 732-734
- [87DeG] M. R. De Guire, T. R. S. Prasanna, G. Kalonji, R. C. O'Handley, *J. Am. Ceram.  
Soc.* **70** (1987) 831-837
- [87Fal] H. Falke, Dissertation, Universität Hannover (1987)
- [87Fer] A. Fernández Guillermet, *High Temp. - High Pressures* **19** (1987) 477-499
- [88Bro] D. Broemme, Dissertation, Eindhoven University of Technology (1988)
- [88Car] D. C. Carter, T. O. Mason, *J. Am. Ceram. Soc.* **71** (1988) 213-218
- [88Che] Q. Chen, *Acta Metall. Sinica* **2** (1988) 210-212
- [88Dor] S. E. Dorris, T. O. Mason, *J. Am. Ceram. Soc.* **71** (1988) 379-385
- [88Gol] Y. V. Golikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **24** (1988) 1145-1149
- [88Hop] D. A. O. Hope, A. K. Cheetham, *J. Solid State Chem.* **72** (1988) 42-51
- [88Kal] G. M. Kale, S. S. Pandit, K. T. Jacob, *Trans. Jpn. Inst. Met.* **29** (1988) 125-132

- [88Lyk] A. A. Lykasov, M. S. Pavlovskaya, *Zh. Fiz. Khim.* **62** (1988) 118-1193
- [88Yoo] H. I. Yoo, H. L. Tuller, *J. Phys. Chem. Solids* **49** (1988) 761-766
- [89Hua1] W. Huang, *CALPHAD* **13** (1989) 243-252
- [89Hua2] W. Huang, *CALPHAD* **13** (1989) 231-242
- [89Pic] C. Picard, P. Gerdanian, *J. Phys. Chem. Solids* **50** (1989) 383-394
- [89Rag] V. Raghavan, in: *Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys* (1989) 181-192
- [89Tai] P. Tailhades, C. Sarda, A. C. Vajpei, A. Rousset, *Solid State Ionics* **32/33** (1989) 734-740
- [90Cha] G. D. Chachanidze, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **26** (1990) 376-379
- [90DeG] M. R. De Guire, G. Kalonji, R. C. O'Handley, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 3002-3006
- [90Fer] A. Fernandez Guillermet, W. Huang, *Int. J. Thermophys.* **11** (1990) 949-969
- [90Fra] P. Franke, R. Dieckmann, *J. Phys. Chem. Solids* **51** (1990) 49-57
- [90Hua] W. Huang, *CALPHAD* **14** (1990) 11-22
- [90Mas] T. B. Massalski, H. Okamoto, R. Subramanian, L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Metals Park, Ohio (1990)
- [90Rag] V. Raghavan, *J. Alloy Phase Diagrams* **6** (1990) 1-7
- [90Sol] H. Soliman, A. Stoklosa, *Solid State Ionics* **42** (1990) 85-91
- [91Agg] S. Aggarwal, R. Dieckmann, *Ceram. Trans.* **24** (1991) 23-30
- [91Bur] B. P. Burton, in: *Reviews in Mineralogy, Vol. 25: Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*, Hrsg. D. H. Lindsley (1991) 303-321
- [91Din] A. T. Dinsdale, *CALPHAD* **15** (1991) 317-425
- [91Kel] M. Keller, J. Xue, R. Dieckmann, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 3398-3401
- [91Sun] B. Sundman, *J. Phase Equilibria* **12** (1991) 127-140
- [91Tin] S. Tinkler, R. Dieckmann, *Solid State Ionics* **45** (1991) 57-65
- [92Bar] T. I. Barry, A. T. Dinsdale, J. A. Gisby, B. Hallstedt, M. Hillert, B. Jansson, S. Jonsson, B. Sundman, J. R. Taylor, *J. Phase Equilibria* **13** (1992) 459-475
- [92Fay] M. K. Fayek, F. M. Sayed Ahmed, S. S. Ata-Allah, M. K. Elnimer, M. F. Mostafa, *J. Mater. Sci.* **27** (1992) 4813-4817
- [92Lun] M. Lundberg, E. Rosén, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 1452-1457
- [92Moc] K. Mocala, A. Navrotsky, D. M. Sherman, *Phys. Chem. Minerals* **19** (1992) 88-95
- [92Per] K. Persels Constant, T. O. Mason, S. J. Rothman, J. L. Routbort, *J. Phys. Chem. Solids* **53** (1992) 405-411

- [92Sub] R. Subramanian, R. Dieckmann, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 382-391
- [92Wan] M. Wang, B. Sundman, *Metall. Trans. B* **23B** (1992) 821-831
- [93Bar] I. Barin, *Thermodynamical Data of Pure Substances*, Verlag Chemie, 3. Aufl., Weinheim (1993)
- [93Kac] J. Kaczmarek, E. Wolska, *J. Solid State Chem.* **103** (1993) 387-393
- [93Kub] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, P. J. Spencer, *Materials Thermochemistry*, Pergamon Press, New York (1993)
- [93Lu] F.-H. Lu, R. Dieckmann, *Solid State Ionics* **67** (1993) 145-155
- [93Na] J. G. Na, T. D. Lee, *J. Mater. Sci. Lett.* **12** (1993) 961-962
- [93Sub] R. Subramanian, R. Dieckmann, *J. Phys. Chem. Solids* **54** (1993) 991-1000
- [93Wu] P. Wu, G. Eriksson, A. D. Pelton, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 2065-2075
- [94Cou] J. J. Couderc, S. Fritsch, M. Brieu, G. Vanderschaeve, M. Fagot, A. Rousset, *Philos. Mag. B* **70** (1994) 1077-1094
- [94Ion] ThermoCalc Software Package, KTH database for oxide systems (1994)
- [94Sub1] R. Subramanian, S. Tinkler, R. Dieckmann, *J. Phys. Chem. Solids* **55** (1994) 69-75
- [94Sub2] R. Subramanian, R. Dieckmann, G. Eriksson, A. Pelton, *J. Phys. Chem. Solids* **55** (1994) 391-404
- [94Sub3] R. Subramanian, R. Dieckmann, *J. Phys. Chem. Solids* **55** (1994) 59-67
- [95Bat] T. Battault, R. Legros, A. Rousset, *J. Europ. Ceram. Soc.* **15** (1995) 1141-1147
- [95Rob] R. A. Robie, B. S. Hemingway, U. S. Department of the Interior, *Geol. Survey Bull.* 2131 (1995)
- [95Was] Y. Waseda, K. Shinoda, K. Sugiyama, *Z. Naturforsch.* **50a** (1995) 1199-1204
- [96Aba] E. N. Abarra, K. Takano, F. Hellman, A. E. Berkowitz, *Phys.Rev.Lett.* **77** (1996) 3451-3454
- [96Fri] S. Fritsch, A. Navrotsky, *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1996) 1761-1768
- [96Gil] B. Gillot, M. Laarj, S. Kacim, T. Battault, R. Legros, A. Rousset, *Solid State Ionics* **83** (1996) 215-223
- [96Gol] Y. V. Golikov, S. A. Petrova, R. G. Zakharov, V. K. Antonov, V. F. Balakirev, *Russ. J. Phys. Chem.* **41** (1996) 1510-1513
- [96Int] *International Tables for Crystallography*, The International Union of Crystallography, Dordrecht (1996)
- [96Laa] M. Laarj, S. Kacim, B. Gillot, *J. Solid State Chem.* **125** (1996) 67-74
- [97Gil] B. Gillot, M. Laarj, S. Kacim, *J. Mater. Chem.* **7** (1997) 827-831



- [97Pet] S. A. Petrova, Y. V. Golikov, R. G. Zakharov, V. F. Balakirev,  
Russ. J. Phys. Chem. **71** (1997) 184-186
- [97Zak] M. I. Zaki, M. A. Hasan, L. Pasupulety, K. Kumari, Thermochim. Acta **311**  
(1998) 97-103
- [98Fri] S. Fritsch, J. Sarrias, A. Rousset, G. U. Kulkarni, Mater. Res. Bull. **33** (1998)  
1185-1194
- [99Phi] J. Philip, T. R. N. Kutty, Mater. Lett. **39** (1999) 311-317
- [99Sha] J. L. Shapiro, B. F. Woodfield, R. Stevens, J. Boerio-Goates, M. L. Wilson, J.  
Chem. Thermodyn. **31** (1999) 725-739
- [99Sic] K. E. Sickafus, J. M. Wills, N. W. Grimes, J. Am. Ceram. Soc. **82** (1999)  
3279-3292
- [99Sug] M. Sugimoto, J. Am. Ceram. Soc. **82** (1999) 269-280
- [01Fri] K. Frisk, M. Selleby, J. Alloys Comp. **320** (2001) 177-188

## 7 Anhang: Konsistenter Datensatz des Systems

### Co-Fe-Mn-O

#### Parameter der freien Enthalpie

##### $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$ ( $p = 0,28$ )

$${}^{\circ}\text{G}_{\text{M2:O}}^{\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}} = +\text{G}^{\text{MnO}}$$

$$\text{TC}_{\text{M2:O}}^{\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}} = -353,1$$

$$\text{magn } \text{B}_{\text{M2:O}}^{\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}} = -20$$

$${}^{\circ}\text{G}_{\text{M3:O}}^{\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}} = +\text{G}^{\text{MnO}} - 6607,4833 - 20,03189 \cdot T$$

$${}^{\circ}\text{G}_{\text{Va:O}}^{\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}} = 0$$

$${}^0\text{L}_{\text{M2,M3:O}}^{\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}} = -92819,6580 + 6,91016097 \cdot T$$

$${}^1\text{L}_{\text{M2,M3:O}}^{\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}} = +75525,6323$$

##### $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ ( $p = 0,28$ )

$${}^{\circ}\text{G}_{\text{M2:M2}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} = \text{G}_\text{N}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} - \Delta\text{G}_{\text{Inv}}^{\text{Mn}_3\text{O}_4} + 2\Delta_\text{w} \text{G}_{\text{Mn}} - \Delta\text{G}_1^\text{r}$$

$$\text{TC}_{\text{M2:M2}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} = 43,1$$

$$\text{magn } \text{B}_{\text{M2:M2}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} = 0$$

$${}^{\circ}\text{G}_{\text{M2:M3}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} = +\text{G}_\text{N}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4}$$

$$\text{TC}_{\text{M2:M3}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} = 43,1$$

$$\text{magn } \text{B}_{\text{M2:M3}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} = 0$$

$${}^{\circ}\text{G}_{\text{M3:M2}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} = \text{G}_\text{N}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} + \Delta_\text{w} \text{G}_{\text{Mn}}$$

$$\text{TC}_{\text{M3:M2}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} = 43,1$$

$$\text{magn } \text{B}_{\text{M3:M2}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} = 0$$

$${}^{\circ}\text{G}_{\text{M3:M3}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} = \text{G}_\text{N}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} + \Delta\text{G}_{\text{Inv}}^{\text{Mn}_3\text{O}_4} - \Delta_\text{w} \text{G}_{\text{Mn}}$$

$$\text{TC}_{\text{M3:M3}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} = 43,1$$

$$\text{magn } \text{B}_{\text{M3:M3}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} = 0$$

##### $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ ( $p = 0,28$ )

$${}^{\circ}\text{G}_{\text{M2:M2}}^{\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4} = \text{G}_\text{N}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} + \Delta^{\alpha/\beta} \text{G}^{\text{Mn}_3\text{O}_4} - \Delta\text{G}_{\text{Inv}}^{\text{Mn}_3\text{O}_4} + 2\Delta_\text{w} \text{G}_{\text{Mn}} - \Delta\text{G}_1^\text{r}$$

$$\text{TC}_{\text{M2:M2}}^{\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4} = 224,34$$

$$\text{magn } \text{B}_{\text{M2:M2}}^{\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4} = 0$$

$${}^{\circ}\text{G}_{\text{M2:M3}}^{\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4} = +\text{G}_\text{N}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4} + \Delta^{\alpha/\beta} \text{G}^{\text{Mn}_3\text{O}_4}$$

$$\text{TC}_{\text{M2:M3}}^{\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4} = 224,34$$

$$\text{magn } \text{B}_{\text{M2:M3}}^{\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4} = 0$$

(Fortsetzung siehe nächste Seite)

$${}^{\circ}G_{M3:M2}^{\beta-Mn_3O_4} = G_N^{\alpha-Mn_3O_4} + \Delta^{\alpha/\beta} G^{Mn_3O_4} + \Delta_w G_{Mn}$$

$$TC_{M3:M2}^{\beta-Mn_3O_4} = 224,34 \quad \text{magn } B_{M3:M2}^{\beta-Mn_3O_4} = 0$$

$${}^{\circ}G_{M3:M3}^{\alpha-Mn_3O_4} = G_N^{\alpha-Mn_3O_4} + \Delta^{\alpha/\beta} G^{Mn_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} - \Delta_w G_{Mn}$$

$$TC_{M3:M3}^{\beta-Mn_3O_4} = 224,34 \quad \text{magn } B_{M3:M3}^{\beta-Mn_3O_4} = 0$$

### Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kub. (Bixbyit)

$${}^{\circ}G_{M3:M3:O}^{Bix} = +G^{Mn_2O_3}$$

### Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hex. (Korund) ( $p=0,28$ )

$${}^{\circ}G_{M3:M3:O}^{Kor} = +G^{Mn_2O_3} - 38482,22 + 44,272508 \cdot T$$

### MnO<sub>2</sub>

$${}^{\circ}G_{Mn:O}^{MnO_2} = +G^{MnO_2}$$

### Schmelze

$${}^{\circ}G_{M2:O}^{liquid} = +2 G_{MnO}^{liquid}$$

$${}^{\circ}G_{M3:O}^{liquid} = +2,5 G_{MnO}^{liquid} + 136452,902$$

$${}^{\circ}G_{M2:Va}^{liquid} = + G_{Mn}^{liquid}$$

$${}^{\circ}G_{M3:Va}^{liquid} = + G_{Mn}^{liquid} + 84187,8244$$

$${}^0L_{M2,M3:O}^{liquid} = +582770,248 - 380,543026 \cdot T$$

$${}^1L_{M2,M3:O}^{liquid} = +152215,31 - 37,8161901 \cdot T$$

$${}^0L_{M2:O,Va}^{liquid} = +169105,776$$

$${}^1L_{M2:O,Va}^{liquid} = +254505,331 - 154,658237 \cdot T$$

Tab. 7.1: Beschreibung der Parameter der freien Enthalpie im System Mn-O.

Funktion	Temperaturbereich [K]	$G(T) = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^{-1}$ [J/mol]				
		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
$G^{\text{MnO}}$	298,15-3000	-401784,4	268,75251	-48,2744592	-0,00323061	257553,888
$G_{\text{N}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4}$	298,15-3000	-1442600,53	924,336104	-159,362385	-0,014438255	1098011
$\Delta G_{\text{Inv}}^{\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4}$	298,15-3000	90000	16,723847			
$\Delta_{\text{w}} G_{\text{Mn}}$	298,15-3000	39632,0295	167,170255	-177,9857	0,0366933	706280,3
$\Delta G_{\text{I}}^{\text{f}}$	298,15-3000	40000				
$\Delta^{\alpha/\beta} G^{\text{Mn}_3\text{O}_4}$	298,15-3000	27981,95	-63,019856	6		
$G^{\text{Mn}_2\text{O}_3}$	298,15-3000	-997964,813	642,955315	-110,476468	-0,014458453	881784,676
$G^{\text{MnO}_2}$	298,15-3000	-545215,628	398,461003	-65,640351	-0,006649117	659863,183
$G_{\text{MnO}}^{\text{liquid}}$	298,15-3000	-252595	-293,164	15,0712		

Tab. 7.2: Beschreibung der G-Funktionen im System Mn-O.

---

**Parameter der freien Enthalpie**


---

**Co<sub>1-Δ</sub>O (ρ = 0,28)**

$${}^{\circ}G_{C2:O}^{Co_{1-\Delta}O} = +G^{CoO}$$

$$TC_{C2:O}^{Co_{1-\Delta}O} = -860,4$$

$$\text{magn } B_{C2:O}^{Co_{1-\Delta}O} = -6$$

$${}^{\circ}G_{C3:O}^{Co_{1-\Delta}O} = +G^{CoO} - 77802,519 - 55,467478 \cdot T$$

$${}^{\circ}G_{Va:O}^{Co_{1-\Delta}O} = 0$$

$${}^0L_{C2,C3:O}^{Co_{1-\Delta}O} = -92554,418 - 17,776319 \cdot T$$

$${}^1L_{C2,C3:O}^{Co_{1-\Delta}O} = +240735,53 - 85,030622 \cdot T$$

**Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ρ = 0,28)**

$${}^{\circ}G_{C2:C2}^{\beta-Co_3O_4} = G_N^{Co_3O_4} + \Delta G_2^r - \Delta G_{Inv}^{Co_3O_4} + 2\Delta_w G_{Co}$$

$$TC_{C2:C2}^{\beta-Co_3O_4} = -138$$

$$\text{magn } B_{C2:C2}^{\beta-Co_3O_4} = 0$$

$${}^{\circ}G_{C2:C3}^{\beta-Co_3O_4} = G_N^{Co_3O_4}$$

$$TC_{C2:C3}^{\beta-Co_3O_4} = -138$$

$$\text{magn } B_{C2:C3}^{\beta-Co_3O_4} = 0$$

$${}^{\circ}G_{C3:C2}^{\beta-Co_3O_4} = G_N^{Co_3O_4} + \Delta_w G_{Co}$$

$$TC_{C3:C2}^{\beta-Co_3O_4} = -138$$

$$\text{magn } B_{C3:C2}^{\beta-Co_3O_4} = 0$$

$${}^{\circ}G_{C3:C3}^{\beta-Co_3O_4} = G_N^{Co_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Co_3O_4} - \Delta_w G_{Co}$$

$$TC_{C3:C3}^{\beta-Co_3O_4} = -138$$

$$\text{magn } B_{C3:C3}^{\beta-Co_3O_4} = 0$$

**Schmelze**

$${}^{\circ}G_{C2:O}^{\text{liquid}} = +2 G_{CoO}^{\text{liquid}}$$

$${}^{\circ}G_{C3:O}^{\text{liquid}} = +2,5 G_{CoO}^{\text{liquid}} + 2119824,87$$

$${}^{\circ}G_{C2:Va}^{\text{liquid}} = + G_{Co}^{\text{liquid}}$$

$${}^{\circ}G_{C3:Va}^{\text{liquid}} = + G_{Co}^{\text{liquid}} + 189625,434$$

$${}^0L_{C2,C3:O}^{\text{liquid}} = -3806139,74 + 178,965279 \cdot T$$

(Fortsetzung siehe nächste Seite)

$${}^1L_{\text{C}_2\text{C}_3\text{O}}^{\text{liquid}} = +1408626,71$$

$${}^0L_{\text{C}_2\text{O},\text{Va}}^{\text{liquid}} = +123890,152$$

$${}^1L_{\text{C}_2\text{O},\text{Va}}^{\text{liquid}} = +7682,1673 - 6,72521325 \cdot T$$

---

*Tab. 7.3: Beschreibung der Parameter der freien Enthalpie im System Co-O.*

Funktion	Temperaturbereich [K]	$G(T) = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^{-1}$ [J/mol]				
		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
$G^{\text{CoO}}$	298,15-3000	-257067,55	316,80069	-54,446443	-0,002483939	446532,53
$G_{\text{N}}^{\text{Co}_3\text{O}_4}$	298,15-3000	-965669,492	871,323425	-142,400163	-0,0263782	1476096,62
$\Delta G_{\text{Inv}}^{\text{Co}_3\text{O}_4}$	298,15-3000	90000	16,723847			
$\Delta_{\text{w}} G_{\text{Co}}$	298,15-3000	-13529,836	134,62197	-22,745699	0,02212158	59892,75
$\Delta G_2^{\text{I}}$	298,15-3000	40000				
$G_{\text{CoO}}^{\text{liquid}}$	298,15-3000	-106911,332	75,471105	-32,9824464		
$G_{\text{N}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	298,15-3000	-1132117	1014,111	-174,9153	-0,00836658	1445640
$\Delta G_{\text{Inv}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	298,15-3000	46826	-27,266			
$\text{Kor } G^{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	298,15-3000	-858683	827,946	-137,0089		1453810
$\Delta G_{\text{g}}^{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	298,15-3000	25740,513	-15,324041			

Tab. 7.4: Beschreibung der G-Funktionen in den Systemen Co-O und Fe-O.

---

**Parameter der freien Enthalpie**


---

 **$\alpha$ -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, tetr. ( $\rho = 0,28$ )**

$${}^{\circ}G_{F2:F2}^{\alpha-(Mn,Fe)_3O_4} = +G_N^{Fe_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} + 1000$$

$$TC_{F2:F2}^{\alpha-(Mn,Fe)_3O_4} = 848$$

$$\text{magn } B_{F2:F2}^{\alpha-(Mn,Fe)_3O_4} = 44,54$$

$${}^{\circ}G_{F2:F3}^{\alpha-(Mn,Fe)_3O_4} = +G_N^{Fe_3O_4} + 1000$$

$$TC_{F2:F3}^{\alpha-(Mn,Fe)_3O_4} = 848$$

$$\text{magn } B_{F2:F3}^{\alpha-(Mn,Fe)_3O_4} = 44,54$$

$${}^{\circ}G_{F3:F2}^{\alpha-(Mn,Fe)_3O_4} = +G_N^{Fe_3O_4} + 1000$$

$$TC_{F3:F2}^{\alpha-(Mn,Fe)_3O_4} = 848$$

$$\text{magn } B_{F3:F2}^{\alpha-(Mn,Fe)_3O_4} = 44,54$$

$${}^{\circ}G_{F3:F3}^{\alpha-(Mn,Fe)_3O_4} = +G_N^{Fe_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} + 1000$$

$$TC_{F3:F3}^{\alpha-(Mn,Fe)_3O_4} = 848$$

$$\text{magn } B_{F3:F3}^{\alpha-(Mn,Fe)_3O_4} = 44,54$$

**Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kub. (Bixbyit)**

$${}^{\circ}G_{F3:F3:O}^{Bix} = {}^{Kor}G^{Fe_2O_3} + \Delta G_g^{Fe_2O_3}$$

---

*Tab. 7.5: Ergänzende Parameter der freien Enthalpie zu der Beschreibung von [91Sun] für das System Fe-O.*



---

**Parameter der freien Enthalpie**


---

**(Fe,Mn)<sub>1-Δ</sub>O (ρ = 0,28)**

$${}^0L_{F2,M3:O}^{(Fe,Mn)_{1-\Delta}O} = -240731,523 + 74,5122929 \cdot T$$

$${}^1L_{F2,M3:O}^{(Fe,Mn)_{1-\Delta}O} = +16182,1081 + 79,6260983 \cdot T$$

$${}^0L_{F2,M2:O}^{(Fe,Mn)_{1-\Delta}O} = +3075,0309$$

$${}^1L_{F2,M2:O}^{(Fe,Mn)_{1-\Delta}O} = +3900,58728$$

$${}^0L_{F3,M2:O}^{(Fe,Mn)_{1-\Delta}O} = +104507,216 - 43,2664972 \cdot T$$

$${}^1L_{F3,M2:O}^{(Fe,Mn)_{1-\Delta}O} = -59433,7932 + 4,61328994 \cdot T$$

$${}^0L_{F3,M3:O}^{(Fe,Mn)_{1-\Delta}O} = -302625,417 + 140,675017 \cdot T$$

**α-(Mn,Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ρ = 0,28)**

$${}^{\circ}G_{M2:F3}^{\alpha-(Mn,Fe)_3O_4} = +G_N^{MnFe_2O_4} + 20000$$

$$TC_{M2:F3}^{\alpha-(Mn,Fe)_3O_4} = 750 \quad \text{magn } B_{M2:F3}^{\alpha-(Mn,Fe)_3O_4} = 3$$

$${}^{\circ}G_{F3:M2}^{\alpha-(Mn,Fe)_3O_4} = +2G_N^{MnFe_2O_4} - G_N^{Fe_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{MnFe_2O_4} + 8000$$

$$TC_{F3:M2}^{\alpha-(Mn,Fe)_3O_4} = 732 \quad \text{magn } B_{F3:M2}^{\alpha-(Mn,Fe)_3O_4} = 10,684$$

$${}^{\circ}G_{F2:M3}^{\alpha-(Fe,Mn)_3O_4} = \frac{1}{3} \left[ 2 \left( G_N^{\alpha-Mn_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} - \Delta_w G_{Mn} \right) + G_N^{Fe_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{FeMn_2O_4} - \Delta G_4^r \right] + 8000$$

$${}^{\circ}G_{M3:F2}^{\alpha-(Fe,Mn)_3O_4} = \frac{1}{3} \left[ \left( G_N^{\alpha-Mn_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} - \Delta_w G_{Mn} \right) + 2G_N^{Fe_3O_4} + 2\Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{FeMn_2O_4} - 2\Delta G_4^r \right] + 20000$$

$${}^{\circ}G_{F2:M2}^{\alpha-(Fe,Mn)_3O_4} = 2G_N^{MnFe_2O_4} + \Delta G_{Inv}^{MnFe_2O_4} - G_N^{Fe_3O_4} + 2\Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} - \Delta G_5^r + 8000$$

$${}^{\circ}G_{M2:F2}^{\alpha-(Fe,Mn)_3O_4} = G_N^{\alpha-Mn_3O_4} + 2G_N^{Fe_3O_4} - 2G_N^{MnFe_2O_4} - \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{MnFe_2O_4} - \Delta G_1^r - \Delta G_6^r + 20000$$

$${}^{\circ}G_{M3:F3}^{\alpha-(Fe,Mn)_3O_4} = G_N^{MnFe_2O_4} + \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} - \Delta_w G_{Mn} - \Delta G_7^r + 20000$$

(Fortsetzung siehe nächste Seite)

$${}^{\circ}G_{F3:M3}^{\alpha-(Fe,Mn)_3O_4} = G_N^{Fe_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} + G_N^{\alpha-Mn_3O_4} - G_N^{MnFe_2O_4} - \Delta G_8^r + 8000$$

$${}^0L_{F3:F3,M3}^{\alpha-(Mn,Fe)_3O_4} = +20000$$

$${}^0L_{M2:F3,M3}^{\alpha-(Mn,Fe)_3O_4} = -5000$$

### $\beta$ -(Mn,Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $p=0,28$ )

$${}^{\circ}G_{M2:F3}^{\beta-(Mn,Fe)_3O_4} = +G_N^{MnFe_2O_4}$$

$$TC_{M2:F3}^{\beta-(Mn,Fe)_3O_4} = 750 \quad \text{magn } B_{M2:F3}^{\beta-(Mn,Fe)_3O_4} = 3$$

$${}^{\circ}G_{F3:M2}^{\beta-(Mn,Fe)_3O_4} = +2G_N^{MnFe_2O_4} - G_N^{Fe_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{MnFe_2O_4}$$

$$TC_{F3:M2}^{\beta-(Mn,Fe)_3O_4} = 732 \quad \text{magn } B_{F3:M2}^{\beta-(Mn,Fe)_3O_4} = 10,684$$

$${}^{\circ}G_{F2:M3}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} = \frac{1}{3} \left[ 2 \left( G_N^{\beta-Mn_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} - \Delta_w G_{Mn} \right) + G_N^{Fe_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{FeMn_2O_4} - \Delta G_4^r \right]$$

$${}^{\circ}G_{M3:F2}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} = \frac{1}{3} \left[ \left( G_N^{\beta-Mn_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} - \Delta_w G_{Mn} \right) + 2G_N^{Fe_3O_4} + 2\Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{FeMn_2O_4} - 2\Delta G_4^r \right]$$

$${}^{\circ}G_{F2:M2}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} = 2G_N^{MnFe_2O_4} + \Delta G_{Inv}^{MnFe_2O_4} - G_N^{Fe_3O_4} + 2\Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} - \Delta G_5^r$$

$${}^{\circ}G_{M2:F2}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} = G_N^{\beta-Mn_3O_4} + 2G_N^{Fe_3O_4} - 2G_N^{MnFe_2O_4} - \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{MnFe_2O_4} - \Delta G_1^r - \Delta G_6^r$$

$${}^{\circ}G_{M3:F3}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} = G_N^{MnFe_2O_4} + \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} - \Delta_w G_{Mn} - \Delta G_7^r$$

$${}^{\circ}G_{F3:M3}^{\beta-(Fe,Mn)_3O_4} = G_N^{Fe_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} + G_N^{\beta-Mn_3O_4} - G_N^{MnFe_2O_4} - \Delta G_8^r$$

$${}^0L_{F3:F3,M3}^{\beta-(Mn,Fe)_3O_4} = +20000$$

### (Fe,Mn)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kub.

$${}^{\circ}G_{M3:F3:O}^{Bix} = \frac{1}{4} G^{Mn_2O_3} + \frac{3}{4} \text{Kor } G^{Fe_2O_3} + \Delta G_g^{(Mn,Fe)_2O_3}$$

$${}^{\circ}G_{F3:M3:O}^{Bix} = \frac{3}{4} G^{Mn_2O_3} + \frac{1}{4} \text{Kor } G^{Fe_2O_3} + \Delta G_g^{Fe_2O_3} - \Delta G_g^{(Mn,Fe)_2O_3} + \Delta G_9^r$$

$${}^0L_{F3,M3:M3:O}^{Bix} = 7902,2192$$

(Fortsetzung siehe nächste Seite)

**Schmelze**

$${}^0L_{F2,M2:O}^{\text{liquid}} = +20502,1305 - 2,90012755 \cdot T$$

$${}^1L_{F2,M2:O}^{\text{liquid}} = +786,062511 - 2,18178796 \cdot T$$

$${}^0L_{F2,M3:O}^{\text{liquid}} = -55999,7155$$

$${}^0L_{M2:O,FeO_{1,5}}^{\text{liquid}} = +473,077306 - 16,788052 \cdot T$$

$${}^0L_{M3:O,FeO_{1,5}}^{\text{liquid}} = -39935,0754$$

$${}^0L_{F2,M2:Va}^{\text{liquid}} = -3950 + 0,489 \cdot T$$

$${}^1L_{F2,M2:Va}^{\text{liquid}} = +1145$$

---

*Tab. 7.6: Beschreibung der Parameter der freien Enthalpie im System Fe-Mn-O.*

Funktion	Temperaturbereich [K]	$G(T) = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^{-1}$ [J/mol]				
		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
$\Delta G_N^{\text{MnFe}_2\text{O}_4}$	298,15-3000	-1288344,11	1087,22897	-184,146535	-0,0009720605	1800617,28
$\Delta G_{\text{Inv}}^{\text{MnFe}_2\text{O}_4}$	298,15-3000	37074,6515				
$\Delta G_3^{\text{r}}$	298,15-3000	28753,2575				
$\Delta G_4^{\text{r}}, \Delta G_5^{\text{r}}, \Delta G_7^{\text{r}}, \Delta G_8^{\text{r}}$	298,15-3000	0				
$\Delta G_6^{\text{r}}$	298,15-3000	-17371,266				
$\Delta G_{\text{Inv}}^{\text{FeMn}_2\text{O}_4}$	298,15-3000	0				
$\Delta G_{\text{g}}^{(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3}$	298,15-3000	-128181,06	62,185629			
$\Delta G_9^{\text{r}}$	298,15-3000	34481,827				

Tab. 7.7: Beschreibung der G-Funktionen im System Fe-Mn-O.

---

**Parameter der freien Enthalpie**


---

**(Co,Fe)<sub>1-Δ</sub>O (ρ = 0,28)**

$${}^0L_{C2,F2:O}^{(Co,Fe)_{1-\Delta}O} = +2766,7694 + 2,1991063 \cdot T$$

$${}^1L_{C2,F2:O}^{(Co,Fe)_{1-\Delta}O} = +1664,9461 - 5,4472538 \cdot T$$

$${}^0L_{C2,F3:O}^{(Co,Fe)_{1-\Delta}O} = -31213,547 + 20,514543 \cdot T$$

$${}^1L_{C2,F3:O}^{(Co,Fe)_{1-\Delta}O} = +31138,236 - 3,522233 \cdot T$$

$${}^0L_{C3,F2:O}^{(Co,Fe)_{1-\Delta}O} = -13174,361 - 10,196523 \cdot T$$

$${}^1L_{C3,F2:O}^{(Co,Fe)_{1-\Delta}O} = -1898,1163 + 8,2943001 \cdot T$$

$${}^0L_{C3,F3:O}^{(Co,Fe)_{1-\Delta}O} = +929548,89 - 0,0944109 \cdot T$$

$${}^1L_{C3,F3:O}^{(Co,Fe)_{1-\Delta}O} = +33907,224 - 1,913219 \cdot T$$

**α-(Co,Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ρ=0,28)**

$${}^{\circ}G_{C2:F3}^{\alpha-(Co,Fe)_3O_4} = +G_N^{CoFe_2O_4} + 100000$$

$${}^{\circ}G_{F3:C2}^{\alpha-(Co,Fe)_3O_4} = 2G_N^{CoFe_2O_4} - G_N^{Fe_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{CoFe_2O_4} + 100000$$

$${}^{\circ}G_{F2:C3}^{\alpha-(Co,Fe)_3O_4} = \frac{1}{3} \left[ 2 \left( G_N^{Co_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Co_3O_4} - \Delta_w G_{Co} \right) + G_N^{Fe_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{FeCo_2O_4} - \Delta G_{11}^r \right] + 100000$$

$${}^{\circ}G_{C3:F2}^{\alpha-(Co,Fe)_3O_4} = \frac{1}{3} \left[ \left( G_N^{Co_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Co_3O_4} - \Delta_w G_{Co} \right) + 2G_N^{Fe_3O_4} + 2\Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{FeCo_2O_4} - 2\Delta G_{11}^r \right] + 100000$$

$${}^{\circ}G_{F2:C2}^{\beta-(Co,Fe)_3O_4} = 2G_N^{CoFe_2O_4} + \Delta G_{Inv}^{CoFe_2O_4} - G_N^{Fe_3O_4} + 2\Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} - \Delta G_{12}^r$$

$${}^{\circ}G_{C2:F2}^{\alpha-(Co,Fe)_3O_4} = G_N^{Co_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Co_3O_4} - 2\Delta_w G_{Co} + 2G_N^{Fe_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} - 2G_N^{CoFe_2O_4} - \Delta G_{Inv}^{CoFe_2O_4} - \Delta G_2^r - \Delta G_{13}^r + 100000$$

$${}^{\circ}G_{C3:F3}^{\alpha-(Co,Fe)_3O_4} = G_N^{CoFe_2O_4} + \Delta G_{Inv}^{Co_3O_4} - \Delta_w G_{Co} - \Delta G_{14}^r + 100000$$

$${}^{\circ}G_{F3:C3}^{\alpha-(Co,Fe)_3O_4} = G_N^{Fe_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} + G_N^{Co_3O_4} - G_N^{CoFe_2O_4} - \Delta G_{15}^r + 100000$$

(Fortsetzung siehe nächste Seite)

**$\beta$ -(Co,Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $\rho=0,28$ )**

$${}^{\circ}G_{C2:F3}^{\beta-(Co,Fe)_3O_4} = +G_N^{CoFe_2O_4}$$

$$TC_{C2:F3}^{\beta-(Co,Fe)_3O_4} = 500 \quad \text{magn } B_{C2:F3}^{\beta-(Co,Fe)_3O_4} = -11$$

$${}^{\circ}G_{F3:C2}^{\beta-(Co,Fe)_3O_4} = 2G_N^{CoFe_2O_4} - G_N^{Fe_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{CoFe_2O_4}$$

$$TC_{F3:C2}^{\beta-(Co,Fe)_3O_4} = 850 \quad \text{magn } B_{F3:C2}^{\beta-(Co,Fe)_3O_4} = -34$$

$${}^{\circ}G_{F2:C3}^{\beta-(Co,Fe)_3O_4} = \frac{1}{3} \left[ 2 \left( G_N^{Co_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Co_3O_4} - \Delta_w G_{Co} \right) + G_N^{Fe_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{FeCo_2O_4} - \Delta G_{11}^r \right]$$

$${}^{\circ}G_{C3:F2}^{\beta-(Co,Fe)_3O_4} = \frac{1}{3} \left[ \left( G_N^{Co_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Co_3O_4} - \Delta_w G_{Co} \right) + 2G_N^{Fe_3O_4} + 2\Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{FeCo_2O_4} - 2\Delta G_{11}^r \right]$$

$${}^{\circ}G_{F2:C2}^{\beta-(Co,Fe)_3O_4} = 2G_N^{CoFe_2O_4} + \Delta G_{Inv}^{CoFe_2O_4} - G_N^{Fe_3O_4} + 2\Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} - \Delta G_{12}^r$$

$${}^{\circ}G_{C2:F2}^{\beta-(Co,Fe)_3O_4} = G_N^{Co_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Co_3O_4} - 2\Delta_w G_{Co} + 2G_N^{Fe_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} - 2G_N^{CoFe_2O_4} - \Delta G_{Inv}^{CoFe_2O_4} - \Delta G_2^r - \Delta G_{13}^r$$

$${}^{\circ}G_{C3:F3}^{\beta-(Co,Fe)_3O_4} = G_N^{CoFe_2O_4} + \Delta G_{Inv}^{Co_3O_4} - \Delta_w G_{Co} - \Delta G_{14}^r$$

$${}^{\circ}G_{F3:C3}^{\beta-(Co,Fe)_3O_4} = G_N^{Fe_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Fe_3O_4} + G_N^{Co_3O_4} - G_N^{CoFe_2O_4} - \Delta G_{15}^r$$

$${}^{\circ}TC_{F3:C3}^{\beta-(Co,Fe)_3O_4} = 800$$

$${}^0L_{F3:C2,C3}^{\beta-(Co,Fe)_3O_4} = +100000 - 50 \cdot T$$

$${}^1L_{F3:C2,C3}^{\beta-(Co,Fe)_3O_4} = -70000$$

$${}^0L_{C2:C3,F3}^{\beta-(Co,Fe)_3O_4} = +47000 - 7 \cdot T$$

**Schmelze**

$${}^0L_{C2,F2:O}^{liquid} = -41754,935$$

$${}^0L_{C3,F2:O}^{liquid} = -973232,8$$

$${}^0L_{C2,F2:Va}^{liquid} = -9312$$

$${}^1L_{C2,F2:Va}^{liquid} = -1752$$

Tab. 7.8: Beschreibung der Parameter der freien Enthalpie im System Co-Fe-O.

Funktion	Temperaturbereich [K]	$G(T) = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^{-1}$ [J/mol]				
		A	B	C	D	E
$\Delta G_N^{\text{CoFe}_2\text{O}_4}$	298,15-3000	-1118774,2	1060,5109	-179,24072	-0,006996593	1495720,7
$\Delta G_{\text{Inv}}^{\text{CoFe}_2\text{O}_4}$	298,15-3000	-44292,563	25,064813			
$\Delta G_{10}^r \dots \Delta G_{15}^r$	298,15-3000	0				

Tab. 7.9: Beschreibung der G-Funktionen im System Co-Fe-O.

Funktion	Temperaturbereich [K]	$G(T) = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^{-1}$ [J/mol]				
		A	B	C	D	E
$G_N^{\text{CoMn}_2\text{O}_4} = +G^{\text{CoO}} + G^{\text{Mn}_2\text{O}_3} + \Delta G_{\text{form}}^{\text{CoMn}_2\text{O}_4}$						
$\Delta G_{\text{form}}^{\text{CoMn}_2\text{O}_4}$	298,15-3000	-13715,422	-3,5031681			
$\Delta G_{\text{Inv}}^{\text{CoMn}_2\text{O}_4}$	298,15-3000	100000	10			
$\Delta G_{17}^r \dots \Delta G_{21}^r$	298,15-3000	0				

Tab. 7.10: Beschreibung der G-Funktionen im System Co-Mn-O.

---

**Parameter der freien Enthalpie**


---

**(Co,Mn)<sub>1-Δ</sub>O (p=0,28)**

$${}^0L_{C2,M2:O}^{(Co,Mn)_{1-\Delta}O} = +4694,067 - 0,5084534 \cdot T$$

$${}^0L_{C3,M2:O}^{(Co,Mn)_{1-\Delta}O} = +4355,7603$$

$${}^0L_{C3,M3:O}^{(Co,Mn)_{1-\Delta}O} = +901588,87$$

**α-(Co,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (p=0,28)**

$${}^{\circ}G_{C2:M3}^{\alpha-(Co,Mn)_3O_4} = G_N^{CoMn_2O_4} = G^{CoO} + G^{Mn_2O_3} + \Delta G_{form}^{CoMn_2O_4} + 3000$$

$$TC_{C2:M3}^{\alpha-(Co,Mn)_3O_4} = 0 \quad \text{magn } B_{C2:M3}^{\alpha-(Co,Mn)_3O_4} = 0$$

$${}^{\circ}G_{M3:C2}^{\alpha-(Co,Mn)_3O_4} = 2G_N^{CoMn_2O_4} - \frac{3}{2}G_N^{\alpha-Mn_3O_4} - \frac{1}{2}\Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} \\ + \Delta G_{Inv}^{CoMn_2O_4} - \frac{1}{2}\Delta G_1^r + 20000$$

$${}^{\circ}G_{M2:C3}^{\alpha-(Co,Mn)_3O_4} = \frac{1}{3}\left(G_N^{\alpha-Mn_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} + 2\Delta_w G_{Mn} - \Delta G_1^r - \Delta G_{17}^r\right) \\ + 2\left(G_N^{Co_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Co_3O_4} + 2\Delta_w G_{Co} - \Delta G_2^r\right) - \Delta G_{Inv}^{MnCo_2O_4} + 20000$$

$${}^{\circ}G_{C3:M2}^{\alpha-(Co,Mn)_3O_4} = \frac{1}{3}\left(G_N^{Co_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Co_3O_4} + 2\Delta_w G_{Co} - \Delta G_2^r - 2\Delta G_{17}^r\right) \\ + 2\left(G_N^{\alpha-Mn_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} + 2\Delta_w G_{Mn} - \Delta G_1^r\right) + \Delta G_{Inv}^{MnCo_2O_4} + 3000$$

$${}^{\circ}G_{M2:C2}^{\alpha-(Co,Mn)_3O_4} = 2G_N^{CoMn_2O_4} + \Delta G_{Inv}^{CoMn_2O_4} - G_N^{\alpha-Mn_3O_4} - 2\Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} \\ + 2\Delta_w G_{Mn} - \Delta G_1^r - \Delta G_{18}^r + 20000$$

$${}^{\circ}G_{C2:M2}^{\alpha-(Co,Mn)_3O_4} = 2G_N^{\alpha-Mn_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} + G_N^{Co_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Co_3O_4} \\ - 2G_N^{CoMn_2O_4} - \Delta G_{Inv}^{CoMn_2O_4} + 2\Delta_w G_{Co} - \Delta G_2^r + \Delta G_{19}^r + 3000$$

$${}^{\circ}G_{C3:M3}^{\alpha-(Co,Mn)_3O_4} = G_N^{CoMn_2O_4} + \Delta G_{Inv}^{Co_3O_4} - \Delta_w G_{Co} - \Delta G_{20}^r + 3000$$

$${}^{\circ}G_{M3:C3}^{\alpha-(Co,Mn)_3O_4} = G_N^{\alpha-Mn_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} + G_N^{Co_3O_4} - G_N^{CoMn_2O_4} \\ - \Delta_w G_{Mn} + -\Delta G_{21}^r + 20000$$

(Fortsetzung siehe nächste Seite)



$${}^0L_{C2:C3,M3}^{\alpha-(Co,Mn)_3O_4} = -33293,514$$

$${}^0L_{C2,M3:M3}^{\alpha-(Co,Mn)_3O_4} = +23124,535$$

### $\beta-(Co,Mn)_3O_4$ ( $p=0,28$ )

$$\circ G_{C2:M3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} = G_N^{CoMn_2O_4} = G^{CoO} + G^{Mn_2O_3} + \Delta G_{form}^{CoMn_2O_4}$$

$$TC_{C2:M3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} = -500 \quad \text{magn } B_{C2:M3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} = 0$$

$$\circ G_{M3:C2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} = 2G_N^{CoMn_2O_4} + \Delta G_{Inv}^{CoMn_2O_4} - G_N^{\beta-Mn_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} + \Delta_w G_{Mn}$$

$$\circ G_{M2:C3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} = \frac{1}{3} \left( G_N^{\beta-Mn_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} + 2\Delta_w G_{Mn} - \Delta G_1^r - \Delta G_{17}^r \right) + 2 \left( G_N^{Co_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Co_3O_4} + 2\Delta_w G_{Co} - \Delta G_2^r \right) - \Delta G_{Inv}^{MnCo_2O_4}$$

$$\circ G_{C3:M2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} = \frac{1}{3} \left( G_N^{Co_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Co_3O_4} + 2\Delta_w G_{Co} - \Delta G_2^r - 2\Delta G_{17}^r \right) + 2 \left( G_N^{\beta-Mn_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} + 2\Delta_w G_{Mn} - \Delta G_1^r \right) + \Delta G_{Inv}^{MnCo_2O_4}$$

$$\circ G_{M2:C2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} = 2G_N^{CoMn_2O_4} + \Delta G_{Inv}^{CoMn_2O_4} - G_N^{\beta-Mn_3O_4} - 2\Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} + 2\Delta_w G_{Mn} - \Delta G_1^r - \Delta G_{18}^r$$

$$\circ G_{C2:M2}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} = 2G_N^{\beta-Mn_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} + G_N^{Co_3O_4} - \Delta G_{Inv}^{Co_3O_4} - 2G_N^{CoMn_2O_4} - \Delta G_{Inv}^{CoMn_2O_4} + 2\Delta_w G_{Co} - \Delta G_2^r + \Delta G_{19}^r$$

$$\circ G_{C3:M3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} = G_N^{CoMn_2O_4} + \Delta G_{Inv}^{Co_3O_4} - \Delta_w G_{Co} - \Delta G_{20}^r$$

$$\circ G_{M3:C3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} = G_N^{\beta-Mn_3O_4} + \Delta G_{Inv}^{Mn_3O_4} + G_N^{Co_3O_4} - G_N^{CoMn_2O_4} - \Delta_w G_{Mn} + -\Delta G_{21}^r$$

$${}^0L_{C2:C3,M3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} = -33293,514$$

$${}^0L_{C2,M3:M3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} = +23124,535$$

$$TC_{C2:C3,M3}^{\beta-(Co,Mn)_3O_4} = -850$$

(Fortsetzung siehe nächste Seite)

---

**Schmelze**

$${}^0L_{C2,M2:O}^{\text{liquid}} = +386720,968 - 217,53791 \cdot T$$

$${}^1L_{C2,M2:O}^{\text{liquid}} = +29758,1081$$

$${}^0L_{C2,M3:O}^{\text{liquid}} = +86653,7614$$

$${}^0L_{C3,M2:O}^{\text{liquid}} = -1060385,1$$

$${}^0L_{C2,M2:Va}^{\text{liquid}} = -29476$$


---

*Tab. 7.11: Beschreibung der Parameter der freien Enthalpie im System Co-Mn-O.*

---



---

**Parameter der freien Enthalpie**


---

 **$\beta\text{-(Co,Fe,Mn)}_3\text{O}_4$  ( $p=0,28$ )**

$${}^0L_{F3:C2,M3}^{\beta\text{-(Co,Fe,Mn)}_3\text{O}_4} = +93280,6612$$

$${}^0L_{M2:C2,F3}^{\beta\text{-(Co,Fe,Mn)}_3\text{O}_4} = +107472,36$$

$${}^0L_{C2,M2:F3}^{\beta\text{-(Co,Fe,Mn)}_3\text{O}_4} = +76044,3409$$


---

*Tab. 7.12: Beschreibung der Parameter der freien Enthalpie im System Co-Fe-Mn-O.*

## Lebenslauf

Name: Reinhold Jakob Weiland  
Geburtsdatum: 10. Juni 1972  
Geburtsort: Püttlingen  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch

### **Schulbildung:**

1978 – 1982      Grundschule Dilsburg  
1982 – 1991      Realgymnasium Lebach

### **Studium:**

1991 – 1997      Studium der Werkstoffwissenschaften an der Universität des Saarlandes, Saarbrücken  
1993              Diplomvorprüfung  
April 1997      Abschluss der Diplomarbeit am Institut für Metallische Werkstoffe der Universität des Saarlandes, Thema: „Untersuchungen zum Metal Injection Moulding von Titan technischer Reinheit“  
Oktober 1997    Diplomprüfung

### **Promotion:**

seit Februar 1998:    Wissenschaftliche Tätigkeit am Institut für Nichtmetallische und Anorganische Materialien der Universität Stuttgart und am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Abteilung Aldinger, mit dem Ziel der Promotion, Thema: „Untersuchungen zur Thermodynamik oxidischer Lösungsphasen im System Co-Fe-Mn-O“