

Wirkungsweise und Besonderheiten der Sauerstoffbestimmung mit ZrO_2 -Sonden

Von Günther Heimke, Mannheim

(Vortrag auf der 52. Glastechnischen Tagung am 24. Mai 1978 in Goslar)

(Mitteilung aus der Friedrichsfeld GmbH, Steinzeug- und Kunststoffwerke, Mannheim)

(Eingegangen am 24. Mai 1978)

Im sogenannten stabilisierten ZrO_2 erfolgt der elektrische Ladungstransport bevorzugt über Sauerstoffleerstellen. Damit herstellbare Sauerstoffkonzentrationsketten ermöglichen die Bestimmung von Sauerstoffaktivitäten in Gasen und Flüssigkeiten. Die Ergebnisse

solcher Messungen sind meist nicht identisch mit anderweitig bestimmten Sauerstoffkonzentrationen, gestatten aber in vielen Fällen andere und für manche Anwendungen weitergehende Aussagen.

Method of use and particulars concerning the measurement of oxygen with ZrO_2 probes

Electric charge transport in stabilized ZrO_2 depends on oxygen vacancies. This permits the use of this material to determine oxygen activities in gases and liquids by means of an oxygen concentration cell. The results of such measurements are not always in agreement with

oxygen concentrations determined by other techniques but they allow in many cases other and for several applications more detailed statements.

Principe et particularités du dosage de l'oxygène à l'aide des sondes de ZrO_2

Dans ZrO_2 dit stabilisé, le transport des charges électriques se fait de préférence par les lacunes d'oxygène. Les chaînes de concentration d'oxygène que l'on peut obtenir ainsi permettent de déceler les activités de l'oxygène dans les gaz et les liquides. Les résultats de ces

mesures concordent rarement avec les valeurs de concentration obtenues par ailleurs, mais ils permettent souvent de tirer des conclusions permettant d'envisager d'autres applications.

Die Anwendung keramischer Ionenleiter für die Sauerstoffaktivitätsmessungen beruht auf der Nernstgleichung:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p'}{p''};$$

dabei sind: E = Potentialdifferenz, R = Gaskonstante, T = Temperatur, F = Faraday-Konstante, p' und p'' = Sauerstoffpartialdrücke.

In der Gleichung kommen die Eigenschaften des benutzten Elektrolyten nicht vor. Demnach sollten die Meßergebnisse vom Werkstoff unabhängig sein, sofern er die Voraussetzungen für diese Gleichung erfüllt.

Eine einfache Umformung gestattet es, diese Voraussetzungen zu erkennen und zu diskutieren:

$$\frac{4FE}{T} = R \ln \frac{p'}{p''},$$

$$\frac{\Delta Q}{T} = R \ln \Delta W = \Delta S.$$

Dazu wurde $4FE = \Delta Q$ gesetzt, der mit dem Potentialaufbau bei der Temperatur T verbundenen Arbeit, und $p'/p'' = \Delta W$, der thermodynamischen Wahrscheinlichkeitsdifferenz der beiden Drücke p' und p'' . Damit wird klar, daß die Nernstgleichung nur eine andere Schreibweise der Definition der Entropieänderung ΔS ist.

Es gelten also zunächst alle Voraussetzungen, die für diese Entropiedefinition gelten. Alle beteiligten Prozesse müssen also stets im Gleichgewicht gehalten werden. Dies bedeutet elektrisch, daß zur Bestimmung der Potentialdifferenz E kein Strom entnommen werden darf, ja daß überhaupt kein Ladungstransport von dem Gebiet mit dem Sauerstoffpartialdruck p' zu dem Gebiet mit dem Sauerstoffpartialdruck p'' erfolgen darf. Hinzu kommen die nahezu trivialen Forderungen, daß sich die Potentialdifferenz E bis zum Beginn ihrer Messung eingestellt haben muß, d. h. praktisch, daß sie sich möglichst schnell einstellen sollte und daß ferner natürlich zusätzliche Fremdspannungen vermieden werden müssen, z. B. Thermospannungen.

1. Einfaches (geometrisches) Bild zur Ionenleitung in stabilisiertem ZrO_2

Der zur Realisierung der Nernstgleichung möglichst reine Ionenleiter wird verhältnismäßig gut durch die stabilisierten Zirkondioxidphasen angenähert. Für das Zustandekommen dieser Ionenleitung wurde ein verhältnismäßig einfaches geometrisches Bild erarbeitet, das als Modell zum Verständnis der Auswirkungen fertigungstechnischer Variationen auf die interessierenden Eigenschaften keramischer Ionenleiter sehr nützlich ist.

Das stabilisierte Zirkondioxid kristallisiert in der kubischen Fluoritstruktur. Die Elementarzelle dieser Struktur ist in Bild 1 wiedergegeben [1]. Die eingezeichneten leeren Kreise stellen die Anionen, also die Sauerstoffionen dar. Die schraffiert gefüllten Kreise symbolisieren die Zirkonionen.

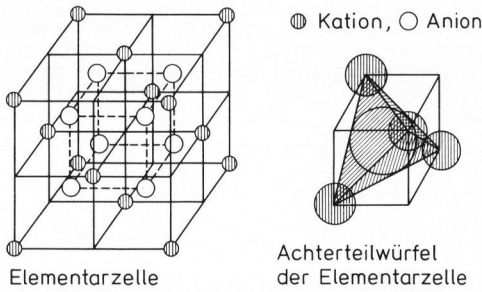


Bild 1. Elementarzelle der kubischen Fluoritstruktur (nach [1]) mit Andeutung der Anionen- und Kationengitter.

Die Anionen und Kationen bilden jeweils für sich ein Teilgitter, das in dieser Darstellung gut hervorgehoben ist. Innerhalb des Kationenteilgitters ist der kürzeste Abstand von einem Zirkon- zum nächsten Zirkonion die Diagonale der Würfelflächen. Eine Nachzählung zeigt, daß jedes Kation acht derartige nächste Nachbarn besitzt.

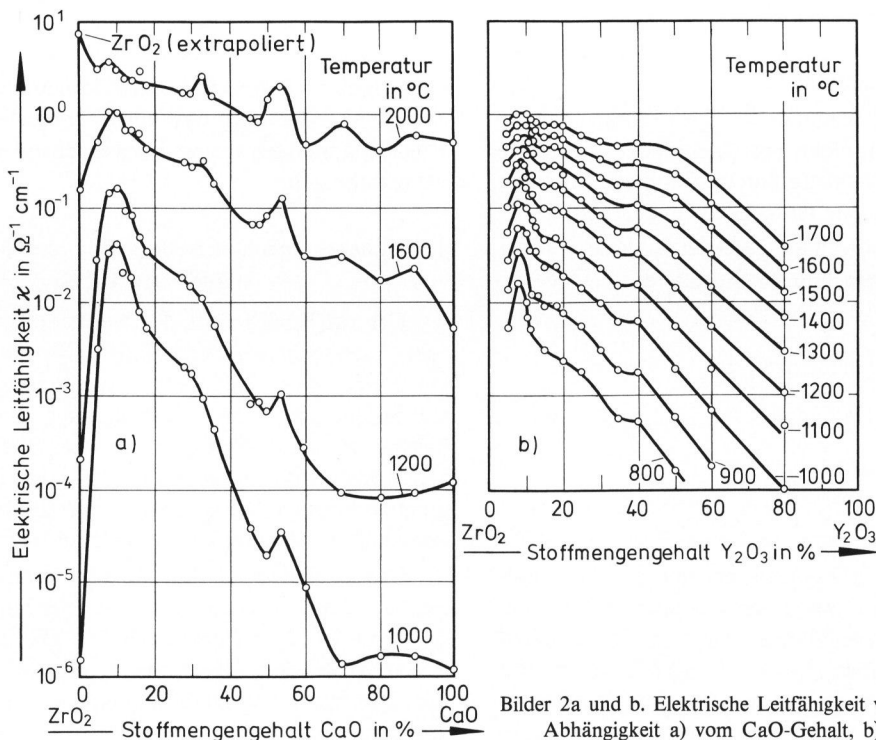
Wird, wie es zur Stabilisierung der kubischen Phase notwendig ist, ein Teil dieser vierfach positiv geladenen Zirkonionen durch zweifach positiv geladene Calciumionen ersetzt, so verlangt die Aufrechterhaltung der Elektroneutralität des Gitters die Entstehung einer Sauerstoffleerstelle im Anionenteilgitter. Beim Ersatz durch dreiwertige Yttriumionen wird aus dem gleichen Grund eine Sauerstoffleerstelle für je zwei Yttriumionen benötigt.

Die guten Sauerstoffionenleitungseigenschaften beruhen darauf, daß die Verteilung der Stabilisierungionen auf die Kationenplätze nach den Gesetzen des Zufalls erfolgt, d. h. ohne Überstrukturbildung. Daran gekoppelt ist die Erzeugung der Sauerstoffleerstellen, die genauso zufällig verteilt sind.

Damit eine Sauerstoffleerstelle mit möglichst geringer Energie durch ein solches Gitter wandern kann, ist es günstig, wenn mindestens einer der nächst benachbarten Anionenplätze auch eine Leerstelle ist. Wenn dies im statistischen Mittel der Fall ist, so können Sauerstoffleerstellen verhältnismäßig leicht durch das ganze Gitter wandern. Das bedeutet, daß beim Ersatz eines Achteils aller Zirkonionen durch Calciumionen oder Yttriumionen mit günstiger Sauerstoffionenleitfähigkeit zu rechnen ist.

Nach diesem Bild sollte erwartet werden, daß auch bei Ersatz von mehr als $\frac{1}{8}$ der Zr^{4+} -Ionen, entsprechend einem Stoffmengengehalt von etwa 12 % CaO oder von etwa 6,5 % Y_2O_3 die Leitfähigkeit noch zunimmt, da dadurch sowohl die Zahl der Ladungsträger als auch ihre Beweglichkeit durch Abnahme der mittleren Springentfernung zunehmen sollten. Dem wirkt die Größe des substituierten Kations entgegen: Während der Ionenradius des Zr^{4+} 0,79 Å beträgt, ist er beim Ca^{2+} 0,99 Å und beim Y^{3+} 0,92 Å. Das Sauerstoffion muß ja zum Verlassen des Gitterplatzes durch eine von drei Kationen gebildete Tetraederfläche hindurchtreten, um in eine Anionenleerstelle zu gelangen. Die dazu benötigte Energie wird mit der Größe der Kationen wachsen. Der kleinere Radius des Yttriumions weist bereits auf eine günstigere Sprungwahrscheinlichkeit einer Sauerstoffleerstelle bei Yttriumstabilisierung hin, ihre geringere Anzahl wirkt sich in gleicher Richtung aus.

Dieses einfache Modell gestattet also nicht nur, das Leitfähigkeitsmaximum des stabilisierten Zirkonoxids bei einem Stoffmengengehalt von 12 % Sauerstoffionenleerstellen zu verstehen, auch die merklich höheren Leitfähigkeitswerte des yttriumstabilisierten Materials passen in



Bilder 2a und b. Elektrische Leitfähigkeit von ZrO_2 -Keramik [1] in Abhängigkeit a) vom CaO-Gehalt, b) vom Y_2O_3 -Gehalt.

diese Vorstellung. Die Bilder 2a und b zeigen die entsprechenden Werte für CaO- und Y₂O₃-stabilisierte Zirkonoxide.

2. Anforderungen an den Ionenleiter

Zum Vermeiden jeglichen Stromflusses muß der Ionenleiter selber völlig frei von anderen elektrischen Leitungsvorgängen gehalten werden. Dies bedingt, daß elektronenfreisetzende Gitterstörungen, seien es Verunreinigungen oder Gitterfehler wie zusätzliche Leerstellen oder Leerstellenagglomerate oder Versetzungen, vermieden werden. Da es für die Erfüllung der Nernstgleichung für Meßzwecke nicht so sehr auf extrem hohe Leitfähigkeitswerte ankommt, könnte an sich eine gewisse geschlossene Porosität im Ionenleiter in Kauf genommen werden. Von diesen Möglichkeiten wird auch zugunsten einer Erhöhung der Temperaturwechselbeständigkeit in gewissen Fällen Gebrauch gemacht. Dort jedoch, wo die Sauerstoffpermeation von Einfluß wird, ist eine hohe Werkstoffdichte erforderlich. Dies trifft natürlich für Messungen bei hohen Temperaturen und für Messungen an abgeschlossenen Gassystemen zu [2].

3. Möglichkeiten der keramischen Fertigung zur Erfüllung der Anforderungen

Bei der oxidkeramischen Fertigung wird meist von pulverförmigen Rohstoffen ausgegangen. Sie werden im allgemeinen, gegebenenfalls nach dem Homogenisieren und Mischen, einer Reaktionsglühung unterworfen, in der


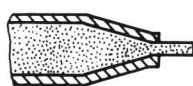



die gewünschten Phasen hergestellt werden. Um ein möglichst gleichmäßiges Ergebnis zu erzielen, muß diese, auch Calcinierung genannte, Wärmebehandlung so weit geführt werden, daß meist recht gut ausgebildete Kristallite vorliegen. Diese sind dann entsprechend reaktionsträge und würden beim anschließenden Sintern nur zu unvollständigen Ergebnissen führen.

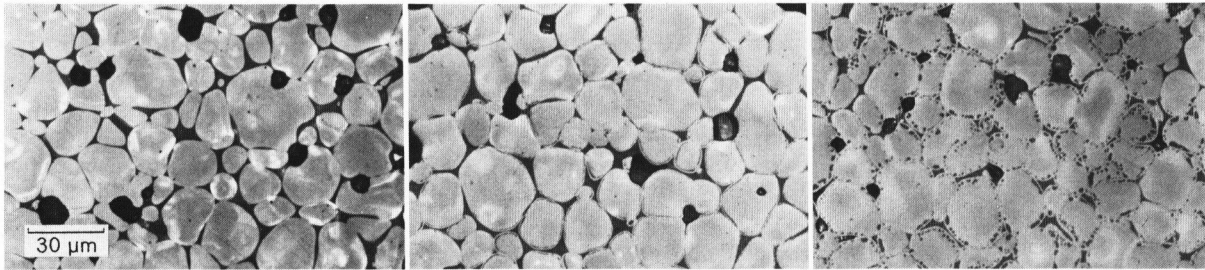
Die Calcinierungsprodukte müssen daher wieder zerkleinert werden, wobei meist durch die dafür durchgeführte Mahlbehandlung eine größere Zahl von Gitterfehlern in die Pulverkristallite eingehämmert wird. Zugleich dient diese Mahlbehandlung der Homogenisierung und der Vorbereitung der Granulation. Da derart feine Pulver schwierig zu handhaben und schlecht mit der notwendigen Gleichmäßigkeit und Arbeitsgeschwindigkeit zu Formkörpern verarbeitet werden können, werden die Pulver nach dem Mahlen für die jeweils vorgesehenen Formgebungsmethoden vorbereitet.

Die keramischen Formgebungsverfahren sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Auswahl hängt vor allem von der Eigenschaftskombination ab, die das Fertigteil aufweisen soll, da nicht jedes Formgebungsverfahren alle Bedingungen gleichzeitig zu erfüllen gestattet.

So ist es z. B. notwendig, einen Formkörper mit sehr hoher Dichte (Gründichte) und möglichst vollständiger Texturfreiheit zu haben, wenn vom Fertigprodukt gleichzeitig das Erreichen fast vollständiger Einkristalldichte unter Aufrechterhaltung kleiner und gleichmäßiger Kornabmessungen verlangt wird. Dann ist die Benutzung eines Formgebungsverfahrens, bei dem ein hoher Zusatz an

Tabelle 1. Übersicht über keramische Formgebungsverfahren

Formgebungsverfahren	Funktionsschema	Herstellbare Formen, empfohlene Abmessungen	Werkzeugaufwand	Besonderheiten
Automaten- oder Trockenpressen		Tablettenähnliche Teile: Höhe in Preßrichtung möglichst nicht größer als dreifacher Durchmesser, Lochabstände > 0,2 Durchmesser, Lochdurchmesser > 0,1 Höhe	Hartmetallwerkzeuge	geeignet für hohe Stückzahlen, aber Inhomogenitäten im Preßling
Strangpressen		Ablängbare Stränge: Durchmesser 15 bis 40 mm, Wanddicke > 1 mm, Längen bis 1000 mm	Spritzdüsen meist aus gehärtetem Stahl	für Durchsatz großer Mengen geeignet, Preßlinge meist nicht vollständig homogen, Texturen
Schlickerguß		Gußstücke komplexer Gestalt bei Stückgewichten bis 5 kg und Abmessungen bis 400 mm	Gipsformen nach Holzmodell	Gußteile nicht homogen, Dichte der Gußteile geringer als bei anderen Verfahren
Druckguß		In einfach geteilter Form herstellbare Teile mit Stückgewichten bis zu 250 g	Formen aus Stahl	geeignet für höhere Stückzahlen komplexer Gestalt
isostatisches Pressen und Trockenschleifen		Bevorzugt Rotationskörper: größter Durchmesser 320 mm, größte Länge 600 mm	Gummiformen, evtl. mit Stahlkernen	i. a. Nacharbeit der Preßlinge notwendig, beste Materialhomogenität



Bilder 3a bis c. Teilweise Entstabilisierung von Zirkonoxidkeramik durch eine Wärmebehandlung [3];
a) Zustand nach dem Sintern, b) bei 1200 °C, c) bei 1300 °C.

Plastifizierungsmitteln notwendig ist, nicht mehr möglich.

Beim Sintern wird das geformte Pulverhaufwerk in einen polykristallinen Festkörper verwandelt. Bei den hier betrachteten Werkstoffen erfolgen die entsprechenden Reaktionen meist im festen Zustand. Die damit zusammenhängenden Rekristallisationen sind mit Kornwachstum auf etwa mindestens das Zehnfache der Ausgangskorngröße verbunden. Makroskopisch tritt dabei eine Schwindung im Volumengehalt von etwa 50 % ein, mit entsprechender linearer Schwindung von etwa 15 bis 17 %.

Werden, wie im erwähnten Beispiel, gleichzeitig hohe Dichte und hohe Feinkörnigkeit angestrebt, so muß diese Schwindung beim Sintern möglichst gering gehalten werden, denn sie kann im wesentlichen nur über Kornwachstum erzielt werden. Dies aber bedingt, wie oben schon erwähnt, eine bereits möglichst große Dichte vor Beginn der Sinterung.

Zu diesen allgemein keramischen Gesichtspunkten treten beim stabilisierten Zirkondioxid noch die Probleme auf, die aus der nicht vollständigen Stabilität der kubischen Mischkristallphasen resultieren. Es kann nämlich unter entsprechenden Bedingungen zu Entmischungerscheinungen kommen, wie sie durch die drei Gefügaufnahmen in den Bildern 3a bis c dokumentiert sind. Es handelt sich dabei in Bild 3a um eine stabilisierte Zirkondioxidkeramik im gesinterten Zustand, während Bild 3b nach Temperung bei 1200 und Bild 3c nach Temperung bei 1300 °C aufgenommen wurden. Natürlich würden derartige Entmischungerscheinungen das Leitfähigkeitsverhalten drastisch beeinflussen.

4. Fehlerquellen

Die Hauptfehlerquellen für die EMK-Messungen in Gasen lassen sich in drei Gruppen einteilen:

1. die Permeation durch den Festelektrolyten;
2. innerer Kurzschluß durch Elektronenleitung, hervorgerufen durch Verunreinigungen oder Gitterfehler;
3. Elektrodenreaktionen.

Diese drei Arten von Fehlerquellen sollen im Zusammenhang mit den vorstehend beschriebenen keramischen Fertigungsmethoden kurz besprochen werden.

4.1. Permeation

Es ist verschiedentlich nachgewiesen worden, daß die Sauerstoffpermeation durch die Diffusion von Sauerstoffionen in Begleitung von Defektelektronen (p-Elektronen) erfolgt und daß die Konzentration der p-Elektronen für die Größe dieser Permeation ausschlaggebend ist [2]. Sofern die Konzentration der p-Elektronen durch die Sauerstoffaktivität der Gaselektroden bestimmt ist, kann sie durch den Elektrolyten nicht beeinflußt werden. Soll der Elektrolyt selbst dazu nichts beitragen, darf er keine Quellen von p-Elektronen enthalten. Dies ist die erste Forderung nach Gitterfehlerfreiheit.

4.2. Vermeidung des inneren Kurzschlusses durch Elektronenleitung

Diese Forderung ist nur dadurch zu erfüllen, daß der keramische Ionenleiter möglichst frei von Gitterfehlern ist. Wenn verunreinigende Elemente vorhanden sind, so wurde bereits festgestellt, daß Ionen mehrerer Wertigkeitszustände zu einer schädlichen Elektronenleitung führen. Sie bieten nicht nur Elektronen als Ladungsträger, sondern durch den Wertigkeitswechsel auch gleich den Leitungsmechanismus.

Es ist zu erwarten, daß sich auch Gitterfehler, wie Versetzungen oder Stapelfehler, in ähnlicher Weise auswirken können. Messungen, die solche Effekte belegen, sind allerdings noch nicht bekannt.

4.3. Elektrodenreaktionen

Reaktionen an den Gaselektroden können im wesentlichen zweierlei Wirkungen haben: Sie können durch Fremdphasenbildung eine Diffusionshemmung bewirken, die eine Gleichgewichtseinstellung an der Elektrolytoberfläche verzögert: „Die Zelle wird langsamer“.

Es können aber auch durch Fremdphasen Zusatzspannungen entstehen, schon allein dadurch, daß, falls die Messung nicht ganz stromlos erfolgt, diese Zusatzphasen selbst einen hohen Widerstand haben. Sie können aber auch selbst Anlaß zu zusätzlichen Spannungen werden.

Bei der Herstellung sauerstoffionenleitender keramischer Teile, die meist besondere Technologien erfordert, werden aber oft Zusätze zur Förderung der Schwindung, sei es durch z. T. vorübergehende Bildung flüssiger Pha-

sen, sei es zur Förderung der Diffusion, und Kornwachstumshemmer eingeführt. Für Sonden zum Messen der Sauerstoffaktivität kommt es allerdings — wie bereits erwähnt — primär nicht auf eine hohe Leitfähigkeit an, die demgegenüber bei der Anwendung der sauerstoffionleitenden Materialien in elektrochemischen Generatoren eine wesentliche Voraussetzung ist. Bei der Anwendung als Sondenmaterial kann die abgegebene Spannung in Kompensation oder mit einem Meßgerät hohen Innenwiderstandes abgegriffen werden, und damit können also die die Leitfähigkeit herabsetzenden Zusätze durchaus toleriert werden. Außerdem können eine gewisse Porosität zur Verbesserung der Temperaturwechselbeständigkeit und selbst Überführungszahlen merklich unter 1 in den Fällen, in denen es auf Absolutmessungen nicht ankommt, durch Eineichen der Abweichung in Kauf genommen werden. Dies wird z. B. bei den Sonden, die zum Zwecke der Messung der O_2 -Aktivität in Stahlschmelzen eingetaucht werden, durch Verwendung eines nur teilstabilisierten Materials ausgenutzt. Beim Einsatz von O_2 -Sonden zum Überwachen und Steuern von Glasschmelzen sind erhebliche Korrosionsprobleme besonders durch die Alkalidämpfe zu erwarten. Einzelheiten darüber sind noch nicht bekannt. Der vorstehende Überblick zeigt jedoch, daß einmal ausreichend Modellvorstellungen zum Verständnis der zu erwartenden Werkstoffveränderungen und außerdem viele Variationsmöglichkeiten vorhanden sind, die es gestatten werden, sich den Anforderungen auch in diesen Fällen anzupassen.

5. Besonderheiten der Sauerstoffbestimmung mit ZrO_2 -Sonden im Vergleich zu anderen Verfahren der Sauerstoffkonzentrationsmessung

Bei den Sauerstoffbestimmungsverfahren, die nach einem naßchemischen Verfahren arbeiten oder die speziellen magnetischen Eigenschaften des Sauerstoffs ausnutzen, muß das zu prüfende Gas im allgemeinen aus dem Reaktionsraum heraus in das Meßgerät eingeführt werden. Beträgt die Temperatur des zu messenden Gases etwa Raumtemperatur, so wird im allgemeinen das Gas auf der Entnahmestrecke notfalls zusätzlich für die Messung abgekühlt werden. Sind also in dem Gasgemisch, dessen Sauerstoffgehalt gemessen werden soll, Bestandteile vorhanden, die bei höheren Temperaturen mit dem Sauerstoff reagieren könnten, so werden diese Reaktionen beim Transport des Gases zur Meßstelle im allgemeinen nicht ablaufen, der O_2 -Gehalt kann also auch bei Anwesenheit brennbarer Substanzen gemessen werden.

Im Gegensatz dazu muß beim Messen mit einem keramischen Ionenleiter das Gas, dessen Sauerstoffgehalt bestimmt werden soll, zur Erfüllung der Nernstgleichung

an der aktiven Oberfläche der Sonde die Gleichgewichtstemperatur erreicht haben. Diese Gleichgewichtstemperatur muß mindestens so hoch sein, daß die Ionenleitung um mehrere Größenordnungen größer ist als die Elektronenleitung, d. h. die Überführungszahl möglichst nahe bei 1 liegt. Dies ist für calciumstabilisiertes Zirkonoxid etwa oberhalb 550, für yttriumstabilisiertes Zirkonoxid etwa oberhalb 400 °C mit hinreichender Näherung der Fall. Die aktive Oberfläche der Sonde besteht meist aus einer porösen Platinschicht. Platin wirkt bei diesen Temperaturen für die meisten Gasgemische ausgesprochen als Katalysator. Alle Oxidationsreaktionen werden daher an der Oberfläche der Sonde sehr schnell bis zum Gleichgewicht ablaufen. Eine Zirkonoxidmeßsonde gestattet daher die Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks oder, genauer gesagt, der Sauerstoffaktivität im Gleichgewicht aller Oxidationsreaktionen bei ihrer Arbeitstemperatur.

Im allgemeinen kann also mit einer festkörperelektrolytischen Sonde dieser Art der Sauerstoffgehalt eines Gases, das brennbare Substanzen enthält und sich auf einer Temperatur unterhalb der Sondentemperatur befindet, nicht direkt gemessen werden. Ist der Gehalt an brennbaren Substanzen bekannt, so kann allerdings auf Grund der thermodynamischen Gleichgewichtsbeziehungen durch die Messung mit der Sonde bei höherer Temperatur auf den Sauerstoffgehalt, der im Gasraum bei niedrigerer Temperatur vorhanden war, zurückgerechnet werden.

Bei Gastemperaturen merklich oberhalb von 700 °C sind Gasgemische jedoch im allgemeinen weitgehend im Gleichgewicht. Allerdings muß bei strömenden Medien immer die Möglichkeit der Schlierenbildung berücksichtigt werden. In diesen Fällen ist das von der Sonde gelieferte Signal stets repräsentativ für die Sauerstoffaktivität in der Umgebung der Sonde. Sie gestattet dann die unmittelbare Sauerstoffbestimmung am Ort des Geschehens mit einer Einstellgeschwindigkeit, die in der Größenordnung von Millisekunden liegt, sofern nicht Korrosionserscheinungen die Funktionsfähigkeit verändert haben.

Das Auftreten solcher Korrosionseffekte beeinflusst im allgemeinen nicht die Höhe der Nernstspannung. Es macht sich vielmehr primär durch eine höhere Relaxationszeit im Ansprechen der Sonde auf Änderungen der Sauerstoffaktivität in ihrer Umgebung bemerkbar. Es kann daher eine solche Korrosion bis zu einem gewissen Grade in manchen Anwendungsfällen in Kauf genommen werden. Diese Erscheinung kann außerdem bei geeigneter elektrischer Meßwertverarbeitung als rechtzeitige Indikation für ein später zu erwartendes Unbrauchbarwerden der Sonde benutzt werden, so daß rechtzeitig für einen Austausch gesorgt werden kann.

6. Literatur

- [1] Fischer, W. A. und Janke, D.: Metallurgische Elektrochemie. Düsseldorf: Verl. Stahl Eisen; Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1975. [Ref. Glastechn. Ber. 49 (1976) 76R0879.]
- [2] Fischer, W. A.: Permeation of oxygen and partial electronic conductivities in solid oxide electrolytes. In: Gool, W. van (Hrsg.): Proc. Advanced Study Inst.: Fast ion transport in solids, Belgirate (Italien), Sept. 1972. Amsterdam: North Holland Publ. Co. 1973. S. 503–512.
- [3] Esper, F. J. und Heimke, G.: Gefüge und Eigenschaften keramischer Werkstoffe. Prakt. Metallographie, Sonderbd. 6 (1976) S. 243–258.