



Max-Planck-Institut für Metallforschung
Stuttgart

Phasenuntersuchungen im System Y-Si-Al-O-N

Dirk Matusch

Dissertation
an der
Universität Stuttgart

Bericht Nr. 138
August 2003

Phasenuntersuchungen im System Y-Si-Al-O-N

Dissertation

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

Vorgelegt von
Dipl.-Min. Dirk Matusch
geb. am 25.06.1970 in Kirchohsen

Hauptberichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. Fritz Aldinger
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. Dr. h.c. mult. Günter Petzow
Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. Ir. Eric Jan Mittemeijer
Tag der mündlichen Prüfung: 27.06.2003

Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart
2003

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit vom 01. April 1999 bis 31. Januar 2003 am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, Abteilung für Materialsynthese und Gefügedesign angefertigt.

Mein aufrichtiger Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank geht an:

Herrn Prof. Dr. Fritz Aldinger, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, ihren Fortgang mit Geduld und wertvollen Gedanken begleitete und die Fertigstellung durch finanzielle Unterstützung ermöglichte.

Herrn Prof. Dr. Günter Petzow, der sich bereiterklärt hat als Mitberichter mitzuwirken und durch Diskussionen und Literaturhinweise eine großartige Unterstützung bot.

Herrn Dr. Hans Jürgen Seifert für genaue Festlegung des Themas und fortführendes Interesse an der Arbeit, wobei er meine Bemühungen durch auferlegte Lerneffekte auf dem Gebiet der heterogenen Gleichgewichte unterstützte.

Herrn Dr. Jerzy Golczewski, der mit unermüdlicher Diskussionsbereitschaft sowie unendlicher Geduld bei der Besprechung und Interpretation von überraschenden und teilweise verwirrenden Ergebnissen durch seine unerschöpflich gute Laune maßgeblichen Beitrag hatte.

Herr Dr. Ingo Arpshofen hat diese Arbeit durch grammatikalische Korrekturen sowie wundervollen einfachen und doch tief sinnigen Formulierungen gehaltvoll beeinflusst.

Durch die Hilfe bei der Konstruktion eines offenen Induktionsofens hat Herr Uwe Essmann entscheidende Beiträge zum Verständnis der beobachteten Phasenseparation in oxidischen Gläsern beigetragen.

Technische und logistische Unterstützung bei Messungen und Materialanalysen gaben Martina Thomas, Hartmut Labitzke, Horst Kummer und die Analytik um Herrn Albrecht Meyer.

Wertvolle seelische Unterstützung gaben mir meine „vier Frauen“ Petra, Lena, Kara und Insa.

PHASENUNTERSUCHUNGEN IM SYSTEM Y-SI-AL-O-N	1
1 ZUSAMMENFASSUNG.....	8
2 EINLEITUNG	11
3 ALLGEMEINE GRUNDKENNTNISSE	14
3.1 BESCHREIBUNG VON GLÄSERN.....	14
3.2 BESCHREIBUNG VON KRISTALLEN.....	17
3.3 KEIMBILDUNG	21
3.4 PHASENGLEICHGEWICHTE IM SYSTEM Y-SI-AL-O-N	22
3.4.1 <i>Das quasibinäre System $Y_2O_3 - Al_2O_3$</i>	23
3.4.2 <i>Das quasibinäre System $Y_2O_3 - SiO_2$</i>	24
3.4.3 <i>Das quasiternäre System $Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3$</i>	25
3.5 GLEICHGEWICHTSDARSTELLUNGEN IM SYSTEM Y-SI-AL-O-N	26
3.6 RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE	29
3.7 DILATOMETRIE	30
3.8 DYNAMISCHE DIFFERENZKALORIMETRIE	32
3.9 RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE.....	33
4 BESCHREIBUNG EINER NEUEN QUASITERNÄREN PHASE DER ZUSAMMENSETZUNG	
$Y_{3,3}SI_6AL_{4,7}O_{24}$ (YASM).....	35
4.1 ZUSAMMENFASSUNG	35
4.2 EINLEITUNG.....	35
4.3 EXPERIMENTELLES	37
4.4 ERGEBNISSE	40
4.4.1 <i>Qualitative Phasenanalyse durch Röntgenbeugung</i>	40
4.4.2 <i>Auflichtmikroskopie</i>	44
4.4.3 <i>Phasenzusammensetzungen und Morphologien</i>	45
4.4.4 <i>Elektronenbeugung zur Bestimmung von Netzebenenabständen</i>	49
4.5 DISKUSSION.....	50
4.6 AUSBLICK.....	57
5 GLASÜBERGANGSTEMPERATUREN VON GLÄSERN IM SYSTEM Y-SI-AL-O-N	59
5.1 ZUSAMMENFASSUNG	59
5.2 EINLEITUNG.....	59
5.3 EXPERIMENTELLES	63
5.3.1 <i>Probenpräparation</i>	63
5.4 ERGEBNISSE	64
5.4.1 <i>Erscheinungsform der synthetisierten Proben</i>	64
5.4.2 <i>Zusammensetzung der Glasproben</i>	64
5.4.3 <i>Phasenzusammensetzungen und Probenhomogenität</i>	66

5.4.4	<i>Bestimmung der Dichte</i>	70
5.4.5	<i>Glasübergangstemperaturen</i>	72
5.5	DISKUSSION.....	75
6	DIE KRISTALLCHEMIE DER $Y_4AL_2O_9$ (YAM) - $Y_4SI_2O_7N_2$ (N-YAM) - MISCHKRISTALLREIHE (J-PHASE)	80
6.1	ZUSAMMENFASSUNG.....	80
6.2	EINLEITUNG UND LITERATURÜBERSICHT.....	80
6.2.1	<i>Die Rietveldmethode</i>	82
6.2.2	<i>Mathematische Grundlagen</i>	82
6.2.3	<i>Vorgehensweise bei einer Verfeinerung</i>	84
6.3	EXPERIMENTELLES.....	87
6.3.1	<i>Probenpräparation</i>	87
6.4	ERGEBNISSE.....	88
6.4.1	<i>Probenzusammensetzung und Homogenität</i>	88
6.4.2	<i>Phasenbestand</i>	88
6.4.3	<i>Rietveldverfeinerung</i>	90
6.5	DISKUSSION.....	95
7	PHASENUNTERSUCHUNGEN IM SYSTEM $Y_4AL_2O_9$ - Y_2SIO_5	99
7.1	ZUSAMMENFASSUNG.....	99
7.2	LITERATURÜBERSICHT.....	99
7.3	EXPERIMENTELLES.....	102
7.3.1	<i>Probenpräparation</i>	102
7.4	ERGEBNISSE.....	104
7.4.1	<i>Röntgenographische Bestimmung der Phasenbestandteile</i>	104
7.4.2	<i>Phasenübergang und Ausdehnungskoeffizient</i>	105
7.4.3	<i>Korngröße, Morphologie und Zusammensetzung</i>	108
7.4.4	<i>Rietveld-Verfeinerung</i>	109
7.5	DISKUSSION.....	112
8	SUMMARY	124
8.1	INTRODUCTION.....	124
8.2	EXPERIMENTAL.....	125
8.3	RESULTS AND DISCUSSION.....	125
9	LITERATURVERZEICHNIS	129

Abkürzungen und spezielle Bezeichnungen

α -Si ₃ N ₄	Metastabile hexagonale Modifikation von Siliziumnitrid
β -Si ₃ N ₄	Bei Normaldruck thermodynamisch stabile hexagonale Modifikation von Siliziumnitrid
α -Yttrialith	A-Typ-Y ₂ Si ₂ O ₇ ,
β -Yttrialith	B-Typ-Y ₂ Si ₂ O ₇
Äq. %	Äquivalentprozent
At. %	Atomprozent
BN	Bornitrid
DDK	Dynamische-Differenz-Kalorimetrie
DTA	Differenz-Thermische-Analyse
EDK	Energie-Distanz-Kurve
EDX	Energiedispersive-Röntgenanalyse
FOM	figure of merit, ein Maß für die Genauigkeit einer Indizierung, alles >14 ist gut, alles < 10 ist fragwürdig.
Gew. %	Gewichtsprozent
HB	Halbwertsbreite
HT-	Hochtemperatur- / high temperature
JCPD-Datei	„Powder Diffraction File of International Centre for Diffraction Data“ Datenbank pulverdiffraktometrischer Messungen
J-Phase	Mischkristallreihe Y ₄ Al ₂ O ₉ -Y ₄ Si ₂ O ₇ N ₂
Keiviite	C-Typ-Y ₂ Si ₂ O ₇
Korund	α -Al ₂ O ₃ , einzige thermodynamisch stabile Al ₂ O ₃ Modifikation
LPF	„Line-profile-fitting“
LPS	Flüssigphasensintern /-gesintert(e)
Me	Metallion/-atom
MeSiAlON	Phasen, bestehend aus Silizium, Aluminium, Sauerstoff, Stickstoff und einen metallischen Element (Me)
Mol %	Molprozent
MS	Yttriummonosilikat, Yttriumorthosilikat, Y ₂ SiO ₅
Mu	Al ₆ Si ₂ O ₁₃ , 3:2-Mullit
N-YAM	Y ₄ Si ₂ O ₇ N ₂ , YN-Wöhlerit, Cuspindine

OED	Ortsempfindlicher Detektor
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SEE	S eltene E rden- E lement
Sinoit	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, O'-SiAlON
Stickstoffapatit	$\text{Y}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N}$, YN-Apatit
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TK-Schnitt	Temperatur-Konzentrations-Schnitt aus einem Phasendiagramm
WPPSR	„whole-powder-pattern-structure-refinement“
Y2S	Yttriumdisilikat, d.h. $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ im Sinne einer chemischen Verbindung ohne Differenzierung in verschiedene Modifikationen.
YAG	$\text{Y}_3\text{Al}_2[\text{AlO}_4]_3$ (Yttrium-Aluminium-Granat)
YAM	$\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (Yttrium-Aluminium-Monoklin Phase)
YAP	YAlO_3 (Yttrium-Aluminium-Perowskit)
YASM	$\text{Y}_{3,3}\text{Si}_6\text{Al}_{4,7}\text{O}_{24}$ (Yttrium-Aluminium-Silikat-Monoklin)
YASO	$\text{Y}_{4-x}\text{Al}_{2-5x}\text{Si}_{4,5x}\text{O}_9$ (Yttrium-Aluminium-Silikat-Orthorhombisch)

Zeichen

λ	Wellenlänge
α	linearer Ausdehnungskoeffizient
ρ	Dichte
A	Absorptionsfaktor
a_m	a-Gitterkonstante in einer monoklinen Zelle
a_o	a-Gitterkonstante in einer orthorhombischen Zelle
c_m	c-Gitterkonstante in einer monoklinen Zelle
d	Abstand zwischen zwei Atomen
E	Extinktionskoeffizient
F_{hkl}	Strukturfaktor für den Reflex hkl
f_j	atomarer Streufaktor von Atom j
h	Stunde(n)
i	Messpunkt im Pulverdiffraktogramm
I_{hkl}	Bragg Intensität
l_0	Probenlänge, zu Beginn der Messung
LP_{hkl}	Lorentz-Polarisationsfaktor
l_T	Probenlänge bei Temperatur T
M_j	Temperaturfaktor vom Atom j

N_j	Multiplizität der Atomlage von Atom j
S_r	Faktor für die Oberflächenrauigkeit
T	Temperatur in Kelvin oder Celsius
T_0	Temperatur, zu Beginn der Messung
T_g	Glasübergangstemperatur(en)
u	Auslenkung des Atoms von der Ruhelage
w	Bindungswinkel zwischen drei Atomen
w_i	Wichtungsfaktor am Punkt i
x_j, y_j, z_j	Positionsparameter des Atoms j in der Elementarzelle
y_{bi}	Untergrund am Messpunkt i
Y_{ci}	berechnete Intensität am Punkt i
y_{oi}	beobachtete/gemessene Intensität am Punkt i

1 Zusammenfassung

Diese Arbeit konzentriert sich auf offene Fragestellungen zu kristallinen und amorphen Phasen im System Y-Si-Al-O-N. Angestrebt wurde die eindeutige Klärung über die thermodynamische Stabilität von bis heute nicht genau beschriebenen Phasen und das Verständnis systematischer Substitutionsvorgänge in ausgewählten Mischkristallreihen. Daneben wurde das thermische Verhalten von Gläsern und unterkühlten Schmelzen im Bezug auf Glasübergangstemperaturen und eine Phasenseparation untersucht. Als Untersuchungsmethoden wurden Röntgendiffraktometrie, Lichtmikroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX), Dilatometrie, Differenz-Thermische-Analyse (DTA) und Dynamische-Differenz-Kalorimetrie (DDK) genutzt. Die untersuchten Kristallstrukturen wurden mit einem „whole-powder-pattern-structure-refinement“ verfeinert.

Kristallisationsexperimente an Gläsern im System Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 führten zur Bildung einer neuen quaternären Phase mit der Zusammensetzung 8,3 At. % Y, 16,0 At. % Si, 12,5 At. % Al und 63,2 At. % O, die als YASM bezeichnet wurde. Diese Phase konnte nur aus Gläsern im Temperaturbereich von 1100 - 1300 °C synthetisiert werden. Dabei trat immer ein kleiner Anteil von Mullit und Keiviite als Nebenphasen auf. Die neue Phase wurde aus hochreinen Edukten synthetisiert, so dass eine Fremdphasenstabilisierung ausgeschlossen werden kann. Langzeitauslagerungen erhöhten den Phasenanteil von YASM bei gleichzeitiger Zersetzung von Keiviite, Mullit und Cristobalit. Somit ist YASM eine thermodynamisch stabile Phase. Kristallisationsexperimente mit einem Hochtemperaturrentgendiffraktometer an einer Glasprobe zeigten, dass die Kristallisation der YASM-Phase bei 1100°C einsetzt. Bei 1320°C zerfällt sie in eine neue metastabile $Y_2Si_2O_7$ -Modifikation, Mullit und Cristobalit. Die neue $Y_2Si_2O_7$ -Modifikation wurde als I-Typ- $Y_2Si_2O_7$ bezeichnet und wandelt sich beim Aufheizen bei 1350°C monotrop in Keiviite um. Anhand der Diffraktogramme konnte für YASM eine monokline Indizierung mit den Gitterparametern $a = 15,6114 \text{ \AA}$, $b = 4,3247 \text{ \AA}$, $c = 15,0120 \text{ \AA}$ und $\beta = 111,690^\circ$ erhalten werden. Aus der experimentell bestimmten Dichte von $3,39 \text{ g/cm}^3$, dem Volumen der Elementarzelle und der oben angegebenen Zusammensetzung, konnte die Anzahl der zu besetzenden Atompositionen in der Elementarzelle von YASM bestimmt werden.

Nach der Synthese verschiedener oxidischer Gläser des quasiternären Systems Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 wurde für Zusammensetzungen mit hohen SiO_2 -Konzentrationen eine Eintrübung der Gläser beobachtet, die die Folge einer Entmischung in zwei amorphe Phasen ist. In sphärischen Ausscheidungen mit 54 - 1000 nm Durchmesser konnte ein Anteil von 98 Mol % SiO_2 nachgewiesen werden. Das Abschrecken von Proben gleicher Zusammensetzungen aus dem Schmelzzustand bei $1450^\circ C$ führte zur Bildung von einem einphasigen, transparenten Glas homogener Zusammensetzung. Eine Probe eutektischer Zusammensetzung zeigte beim Abkühlen in der unterkühlten Schmelze bei $1186^\circ C$ eine spontane Separation. Der Prozess der Phasenseparation ist reversibel, die unterkühlte Schmelze lässt sich durch Aufheizen um $10^\circ C$ wieder homogenisieren. Phasenseparation und reversible Homogenisierung laufen in kurzer Zeit ab. Die Geschwindigkeit der Separation steigt mit dem SiO_2 -Gehalt der Gläser an. Die sphärischen Ausscheidungen entstehen infolge eines Unterschreitens der Glasübergangstemperatur für SiO_2 -reiche Zusammensetzungen. Sie entsprechen einem, über einen Keimbildungs- und Wachstumsprozess entstandenen, amorphen Festkörper, der aus einer unterkühlten Schmelze ausgefallen ist. Von über $1100^\circ C$ in Wasser abgeschreckte separierte Gläser besitzen aufgrund innerer Spannungen eine erhöhte Härte und Thermoschockbeständigkeit.

Neben den rein oxidischen wurden oxinitridische Gläser durch Erschmelzen von Pulvern bei $1700^\circ C$ synthetisiert. Untersucht wurden die Glasübergangstemperaturen unter Verwendung von Dilatometrie und DDK. Eine Probe hatte eine Zusammensetzung entsprechend den Glastaschen, wie sie in LPS- Si_3N_4 beobachtet werden. Diese Probe zeigte bei allen Messungen die niedrigsten Glasübergangstemperaturen. Die Glasübergangstemperatur stieg mit steigenden Si-, Al- und N-Konzentrationen an. Die mit DDK gemessenen Übergangstemperaturen lagen für gleiche Proben immer um 10 - $12^\circ C$ niedriger als die durch Dilatometrie gemessenen Übergangstemperaturen.

Anhand von Proben mit Zusammensetzungen nahe dem Zentrum des Glasbildungsbereiches wurde das Eutektikum mit der niedrigsten Schmelztemperatur im System Y-Si-Al-O-N ermittelt. Die aus Mikroanalysen erhaltene Zusammensetzung für das Eutektikum ist 6,75 At. % Y, 20,32 At. % Si, 9,83 At. % Al, 58,30 At. % O und 4,80 At. % N. Eine DTA in N-Atmosphäre ergab eine Schmelztemperatur von $1282^\circ C$. Da sich die Proben auch nicht nach 100 h Auslagerungszeit zu 100% auskristallisieren lassen, wird das ermittelte Eutektikum als metastabil angenommen. Das thermodynamisch stabile Eutektikum sollte aber bezüglich der Zusammensetzung und Schmelztemperatur nur geringfügig davon abweichen.

Kristallographische Fragestellungen zum Substitutionsvorgang in der J-Phase, einer Mischkristallreihe der isostrukturellen Phasen YAM und N-YAM, die aus Kristallisationsexperimenten mit Gläsern aus dem System Y-Si-Al-O-N erhalten werden kann, wurde durch Röntgendiffraktometrie und einer nachfolgenden Rietveld-Verfeinerung untersucht. Die Endglieder YAM und N-YAM kristallisieren beide in der Raumgruppe $P2_1/c$ (14). Die Größe der Elementarzelle nimmt mit steigender Si- und N-Konzentration um $16,92 \text{ \AA}^3$ auf $796,35 \text{ \AA}^3$ ab. Der monokline Winkel änderte sich von $108,6^\circ$ auf $110,07^\circ$ und die Gitterkonstante a nahm von $7,38 \text{ \AA}$ auf $7,58 \text{ \AA}$ zu, während die Gitterkonstante c von $11,11 \text{ \AA}$ auf $10,74 \text{ \AA}$ abnahm. Die Gitterkonstante b besitzt bei einem Lösungsanteil von 70 Mol % $Y_4Si_2O_7N_2$ mit $10,38 \text{ \AA}$ ein Minimum und expandiert mit steigenden Si- und N-Gehalten zu $10,44 \text{ \AA}$ und mit steigenden Al- und O-Gehalten zu $10,46 \text{ \AA}$. Die Änderungen in den Bindungswinkeln von $Al_{2-x}Si_xO_{7-x}N_x$ -Doppeltetraedern wurden mit einer systematischen Substitution von O durch N erklärt.

Im quasiternären System Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 wurden YAM-reiche Proben mit Zusammensetzungen entlang der Konode YAM- Y_2SiO_5 synthetisiert und röntgenographisch untersucht. Die Diffraktogramme lassen sich bei Zusammensetzungen nahe dem YAM monoklin indizieren. Mit hohem Si-Anteil kristallisiert eine neue orthorhombische Phase mit einem ausgedehnten Lösungsbereich von 24,28 - 34 Mol % Y_2SiO_5 . Die neue Phase wurde als YASO bezeichnet und kristallisiert bei einer Zusammensetzung entsprechend $Y_{3,684}Al_{1,28}Si_{0,64}O_9$, in der Raumgruppe Pnma (62) mit den Gitterparametern $a = 10,398 \text{ \AA}$, $b = 3,699 \text{ \AA}$, $c = 10,526 \text{ \AA}$.

Eine enantiotrope Phasenumwandlung 1. Ordnung wurde in reinen YAM bei 1377°C mit Dilatometrie und DSC beobachtet. Die Phasenumwandlung von der Tieftemperatur- zur Hochtemperatur-Modifikation ist mit einem Volumenverlust von 0,48 % verbunden. Anhand der neuen Erkenntnisse wurde das Phasendiagramm Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 im Bereich des YAM modifiziert. YAM löst nur einen geringen Anteil der quaternären Phase (YASO) und liegt im Gleichgewicht mit Y_2O_3 , YASO und YAP vor. Die neue Phase YASO, mit der allgemeinen Zusammensetzung $Y_{4-x}Al_{2-5x}Si_{4,5x}O_9$ ($0,076 \leq x \leq 0,144$ bei 1600°C), liegt mit Y_2O_3 , YAM, YAP, YAG und Y_2SiO_5 im Gleichgewicht vor.

2 Einleitung

Die hervorragenden Eigenschaften von modernen Hochleistungskeramiken aus Si_3N_4 , wie hohe Härte, Korrosionsbeständigkeit, Thermoschockbeständigkeit und gute Wärmeleitfähigkeit, beruhen auf dem kovalenten Charakter der Si-N-Bindungen. Da kovalent gebundene Materialien sehr träge Diffusionseigenschaften besitzen, ist eine Verdichtung durch Sintern auf herkömmlichem Weg nicht möglich. Zudem zerfällt Si_3N_4 bei höheren Temperaturen in Abhängigkeit zum N-Partialdruck in die Elemente, weshalb die maximale Sinter Temperatur auf relativ niedrige Temperaturen beschränkt ist. Um dennoch eine Verdichtung von Si_3N_4 -Keramiken zu ermöglichen, bedient man sich des Flüssigphasensinterns (LPS). Unter Zuhilfenahme von Sinteradditiven, die mit dem in Si_3N_4 -Pulvern üblicherweise präsenten SiO_2 eine Schmelze bilden, welche wiederum in der Lage ist, Si_3N_4 zu lösen, wird ein schneller Materialtransport ermöglicht. Als Ausgangsmaterial wird zumeist das metastabile α - Si_3N_4 verwendet, das nach einem Umlösungsprozess in der gesinterten Keramik als β - Si_3N_4 vorliegt. SEE-Oxide kombiniert mit Aluminiumoxid sind die gebräuchlichsten Additive für das LPS von Si_3N_4 -Keramiken. Für die Werkstoffentwicklung ist die genaue Kenntnis der Phasengleichgewichte von fundamentaler Bedeutung. Aus diesem Grund werden Phasendiagramme als Unterstützung zur Werkstoffoptimierung genutzt. Abbildung 1 zeigt eine Darstellung des Fünfkomponentensystems Y-Si-Al-O-N in Form eines reziproken Salzsystems (Jänecke-Prisma, Kap. 3.5), in dem die zu untersuchenden Bereiche gelb, rot und blau markiert dargestellt sind. Nach dem LPS liegen die Additive zusammen mit SiO_2 und einem geringen Anteil Si_3N_4 in einer Glasphase vor, deren Zusammensetzung typischerweise in dem gelb markierten Bereich in Abbildung 1 liegen. Im Gefüge befindet sich das Residualglas zwischen den Si_3N_4 -Kristalliten und in Glastaschen. Es hat einen entscheidenden Einfluss auf die Hochtemperatureigenschaften von LPS-Keramiken. Bei zunehmender Temperatur verringert sich die Viskosität und nach Überschreiten der Glasübergangstemperatur verliert die Keramik ihre Standfestigkeit. Folglich stellt sich die Frage nach Möglichkeiten, die Hochtemperatureigenschaften zu modifizieren. Neben dem bereits praktizierten partiellen Auskristallisieren der Glastaschen, welches die Hochtemperatureigenschaften deutlich verbessert, aber auch das bruchmechanische Verhalten bei niedrigen Temperaturen geringfügig verschlechtert, könnte eine Optimierung der Glasphase hinsichtlich der Glasübergangstemperatur die Hochtemperatureigenschaften ebenfalls positiv beeinflussen.

Die maximale Ausdehnung des Glasbildungsbereiches im System Y-Si-Al-O-N konnte bei 11 Äq. % N festgestellt werden; erfahrungsgemäß liegt das Eutektikum eines Systems immer nahe dem Zentrum des Glasbildungsbereiches. Neben der Relevanz zur Konstruktion von Phasendiagrammen hat die Kenntnis über das Eutektikum technische Bedeutung. Im Hinblick auf eine Reduzierung der Sintertemperatur könnte sie als optimale Additivkombination für das LPS eingesetzt werden. Demgegenüber muss berücksichtigt werden, dass SiO₂-reichere Schmelzen eine höhere Viskosität besitzen und dass hohe SiO₂-Konzentrationen unter reduzierenden Sinterbedingungen zur SiO-Gasbildung und somit zur Porenbildung in den Keramiken führen können.

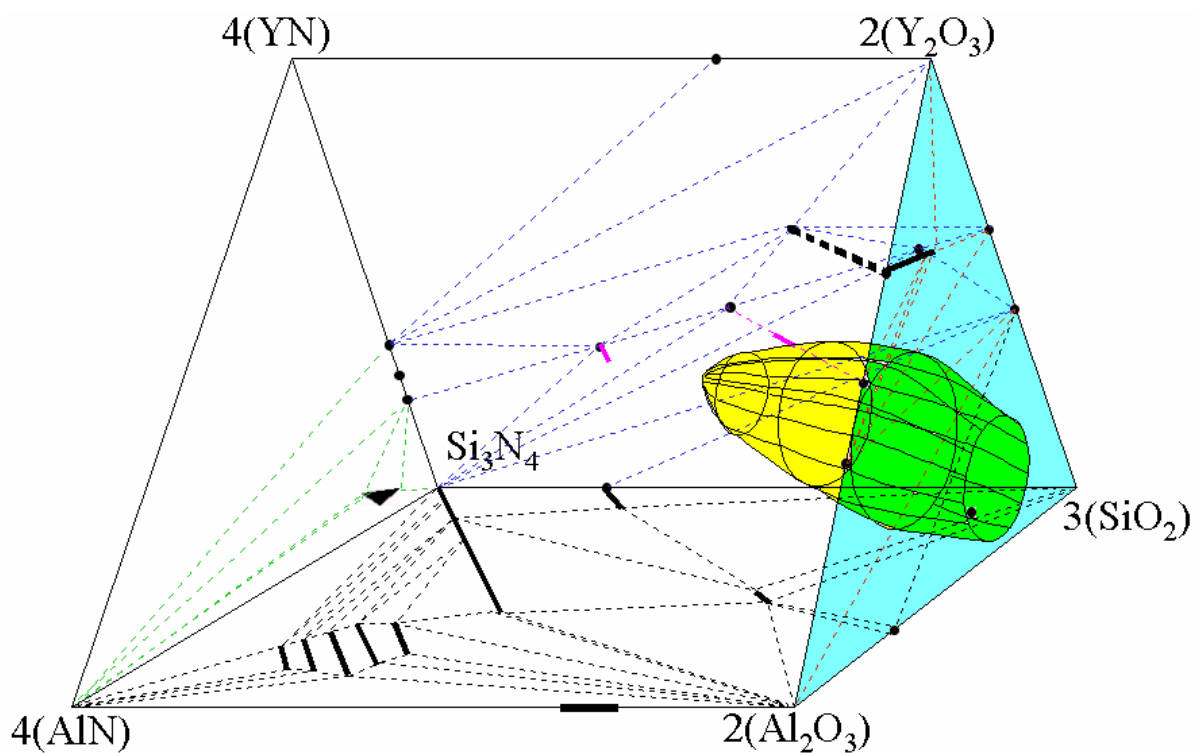


Abbildung 1: Jänecke-Prisma mit markierten Arbeitsbereichen

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Bearbeitung von noch offenen Fragestellungen zur thermodynamischen Stabilität von wenig oder nicht untersuchten kristallinen Phasen im System Y-Si-Al-O-N. Daneben wird die Zusammensetzung des Eutektikums mit der niedrigsten Schmelztemperatur und deren Schmelzpunkt ermittelt. Anhand der neuen Ergebnisse werden die Phasenbeziehungen im System Y-Si-Al-O-N überarbeitet. Zudem sollen theoretische Annahmen zur Kristallchemie von Oxinitriden anhand der Mischkristallreihe J-Phase experimentell untersucht werden. Eine technische Bedeutung steht hinter dem Gedanken zur Untersuchung von Glasübergangstemperaturen oxinitridischer

Gläser, anhand derer Vorschläge zur Optimierung der Glasphase in LPS-Si₃N₄-Keramiken herleiten lassen.

Zuerst sollen im SiO₂-reichen Teil des quasiternären Systems Y₂O₃-SiO₂-Al₂O₃, in Abbildung 1 als blaue Seitenfläche dargestellt, eine Phasenseparation in der Schmelze [64Bon], [92 Ari] und [93Mur] und die Stabilität einer nicht genauer beschriebenen quasiternären Phase [02Lud] untersucht werden (Kap. 4). Der gesamte Untersuchungsbereich liegt dabei im Glasbildungsbereich des oxidischen Systems. Im nächsten Schritt kommt man durch Hinzufügen von N als fünftes Element, zu den oxinitridischen Gläsern im System Y-Si-Al-O-N. Neben dem Eutektikum, das in diesem Bereich des Phasendiagramms vorliegen muss, werden die Glasübergangstemperaturen von Gläsern mit konstanten N-Gehalten und variierenden Kationenzusammensetzungen untersucht (Kap. 5). Die Kristallisation dieser Gläser kann, in Abhängigkeit von der Ausgangszusammensetzung, zur Bildung von J-Phase, einer Mischkristallreihe zwischen den Endgliedern Y₄Al₂O₉ (YAM) und Y₄Si₂O₇N₂ (N-YAM) führen. Die J-Phase wird unter Verwendung röntgenographischer Methoden und Rietveld-Verfeinerungen, kristallchemisch bezüglich der Substituentenpaare Si-N und Al-O untersucht (Kap. 6). Neben der Mischkristallreihe mit N-YAM, besitzt YAM auch eine partielle Mischbarkeit mit Y₂SiO₅ [99Kol]. Diese angebliche Mischkristallreihe befindet sich im SiO₂ armen Teil des Systems Y₂O₃-SiO₂-Al₂O₃ und wird in Hinblick auf eine für reinen YAM bekannte Phasenumwandlung 1. Ordnung untersucht (Kap. 7).

3 Allgemeine Grundkenntnisse

3.1 Beschreibung von Gläsern

Der Begriff Glas wurde in der Vergangenheit auf vielfältige Weise definiert, wobei Glas zum einen als technischer Werkstoff und zum anderen als physikochemischer Zustand beschrieben wurde. Nach [77Sch] ist Glas im physikochemischen Sinn eine eingefrorene Flüssigkeit.

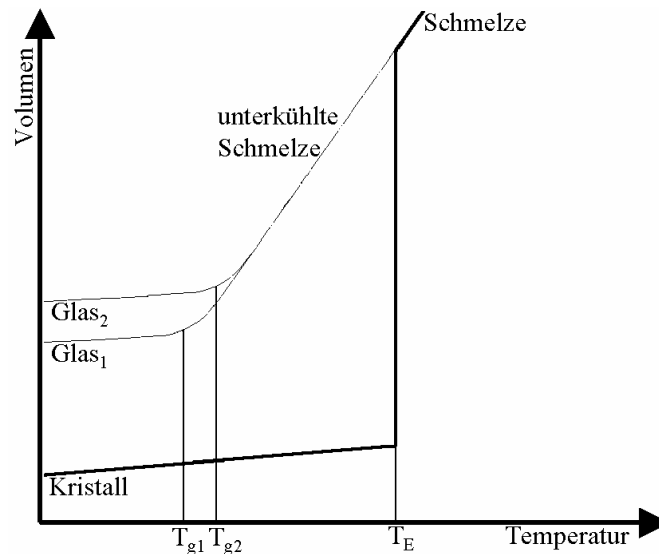


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Volumens für einen Kristall und ein Glas gleicher Zusammensetzung [77Sch].

In der Abbildung 2 ist das Volumen einer Substanz gegen die Temperatur aufgetragen. Im Fall der „fett“ gezeichneten Linie wird die Substanz langsam abgekühlt und befindet sich über den gesamten Temperaturbereich im thermodynamischen Gleichgewicht. Bei der Temperatur T_E kommt es zur Kristallisation, die mit einer sprunghaftigen Volumenabnahme verbunden ist. Wenn beim Abkühlen bei T_E aus kinetischen Gründen keine Kristallisation einsetzt, verringert sich das Volumen der Substanz kontinuierlich weiter entsprechend einer Schmelze, wie es in Abbildung 2 durch die dünne Linie dargestellt ist. Eine unterhalb von T_E auftretende Schmelze wird als unterkühlte Schmelze bezeichnet. Sie befindet sich in einem metastabilen Gleichgewicht. Im Bereich der Temperatur T_{g1} knickt die dünne Linie ab und verläuft bei einem größeren Volumen fast parallel zum kristallinen Zustand. Aus der unterkühlten Schmelze ist ein Glas geworden, welches eher die physikalischen Eigenschaften eines Festkörpers als die einer Flüssigkeit besitzt. Die Temperatur T_g wird als Glasübergangstemperatur bezeichnet. Eine hohe Abkühlgeschwindigkeit gibt der unterkühlten Schmelze weniger Zeit, ein metastabiles Gleichgewicht einzustellen und das Volumen des

daraus resultierenden Glases ist größer als bei einem langsam abgekühlten Glas. Da sich das Volumen kontinuierlich verringert, liegt bei schnell abgekühlten Gläsern T_{g2} höher als T_{g1} . Demnach werden schnell abgeschreckte Gläser einen thermodynamisch instabileren Zustand besitzen, als langsam abgekühlte Gläser gleicher Zusammensetzung. Um physikalische Eigenschaften von Gläsern vergleichen zu können, sind deshalb immer die gleichen Synthesebedingungen einzuhalten.

Aus Abbildung 2 geht hervor, dass es sich bei Glas um eine eingefrorene Flüssigkeit handelt. Glas ist somit ein Festkörper, der in etwa die Struktur einer Flüssigkeit besitzt. Zachariasen [32Zac], [33Zac] konnte nachweisen, dass die energetischen Unterschiede zwischen atomaren Bindungen von glasigen Festkörpern und kristallinen Festkörpern der gleichen Zusammensetzung nur gering sind, weshalb gleiche Struktureinheiten vorliegen müssen und leitet daraus ab, dass Glas sich aus einem ungeordneten Netzwerk von Polyedern aufbaut. Abbildung 3.b zeigt eine schematische zweidimensionale Darstellung eines ungeordneten Festkörpers im Vergleich zum geordneten Fall Abbildung 3.a. Das Modell steht für die Verbindung SiO_2 in der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder als Polyeder vorliegen, deren Spitzen senkrecht über oder unter der Papierebene stehen, während die Basisfläche in der Papierebene liegt. Die gestrichelten Kreise um die O-Atome in Abbildung 3.b symbolisieren den Platzbedarf der O-Atome; es werden unterschiedlich große Hohlräume sichtbar.

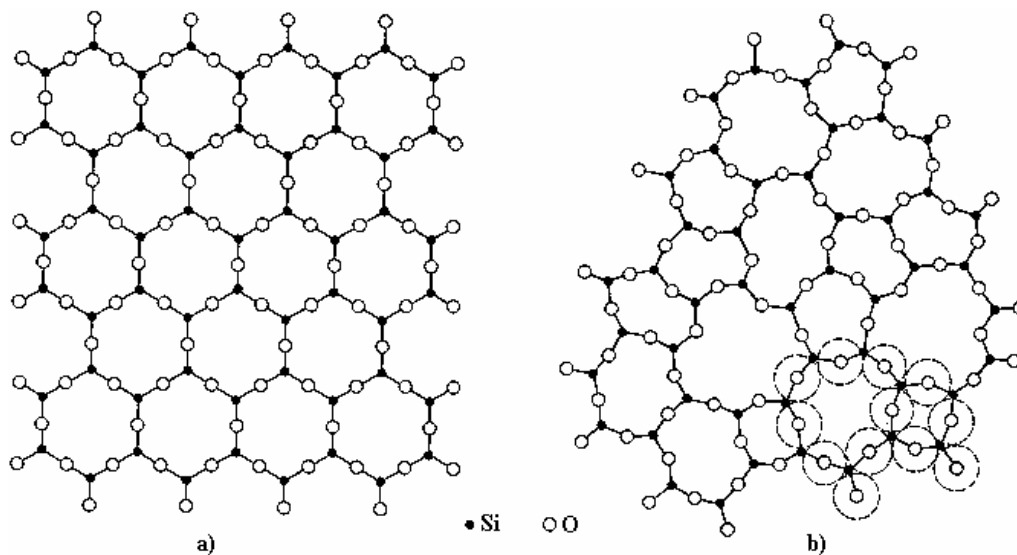


Abbildung 3: Ebene Darstellung von a) geordnet vernetzten SiO_4 -Tetraedern (Kristall) und b) ungeordnet vernetzten SiO_4 -Tetraedern (Glas) [77Sch]. Die Tetraeder-Spitzen liegen senkrecht zur Papierfläche und zeigen nach oben oder unten..

Zachariasen weist darauf hin, dass zur Bildung des Netzwerkes ein kleines Kation erforderlich ist, welches mit dem O-Atomen Polyeder bildet, die nur über Ecken verknüpft sind. Warren [41War], konnte mit röntgenographischen Methoden die Existenz von SiO_4 -Tetraedern in einem Silikatglas nachweisen, womit die Netzwerkhypothese mit Si-Ionen als Netzwerkbildner bewiesen wurde.

Die meisten Gläser bestehen aber aus Substanzgemischen. Wird Na_2O zum SiO_2 -Glas hinzugegeben, verlieren einige O-Ionen ihre Brückenfunktion zwischen zwei Si-Ionen und sättigen Na^+ -Ionen ab, wodurch das Netzwerk Trennstellen erhält. Trennstellenionen, wie in diesem Fall Na^+ -Ionen, werden als Netzwerkwandler bezeichnet. Es ist leicht aus geometrischen Überlegungen herzuleiten, dass bei einem Kationenanteil von über 50% einfach positiv geladener Netzwerkwandler die dreidimensionale Vernetzung der Tetraeder nicht mehr realisierbar ist. Ab diesem Verhältnis können also bei einer homogenen Verteilung nur noch Tetraederketten auftreten, was die Glasbildung deutlich erschwert [77Sch].

Da die Glasbildung durch die Unterkühlung einer Schmelze erfolgt, ist jeder schmelzbare Stoff in einen Glaszustand überführbar. Notwendig für die Glasbildung ist nur eine hinreichend hohe Abkühlgeschwindigkeit, um die Keimbildung zu unterbinden. Die Zusammensetzungen von Substanzgemischen, die sich durch industriell machbare Abkühlgeschwindigkeiten in Glas überführen lassen, werden mit ihrer Ausdehnung zumeist in Zusammensetzungsdiagrammen dargestellt. Diesen Konzentrationsbereich nennt man Glasbildungsbereich. In der Literatur findet man häufig Diskrepanzen in den Ausdehnungen dargestellter Glasbildungsbereiche. Dies ist auf unterschiedliche Abkühlraten zurückzuführen. Weil die Abkühlgeschwindigkeit den wichtigsten Prozessparameter für die Glasherstellung darstellt, sollten Glasbildungsbereiche stets mit den verwendeten Abkühlgeschwindigkeiten angegeben werden. In dieser Arbeit wird der Glasbildungsbereich als der Bereich von Zusammensetzungen verstanden, in dem sich ohne viel Aufwand kleine Probekörper von maximal 10 g, mit Abkühlgeschwindigkeiten von ca. 10 K/min, zu 100% homogenen oder inhomogenen Glas überführen lassen. Die Bezeichnung inhomogenes Glas basiert auf der Beobachtung, dass eine Entmischung in zwei Schmelzphasen auftreten kann und diese entmischte Schmelze durch Abkühlung in ein phasensepariertes Glas überführt werden kann. Eine allgemein anerkannte Theorie zur Erklärung von Phasenseparation(en) in Schmelzen, ist die der spinodalen Entmischung. Danach bilden sich zu Beginn der Entmischung Bereiche mit Konzentrationsfluktuationen aus, die in ihrer Zusammensetzung eine stetige Änderung erfahren. Die räumliche Ausdehnung des sich entmischenden Bereiches bleibt hingegen bei konstanter Temperatur stets die gleiche. Nachdem ein deutlicher Konzentrationsgradient an

den Grenzen entmischter Phasen entstanden ist, vereinigen sich einige Bereiche und bilden netzartige Strukturen aus (Abbildung 4). Diese Vorgänge sind auf unterkühlte Schmelzen übertragbar und typisch für die Theorie der spinodalen Entmischung, auf die aber hier nicht weiter eingegangen werden soll.

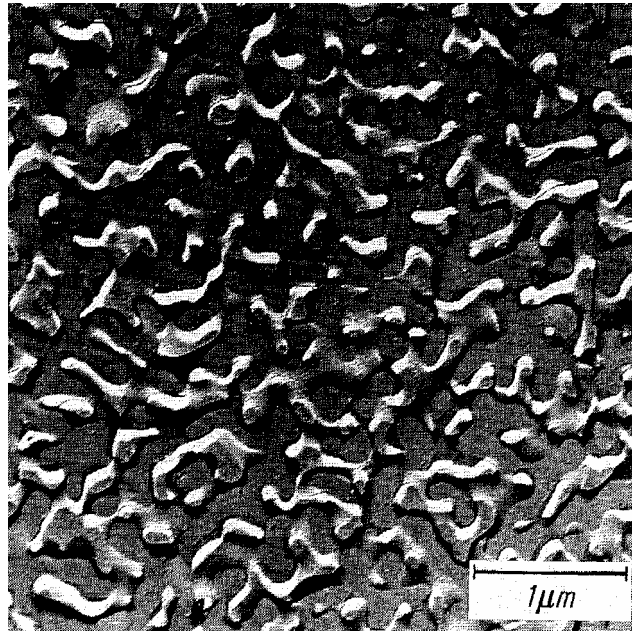


Abbildung 4: Erscheinungsbild einer spinodalen Entmischung mit netzartig strukturierten Ausscheidungen beobachtet im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [92Vog].

3.2 Beschreibung von Kristallen

Die Bezeichnung Kristall stammt aus dem Griechischen „ $\chi\rho\beta\sigma\tau\alpha\lambda\lambda\omicron\varsigma$ “, dessen ursprüngliche Bedeutung „Eis“ war und in der Antike als Bezeichnung für Bergkristalle verwendet wurde. Heute versteht man unter dem Begriff Kristall einen über das gesamte Volumen periodisch aufgebauten, jedoch nicht wirklich perfekten Festkörper. Reale Kristalle besitzen nur eine endliche Ausdehnung und enthalten einen gewissen Grad an Baufehlern und in vielen Fällen auch Fehlordnungen. Die Klassifizierung von kristallinen Festkörpern erfolgt üblicherweise durch die Einteilung in Kristallsysteme, Bravais-Gitter, Kristallklassen und Raumgruppen.

Zur Beschreibung eines Kristalls, also eines regelmäßigen dreidimensionalen Körpers, reicht nicht immer ein kartesisches Koordinatensystem aus. Teilweise ist die Modifizierung des Achsensystems, bestehend aus den drei Achsen a , b und c , welche in den drei Winkeln α , β und γ zueinander stehen notwendig, um ein dreidimensionales Gebilde zu beschreiben. C.S. Weiss hatte 1815 erkannt, dass sieben Kristallsysteme ausreichen, um alle Kristallarten

makroskopisch einzuteilen. Diese Kristallsysteme sind in Tabelle 1 dargestellt und stellen die Ausgangsbasis für weitere Klassifizierungen dar. Die Achseneinteilungen entlang der kristallographischen Achsen a, b, c, entsprechen den kleinsten, periodisch wiederkehrenden, gleichen Abschnitten im Kristall und werden als Basisvektoren bezeichnet, die das Kristallsystem entsprechend den Winkeln zwischen den Achsen aufspannen.

Tabelle 1: Die Kristallsysteme nach Weiss

System	Achsen	Winkel
kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
rhomboedrisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = \text{beliebig}$
orthorhombisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
monoklin	$a \neq b \neq c$	$\beta \neq 90^\circ, \alpha = \gamma = 90^\circ$
triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

Aus der Beschreibung eines Punktgitters aus der kristallographischen Basis können in einigen Fällen nicht alle Gitterpunkte mit einem ganzzahligen Vielfachen der Basisvektoren beschrieben werden. In diesen Fällen ist die zusätzliche Angabe von Zentrierungen notwendig, die bei einer Zentrierung im Mittelpunkt des von a, b und c aufgespannten Paralleloeders als innenzentriert, bei der Zentrierung aller Seitenflächen als allseitig flächenzentriert oder bei einer Zentrierung in der von den Basisvektoren a und b aufgespannten Fläche als C-flächenzentriert bezeichnet wird. Unter Berücksichtigung von Zentrierungen lassen sich aus den sieben Kristallsystemen die 14 Bravais-Gitter konstruieren. Eine wichtige Eigenschaft von Kristallen ist ihre Symmetrie. Ein Körper ist dann symmetrisch, wenn er sich durch einfache Bewegungen wie Translationen, Spiegelungen oder Rotationen mit sich selber zur Deckung gebracht werden kann. So lässt sich die Stellung eines Würfels, der entlang der Raumdiagonalen betrachtet wird durch eine 120° Drehung um die Raumdiagonale in eine gleichwertige Orientierung überführen. Derartige Bewegungsoperatoren werden als Symmetrieelemente bezeichnet.

Auf der Basis von Kombinationen der Symmetrieelemente miteinander, konnte Hessel 1830 die 32 Kristallklassen herleiten, die eine detailliertere Einteilung der makroskopischen Symmetrie von Kristallen erlauben. Schoenflies und Fedorov leiteten 1891 durch die

Kombination aller Kristallklassen mit den 14 Bravais-Gittern die 230 Raumgruppen her. Alle kristallinen Verbindungen sind mindestens einer Raumgruppe zuzuordnen. Wenn mehrere Zuteilungen möglich sind, wird immer die Raumgruppe höchster Symmetrie angegeben. Eine detaillierte Beschreibung aller Raumgruppen findet sich in den „International Tables for Crystallography“.

Für Silikate, bei denen das $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder als Grundbaustein betrachtet wird, hat sich zudem eine Einteilung in Insel-, Ring-, Ketten-, Schicht- und Gerüstsilikate bewährt. In Abbildung 5 sind einfache Tetraederkombinationen, wie sie in Silikaten beobachtet werden können, dargestellt. Das zentrale Si^{4+} -Ion besitzt einen Radius von 26 pm [92Sha] und lässt sich nahezu perfekt tetraedrisch mit O^{2-} -Ionen (Radius = 144 pm) koordinieren. Diese Strukturelemente werden von großen Kationen umgeben, die an die O-Atome gebunden den Ladungsausgleich gewährleisten und die Silikatbausteine von einander trennen können wie es bei Insel- oder Ringsilikaten zu beobachten ist. Größere Kationen mit Durchmessern zwischen 60 und 100 pm liegen in Oxiden zumeist in einer 6er bis 8er Koordination vor. Eine Ausnahmestellung nimmt das Al^{3+} -Ion ein, das in einer oktaedrischen Koordination mit O^{2-} -Ionen einen Radius von 59 pm besitzt und eher als großes Kation zu betrachten ist, aber bei einer tetraedrischen Koordination mit O^{2-} -Ionen nur einen Durchmesser von 39 pm aufweist. Häufig wird die Substitution von tetraedrischen Si^{4+} -Ionen mit Al^{3+} -Ionen beobachtet, in diesen Fällen wird auch von Alumosilikaten gesprochen. Die Substitution von Si^{4+} -Ionen durch Al^{3+} -Ionen ist für die kristallinen Phasen im System Y-Si-Al-O-N von großer Bedeutung. Ist sie doch in Verbindung mit der Substitution von O^{2-} -Ionen mit N^{3-} -Ionen die Ursache für ausgedehnte Lösungsbereiche von vielen AlONen, SiAlONen und MeSiAlONen. Nach [78Jac] besitzen Al-O und Si-N mit 175pm die gleichen Bindungslängen. Unter Berücksichtigung der 2. und 5. Regel zur Kristallchemie von Pauling, nach der die Koordination gleichartiger Atome möglichst über die gesamte Struktur in gleicher Weise erfolgt und höherwertige Kationen immer an höherwertige Anionen gebunden sind, ist das Si vorzugsweise am N und das Al vorzugsweise am O gebunden. Mit Bedacht auf die oben aufgeführten Bindungsabstände muss in einem Siliziumoxinitrid immer eine $[\text{AlO}]^+$ Löslichkeit vorliegen.

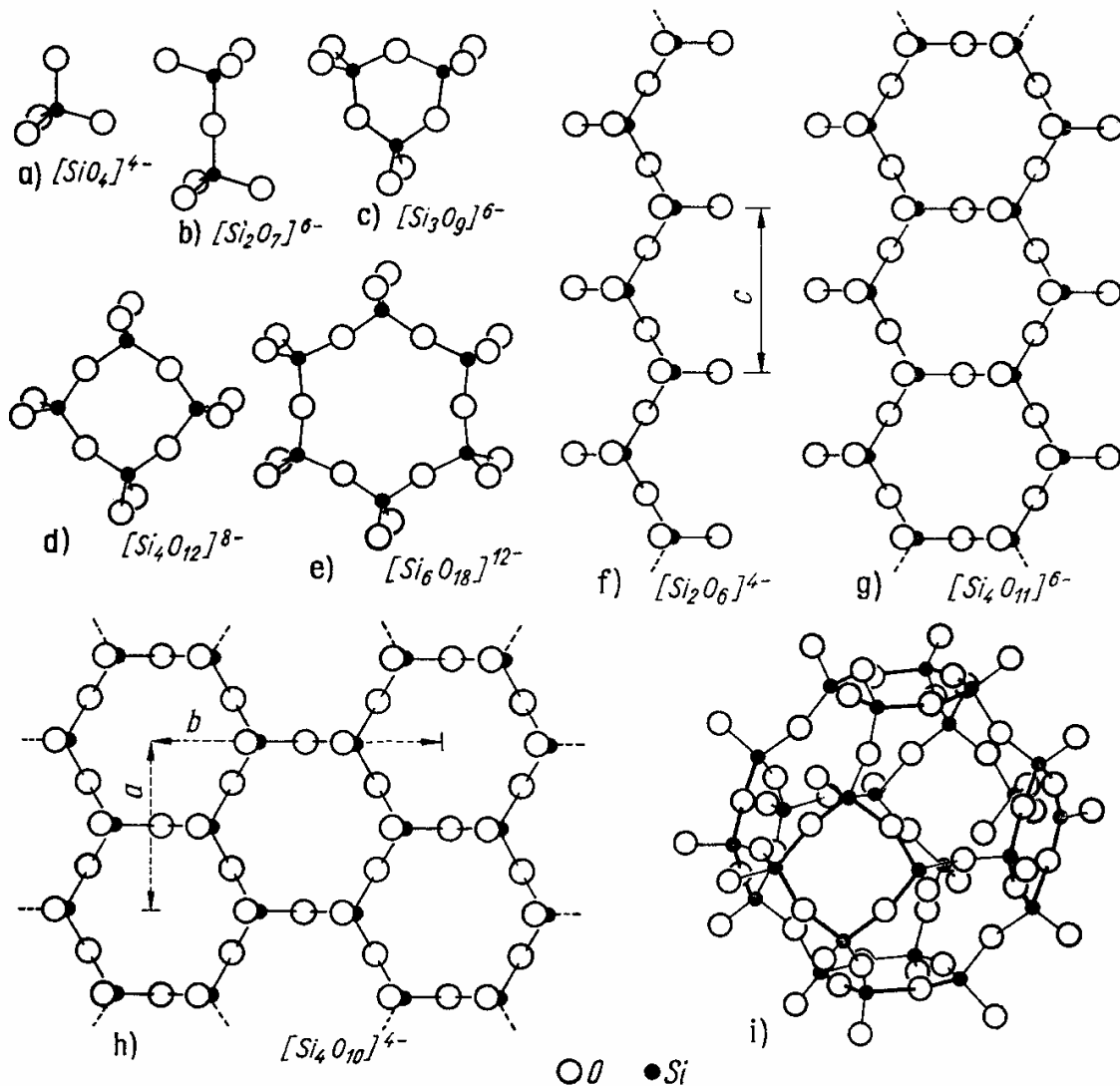


Abbildung 5: Häufige Tetraederverknüpfungen in Silikaten, a) Islandsilikat, b) Gruppensilikat, c-e) Ringsilikat, f) Einfachkettensilikat, g) Doppelkettensilikat (Bandsilikat), h) Schichtsilikat und i) Gerüstsilikat.

Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen enthalten teilweise neben O^{2-} -Ionen auch N^{3-} -Ionen. Es handelt sich dabei um oxinitridischen Verbindungen, die den Silikaten ähnliche Strukturen [89Tho] besitzen und sich gemäß der in Abbildung 5 dargestellten Klassifizierung einteilen lassen.

Aus der Struktur eines Kristalls lassen sich Aussagen über dessen physikalische Eigenschaften wie z.B. Lichtbrechung, Härte, Spaltbarkeit, Elastizität oder thermische Ausdehnung machen. Besitzen zwei Phasen annähernd die gleiche Kristallstruktur mit ähnlichen Atom-/Ionenradien und Valenzen, so ist zumeist eine Mischkristallbildung, also eine mehr oder minder geordnete gegenseitige Substitution der Bausteine (Polyeder oder Atome) dieser Phasen, möglich und zu erwarten. Auf diese Weise lassen sich einige

Eigenschaften, wie z.B. thermische Stabilität und Ionenleitung, von zwei Phasen miteinander kombinieren und somit optimierte Werkstoffe synthetisieren.

Der kristalline Zustand ist, im Vergleich zum amorphen Zustand unterhalb von T_s , immer der energetisch günstigere Zustand. Zuweilen existieren aber mehrere, energetisch annähernd gleichwertige, kristalline Modifikationen einer Verbindung. In diesem Fall wird nur die Phase mit der geringsten Standardbildungsenthalpie als thermodynamisch stabile Modifikation (bei entsprechenden P,T-Bedingungen) betrachtet.

3.3 Keimbildung

Das Entstehen von Festphasen aus einer übersättigten Schmelze von Substanzgemischen erfordert zu Beginn die Bildung von Keimen, welche in der Folge ein Wachstum der Festphase ermöglichen. Durch das Überschreiten einer Gleichgewichtskurve in einem Mehrstoffsystem, durch Änderung der Zustandsvariablen, wird in der Regel nicht sofort eine Festphasenbildung beobachtet, sondern es muss erst eine energetische Barriere überwunden werden. In einigen Fällen ist eine beträchtliche Unterkühlung oder Übersättigung der Lösung notwendig um ein spontanes Ausfallen einer Festphase zu bewirken. Nach Gibbs läuft dann eine spontane Reaktion ab, wenn die freie Enthalpie des Systems dadurch abnimmt. Bei der Entstehung eines Keimes ändert sich die freie Enthalpie (ΔG_K), die sich im Falle der homogenen Keimbildung aus einem negativen Volumenbeitrag ΔG_V und einem positiven Grenzflächenbeitrag ΔG_σ zusammensetzt.

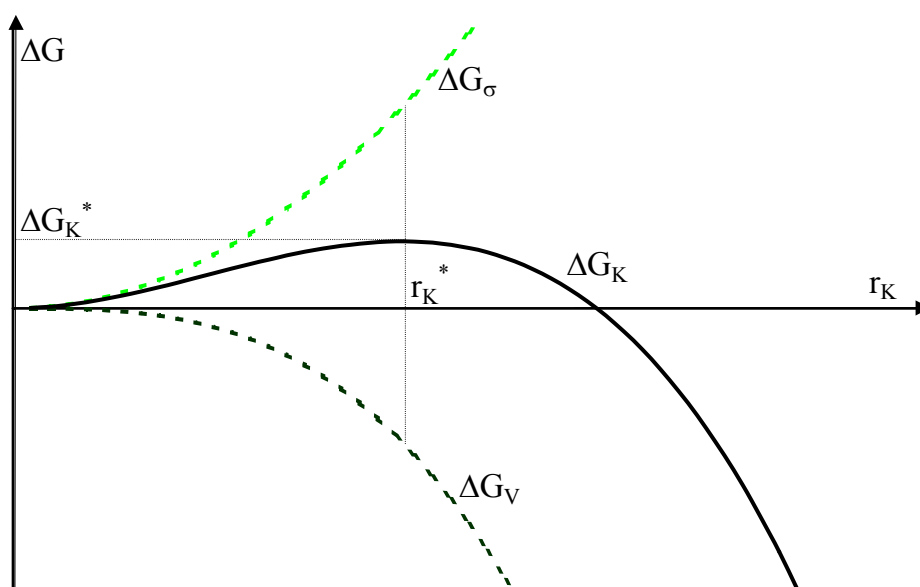


Abbildung 6: Änderung der freien Enthalpie ΔG_K bei der Keimbildung als Funktion des Keimradius r_K .

In Abbildung 6 ist der Verlauf des Volumen- und Grenzflächenbeitrag sowie deren Summe dargestellt. Entlang der x-Achse ist der Keimradius aufgetragen, und entlang der y-Achse die freie Enthalpie. Die Keime werden idealisiert als sphärische Körper mit dem Radius r_K angenommen und besitzen ein Volumen von $\frac{4}{3}\pi r_K^3$ und einer Oberfläche von $4\pi r_K^2$.

Daraus folgt für die zur Keimbildung notwendige freie Enthalpie:

$$\Delta G_K = \Delta G_V + \Delta G_\sigma = \frac{4}{3}\pi r_K^3 \Delta g / v + 4\pi r_K^2 \sigma \quad (3.3.a).$$

Δg = Differenz der molaren freien Enthalpie beider Phasen
 v = Molvolumen
 σ = spezifische freie Grenzflächenenergie

Am Anfang der fettgezogenen Kurve in Abbildung 6 überwiegt bei kleinen Radien der positive Grenzflächenbeitrag, d.h. es muss eine gewisse Arbeit investiert werden um einen Keim zu bilden. Am Punkt r_K^* durchläuft die Kurve ein Maximum, das ist genau der Punkt, an dem der Grenzflächenbeitrag gleich dem Volumenbeitrag ist und der den kritischen Keimradius wiedergibt. Die bis zum Maximum aufgewendete Arbeit wird als Keimbildungsarbeit ΔG_K^* bezeichnet. Ein fortschreitendes Wachstum ist ab dem Maximum mit einem dominierenden Volumenbeitrag verbunden, womit die freie Enthalpie im System nun abnimmt. Ab diesem Punkt läuft die Festphasenbildung spontan ab. Keime unterhalb der kritischen Größe werden als Subkeime bezeichnet und neigen dazu sich wieder aufzulösen.

Die Differenz der molaren freien Enthalpie (Δg) kann als annähernd proportional zur Unterkühlung (ΔT) angenommen werden und wächst deshalb mit fortschreitender Überschreitung des Stabilitätsfeldes zur Festphase an. Aus dem Differenzieren der Funktion $\Delta G_K(r_K)$ und den daraus bestimmten Extremwerten folgt:

$$r_K^* = \frac{-2\sigma v}{\Delta g} \quad \text{und} \quad \Delta G_K^* = \frac{4}{3}\pi r_K^{*2} \sigma = \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3(\Delta g)^2}$$

Das bedeutet, der kritische Keimradius r_K^* sowie die Keimbildungsarbeit ΔG_K^* nehmen bei der Zunahme von Δg ab, also die energetische Barriere verringert sich, wodurch die Keimbildung begünstigt wird.

3.4 Phasengleichgewichte im System Y-Si-Al-O-N

Bei einer LPS-Si₃N₄-Keramik handelt es sich immer um ein aus mehreren Phasen aufgebautes Material. Neben dem immer vorhandenen Si₃N₄ und einer amorphen Glasphase werden abhängig von den Herstellungsparametern weitere kristalline Phasen wie YAG, YAP, MS,

Y2S, J-Phase, Melilith, Wollastonit, Sinoit und Cristobalit beobachtet. Die Phasenbestandteile und Zusammensetzungen in der Keramik haben einen entscheidenden Einfluss auf physikalisch-chemische Eigenschaften wie z.B. die Oxidationsbeständigkeit oder das Hochtemperaturkriechverhalten [96Ram], [98Zha]. Notwendig für die Materialoptimierung ist deshalb die Kenntnis über thermodynamische Eigenschaften von Phasen und Phasengleichgewichten [93Ald]. Im Folgenden werden die für diese Arbeit relevanten Phasen und Phasengleichgewichte kurz beschrieben und auf verwendete Darstellungsformen eingegangen.

3.4.1 Das quasibinäre System $Y_2O_3 - Al_2O_3$

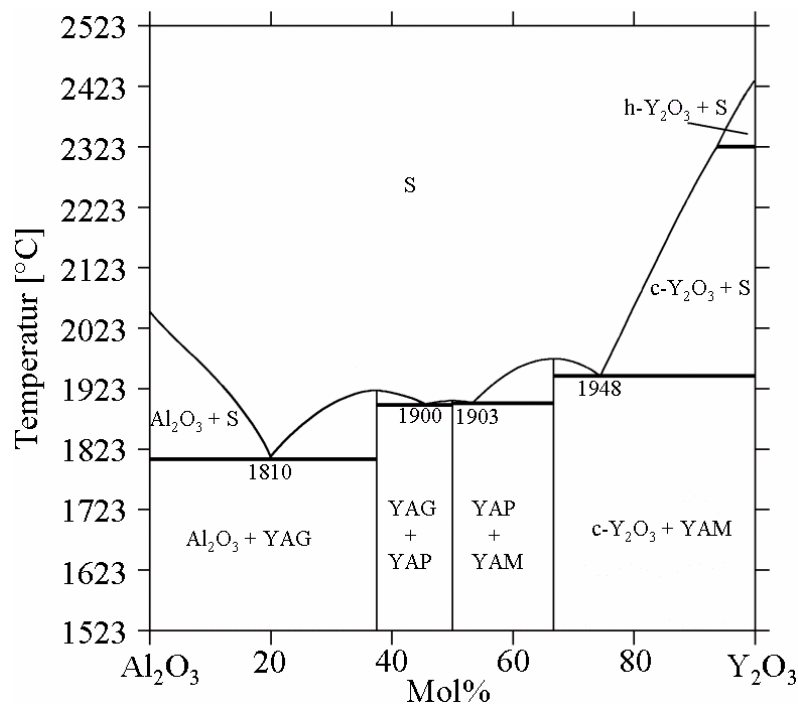


Abbildung 7: Das quasibinäre System $Y_2O_3 - Al_2O_3$.

Das System $Y_2O_3 - Al_2O_3$ (Abbildung 7) und seine quasibinären Phasen $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), $YAlO_3$ (YAP) und $Y_4Al_2O_9$ (YAM) wurden bereits mehrfach untersucht und das Phasendiagramm öfter revidiert [98Kol]. Ursache für die vielen Untersuchungen war der nicht geklärte Stabilitätsbereich der Phase YAP. Dazu kamen die nicht genau bestimmten sehr hohen Schmelztemperaturen aller Yttriumaluminat. Heute wird der YAP als eine über den gesamten Temperaturbereich stabile Phase mit kongruentem Schmelzpunkt bei 1907°C betrachtet. YAG schmilzt kongruent bei 1923°C. [51Yod] und [54Kei] beschrieben für YAG eine Phasenumwandlung bei ~1960°C und eine Schmelztemperatur von 2110°C, sie nutzten

im Gegensatz zu anderen Autoren Graphittiegel und einen Induktionsofen für ihre Experimente. YAM besitzt von allen Yttriumaluminaten den höchsten Schmelzpunkt, der mit 1977°C als kongruent angegeben wird [01Fab]. Alle eutektischen Temperaturen sind in Abbildung 7 dargestellt.

3.4.2 Das quasibinäre System $Y_2O_3 - SiO_2$

Das System $Y_2O_3-SiO_2$ (Abbildung 8) enthält mit den Yttriumortho- und Yttriumpyrosilikaten zwei stabile quasibinäre Verbindungen, die jeweils, von der Temperatur abhängig, in unterschiedlichen Modifikationen auftreten [70Fel]. Die Phase $\delta-Y_2Si_2O_7$ (E-Typ $Y_2Si_2O_7$) zersetzt sich inkongruent bei 1786°C und die Phase $X_2-Y_2SiO_5$ schmilzt kongruent bei 1952°C. Die früher häufig beschriebene Phase Yttriumapatit mit der Zusammensetzung $Y_{9,33}[SiO_4]_6O_2$ wurde bei Untersuchungen unter Verwendung hochreiner Edukte nicht beobachtet und wird deshalb heute als fremdphasenstabilisiert betrachtet [99Kol]. Für SiO_2 -reiche Zusammensetzungen wurde ein zweiphasiger Schmelzbereich beschrieben, der sich bis $\approx 2200^\circ C$ erstrecken soll [61Tor], [86Hag]. Die thermodynamischen Berechnungen von Fabrichnaya et. al. [01Fab] ergeben eine monotektische Temperatur von 1714°C. Das niedrigste Eutektikum liegt bei 73 Mol % SiO_2 und 1654°C in diesem Bereich wurde Glasbildung beobachtet.

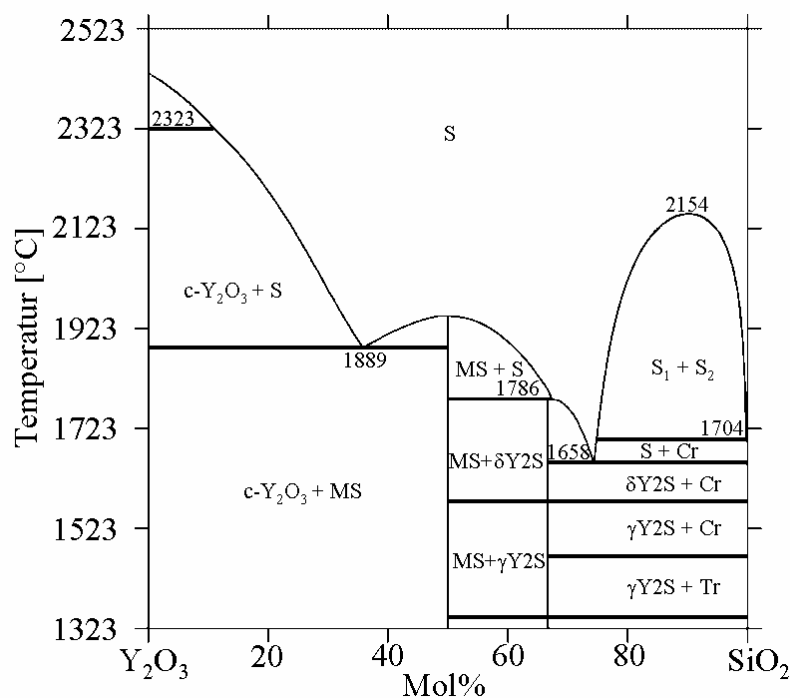


Abbildung 8: Das quasibinäre System $Y_2O_3-SiO_2$.

3.4.3 Das quasiternäre System $Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3$

Das quasiternäre System $Y_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ besitzt nach [01Fab] drei Eutektika, die neben allen anderen invarianten Reaktionen in Abbildung 9 aufgeführt sind. Der isobar-isotherme-Konzentrationsschnitt bei $1400^\circ C$ (Abbildung 10) zeigt eine Konode vom $Y_2Si_2O_7$ zum Korund, das ist im Widerspruch zu [94Grö] und in Übereinstimmung mit den neuen Erkenntnissen von [99Kol]. YAG wird bei experimentellen Arbeiten häufig in Dreiphasengebieten beobachtet, in denen er aber nur metastabil vorliegt. Ursache ist die schnelle Keimbildung und Kristallisationsgeschwindigkeit von YAG im Vergleich zu allen anderen Phasen. YAM ist infolge einer begrenzten Mischkristallbildung mit bis zu 36 Mol % Y_2SiO_5 bei $1700^\circ C$ [99Kol] die bisher einzige beschriebene Phase in diesem System, die eine quasiternäre Zusammensetzung besitzt.

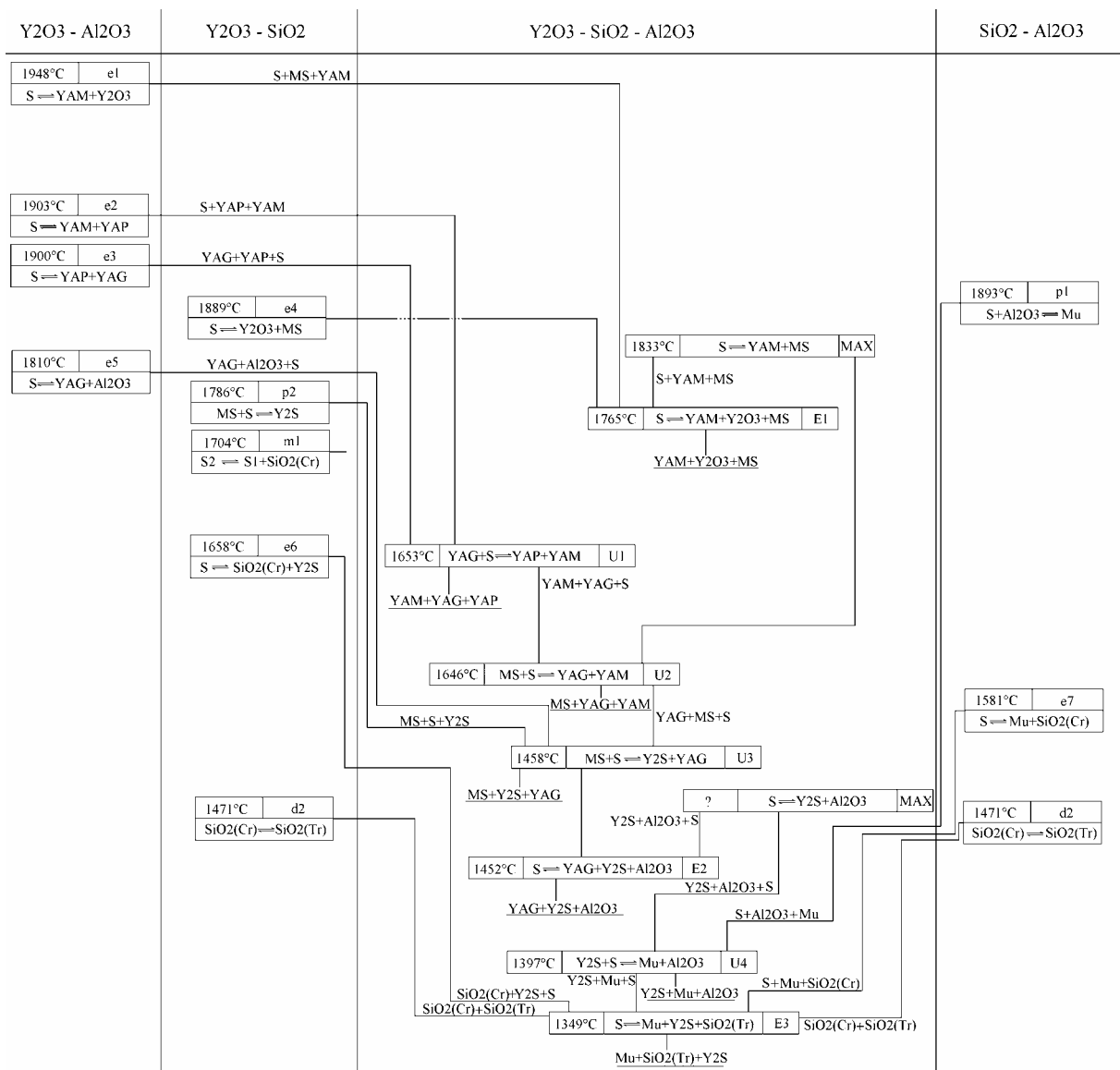


Abbildung 9: Scheil-Diagramm des $Y_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ Systems, konstruiert nach [01Fab]

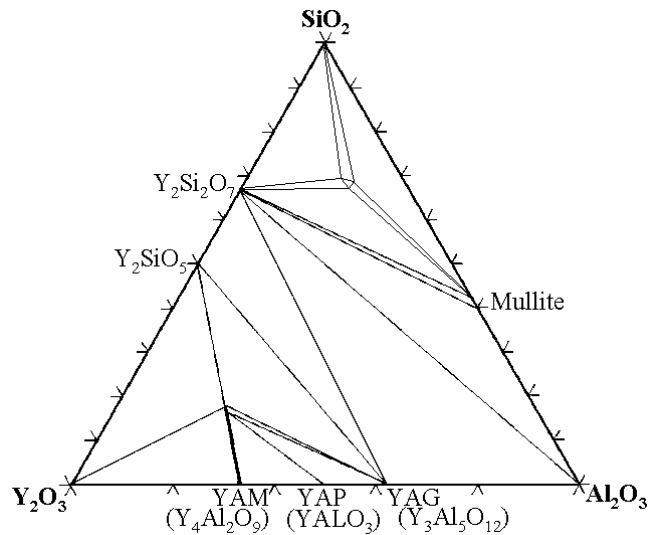


Abbildung 10: Isothermer Schnitt im System Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 bei $1400^\circ C$, nach [01Fab]

3.5 Gleichgewichtsdarstellungen im System Y-Si-Al-O-N

Zur Beschreibung von Vierkomponenten-Systemen mit zwei Kationen und zwei Anionen, kann eine auf Jänecke zurückgehende, für Salzlösungspaare beschriebene, zweidimensionale Darstellungsform gewählt werden.

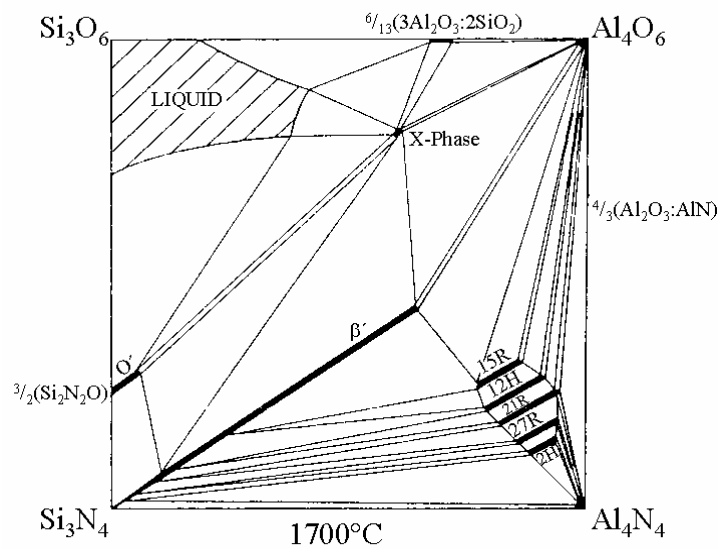
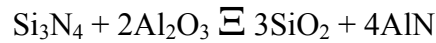


Abbildung 11: Zweidimensionale Darstellung des Systems Si-Al-O-N bei $1700^\circ C$, nach [78Nai]

Diese Art der Darstellung wurde schließlich von Gaukler et. al. [75Gau] und Huseby et. al. [75Hus] für Si_3N_4 -Systeme verwendet (Abbildung 11). Im Quaternären System Si-Al-O-N wird die doppelte Umsetzung



als reziprokes Salzpaar mit den Kationen Si^{4+} und Al^{3+} sowie den Anionen N^{3-} und O^{2-} betrachtet. Die graphische Darstellung kann in einem Quadrat erfolgen, in dem die Anionen- und Kationenkonzentrationen an senkrecht zueinander stehenden Seiten eingetragen werden. Für eine unverzerrte Darstellung ist dafür das Berücksichtigen der Ladungszahlen der Ionen notwendig. Die Konzentrationsangaben werden deshalb in Äquivalentprozent (Äq. %) angegeben, die sich wie folgt aus den At. % berechnen lassen.

$$\text{Äq.}\% \text{Si} = \frac{\text{At.}\% \text{Si} \cdot 4}{\text{At.}\% \text{Si} \cdot 4 + \text{At.}\% \text{Al} \cdot 3} \cdot 100\%$$

$$\text{Äq.}\% \text{Al} = \frac{\text{At.}\% \text{Al} \cdot 3}{\text{At.}\% \text{Si} \cdot 4 + \text{At.}\% \text{Al} \cdot 3} \cdot 100\%$$

$$\text{Äq.}\% \text{N} = \frac{\text{At.}\% \text{N} \cdot 3}{\text{At.}\% \text{O} \cdot 2 + \text{At.}\% \text{N} \cdot 3} \cdot 100\%$$

$$\text{Äq.}\% \text{O} = \frac{\text{At.}\% \text{O} \cdot 2}{\text{At.}\% \text{O} \cdot 2 + \text{At.}\% \text{N} \cdot 3} \cdot 100\%$$

Demnach werden in Abbildung 1 von links nach rechts 3Si^{4+} und 4Al^{3+} und von oben nach unten 4N^{3-} gegen 6O^{2-} abgetragen.

Das von Jänecke beschriebene Konzept lässt sich auch auf Fünfkomentensysteme anwenden, wenn die Anzahl der Kationen abzüglich der Anionen gleich -1 oder +1 ist und keine Änderung in den Valenzen der Ionen bei den betrachteten Verbindungen auftritt. Das quinäre System Y-Si-Al-O-N lässt sich so in Form eines Prismas als quasiternäres reziprokes Salzsystem darstellen. Das Prisma ist aus sechs Komponenten aufgebaut und enthält neun quasibinäre, zwei quasiternäre und drei quasiquaternäre Randsysteme. In den dreieckigen Seitenflächen kann das Kationenverhältnis und an den Prismen Kanten das Anionenverhältnis für jeden Punkt innerhalb des Prismas abgelesen werden.

Im reziproken Randsystem $2\text{Y}_2\text{O}_3\text{-4YN-3SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Abbildung 13) wurden mit $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$, YSiO_2N , $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ und $\text{Y}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N}$ vier quaternäre Phasen beschrieben [78Jac]. Die monokline Phase $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ (N-YAM) besitzt eine dem Wöhlerit ähnliche Struktur und bildet eine Mischkristallreihe mit $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM) [89Tho], einer Phase aus dem quasibinären oxidischen Randsystem $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Die Mischkristallreihe ist in Abbildung 12 als fette, das

Prisma durchziehende Linie, dargestellt. YAM bildet zudem angeblich eine partielle Mischkristallreihe mit Y_2SiO_5 [99Kol]. Die Existenz einer Mischkristallfläche zwischen der YAM-Mischkristallreihe und N-YAM wurde bisher nicht untersucht.

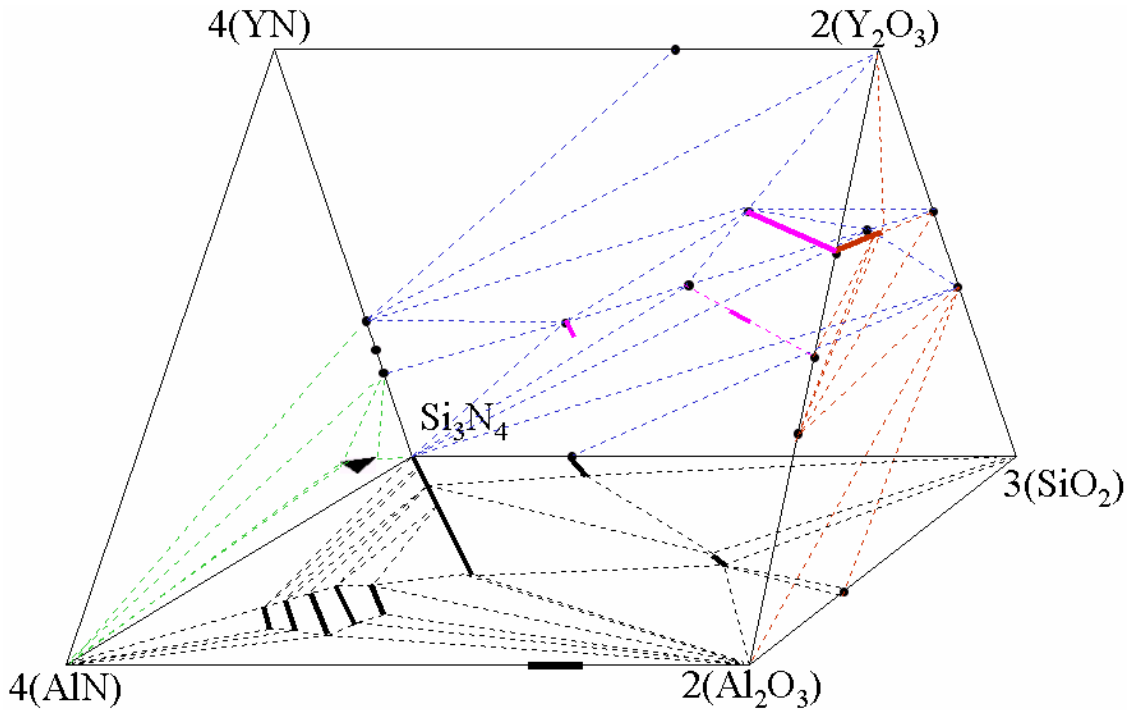


Abbildung 12: Jänecke-Prisma mit eingetragenen Konoden (gestrichelt) und Mischkristallreihen (fett).

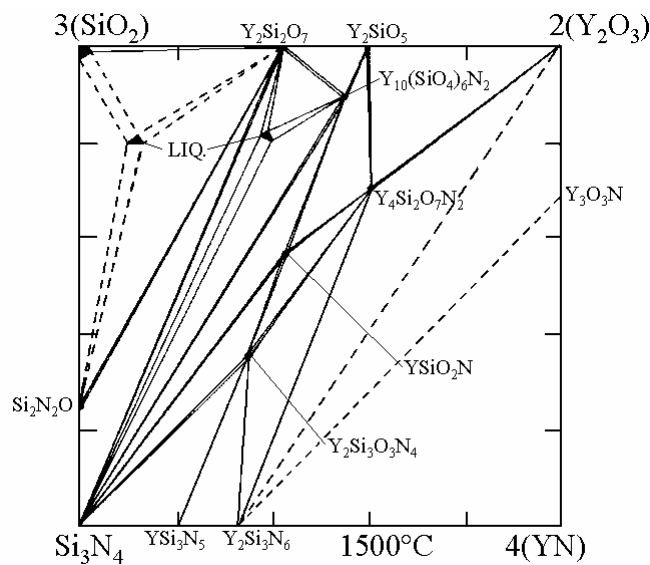


Abbildung 13: Das System Si_3N_4 - SiO_2 - YN - Y_2O_3 , konstruiert als reziprokes Salzsystem nach [80Gau] und [91Sun]. Die eutektische Temperatur wird nahe dem SiO_2 mit $1480^\circ C$ angegeben.

3.6 Röntgendiffraktometrie

Röntgenographische Untersuchungen zur qualitativen Phasenbestimmung wurden in einem Röntgendiffraktometer mit einer Bragg-Brentano-Geometrie in $\theta/2\theta$ -Anordnung vom Typ D5000 der Firma Siemens durchgeführt. Als Strahlenquelle diente eine Kupferröhre, die mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV bei einem Kathodenstrom von 30 mA betrieben wurde. Die Monochromatisierung erfolgte über einen sekundären Ni-Filter. Der Fokussierungskreis hatte einen Durchmesser von 217,5 mm, die Spaltweite der Streustrahlblende betrug 1 mm ($0,5^\circ$) und der Abstand der primären Sollerblende betrug 0,75 mm ($2,3^\circ$).

Tabelle 2: Für Phasenanalyse verwendete JCPD-Karten.

(* = sehr gute Daten, C = berechnete Daten, I = indizierte Daten)

Karte	Qual.	Phase	Kristallsystem
41-1105	*	Y ₂ O ₃	kubisch
39-1425	*	SiO ₂ , Cristobalit	kubisch
46-1212	*	Al ₂ O ₃ , Korund syn.	rhomboedrisch
36-1476	*	X ₁ -Y ₂ SiO ₅	monoklin
38-0440	I	C-Typ-Y ₂ Si ₂ O ₇ , Keiviite syn.	monoklin
73-1370	C	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ , YAG	kubisch
70-1677	C	YAlO ₃ , YAP	orthorhombisch
34-0368	*	Y ₄ Al ₂ O ₉ , YAM	monoklin
79-1458	I	Al _{4,56} Si _{1,44} O _{8,1} , Mullit	orthorhombisch
41-0360	*	α -Si ₃ N ₄	hexagonal
33-1160	C	β -Si ₃ N ₄	hexagonal
47-1627	I	Si ₂ N ₂ O, Sinoit	orthorhombisch
48-1625	*	Y ₅ Si ₃ O ₁₂ N, YN-Apatit	hexagonal
48-1626	I	Y ₄ Si ₂ O ₇ N ₂ , N-YAM	monoklin
48-1627	I	Y ₂ SiAlO ₅ N, B-Phase	hexagonal
48-1630	I	Y ₄ SiAlO ₈ N, J-Phase	tetragonal
83-1204	C	YSiO ₂ N, YN-Wollastonit	hexagonal
76-0724	C	Y ₂ Si ₃ O ₃ N ₄ , YN-Melilith	tetragonal
35-0779	*	YN	kubisch

Die gebeugte Strahlung wurde über einen Messbereich von 8° mit einem ortsempfindlichen Detektor erfasst. Der maximale Messbereich in 2θ reicht von 6° bis 140° . Für alle röntgenographischen Untersuchungen mit diesem Gerät wurden die zu untersuchenden Proben auf einem Si-Wafer präpariert, der nahezu keinen Untergrund zum Diffraktogramm beitrug. Dadurch lassen sich auch amorphe Materialien und Phasenbestandteile durch ihre charakteristischen „Buckel“ röntgenographisch erfassen.

Zur Auswertung der Diffraktogramme wurde die Software EVA der Firma Brucker AXS mit den Optionen „displacement correction“ (Präparatehöhenfehler-Korrektur), Untergrundsubtraktion, $K_{\alpha 2}$ -Subtraktion und Glätten genutzt. Die Identifizierung von kristallinen Phasen erfolgt unter Zuhilfenahme der JCPD-Datenbank; alle genutzten Karteikarten sind in Tabelle 2 aufgeführt. Langzeitmessungen für Rietveld-Verfeinerungen wurden in einem baugleichen Gerät unter zusätzlicher Verwendung eines Graphit-Sekundärmonochromators, einer Aperturblende mit einer Spaltweite von 1 mm ($0,5^\circ$) und einer sekundären Sollerblende mit einem Abstand von 0,75 mm ($2,3^\circ$) durchgeführt. Die gebeugte Strahlung wurde über ein Szintillationszählrohr erfasst. Der Nullpunktsfehler wurde durch eine Messung eines Al_2O_3 -Standards festgelegt und betrug $+0,008452$ mm.

3.7 Dilatometrie

Die Eigenschaft von Festkörpern, sich beim Erwärmen auszudehnen, lässt sich durch die Asymmetrie einer Energie-Distanz-Kurve (EDK) beschreiben. In Abbildung 14 ist entlang der y-Achse die Energie der Atome und entlang der x-Achse der interatomare Abstand dargestellt. Die fett gezeichnete Linie stellt die EDK dar, deren asymmetrische Form von der Materieeigenschaft herrührt, dass es leichter ist, Atome voneinander zu entfernen, als sie zusammen zu drücken. Am Minimum der EDK liegt keine thermische Schwingung von Atomen vor, die verbleibende Energie entspricht der potentiellen Energie des Atoms. Das ist der Punkt α , der mit dem absoluten Nullpunkt 0 Kelvin zusammenfällt. Bei Erwärmen auf T_1 wird den Atomen kinetische Energie zugeführt, woraus Schwingungen resultieren, die asymmetrisch um den Punkt α von x_1 zu x_2 reichen. Bei weiterem Aufheizen auf T_2 fallen die Pendelbewegungen der Atome zwischen die Punkte x_3 und x_4 . Aus den gemittelten Distanzen der Pendelwerte bei unterschiedlichem T resultiert die Kurve b, die für die mittlere Atomdistanz steht. Aufgrund der Asymmetrie der EDK verschiebt sich b mit steigenden T zu größeren Distanzen, der Festkörper erfährt eine Ausdehnung.

Die Ausdehnung des Festkörpers wird durch den Ausdehnungskoeffizienten α beschrieben, der bei konstantem Druck definiert ist als

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p \quad (3.7.a)$$

Der lineare Ausdehnungskoeffizient beschreibt die Ausdehnung eines Festkörpers in einem bestimmten Temperaturintervall und wird definiert durch

$$\alpha(T_0; T) = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{l_T - l_0}{T - T_0} = \frac{\Delta l}{l_0 \Delta T} \quad (3.7.b)$$

T_0 = Referenztemperatur, normalerweise 25°C
 T = Temperatur der Messung
 l_0 = Probenlänge bei Referenztemperatur
 l_T = Probenlänge bei T
 Δl = Längenänderung
 ΔT = Temperaturdifferenz

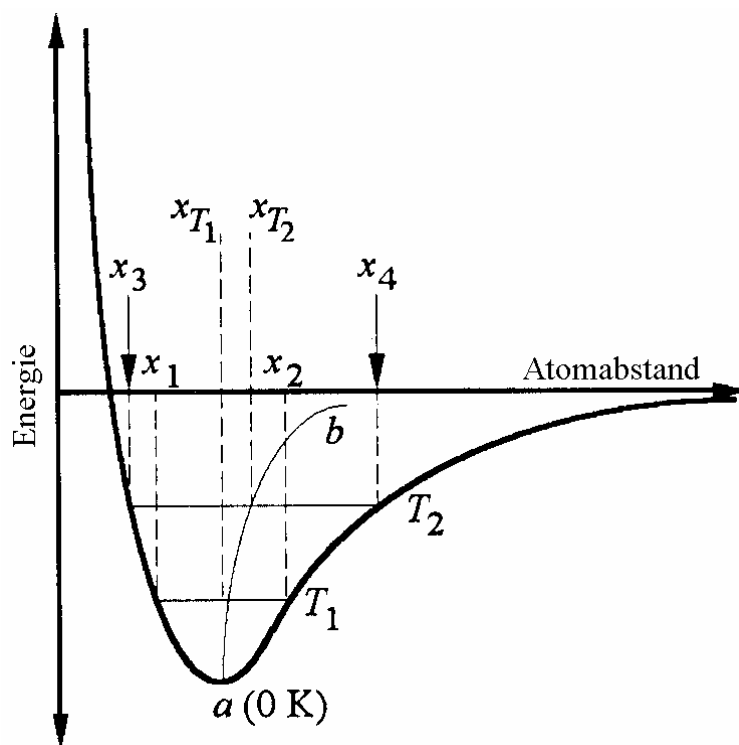


Abbildung 14: Einfluss von T auf interatomare Abstände [97Bar].

Um die thermische Ausdehnung eines Festkörpers zu bestimmen, ist neben genauen Temperatur- und Längenbestimmungen das gleichmäßige Erwärmen des gesamten Probekörpers erforderlich. Die Differenzdilatometrie stellt die am häufigsten genutzte Methode dar, um Informationen über Sinterverhalten, Längenausdehnung oder

Phasenübergänge zu erhalten. Der Verlauf einer Messkurve bei einem Phasenübergang gibt Aufschluss über die Ordnung der Phasenreaktion und liefert somit wichtige Informationen für die Erforschung von Phasendiagrammen. Abbildung 15 zeigt eine schematische Darstellung eines Hochtemperaturdifferenzdilatometers, Modell 802 der Firma Bähr, wie es in dieser Arbeit eingesetzt wurde. Die Längendifferenzmessung zwischen Probe und Standard erfolgt über einen induktiv gesteuerten Wegaufnehmer. Die Temperatur wurde mit einem Pt-Rh6/Pt-Rh30 Thermoelement gemessen. Die Messungen konnten an Luft oder in N durchgeführt werden. Als Standard wurde ein Saphirstab in Probenlänge mitgemessen. Die Probenform war auf 10 bis 15 mm lange Stäbe mit einem Durchmesser von maximal 5 mm, in Zylinder- oder Barrenform beschränkt. Die Messdaten wurden durch einen Computer erfasst und später im Programm Excel ausgewertet.

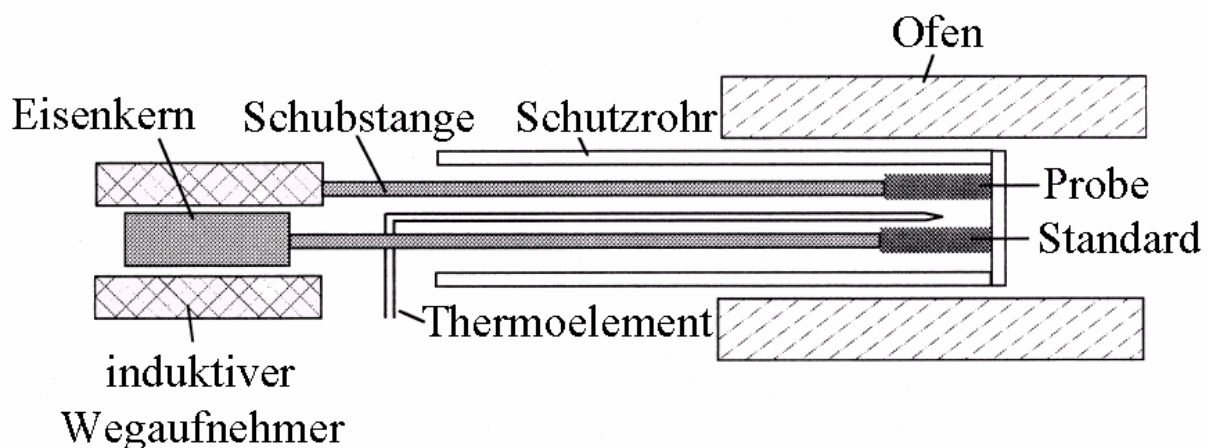


Abbildung 15: Schematische Zeichnung eines Differenzdilatometers.

3.8 Dynamische Differenzkalorimetrie

Bei der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK) wird der Wärmefluss in eine Substanz hinein oder aus einer Substanz heraus gegen eine Referenz als Funktion der Zeit oder/und Temperatur gemessen. Die Messanordnung muss symmetrisch sein, so dass Referenz und Probe möglichst im gleichen Maß dem umgebenden Temperatureinfluss ausgesetzt sind. Wärmeeffekte werden durch Messung der Temperaturdifferenz zwischen Referenz und Probe über differentiell verbundene Thermosäulen erfasst. Abbildung 16 zeigt das verwendete Kalorimeter, das nach dem klassischen Tian-Calvet-Prinzip angeordnet ist. Beim klassischen Aufbau ist das Tiegelssystem mit dem Ofen thermisch leitend verbunden; die Thermosäule ermöglicht einen schnellen Wärmeaustausch mit dem Ofen.

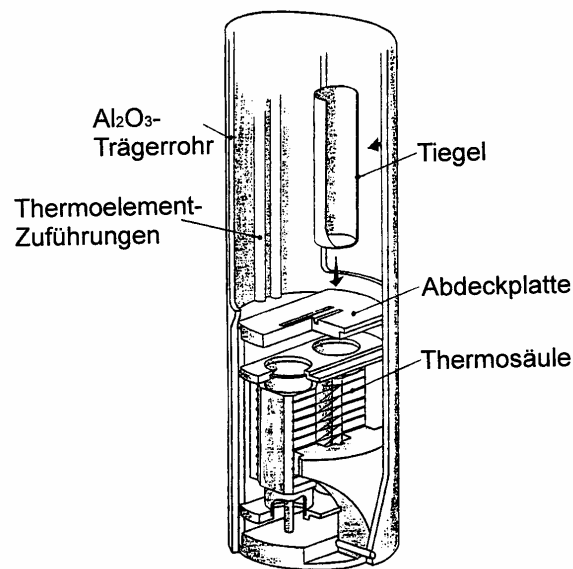


Abbildung 16: SETARAM High Temperature Calorimeter nach dem klassischen Tian-Calvet-Prinzip [Bedienungsanleitung der Fa. SETARAM].

Treten in der Probe thermische Effekte auf, entsteht eine Änderung in den Wärmeströmen zwischen Probe und Ofen zu Referenz und Ofen. Die gemessene Wärmemenge lässt sich über die Zeit für die gemessene Probenmasse quantitativ bestimmen. Eingesetzt wurde ein Multidetektor-Hochtemperaturkalorimeter der Firma SETARAM, das Messungen in Heliumatmosphäre bis zu Maximaltemperaturen von 1430°C erlaubte. Die Probe wurde für die Messung in einen Al₂O₃-Tiegel gepresst, der in einem abgedeckten Pt-Tiegel in das Kalorimeter eingesetzt wurde. Ein ungefülltes Al₂O₃/Pt-Tiegelsystem diente als Vergleichsprobe. Die Datenerfassung erfolgte über eine ASCII-Datei, die später in den Programmen Excel und Windig weiter verarbeitet wurde.

3.9 Rasterelektronenmikroskopie

Bei rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde ein Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop der Firma Zeiss, Typ DSM 982 Gemini, mit thermischen Schottky-Feldemitter für Hochauflösung und Niederspannungsbetrieb verwendet. Die maximale Auflösung beträgt 1nm bei 20kV Betriebsspannung. Die Abbildungen werden mit einem hochauflösenden digitalen Bildspeicher erfasst. Als analytisches Zubehör ist eine hochauflösende EDX mit Germaniumdetektor Typ INCA-Energy der Fa. Oxford Instruments integriert, die vollquantitative Analysen ab Element 6 (Kohlenstoff) erlauben. Ein TETRA-BSE-Detektor ermöglicht qualitativ hochwertige Materialkontrast-Darstellungen mit

Rückstreuelektronen. Die Proben wurden als gesinterte Bruchstücke auf einem Leitpad aufgetragen, oder in Polyfast eingebettet und mit Diamanten bis auf 1 μm poliert. Anschließend wurden alle Proben mit einer 1,7-2,0 nm dünnen Schicht aus Pt/Pd bedeckt, um ein Aufladen des elektrisch isolierenden Probenmaterials im Elektronenstrahl zu vermeiden.

4 Beschreibung einer neuen quasiternären Phase der Zusammensetzung $Y_{3,3}Si_6Al_{4,7}O_{24}$ (YASM)

4.1 Zusammenfassung

Im System Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 wurde eine neue Phase quasiternärer Zusammensetzung aus einem Glas synthetisiert und durch (HT)-XRD, REM und TEM charakterisiert. Die neue Phase mit der Zusammensetzung $Y_{3,3}Si_6Al_{4,7}O_{24}$ (YASM) kristallisiert in nadelartigen Kristalliten mit bis zu 500 μm Länge und 10 μm Breite. Bei Temperaturen über 1320°C zerfällt YASM zu Mullit, Cristobalit und I-Typ- $Y_2Si_2O_7$. Die Kristallstruktur von YASM ist monoklin mit den Gitterparametern $a = 15,6114 \text{ \AA}$, $b = 4,3247 \text{ \AA}$, $c = 15,0120 \text{ \AA}$ und $\beta = 111,690^\circ$.

Einige Gläser bestanden nach der Synthese aus zwei separierten amorphen Phasen. Beim Abkühlen einer unterkühlten Schmelze wurde bei 1186°C ein Separationsprozess beobachtet, der durch erneutes Aufheizen umkehrbar ist. Die Zusammensetzung der separierten amorphen Phasen wurde durch Mikroanalysen bestimmt, es liegen sphärische zu 98 Mol % reine SiO_2 -Ausscheidungen in einer Matrix vor, die eine der Phase YASM ähnliche SiO_2 -Konzentration aufweist. Die Phasenseparation kann durch Keimbildungs- und Wachstumsprozesse beschrieben werden, die sich auf einen amorphen Festkörper (Glas) in einer unterkühlten Schmelze beziehen. Die Größe der sphärischen SiO_2 -Ausscheidungen wächst mit der Auslagerungstemperatur und der Zeit.

4.2 Einleitung

Über quasiternäre Verbindungen im Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 System wurde bisher in zwei Fällen berichtet. Arita et. al. [92Ari] untersuchte das Kristallisationsverhalten von Gläsern und beobachtete angeblich mehrere unbekannte Phasen, die aber nicht genauer beschrieben wurden. Ludwig [02Lud] konnte in ausgelagerten Proben eutektischer Zusammensetzung eine Phase, vom Autor als X-Phase und in dieser Arbeit mit YASM bezeichnet, beobachten. Diese Phase kristallisiert nadelartig in sphärischen Aggregaten und besitzt eine quasiternäre Zusammensetzung. Die Kristallisation erfolgt nach Ludwig nur aus dem Glaszustand durch einen Übergang der fremdphasenstabilisierten metastabilen E-Typ- $Y_2Si_2O_7$ Modifikation zu YASM. Informationen über die Stabilitätsgrenzen oder der Kristallographie sowie eine Indizierung liegen nicht vor. Zudem ist nicht geklärt, wie sich die im SiO_2 - $Y_2Si_2O_7$ - $Al_6Si_2O_{13}$

Phasenfeld beobachtete Entmischung von Glas oder Schmelze [92Ari] auf die Entstehung von YASM auswirkt.

Hinweise auf das Ausdehnungsgebiet von Glasbildungsbereichen im System Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 sind aus den Publikationen von [91Koh], [92Ari] und [93Mur] zu entnehmen. Bei Zusammensetzungen mit einem Phasenanteil über 72 Mol % SiO_2 wird von opaken Gläsern berichtet. Als Ursache für die undurchsichtige Erscheinungsform der Gläser wird Phasenseparation [87Hya], [91Koh], [92Ari] oder partielle Kristallisation [93Mur] zugrunde gelegt. Die Autoren haben die Proben zwischen 1650°C und 1750°C geschmolzen und abgeschreckt; aus ihren Untersuchungen ist nicht ersichtlich, ob eine Phasenseparation in der Schmelze oder metastabil in der unterkühlten Schmelze auftritt. In [91Mur] wurden abgeschreckte homogene Glasproben für 3 h bei 1300°C ausgelagert und rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Es wurden im Bereich des Eutektikums zwei koexistierende amorphe Phasen beschrieben, von denen eine in Tröpfchenform vorliegt und hauptsächlich aus Al_2O_3 und SiO_2 besteht, während die umgebende Matrix hauptsächlich aus Y_2O_3 bestehen soll. Der Entmischungsvorgang könnte nach den Autoren auf einem Spinodalmechanismus beruhen (Kap. 3.1). In einigen Proben fanden sich aber auch Hinweise, die auf einen Keimbildungs- und Wachstumsprozess hindeuten. Durchgeführte thermoanalytische Untersuchungen ergaben keine Informationen über die Temperatur, bei der die Phasenseparation stattfindet. Bei [01Fab] wurden aus der Optimierung thermodynamischer Daten für alle Phasen im System Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 , beim Berechnen des Phasendiagramms, eine ausgedehnte Mischungslücke zweier Schmelzphasen bei SiO_2 -reichen Zusammensetzungen mit bis über 25 Gew. % Al_2O_3 erhalten. Dieses Ergebnis ist im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen von [64Bon], dessen Proben aber nachweislich verunreinigt waren, da in den untersuchten Proben der fremdphasenstabilisierte Yttriumoxiapatit auftrat. Bei [64Bon] wird der Bereich der Phasenseparation in der Schmelze mit maximal 11 Gew. % Al_2O_3 angegeben.

Ziel dieser Untersuchung war, die von Ludwig [02Lud] beobachtete, quasiternäre Phase rein zu synthetisieren, sowie die thermodynamische Stabilität und die Kristallstruktur aufzuklären. Dafür wurden unterschiedliche Syntheseprogramme zur Kristallisation verwendet und die Untersuchungsmethoden Hochtemperaturrentgendiffraktometrie, Differenzthermische Analysen, Rasterelektronenmikroskopie gekoppelt mit energiedispersiver Mikroanalyse und Transmissionselektronenmikroskopie genutzt.

Die Synthesetemperaturen zwischen 1100 und 1300 °C würden bei einer kristallinen Pulvermischung keine ausreichenden kinetischen Bedingungen für Phasenreaktionen in

angemessenen Zeiträumen bieten. Deshalb musste die Synthese der neuen Phase aus einem Glas erfolgen, in dem eine ausreichend homogene Verteilung der Komponenten vorlag.

Die Temperaturen, bei denen die Phasenseparation auftrat, wurden durch definierte Synthesen, teilweise mit visueller Überwachung und folgenden elektronenmikroskopischen Untersuchungen ermittelt. Anhand der Ergebnisse aus den REM-Untersuchungen wurde die Art der Phasenseparation hergeleitet. Die erhaltenen Resultate sollten eine Verbindung zwischen den separierten quasiternären Gläsern und einer bekannten Schmelzphasenseparation im System Y_2O_3 - SiO_2 bestätigen oder widerlegen.

4.3 Experimentelles

Für die Untersuchung wurde eine Probenreihe synthetisiert, deren Zusammensetzungen sich infolge erster Analyseergebnisse ergeben hatte. Die erste synthetisierte Probe hatte die von [64Bon] publizierte eutektische Zusammensetzung, bei der von [02Lud] die neue Phase beobachtet wurde. Die Zusammensetzungen der präparierten Proben sind in Tabelle 4 aufgeführt. Alle Proben wurden nach der „mixed powder method“ aus den in Tabelle 3 aufgeführten Edukten synthetisiert. Das Ausgangspulver wurde mit einer Feinwaage in kleine Kristallisationsschälchen in 10g-Portionen eingewogen und anschließend vollständig mit Isopropanol in eine Achatkugelmühle überführt. 45 Minuten Homogenisierung in der Kugelmühle und anschließendes Trocknen bei 65°C, erwiesen sich für die Glassynthesen als ausreichend. Alle Heizprogramme, die für Synthesen und Nachbehandlungen genutzt wurden, sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 3: Bezeichnung, Reinheit und Lieferant der genutzten Edukte

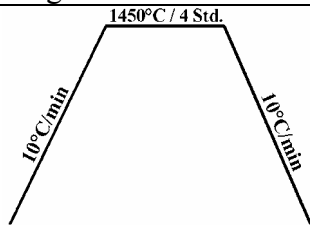
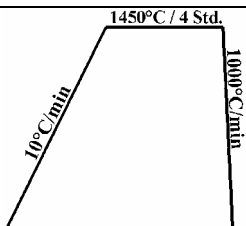
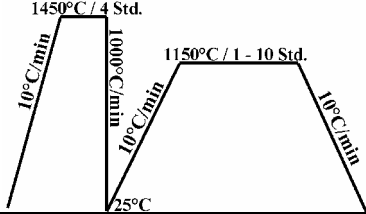
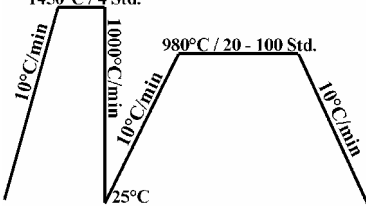
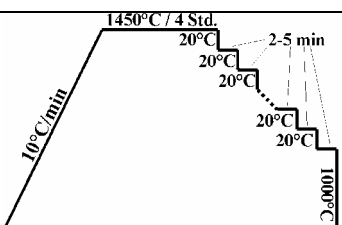
Substanz	Reinheit	Lieferant	Körnung
Al_2O_3	99,99%	Heareus	keine Angabe
SiO_2	99,99%	ChemPur	50 μm
Y_2O_3	99,99%	Auer Remy	keine Angabe

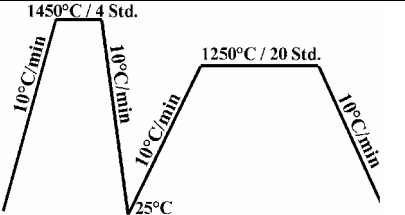
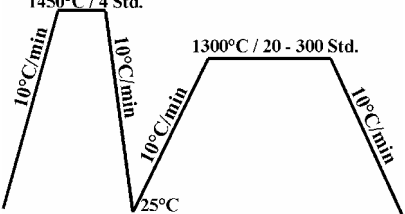
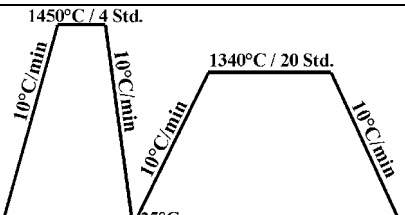
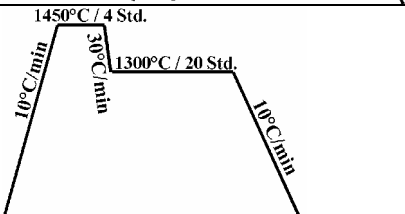
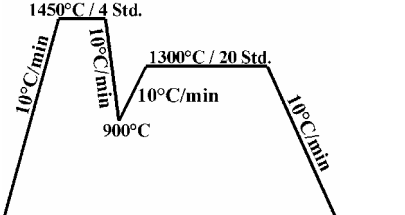
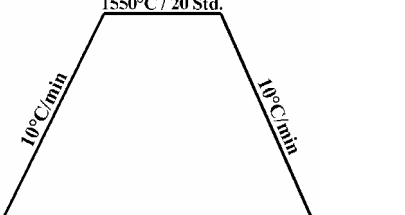
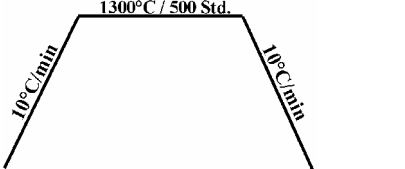
Die Pulvermischungen wurden in einem Platintiegel im Hochtemperaturoxidofen der Firma Gero mit der Bezeichnung GERO HT-1800 ausgelagert. Eine am Ofen integrierte Hebevorrichtung erlaubte Probenentnahmen und Probenbetrachtungen bei Temperaturen zwischen 1000-1600°C. Einige Probenzusammensetzungen wurden verschiedenen thermischen Zyklen unterworfen, die daraus resultierenden Probenbezeichnungen sind ebenfalls in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 4: Zusammensetzungen der Proben

Bez.	Al ₂ O ₃ [Mol %]	SiO ₂ [Mol %]	Y ₂ O ₃ [Mol %]	Bemerkungen
A1	19,20	68,20	12,60	eutektische Zusammensetzung
A2	20,65	65,22	14,13	nach Cordierit
A3	23,71	60,62	15,67	Zusammensetzung YASM
A11	30,00	53,33	16,66	Mitte der Konode Y2S-Mullit
A111	25,00	50,00	25,00	1:1:1, nach LaAlSiO ₅
A121	16,34	67,33	16,33	1:2:1, nach substituierten Y2S
A215	10,00	75,00	15,00	Rand Mischungslücke [64Bon]

Tabelle 5: Heizprogramme und Probesynthesen

Prog.Nr.	Programmskizze	Zusammensetzungen	Probennamen
P0		A1 A2 A3	A1P0 A2P0 A3P0
P1		A1 A2	A1P1 A2P1
P2		A2	A2P1-1 A2P2-5 A2P2-10
P3		A1 A2	A1P3-20 A1P3-40 A1P3-60 A1P3-80 A1P3-100 A2P3-20 A3P3/1000-60
P4		A1	A1P4

P5		A1 A3	A1P5 A3P5
P6		A1 A3	A1P6-20 A3P6-20 A3P6-50 A3P6-70 A3P6-100 A3P6-200 A3P6-300
P7		A3	A3P7
P8		A3	A3P8
P9		A3	A3P9
P10		A11 A111 A112 A215	A11P10 A111P10 A112P10 A215P10
P11		A3 A11P10 (Probe) bei 1300°C für 20 Std.	A3P11-500 A11P10P11-20

Einige Proben waren nach der Synthese transparent, andere opak. Die makroskopische Erscheinungsform ist für alle Proben in Tabelle 6 aufgelistet.

Eine folgende Untersuchung wurde an einer unbehandelten Probe A11P10 mit einem Auflichtmikroskop durchgeführt. Die weiteren genutzten Geräte (REM und

Röntgendiffraktometrie) und Methoden wurden detailliert in den Kap. 3.6 und 3.9 beschrieben.

4.4 Ergebnisse

4.4.1 Qualitative Phasenanalyse durch Röntgenbeugung

Für jede synthetisierte Probe wurde eine qualitative Phasenanalyse durchgeführt. Die aus der JCPD-Datenbank erhaltenen Phasen sind für alle Syntheseprodukte in Tabelle 6 aufgeführt. In einigen Proben konnten Phasen nachgewiesen werden, die noch nicht in der JCPD-Datenbank enthalten sind. Diese Phasen wurden mit YASM und I-Typ- $Y_2Si_2O_7$ bezeichnet.

Tabelle 6: Röntgenographisch bestimmte Phasenbestände aller Proben sowie deren optische Erscheinungsform.

Probe	Auslagerungszeit (h)	Phasen	Optik
A1P0	4	röntgenamorph	opak
A1P1	4	röntgenamorph	transparent
A1P3	20 bis 100	röntgenamorph	opalisierend bis opak
A1P5	20	Mullit + Keiviite + Cristobalit + YASM	opak
A1P6	20	Mullit + Keiviite + Cristobalit + YASM	opak
A2P0	4	röntgenamorph	transparent
A2P2	1 bis 10	röntgenamorph	opak
A3P0	4	röntgenamorph	transparent
A3P3	1000°C für 60h	röntgenamorph	transparent
A3P5	20	amorphe Phase + Mullit + Keiviite + Cristobalit + YASM	opak
A3P6	20 bis 300	amorphe Phase (20h) + Mullit + Keiviite + Cristobalit + YASM	opak
A3P7	20	Mullit + Keiviite + Cristobalit + I-Typ- $Y_2Si_2O_7$	opak
A3P8	20	Mullit + Keiviite + Cristobalit	opak
A3P9	20	Mullit + Keiviite + Cristobalit + YASM	opak
A3P11	500	$Y_2O_3 + SiO_2 + Al_2O_3$	opak
A11P10	20	Keiviite + Korund + amorphe Phase	transparent mit großen Kristalliten
A11P10+ P11	20 + 500	Keiviite + YASM	opak
A111P10	20	Mullit + D-Typ $Y_2Si_2O_7$	opak
A121P10	20	Cristobalit + D-Typ $Y_2Si_2O_7$	opak
A215P10	20	D-Typ $Y_2Si_2O_7$ + Cristobalit	opak

Abbildung 17 zeigt den Einfluss variabler Auslagerungszeiten von 20 bis 300 h auf den Phasenbestand der Proben aus der Serie A3P6. Bei der Auslagerung über 20 h (unterstes Diffraktogramm) ist noch ein leichter Buckel im Bereich niedriger 2θ -Werte erkennbar, der durch Residualglas verursacht wird. Für Auslagerungszeiten bis 100 h ist ein deutlicher

Zuwachs in den mit der YASM-Phase korrespondierenden Reflexen erkennbar (Sterne). Reflexe, die durch die Phasen Mullit, Cristobalit und Keiviite verursacht werden (Kreise), nehmen in ihrer Intensität deutlich ab. Von 100 h bis 300 h Auslagerungszeit sind nur noch kleinere Veränderungen feststellbar, es setzt sich aber der gleiche Trend fort. Offensichtlich ist nach 300 h Auslagerungszeit bei 1300°C noch ein geringer Rest an Mullit und Keiviite vorhanden.

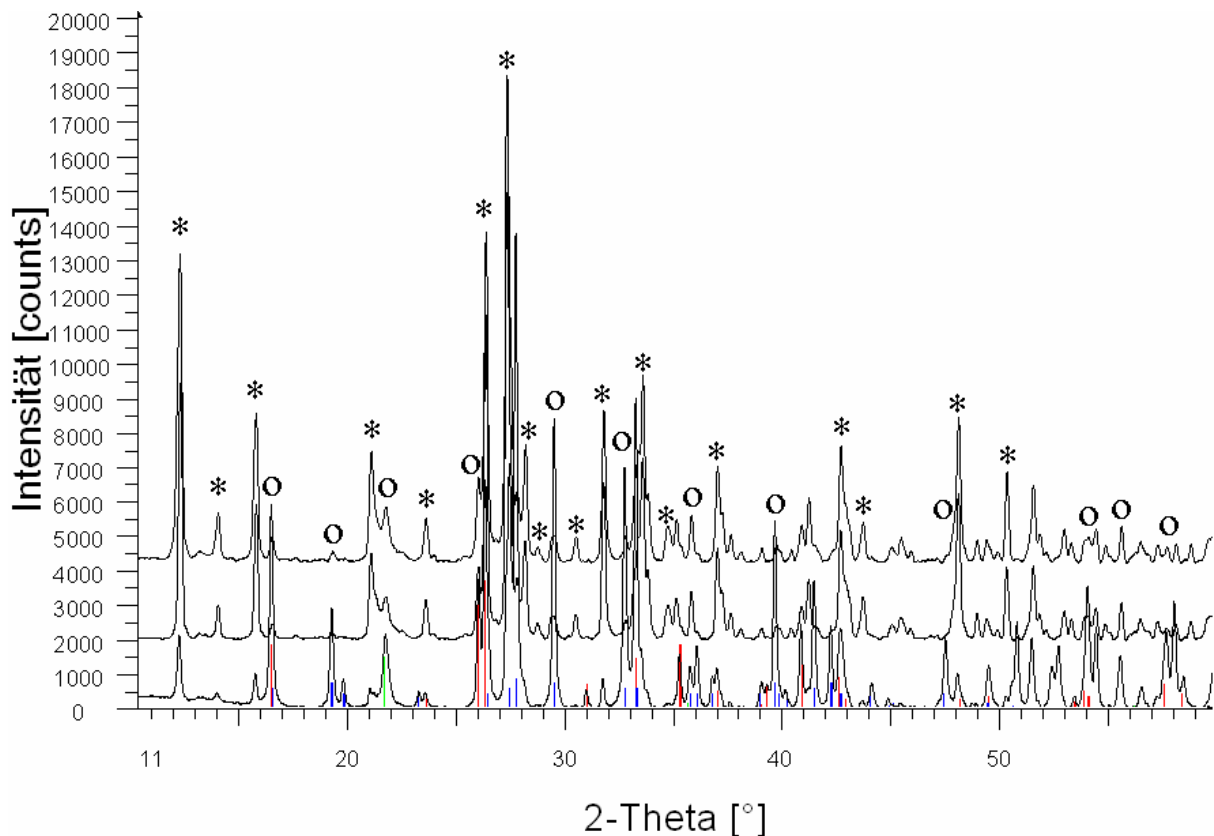


Abbildung 17: Diffraktogramm der Proben A3P6-20, A3P6-100 und A3P6-300, ausgelagert bei 1300°C für 20 (unten), 100 (mitte) und 300 (oben) h. * = YASM, o = Mullit, Keiviite, Cristobalit

Die Auslagerung der Glasprobe A3P7 bei 1340°C hatte die Bildung einer weiteren neuen Phase zur Folge, die in Folge als I-Typ- $Y_2Si_2O_7$ bezeichnet wird. In Abbildung 18 sind die Diffraktogramme der Proben A3P6-20 (unteres Diffraktogramm) und A3P7 gegenübergestellt. Im zu A3P7 gehörenden Diffraktogramm sind deutliche Intensitätsabnahmen in einigen zur YASM-Phase korrespondierenden Reflexen bei 12,1° und 15,8 ° 2θ erkennbar. Dagegen treten bei 18°, 25,3°, 28,9° und 38,5° 2θ markante neue Reflexe auf.

Eine mehrtägige Hochtemperaturröntgendiffraktometeruntersuchung an Probe A3P0 zeigte, dass die Kristallisation der YASM-Phase bei ca. 1100°C einsetzt (Abbildung 19). Die entstehenden Röntgenreflexe korrespondieren mit denen in Probe A3P6-300 beobachteten

Reflexen. Am Auftreten der Reflexe von YASM ändert sich bis ca. 1320°C nichts. Bei 1340°C tritt eine signifikante Änderung in Form eines scharfen neuen Reflexes bei einem Beugungswinkel von 28,7° (2θ) auf. Zudem reduziert sich die Intensität des Reflexes bei 12° (2θ). Die Diffraktogramme über 1340°C beinhalten mit I-Typ-Y₂Si₂O₇ eine weitere neue Phase. Bei 1380°C verringert sich die Intensität des zu Cristobalit korrespondierenden Reflexes bei ≈ 19,5° (2θ) und es konnten nur noch die Phasen Mullit und Keiviite eindeutig identifiziert werden.

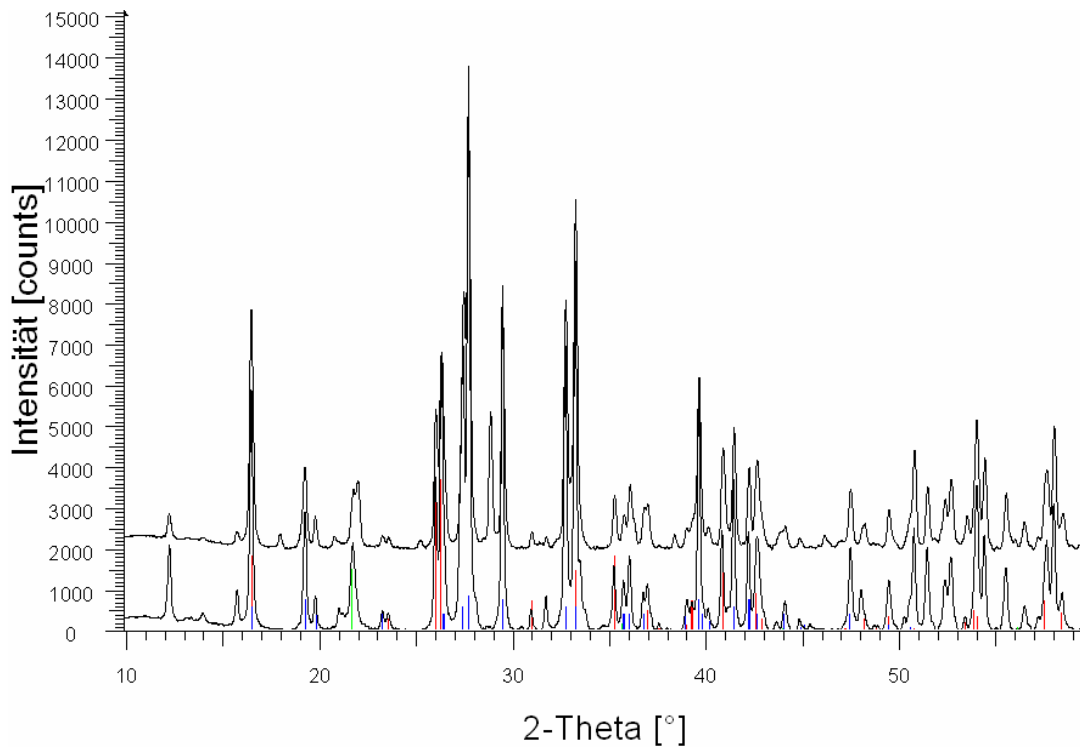


Abbildung 18: Diffraktogramme von A3P6-20 (unten) und A3P7 (oben), ausgelagert für 20 Std. bei 1300°C und 1340°C.

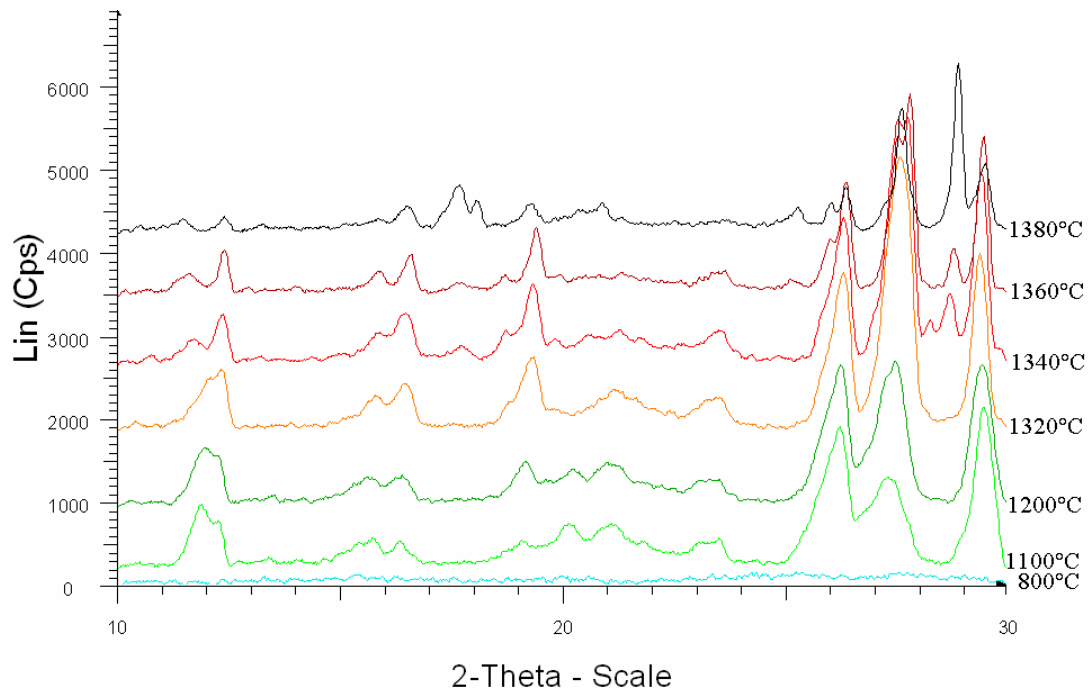


Abbildung 19: Phasenentwicklung bei der Hochtemperaturdiffraktometrischen Untersuchung.

Bei der Auswertung der HT-Diffraktogramme ist stets zu berücksichtigen, dass über dem Platindraht, der als Probenhalter diente, ein Temperaturgradient von $\approx 30^\circ\text{C}$ vorlag. Demnach beinhaltet das bei 1380°C aufgenommene Diffraktogramm einen Phasenbestand, der bei $1350\text{-}1380^\circ\text{C}$ vorliegt.

Röntgenamorphe Proben ergaben stets ein buckliges Diffraktogramm ohne charakteristische Reflexe. Differenzen zwischen Diffraktogrammen entmischter und homogener Gläser gleicher Zusammensetzung konnten nicht festgestellt werden. Stellvertretend für Diffraktogramme die als röntgenamorph verstanden werden, sind in Abbildung 20 Diffraktogramme der Proben A2P2-5 (phasensepariert) und A2P1 (homogen) dargestellt.

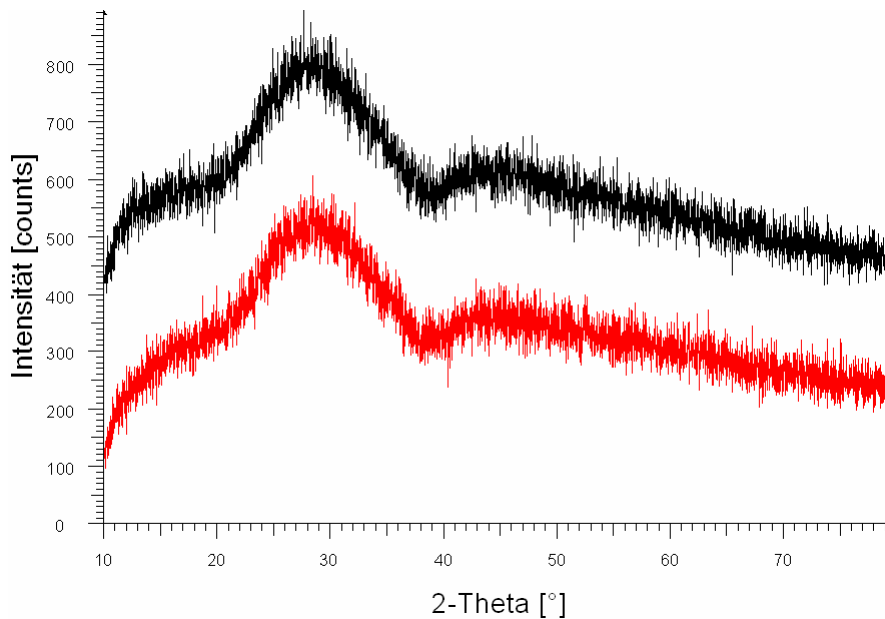


Abbildung 20: Diffraktogramme der amorphen, homogenen, transparenten Probe A2P1 (oben) und der amorphen, phasenseparierten, opaken Probe A2P2-10 (unten).

4.4.2 Auflichtmikroskopie

Bei der Probe A11P10 mit einer Zusammensetzung, welche mittig auf der Konode zwischen Mullit und Y2S liegt, konnte als Hauptbestandteil ein homogenes Glas beobachtet werden. An der Oberfläche hatten sich platte, makroskopisch sichtbare Al_2O_3 -Kristalle gebildet, an deren Kanten teilweise nadelartige Kristallite aufgewachsen waren. Beim Fortschreiten der Kristallisation der nadelartigen Komponente wurde der Al_2O_3 -Kern zum größten Teil aufgelöst (Abbildung 21 a-c). Bei einem weiteren Heizgang von 20 Stunden bei 1300°C (A11P6-20) bildete sich um die nadelförmigen Kristallite ein weiterer Ring nadelförmiger Kristalle annähernd gleicher Morphologie (Abbildung 22). Restglas konnte in dieser Probe im Lichtmikroskop nicht mehr beobachtet werden.



Abbildung 21 a-c: a) Korundkristall schwimmend auf der Oberfläche vom Glas, an den Kanten ist eine weitere Phase heterogen aufgewachsen. b) Der Korundkristall wird in Gegenwart der heterogen aufwachsenden Phase wieder aufgelöst. c) Korund hat sich fast vollständig zersetzt.

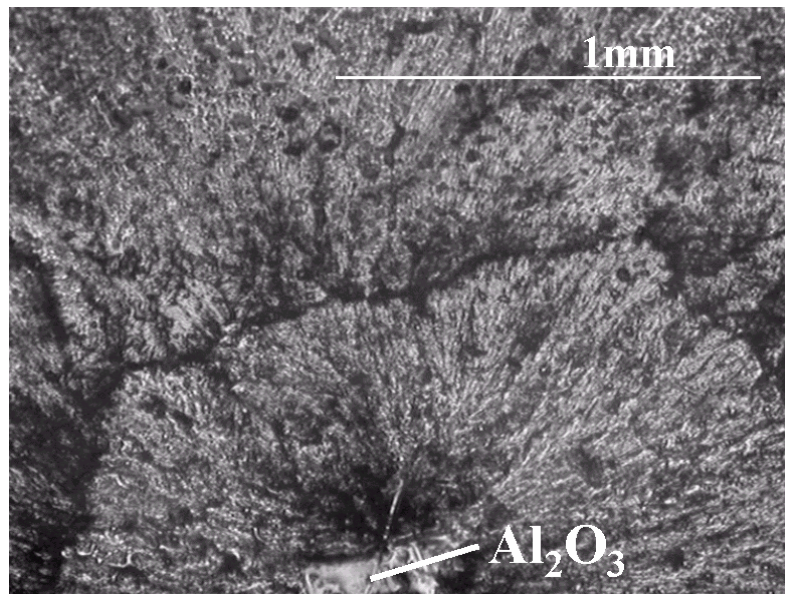


Abbildung 22: Nach dem zweiten Auslagerungsschritt wird die sphärisch ausgebildete Phase von einem weiteren Kristallisationsring umgeben. Das Al_2O_3 im Zentrum liegt immer noch vor.

4.4.3 Phasenzusammensetzungen und Morphologien

Eine elektronenmikroskopische Untersuchung der Probe AlPO mit eutektischer Zusammensetzung zeigte in Abhängigkeit vom Ort in der Probe unterschiedlich große runde Ausscheidungen. Am Boden erschien die Probe annähernd homogen. In etwa $500 \mu\text{m}$ Höhe konnten $\approx 60 \text{ nm}$ große Ausscheidungen festgestellt werden. Bis zur Oberfläche nahm der Durchmesser der Ausscheidungen deutlich auf $\approx 230 \text{ nm}$ zu. Eine Auswertung über das Volumen der dunklen Phase ergab für alle Bereiche, mit $\text{ca. } 32 \pm 1 \text{ Vol. } \%$, die gleiche Menge

an separierter Phase. Bei der Untersuchung der Proben A1P4, A1P3-20 bis A1P3-100 und A2P2-1 bis A2P2-10 zeigte sich, dass die Größe der Ausscheidungen mit der Auslagerungszeit zunimmt (Abbildung 23 a-c). In einer von 1186°C abgeschreckten Probe A1P4 konnten Ausscheidungen mit über 1 µm Durchmesser beobachtet werden (Abbildung 24). Diese Größe erlaubte eine genauere Mikroanalyse der Ausscheidungen, die eine Konzentration von 98% SiO₂ ergab. Neben der Vergrößerung der amorphen Ausscheidungen bildeten sich in A1P3-60 bis A1P3-100 auch Kristallite, die nach EDX-Analyse als Al₂O₃, Mullit und Y₂Si₂O₇ identifiziert werden konnten. Im Randbereich der Kristallite ist keine Phasenseparation erkennbar, in einiger Entfernung vom Rand der Kristallite bildet sich ein Saum mit deutlich größeren Ausscheidungen als im Rest der Proben aus (Abbildung 25).

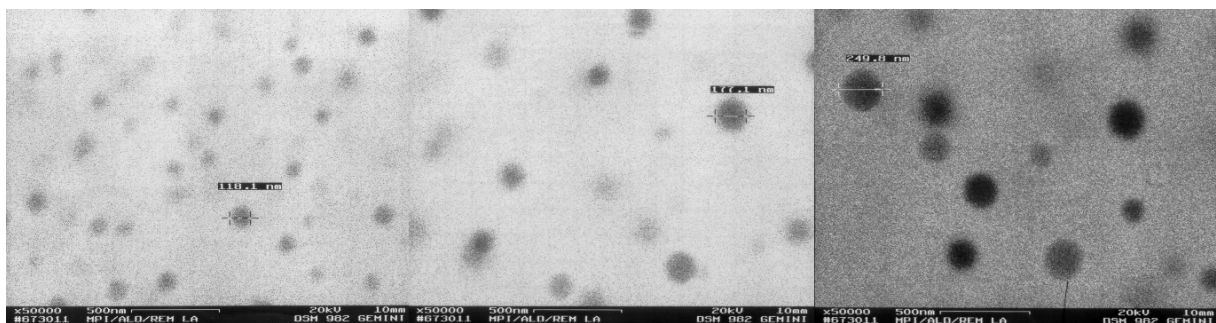


Abbildung 23 a-c: Wachsen der sphärischen Ausscheidungen in Abhängigkeit zur Auslagerungszeit den Proben A2P2- nach a) 1 h (links), b) 5 h (mittig) und c) 10 h (rechts). (x50000)

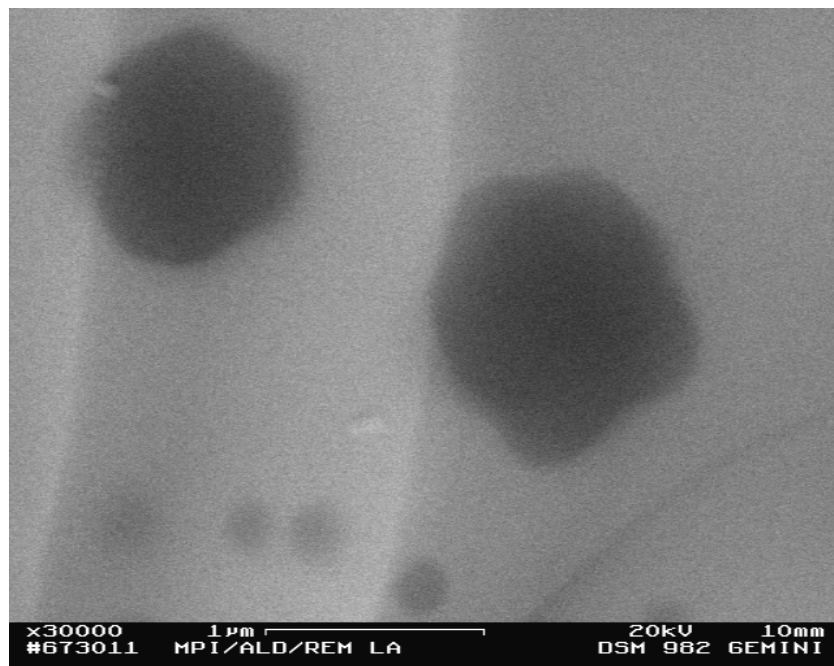


Abbildung 24: Probe A1P4, separiert bei 1186°C in 1 min. (x30000)

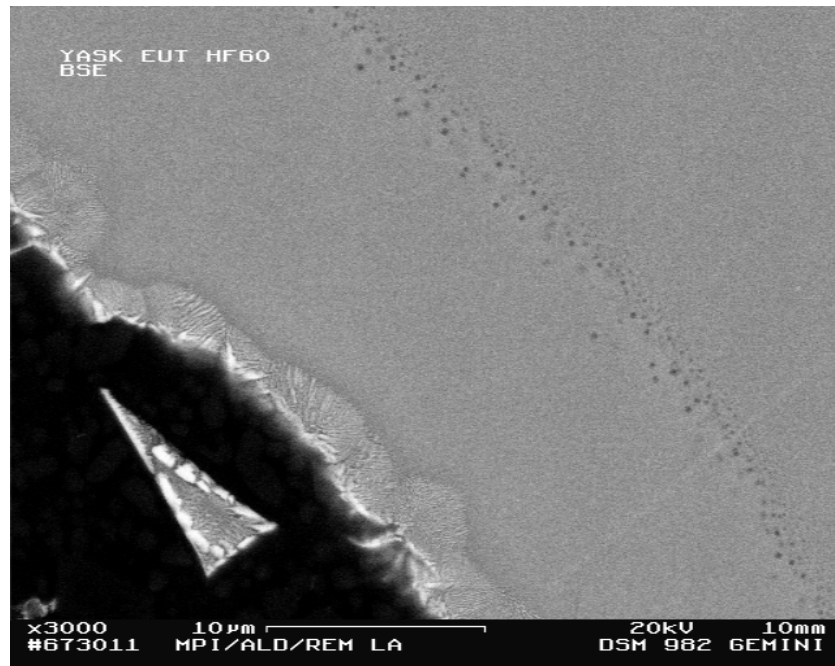


Abbildung 25: Phasenseparation und Kristallisation in einer von 1450°C abgeschreckter Probe A1P3-60 nach 60 Stunden Auslagerung bei 980°C. Unten links ein Al₂O₃-Kristall mit nadelartig aufgewachsenen Y₂S. Neben der Kristallisationsfront des Y₂S liegt ein homogenes Glas vor, das bei einer scharfen Grenze mit deutlich vergrößerten Ausscheidungen in das phasenseparierte Glas übergeht. (x3000)

Eine REM Untersuchung gekoppelt mit EDX-Analyse, an den Proben A3P6-20 und A3P7, ergab deutliche Unterschiede im Phasenbestand. Die bei 1300°C ausgelagerte Probe bestand zum größten Teil aus Kristalliten mit nadelartigem Habitus (Abbildung 26). Diese Kristallite besitzen nach der Mikroanalyse eine quaternäre Zusammensetzung entsprechend 8,3 At. % Y, 16,0 At. % Si, 12,5 At. % Al und 63,2 At. % O. Bei der bei 1340°C ausgelagerten Probe konnte keine kristalline Phase mit nadelartigem Habitus beobachtet werden (Abbildung 27). Stattdessen lag ein eutektisches Gefüge vor, das nach Mikroanalysen aus den Verbindungen Y₂S und Mullit bestand. Cristobalit konnte bei der REM-Untersuchung nicht nachgewiesen werden. Die feine Struktur des eutektischen Gefüges lässt noch die Lage der Kristallnadeln der quaternären Phase vor ihrem Zerfall erahnen.

Die Probe A215P10 mit einer Zusammensetzung am Rand des von [64Bon] angegebenen Entmischungsbereichs für das System Y₂O₃-SiO₂-Al₂O₃, zeigt deutliche Anteile an Y₂S, SiO₂ und einer entmischten Matrix. Auch in dieser Probe liegen die phasenseparierten Glaskügelchen trotz nur beschränktem Raum als annähernd sphärische Körper vor (Abbildung 28).

Die bereits in Abbildung 22 beobachtete Kristallisationsabfolge in der Probe A11P6-20 konnte durch EDX-Analysen verifiziert werden. Der Kern bestand aus Al₂O₃, das von einem

Y2S Saum umgeben ist, der wiederum von einem Saum der YASM-Phase mit ternärer Zusammensetzung eingeschlossen wird.

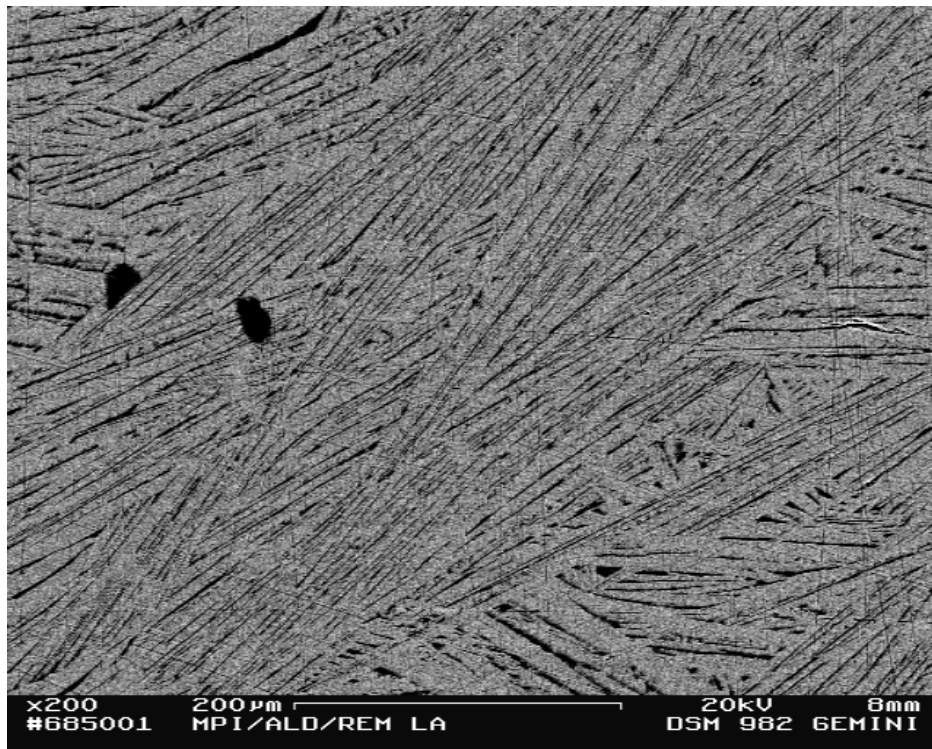


Abbildung 26: Die neue YASM-Phase quasiternärer Zusammensetzung mit nadelartiger Morphologie, hier Probe A3P6-300. (x200)

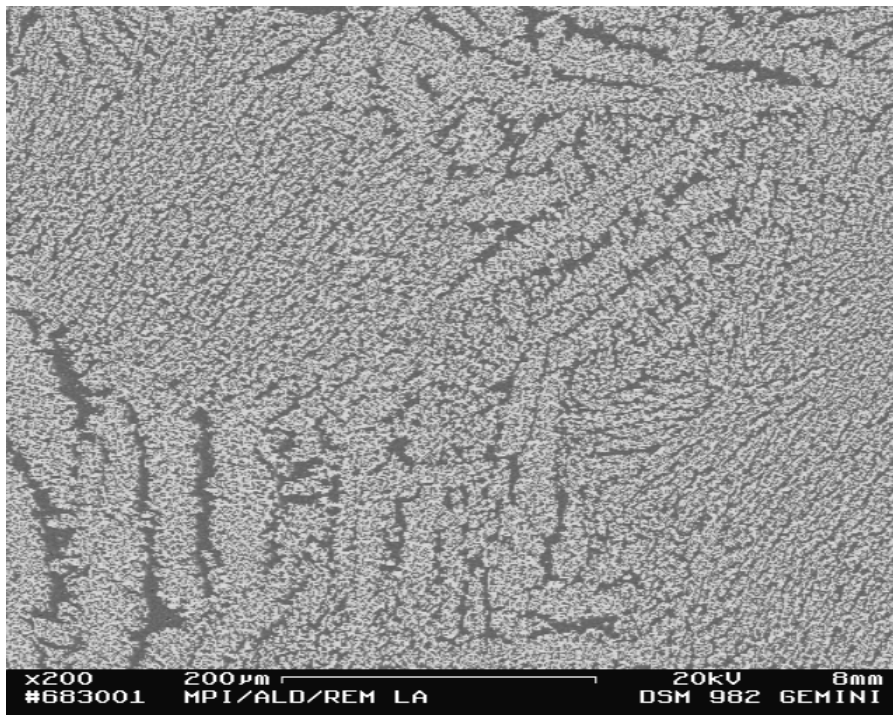


Abbildung 27: Probe A3P7 ausgelagert bei 1340°C für 20 h. (x200)

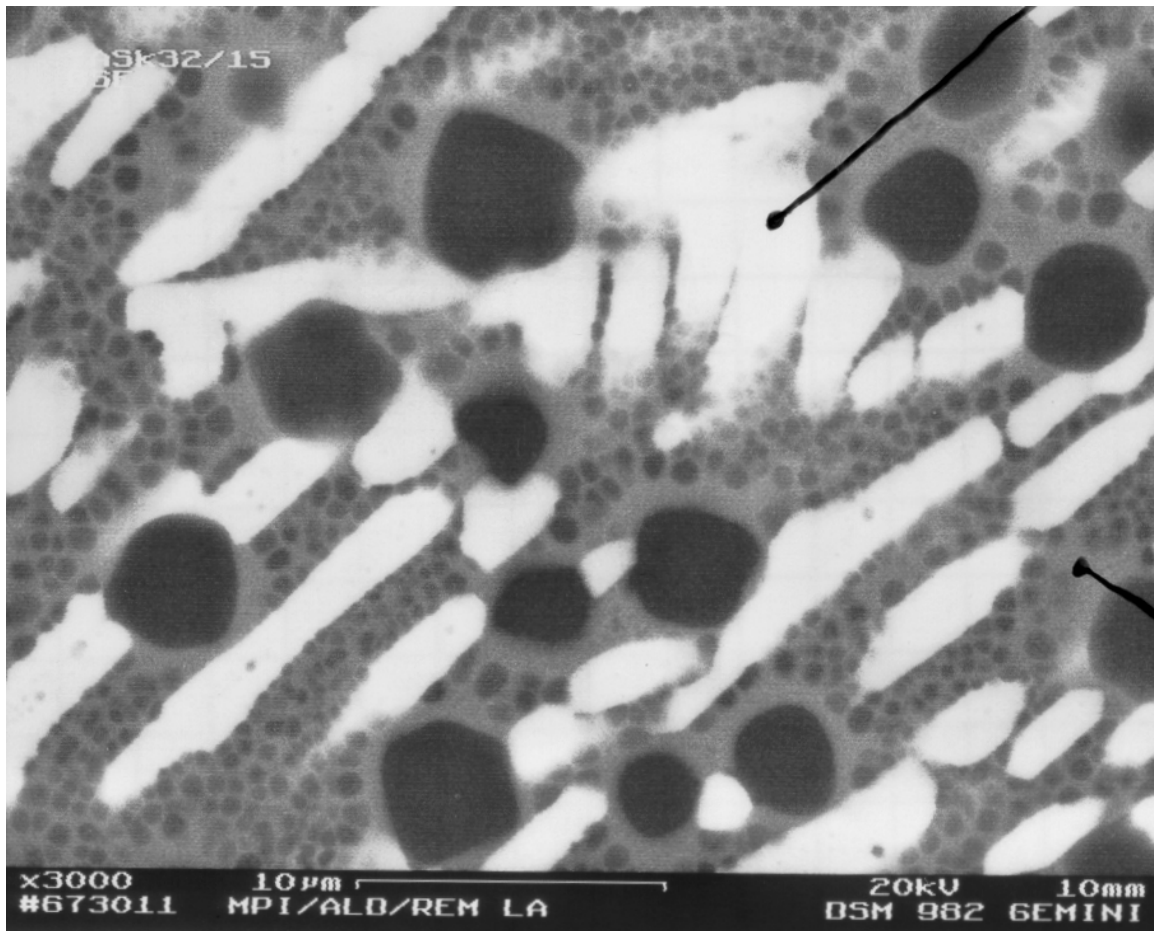


Abbildung 28: Probe A215P10, bestehend aus den Phasen Cristobalit, D-Typ- $Y_2Si_2O_7$ und einem separierten Glas. (x3000)

4.4.4 Elektronenbeugung zur Bestimmung von Netzebenenabständen

Zur TEM-Untersuchung wurde ein Bruchstück der Probe A3P6-300 auf 0,3 mm Stärke poliert und anschließend in die Mitte ein Loch gedimpelt. Kristallite mit geringer Dicke wurden mit Elektronenbeugung untersucht, dabei konnte bei keinem Kristall eine brauchbare Orientierung festgestellt werden, die eine Einstellung auf eine Zonenachse zuließ. Offensichtlich lagen, aufgrund eines starken Textureffektes, alle Kristallite in einer ungünstigen Orientierung vor. Um im monoklinen Kristallsystem ein aussagekräftiges Beugungsbild zu erhalten, wäre eine exakte Justage auf die b-Achse notwendig. Nach der Morphologie der Kristallite konnte die b-Achse entlang des Längenwachstums angenommen werden, was aber präparativ nicht umgesetzt wurde. In den Beugungsbildern ist ein sehr geringer Punktabstand zwischen den Beugungsreflexen zu erkennen (Abbildung 29). In einigen Beugungsbildern konnten Abbildungen von schwachen Überstrukturreflexen beobachtet werden.

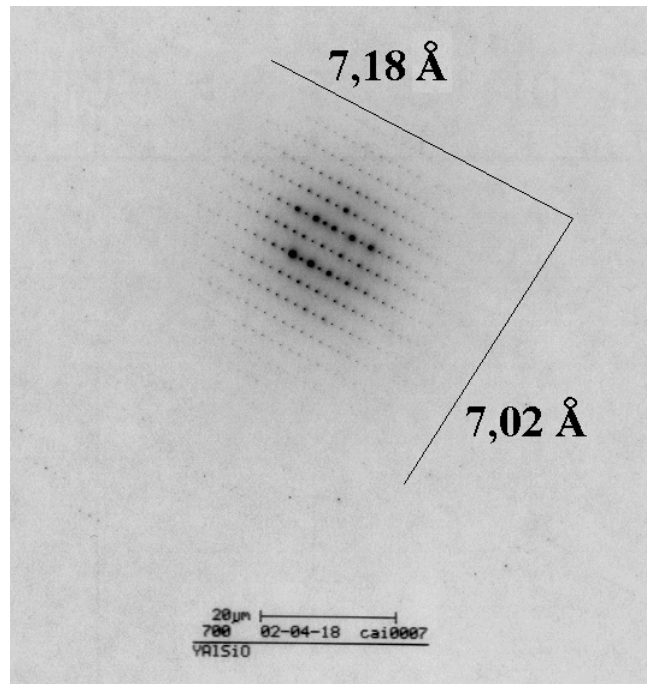


Abbildung 29: TEM-Beugungsbild der YASM-Phase mit quasiternärer Zusammensetzung.

4.5 Diskussion

[02Lud] verwendete nur zu 98% reines amorphes SiO_2 für die Synthesen und beobachtete zu Beginn des Kristallisationsprozesses die fremdphasenstabilisierte E-Typ- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Modifikation, die als Ausgangsbasis zur Bildung der von ihm als X-Phase und hier als YASM bezeichneten Phase fungierte. Zur Synthese der YASM-Phase quasiternärer Zusammensetzung wurden in dieser Arbeit hochreine Edukte verwendet (Tabelle 3), die eine Fremdphasenstabilisierung der metastabilen E-Typ- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Phase ausschließen. In der Probe A1P5 wurde durch Röntgendiffraktometrie und folgender qualitativer Phasenanalyse ein Gemisch aus Mullit, Keiviite und der YASM-Phase festgestellt (Tabelle 6), was durch REM Untersuchungen und EDX-Analysen bestätigt werden konnte. Mullit liegt in einer 3:2-Zusammensetzung vor und zeigt eine typische rautenartige Morphologie, Y2S und die YASM-Phase besitzen einen nadelartigen Habitus. Die durch Mikroanalysen bestimmte Zusammensetzung der YASM-Phase entsprach nahezu der von Ludwig beobachteten quaternären Zusammensetzung für die X-Phase. Die von Ludwig [02Lud] vorgeschlagene Bezeichnung X-Phase wird in dieser Arbeit durch die Abkürzung YASM ersetzt, da im System Y-Si-Al-O-N bereits eine oxinitridische Phase mit der Bezeichnung X-Phase existiert [80Zan], [92Any], [99Sch], welche eine dem Mullit verwandte Struktur aufweist und sich von der hier beobachteten Phase deutlich unterscheidet. Die mit einer EDX-Analyse bestimmte Zusammensetzung von YASM entsprach der Zusammensetzung A3 (Tabelle 4), aus der

YASM einphasig synthetisiert werden sollte. Dazu wurde das Material bei 1450 °C geschmolzen und nach folgendem Abkühlen auf Raumtemperatur bei 1000 °C für 60 h, bei 1250 °C für 20 h und 1300°C für 20 h ausgelagert. Die bei 1000°C ausgelagerte Probe A3P3/1000-60 ist vollständig transparent und röntgenamorph, während die bei 1250 und 1300 °C ausgelagerten Proben in den Röntgendiffraktogrammen Reflexe für die Phasen Keiviite, Mullit, YASM und einem amorphen Material zuzuordnenden Buckel zeigen. Die Kristallisationsabfolge aller Phasen wurde aus dem Glas der Zusammensetzung A3 durch HT-Diffraktometrie untersucht. Die Versuchszeit belief sich auf mehr als 20 Tage und war durch die trägen Kristallisationsgeschwindigkeiten aller Phasen bei niedrigen Temperaturen begründet. In Abbildung 19 ist das Ergebnis dieser Untersuchung im Winkelbereich von 10 bis 30° (2θ) dargestellt. Bis 1000 °C konnte keine Kristallisation festgestellt werden. Ab 1100 °C kristallisieren Keiviite, Mullit und YASM gleichzeitig; es konnte über den gesamten Versuchszeitraum kein metastabiles E-Typ- $Y_2Si_2O_7$ beobachtet werden. Bis 1320 °C sind die zu YASM korrespondierenden Reflexlagen in ihrer Intensität annähernd konstant, die Zeitspanne zwischen der Messung bei 1100°C und 1320°C betrug 15 Tage, in der die Probe schrittweise aufgeheizt wurde. Ab 1340°C wächst ein deutlicher Reflex bei 28,7° (2θ), während der nur zu YASM korrespondierende Reflex bei 11,75° (2θ) in seiner Intensität abnimmt. Die Änderung in den Intensitäten ist gleichbedeutend mit einer Änderung im Phasenbestand, das neue Diffraktogramm enthält I-Typ- $Y_2Si_2O_7$, das aus dem Zerfall von YASM-Phase entsteht und für das ebenfalls noch keine Beschreibung existiert. Aus den Untersuchungen lässt sich ableiten, dass die optimale Kristallisationstemperatur für YASM bei ca. 1300°C liegen muss, weil YASM bei höheren Temperaturen zu zerfallen droht und bei niedrigeren Temperaturen nur ein sehr träges Kristallisationsverhalten zu beobachten ist. Aus diesem Grund wurden die Proben A3P6-20 bis A3P6-300 synthetisiert, die bei 1300°C für bis zu 300 h ausgelagert wurden. Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung dieser Proben ist in Abbildung 17 dargestellt. In der für 20 h ausgelagerten Probe (unten) sind neben YASM deutliche Bestandteile von Keiviite, Mullit, Cristobalit und Residualglas erkennbar, die für 100 h ausgelagerte Probe (Mitte) dagegen enthält weitaus geringere Anteile an Sekundärphasen und die über 300 h ausgelagerte Probe (oben) enthält nur noch sehr geringe Anteile von Mullit und Keiviite. Bei der REM-Untersuchung von der über 300 h bei 1300°C ausgelagerten Probe A3P6-300 konnten dagegen keine Sekundärphasen mehr festgestellt werden, Abbildung 26 zeigt nur noch die Nadeln der quasiternären Phase YASM. Aufgrund der Kristallisation von YASM aus hochreinem Glas unter gleichzeitiger Rückbildung von Cristobalit, Keiviite und Mullit muss YASM als thermodynamisch stabile Phase angesehen

werden, die einen Stabilitätsbereich bis 1320°C besitzt. Aus dem Diffraktogramm der Probe A3P6-300 wurden nach einer „displacement correction“ und $K_{\alpha 2}$ Subtraktion die Reflexlagen von 6° bis 50° (2θ) bestimmt. Nach Auswahl von Reflexen, die keine Koinzidenzen mit Keiviite oder Mullit aufwiesen, konnte mit dem Programm DICVOL für YASM eine Indizierung vorgenommen werden. YASM besitzt demnach eine monokline Struktur mit den Gitterkonstanten $a = 15,6114 \text{ \AA}$, $b = 4,3247 \text{ \AA}$, $c = 15,0120 \text{ \AA}$, $\beta = 111,690^\circ$. Der „figure of merit“ FOM [79Smi], ein Kriterium zur Qualitätsbeurteilung von Indizierungen, war mit 10,4 nicht besonders gut. Ein folgendes LeBail Fitting [88LeB] in der Raumgruppe P2/m ergab aber eine gute Übereinstimmung mit dem Diffraktogramm und einen R_{wp} (Kap. 6.2.2) von 9,091, der unter der Berücksichtigung der Präsenz von den Sekundärphasen Y2S und Mullit gut ist. Die auf diese Weise erhaltenen Gitterkonstanten wichen geringfügig von den durch DICVOL erhaltenen ab ($a = 15,623 \text{ \AA}$, $b = 4,321 \text{ \AA}$, $c = 15,001 \text{ \AA}$, $\beta = 111,72^\circ$). Die Bezeichnung YASM beruht auf der Abkürzung der Wortkonstruktion **Y**ttrium-**A**lumo-**S**ilikat-**M**onoklin. Unter Berücksichtigung der chemischen Analyse und des Platzbedarfs der Ionen [69Sha] sowie einer angenommenen Packungsdichte von $\approx 63 \%$, ergibt sich bei einer angenommenen Raumgruppe P2/m mit $Z=2$ für YASM eine Asymmetrische Einheit entsprechend der Zusammensetzung $Y_{3,3}Al_{4,7}Si_6O_{24}$, die gut mit der für YASM experimentell bestimmten Dichte von $3,39 \text{ g/cm}^3$ korrespondiert. Die Kristallklasse konnte bei TEM-Untersuchungen nicht bestimmt werden, da aufgrund der starken Textur und ungünstigen Orientierung der Kristalle in den Proben keine Justage auf der b-Achse möglich war. Die berechneten großen Gitterparameter konnten aber durch die geringen Reflexabstände in allen Beugungsbildern bestätigt werden (Abbildung 29). Feine Zwischenreflexe deuten auf eine systematische Fehlordnung hin, die durch eine Aufnahme entlang der b-Achse durch das Feststellen von Satellitenreflexen bewiesen werden könnte.

Synthesen zur Bildung von YASM aus den oxidischen Ausgangspulvern oder aus der unterkühlten Schmelze, ohne vorheriges Abkühlen unter T_g waren erfolglos. Probe A3P9 zeigt, dass die Bildung von YASM erst nach Unterschreiten einer bestimmten Temperaturgrenze (T_g) und anschließendem Aufheizen möglich ist. Offensichtlich liegen im Glas bereits größere komplexe Struktureinheiten vor, die ähnlich der Struktur der Phase YASM sind und erst bei erneuter Erwärmung eine Keimbildung von YASM ermöglichen.

Bei der HT-Röntgenuntersuchung von Proben der Zusammensetzung A3 konnten nach dem Aufheizen bis zu 1340°C signifikante Änderungen im Diffraktogramm festgestellt werden (s.o.), es entstand aus dem Zerfall von YASM-Phase eine neue $Y_2Si_2O_7$ -Modifikation. Die neue I-Typ- $Y_2Si_2O_7$ -Modifikation konnte ebenfalls durch Röntgenuntersuchungen in der bei

1340°C ausgelagerten Probe A3P7 nachgewiesen werden (Abbildung 18). Die Untersuchung von A3P7 im REM zeigte ein feines, eutektisches Gefüge (Abbildung 27), in dem kein YASM mehr festgestellt werden konnte. EDX-Analysen ergaben einen Phasenbestand mit Zusammensetzungen entsprechend $Y_2Si_2O_7$ und Mullit. Cristobalit konnte im REM nicht beobachtet werden, ist aber deutlich im Diffraktogramm von A3P7 erkennbar. Anhand der Ähnlichkeiten in den Diffraktogrammen vom I-Typ- $Y_2Si_2O_7$ und YASM lässt sich ableiten, dass I-Typ- $Y_2Si_2O_7$ aus der Zerfallsreaktion von YASM entstanden ist und nur eine metastabile Übergangsphase ohne thermodynamische Relevanz darstellt. Das metastabile I-Typ- $Y_2Si_2O_7$ wandelt sich bei $\approx 1350^\circ\text{C}$ langsam in den thermodynamisch stabilen Keiviite um. Anhand der Ergebnisse wurde der SiO_2 -reiche Teil des Phasendiagramms Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 erweitert. YASM konnte als erste thermodynamisch stabile quasiternäre Phase hinzu gefügt werden, die von 1100°C bis 1320°C stabil ist und bei höheren Temperaturen eutektoid zerfällt (Abbildung 30 a-c).

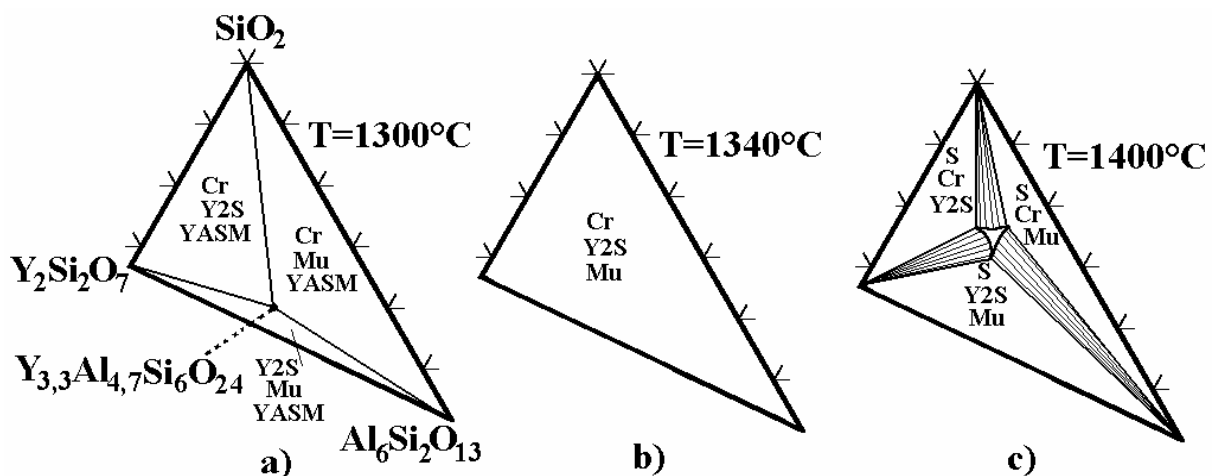


Abbildung 30 a-c: Das System SiO_2 - $Y_2Si_2O_7$ - $Al_6Si_2O_{13}$ bei 1300°C (a), 1340°C (b) und 1400°C (c), Einteilung in Molenbruch. Die YASM-Phase zerfällt eutektoid bei 1320°C , das Eutektikum liegt bei 1371°C [98Kol].

Nach dem Aufschmelzen bei 1450°C und folgendem Abkühlen mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$ lag mit Probe A1P0 ein opakes weißes, röntgenamorphes Glas vor. Die Opazität konnte nach einer Untersuchung mit dem REM auf die Separation zweier amorpher Phasen zurückgeführt werden. Der Durchmesser der Ausscheidungen war abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit und zeigte einen Gradienten vom Boden bis zur Oberfläche der Probe. Offensichtlich ist die Probe an der Kontaktstelle zum Pt-Blech schneller abgekühlt als an der Oberseite.

In Probe A1P4 konnten die Ausscheidungen durch EDX-Analysen als 98% reines SiO_2 identifiziert werden, das in einer Matrix mit der Zusammensetzung 7,66 At. % Y, 14,83 At. % Si, 10,26 At. % Al und 67,25 At. % O vorlag. Demnach besitzt die Matrix eine ähnliche

Zusammensetzung wie die oben beschriebene YASM-Phase. Eine auf der Zusammensetzung von YASM basierende Probe A3P0 sowie die Proben A2P0 und A1P10 lagen nach dem gleichen Abkühlprogramm, im Gegensatz zu der Probenzusammensetzung A1, als transparentes homogenes Glas vor. Nach einer weiteren Auslagerung bei 1150°C zeigten auch die Proben A2P21 bis A2P2-10 die gleichen Phasentrennungserscheinungen. Ein deutliches zeitabhängiges Wachstumsverhalten, wie es für einen Keimbildungs- und Wachstumsprozess zu erwarten wäre, kann aus den REM-Untersuchungen an den Proben A1P3-20 bis A1P3-100 und A2P2-1 bis A2P2-10 abgeleitet werden (Abbildung 31).

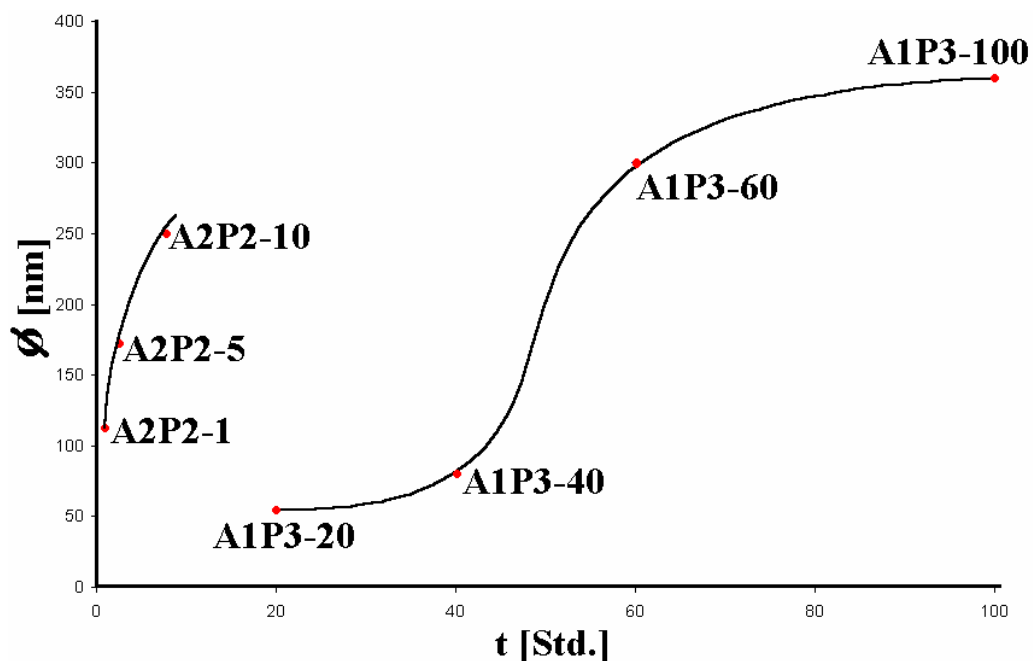


Abbildung 31: Vergrößerung der SiO₂-Ausscheidungen mit der Zeit

Dargestellt ist der mittlere Durchmesser der Ausscheidungen gegen die Auslagerungszeit. Bei der Probenreihe A2P2 war die Auslagerungstemperatur mit 1150°C hoch und die Separation lief in kurzer Zeit ab. Die Volumenanteile der separierten Phase wurden in allen Bereichen der Probe mit 32 ± 2 Vol. % bestimmt. Somit wachsen die amorphen Ausscheidungen mit der Zeit, die separierte Phasenmenge bleibt aber die Gleiche. Die bei 980°C ausgelagerte Serie A1P3 zeigt in der Kurve einen S-Verlauf, wie er für einen Keimbildungs- und folgenden Wachstumsprozess zu erwarten ist. Eine Probe mit einer Zusammensetzung entsprechend YASM, konnte dagegen auch nach 60 h Auslagerung bei 1000°C nicht in einen phasenseparierten Zustand überführt werden und lag immer noch in einem transparenten kristallfreien Zustand vor.

Der Prozess der Phasenseparation wird verständlich, wenn man berücksichtigt, dass die Glasübergangstemperatur von reinen SiO_2 ca. bei 1480°C [77Sch] liegt. Scheiden sich die SiO_2 -reichen Sphäroide in der eutektischen Schmelze aus, so ist ihre T_g bereits unterschritten und sie sind als amorpher Festkörper zu betrachten. Die umgebende Matrix liegt immer noch oberhalb von T_g und entspricht somit immer noch einer unterkühlten Schmelze. Die beobachtete Phasenseparation folgt zuerst dem Prinzip der homogenen Keimbildung. In Abbildung 31 ist erkennbar, dass die Größe der SiO_2 -reichen Ausscheidungen für die Probenreihe A3P3 zu Beginn langsam ansteigt. Es müssen sich erst Keime von geeigneter Größe gebildet haben, ehe der Wachstumsprozess im Sinne einer Ostwaldreifung abläuft (Punkt A3P3-40 zu A3P3-100). Interpoliert man die Kurve auf den Schnittpunkt mit der y-Achse, erhält man den kritischen Keimradius, der bei ca. 50 nm liegt. Das ist erheblich größer als bei der Bildung von kristallinen Keimen, was aber auch so sein muss, wenn man als kritische Keimgröße das Verhältnis von Oberflächenbeitrag und Volumenbeitrag berücksichtigt. Das Einsparen von Bindungsenergie ist im amorphen Festkörper weit geringer als im kristallinen und es bedarf deutlich mehr Volumen, um den Energiegewinn durch die Verfestigung an den Energiebedarf der Oberfläche anzugleichen. Ist der Keim erst mal gebildet, wächst der amorphe Festkörper ähnlich wie im kristallinen Fall. Die Form der Ausscheidungen bleibt dabei weitestgehend rund, was dem energetisch günstigsten Fall aus Oberflächen und Volumenbeitrag für einen Festkörper ohne Symmetrie entspricht. Das beobachtete Wachstumsverhalten verläuft bei den Proben A2P2-1 bis A2P2-10 mit einem konstantem Phasenanteil von 32 Vol. % separiertem SiO_2 . Die für eine spinodale Entmischung typische Schlierenbildung (Abbildung 4 / Seite 17) setzt geringere Viskositäten voraus und kann deshalb nur in zwei Schmelzen auftreten. Eine Schlierenbildung wurde bei keiner der untersuchten Proben beobachtet. Aus diesem Grund wird die Existenz einer Spinodalen im untersuchten Bereich des Systems Y-Si-Al-O ausgeschlossen und die Phasenseparation auf die Bildung zweier amorpher Phasen zurück geführt, die Cristobalit- und YASM-ähnliche Schmelzzusammensetzungen aufweisen. Bei Experimenten nach Programm P4, bei dem stufenweise abgekühlt wurde und dabei die Zusammensetzung A1 immer wieder durch Öffnen des Ofens visuell überprüft wurde, konnte das Ablaufen der Phasenseparation bei 1186°C festgestellt werden. Durch Aufheizen um 10°C konnte die Probe in kurzer Zeit wieder homogenisiert werden, der Prozess der Entmischung ist also reversibel. Demnach handelt es sich um eine metastabile Mischungslücke unterhalb der, mit 1371°C bestimmten, Schmelztemperatur. Der energetische Effekt, der mit der Phasenseparation einhergeht, ist sehr gering und konnte nicht durch DDK oder DTA gemessen werden.

Die von [64Bon] beschriebene Mischungslücke am Rand zum Y_2O_3 - SiO_2 System besitzt eine maximale Löslichkeit von 11 Gew. % Al_2O_3 . Der Phasenbestand der Probe A215P10, die mit einer entsprechenden Zusammensetzung hergestellt wurde, konnte durch Röntgendiffraktometrie und REM als D-Typ- $Y_2Si_2O_7$, Cristobalit und einem separierten Glas bestimmt werden. Wie aus dem REM-Bild (Abbildung 32) erkennbar ist, sind die aus dem Glas ausgeschiedenen SiO_2 -reichen Sphäroide erst nach dem Unterkühlen der Schmelze entstanden, weshalb sie zwischen den größeren Kristallen von Cristobalit und D-Typ- $Y_2Si_2O_7$ im Residualglas vorliegen. Damit ist belegt, dass die Phasenseparation im System Y_2O_3 - SiO_2 (spinodale Entmischung) und die hier beschriebene Phasenseparation auf vollkommen unterschiedlichen Mechanismen beruhen und in keiner Weise miteinander in Verbindung stehen.

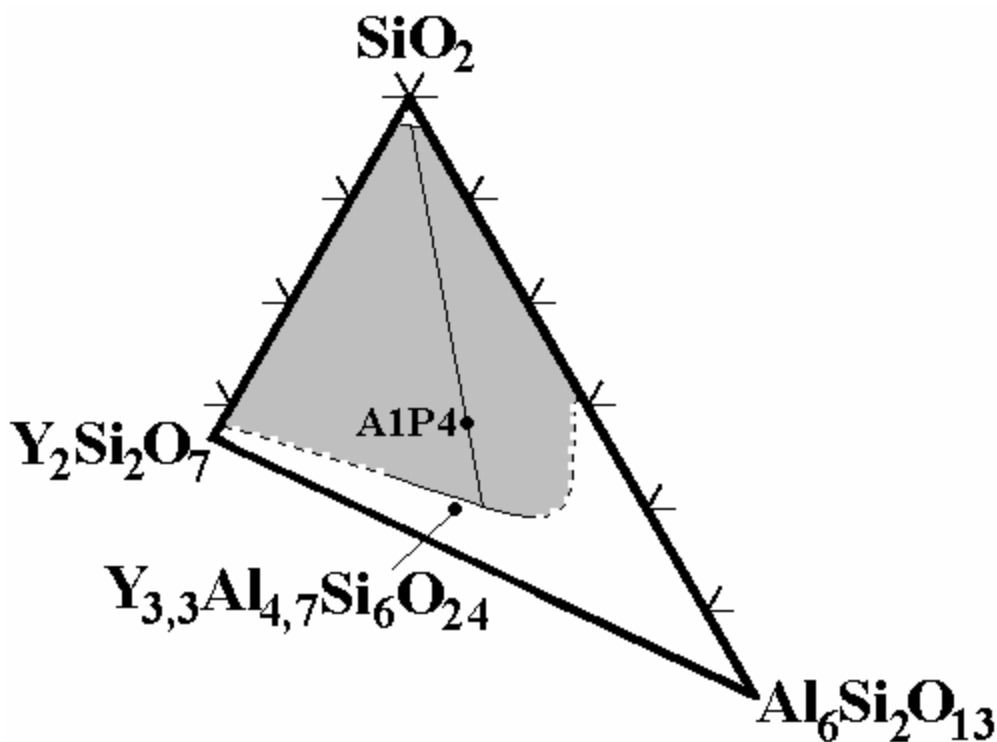


Abbildung 32: Bereich der Phasenseparation in unterkühlten Schmelzen im System Y-Si-Al-O.

Die Langzeitauslagerungen bei $980^\circ C$ an den Proben der Zusammensetzungen A1 führte unter anderem zu vereinzelter Kristallisation von Al_2O_3 , auf dessen Oberfläche wiederum Y2S aufwuchs. Die Kristallite hatten einen maßgeblichen Effekt auf die Größe der phasenseparierten Sphäroide. Neben den Y2S befand sich immer ein homogenes Glas und in einigen Abstand lag ein „Gürtel“ von überdimensionalen Ausscheidungen vor, der nach kurzer Distanz in ein gleichmäßig phasensepariertes Material überging (Abbildung 25). Möglicherweise wurde ein Teil des SiO_2 der Ausscheidungen zur Bildung vom Y2S genutzt,

und die geringere SiO_2 -Konzentration in Y2S Nähe ermöglichte nur die Bildung von Ausscheidungen mit geringerem Durchmesser als im Rest der Probe. Diese kleinen Ausscheidungen stellen energetisch ungünstigere Zustände dar, woraus eine erhöhte SiO_2 -Aktivität in der Nähe von kristallinen Y2S resultiert. Die erhöhte SiO_2 -Aktivität könnte das Riesenwachstum der Sphäroide im „Gürtel“ unter gleichzeitigem Auflösen aller Sphäroide in Kristallnähe erklären.

4.6 Ausblick

Die Phasenseparation in der unterkühlten Schmelze hat neue Erkenntnisse über derartige Vorgänge erbracht, die weiterer experimenteller Untersuchungen und einer eindeutigen Klärung bedürfen. Die Bildung eines amorphen metastabilen Festkörpers aus der unterkühlten Schmelze verhält sich genauso wie bei einer Kristallisation, weshalb die Schmelze nicht als eine Phase, sondern als Phasengemisch betrachtet werden sollte, das durch die Differenzen in den Glasübergangstemperaturen und somit der Viskosität der Komponenten zur Phasenseparation neigt.

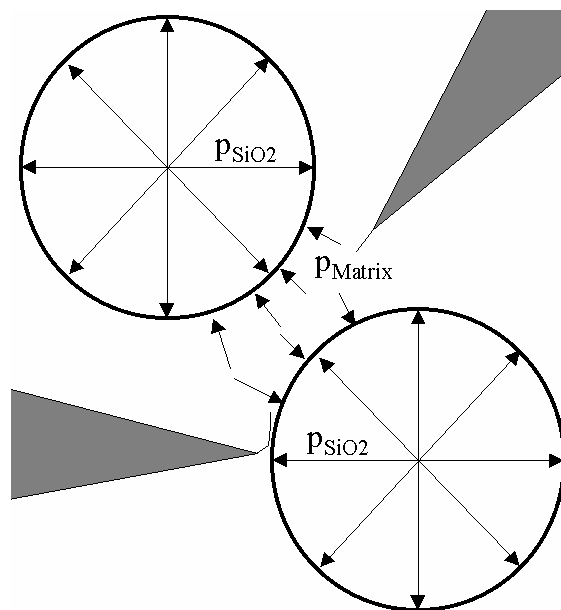


Abbildung 33: Im phasenseparierten Glas werden die SiO_2 -Kügelchen von der Matrix eingespannt und üben deshalb einen Druck auf diese aus.

Dazu haben die Untersuchungen an dem phasenseparierten Glas mit fast reinen sphärischen SiO_2 -Ausscheidungen einen interessanten neuen Effekt gezeigt, der einer weiteren Ausführung bedarf. So wurde die Probe A1P4 nach dem Entmischen bei 1186°C in einem Wasserbad abgeschreckt. Das auf diese Weise hergestellte bruchfreie und phasenseparierte

Glas konnte aufgrund einer extremen Härte nur unter großem Aufwand aus dem Pt-Tiegel herauspräpariert werden. Homogene einphasige Glasproben der gleichen Zusammensetzung sind beim Abschrecken von 1200°C immer in kleine Bruchstücke zerplatzt. Allem Anschein nach ist das phasenseparierte, abgeschreckte Glas ein außergewöhnlich thermoschockbeständiger und harter Werkstoff.

Eine Erklärung für diese Eigenschaft kann aus den oben gewonnenen Erkenntnissen erhalten werden. Das ausgeschiedene SiO₂ ist bereits als „Quarzglas“ erstarrt und besitzt einen deutlich geringeren Ausdehnungskoeffizienten als das umgebende Material, das einer unterkühlten Schmelze entspricht. Beim Abschrecken ist demnach ein Einspannen der SiO₂-Ausscheidungen in die erstarrende Matrix zu erwarten, was zu in Abbildung 33 dargestellten Druckverhältnissen führt. Brüche, die auf ein SiO₂-Kügelchen zulaufen, werden aufgrund der Spannungen in der Übergangszone Matrix - SiO₂ abgelenkt (ähnlich wie bei Si₃N₄-Keramiken zwischen Glasphase und Si₃N₄-Korn). Ein angesetzter Bruch muss demnach fast immer die zusammengepresste Matrix zwischen den SiO₂-Kugeln, unter erhöhtem Energieaufwand, durchlaufen. Weitere Untersuchungen zur Bestimmung der Härte und des Ausdehnungskoeffizienten der Komponenten bieten eine Möglichkeit, das Potenzial von phasenseparierten Gläsern als neue Werkstoffklasse zu verifizieren.

5 Glasübergangstemperaturen von Gläsern im System Y-Si-Al-O-N

5.1 Zusammenfassung

Oxinitridische Gläser mit systematisch variierender Kationenzusammensetzung und konstantem N-Gehalt, wurden im Hinblick auf Glasübergangstemperaturen (T_g) und Dichten untersucht. Zur Bestimmung von T_g wurden Dilatometrie und Dynamische-Differenz-Kalorimetrie (DDK) eingesetzt. Dichten wurden nach dem Archimedesprinzip mit Wasser als Fluid bestimmt.

T_g nimmt mit steigenden Si-Gehalten zu, gleichzeitig ist eine Abnahme der Dichte festzustellen. Die Erhöhung von T_g wird auf eine vernetzende Eigenschaft von Si^{4+} -Ionen zurück geführt. Dennoch nimmt die Dichte mit der SiO_2 -Konzentration ab, was auf die erheblichen Masseunterschiede zwischen Si und Yttrium zurück zu führen ist. Ein Erhöhen der N-Konzentration bewirkt ebenfalls einen Anstieg in T_g , der auf der vernetzenden Eigenschaft des trivalenten N beruht. N-reiche Gläser haben stets höhere Dichten und eine höhere T_g als die kationenäquivalenten N-ärmeren Materialien. Der Einfluss des leichteren N gegenüber dem O ist in diesem Fall gering.

Die eutektische Zusammensetzung des Systems Y-Si-Al-O-N konnte aus bei $1300^\circ C$ geschmolzenen Proben mit 6,75 At. % Y, 20,32 At. % Si, 9,83 At. % Al, 58,30 At. % O und 4,80 At. % N bestimmt werden. Untersuchungen durch Differenz-Thermische-Analysen in N-Atmosphäre ergaben für diese Zusammensetzung eine Schmelztemperatur von $1282^\circ C$, das ist die niedrigste bisher beobachtete Schmelztemperatur im System Y-Si-Al-O-N.

5.2 Einleitung

LPS- Si_3N_4 -Keramiken weisen immer eine Residualglasphase auf, die infolge des Sintervorganges zwischen den Si_3N_4 -Körnern und in Glastaschen zurück bleibt. Diese Glasphase beeinträchtigt die Hochtemperatureigenschaften wie Bruchfestigkeit oder Oxidationsresistenz der LPS- Si_3N_4 -Keramiken (Kap. 2). Aus diesem Grund wurde bereits durch partielles Auskristallisieren dieser Glasphase bei $1200^\circ C$ eine Verbesserung der Hochtemperatureigenschaften angestrebt [00Nis], [92Kle]. Neben der partiellen Kristallisation des Glases wurde auch dessen Anreicherung mit N, als trivalentes Anion mit stark vernetzenden Eigenschaften, untersucht [94Ham]. Es wurden oxinitridische Gläser mit bis zu 30 At. % N synthetisiert [86Dre]. Mit steigenden N-Gehalten konnte ein deutlicher

Anstieg von T_g festgestellt werden. N-Gehalte in untersuchten Glastaschen von LPS-Si₃N₄-Keramiken wurden jedoch, trotz des Si₃N₄-Überschusses, niemals oberhalb von 4 At. % bestimmt [98Fal], [81Cla].

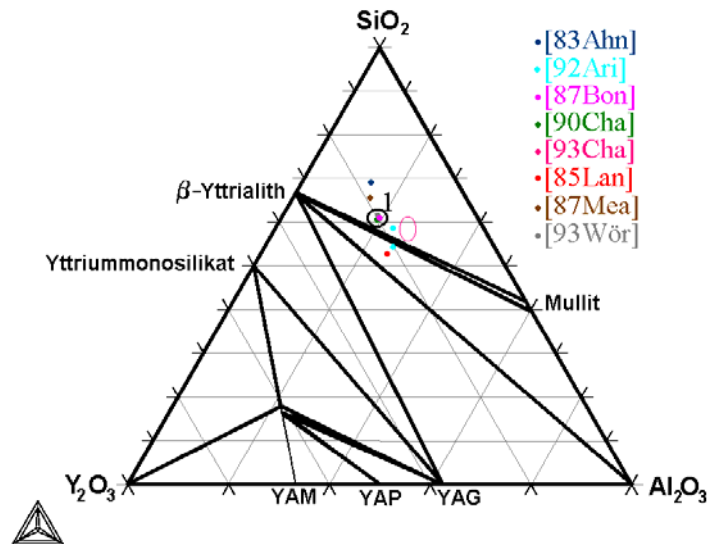


Abbildung : Publierte Kationenzusammensetzungen von Glastaschen in LPS-Si₃N₄-Keramiken. Der dicke Kreis beschreibt die Zusammensetzung der N-haltigen Glastaschen, der dünne Kreis, bei Al₂O₃-reicheren Zusammensetzungen, beschreibt die Kationenverhältnisse in Glastaschen, wie sie nach partiellem Auskristallisieren der Glasphase zu beobachten sind.

Es ist anzunehmen, dass die N-Konzentration an das thermodynamische Gleichgewicht einer Schmelzzusammensetzung gebunden ist und deshalb mit den üblichen Additivkombinationen keine Erhöhung der N-Konzentration in den Glastaschen erreicht werden kann. Neben dem häufig diskutierten Einfluss von N und O auf T_g , könnte auch der Einfluss von Kationen zur Verbesserung von T_g herangezogen werden. Reines SiO₂ besitzt mit $T_g \approx 1480^\circ\text{C}$ [77Sch] eine deutlich höhere Glasübergangstemperatur als alle bisher untersuchten oxinitridischen Gläser. Si bietet demnach die Möglichkeit, T_g zu erhöhen, ohne den N-Anteil in den Gläsern zu verändern.

Mit dem Ziel, die Glasübergangstemperatur und deren Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Kationen zu bestimmen, sollen deshalb dilatometrische und kalorimetrische Untersuchungen an oxinitridischen Gläsern unternommen werden. Dabei wird der Anteil an Kationen systematisch variiert, während das Verhältnis der Anionen zueinander annähernd konstant bleibt. Der Anteil an N wird auf 4 At. % festgesetzt, weil dieser Wert mit den N-Konzentrationen in den Glastaschen korreliert. Um die allgemeine

Gültigkeit des Kation-eneinflusses zu bekräftigen, werden Proben mit den gleichen Kationenzusammensetzungen auch mit 7 At. % N untersucht.

Eine häufig beobachtete Eigenschaft von Glasbildungsbereichen ist, dass sie sich im Bereich eutektischer Zusammensetzungen befinden. Die niedrigsten bisher publizierten Schmelztemperaturen im System Y-Si-Al-O-N sind mit 1371°C [98Kol] die eutektische Temperatur im oxidischen Randsystem Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 (Abbildung 34) und mit 1430°C [94Hua] die Schmelztemperatur im System $Y_3Al_5O_{12}$ - $Y_2Si_2O_7$ - Si_3N_4 (Abbildung 35). Da der Glasbildungsbereich bei einem N-Anteil von 10 - 11 Äq. % die maximale Ausdehnung besitzt [91Sza], wird das Eutektikum bei dieser N-Konzentration angenommen. Durch die Synthesen mehrerer Proben in diesem Bereich und die folgenden chemischen sowie thermischen Analysen wird die Lage des Eutektikums im System Y-Si-Al-O-N ermittelt.

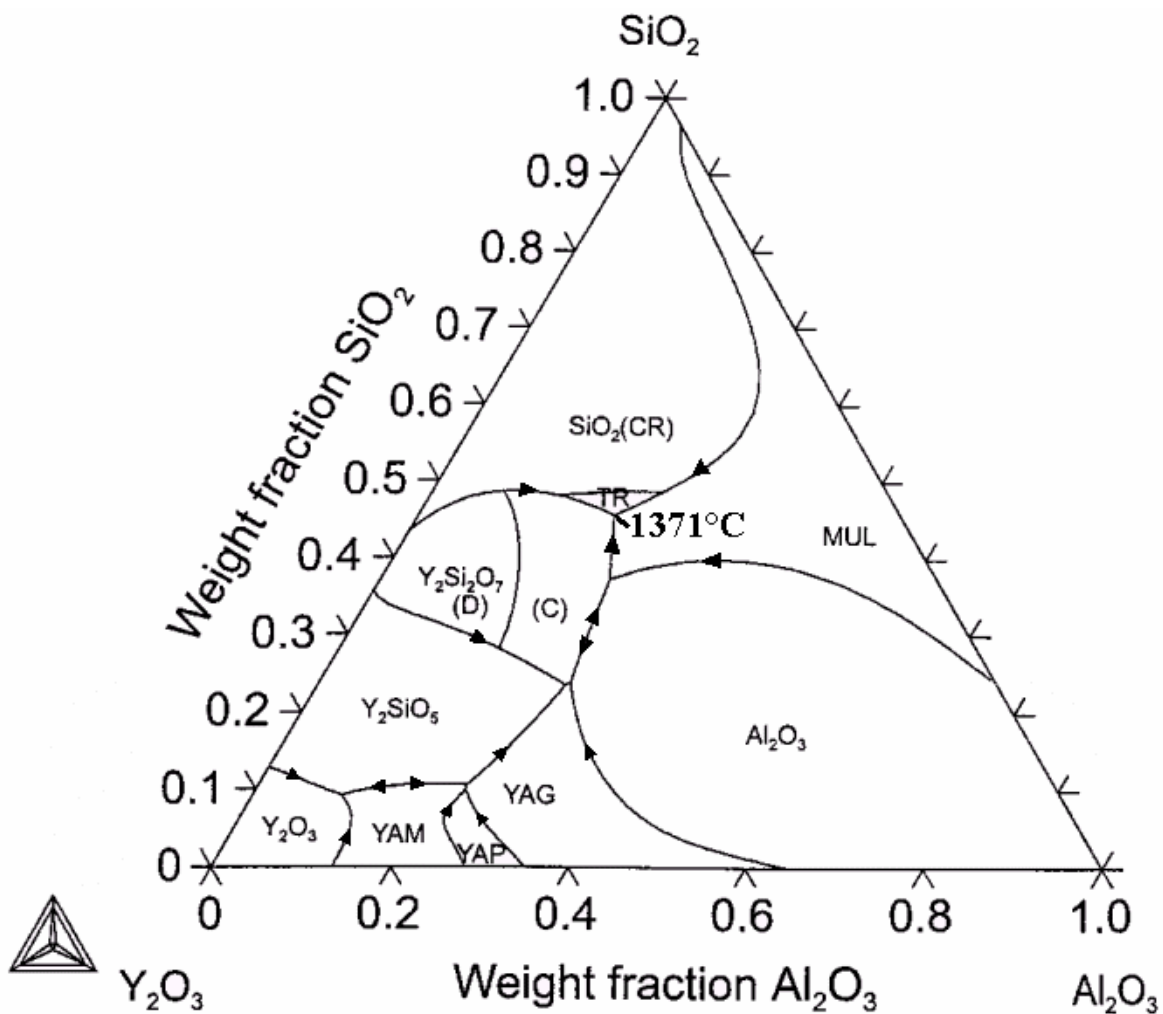


Abbildung 34: Liquidusfläche des quasiternären Systems Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 , nach [01Fab]. Das experimentelle Eutektikum wird mit 1371°C angegeben [99Kol].

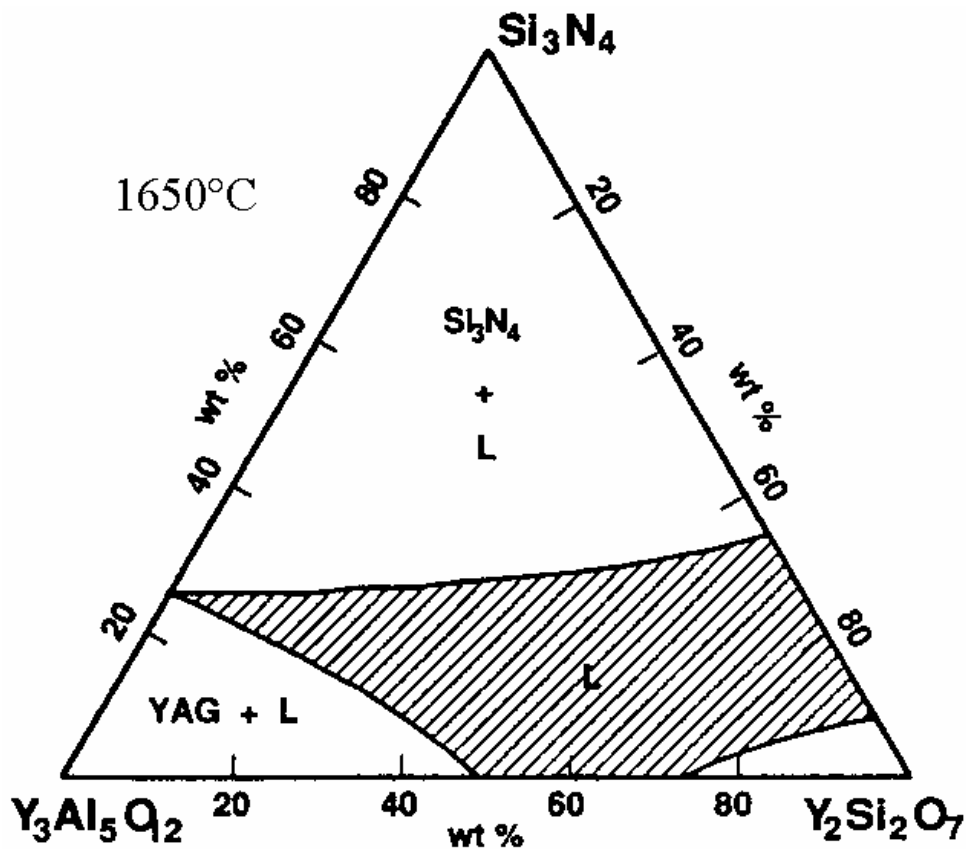


Abbildung 35: Pseudoternäres System $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Si_3N_4 . Die eutektische Temperatur wird mit 1430°C angegeben [94Hua]

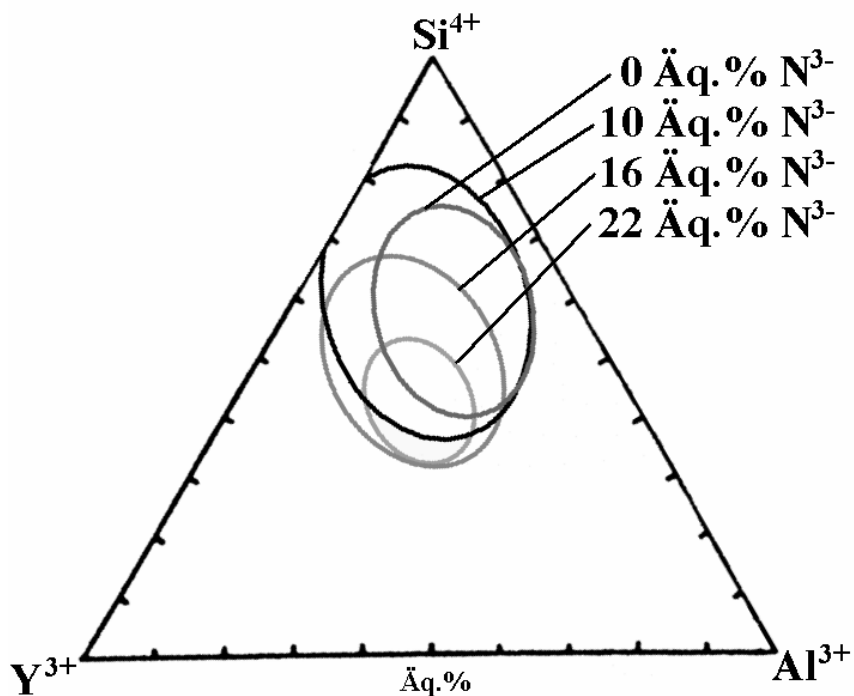


Abbildung 36: Seitenflächenansicht des Jänecke-Prisma. Dargestellt ist die Ausdehnung des Glasbildungsbereiches in Abhängigkeit von der N-Konzentration, konstruiert nach [94Ham]

5.3 Experimentelles

5.3.1 Probenpräparation

Tabelle 7: Verwendete Edukte

Substanz	Reinheit	Lieferant	Körnung
Al ₂ O ₃	99,99%	Sumitomo	keine Angabe
SiO ₂	99,99%	ChemPur	325 Mesh
Si ₃ N ₄	$\alpha = 98\text{Gew.}\%$ $\beta = 2\text{Gew.}\%$ $\text{O} = 1,05\text{ Gew.}\%$	Fa. Starck Berlin GP14/11	keine Angabe
Y ₂ O ₃	99,99%	AlphaCaesar	1 μm

Die Synthese der oxinitridischen Gläser erfolgte mit dem „mixed powder method“-Verfahren. Alle Proben wurden aus den in Tabelle 7 aufgeführten Edukten synthetisiert. Das Ausgangspulver wurde mit einer Feinwaage in kleine Kristallisationsschälchen in 10g Portionen eingewogen und anschließend vollständig mit Isopropanol in eine Achatkugelmühle überführt und für 45 Minuten in einer Planetenkugelmühle homogenisiert. Nach dem Trocknen bei 65°C wurden die Pulver kaltisostatisch mit 625 MPa gepresst und unter den gleichen Bedingungen in 4 h bei 1700°C in einem BN-Pulverbett in BN-Tiegeln bei 440000 Pa N-Druck in einem GERO 2400/5 Ofen mit Graphit Heizelement ausgelagert. Alle auf diese Weise hergestellten Glaskörper besaßen eine graue Farbe und waren am Rand heller als im Inneren der Probe. Für die folgenden Untersuchungen wurden nur die mechanisch herauspräparierten, homogenen Innenbereiche der Proben verwendet. Die Zusammensetzung der Innenbereiche aller synthetisierten Gläser wurde durch Mikroanalysen und chemische Analysen bestimmt und ist in Tabelle 9 (Seite 65) aufgeführt.

Die untersuchten Probenzusammensetzungen zur Ermittlung der eutektischen Zusammensetzung, sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Die Präparationsroute war die Gleiche wie für die Gläser, nur die Auslagerung erfolgte bei geringeren Temperaturen (1300°C und 1600°C).

Die verwendeten Untersuchungsmethoden zur Bestimmung von T_g waren Dilatometrie und DDK und wurden in den Kap. 3.7 und 3.8 besprochen. Zur Bestimmung der Dichte wurde ein Pyknometer Typ La 230S der Firma Sartorius verwendet, als Fluid diente destilliertes Wasser. Alle Proben wurden, über mehrere Tage, fünf mal vermessen und vor jedem Messvorgang gereinigt und getrocknet. Vor jeder Messreihe wurde das Pyknometer auf die aktuelle

Temperatur und den Luftdruck kalibriert. Die Massen der ebenflächigen untersuchten Probenstücke lagen zwischen 450 und 500 mg. Alle Probenstücke waren poren- und bruchfrei.

Tabelle 8: Probenzusammensetzung bei der Suche nach dem Eutektikum

Probe	Y ₂ O ₃ [Mol.%]	SiO ₂ [Mol.%]	Al ₂ O ₃ [Mol.%]	Si ₃ N ₄ [Mol.%]
E11	12,59	64,18	19,10	4,13
E14	13,42	65,70	16,77	4,11
E15	10,82	65,07	19,99	4,12
E16	11,57	67,00	17,34	4,09
E138	12,30	62,55	20,50	4,65
E211	13,79	60,57	21,00	4,64

5.4 Ergebnisse

5.4.1 Erscheinungsform der synthetisierten Proben

Einige für die T_g-Untersuchung synthetisierten Proben besaßen eine raue, helle Oberfläche, die augenscheinlich durch partielle Kristallisation verursacht wurde. Der Saum ist in keinem Fall dicker als 0,5 mm und wurde vor den T_g-Messungen mit mindestens 4 mm Überstand entfernt.

Die Proben zur Ermittlung des Eutektikums wurden bei 1300°C und 1600°C ausgelagert. Alle bei 1600°C ausgelagerten Proben waren zu einer Brotform zusammengeschmolzen und lagen vollständig amorph vor. Die bei 1300°C ausgelagerten Proben zeigten zumeist ihre gepressten Formen, wenn auch diese stark zusammengesintert waren. Nur die Probe E14 ist bei 1300°C leicht zerlaufen. Die Probe E138 besaß nach den Auslagerungen eine tief blaue Farbe und wies einige makroskopisch erkennbare Luftblasen auf.

5.4.2 Zusammensetzung der Glasproben

Die Ausgangszusammensetzung der Proben wurde anhand einer 3x3 Matrix gewählt, die zum einen eine Änderung in der Si-Konzentration und zum anderen eine Änderung im Y/Al-Verhältnis vorsah. Eine Probe wurde entsprechend der analytisch bestimmten Zusammensetzung von Glastaschen in LPS-Keramiken präpariert. Die Form der Matrix lässt sich an den Kästchen in Abbildung 37 ablesen, die Probe mit der Glastaschenzusammensetzung wird durch das Quadrat unten links repräsentiert.

Tabelle 9: Zusammensetzung der oxinitridischen Gläser nach Einwaage (soll) und nach Auslagerung (real), erhalten durch chemische Analysen und Mikroanalysen.

Probe	Al [At. %]		Si [At. %]		Y [At. %]		O [At. %]		N [At. %]	
	real	soll	real	soll	real	soll	real	soll	real	soll
a.1.8, com8	10,39	10,23	16,03	16,41	11,02	10,76	58,31	59,17	4,08	3,43
a.2.8	11,54	11,30	16,14	16,41	9,96	9,69	58,00	59,17	4,36	3,43
a.3.8	12,44	12,38	16,13	16,41	9,05	8,61	58,37	59,17	4,01	3,43
b.1.8	9,69	9,38	17,38	17,87	10,32	9,87	58,29	59,44	4,32	3,45
b.2.8	10,66	10,36	17,39	17,87	9,30	8,88	58,48	59,44	4,16	3,45
b.3.8	11,66	11,35	17,42	17,87	8,26	7,90	58,57	59,44	4,10	3,45
c.1.8	8,52	8,26	19,36	19,78	9,12	8,69	58,67	59,80	4,34	3,46
c.2.8	9,56	9,13	19,20	19,78	8,21	7,83	58,99	59,80	4,05	3,46
c.3.8	10,62	10,00	19,14	19,78	7,23	6,96	58,91	59,80	4,10	3,46
a.1.16, com16	10,47	10,40	16,35	16,70	11,34	10,95	54,67	54,96	7,17	6,98
a.2.16	11,68	11,50	16,10	16,70	10,45	9,86	54,55	54,96	7,23	6,98
a.3.16	12,96	12,59	16,18	16,70	9,07	8,76	54,56	54,96	7,23	6,98
b.1.16	9,60	9,54	17,63	18,18	10,66	10,04	55,01	55,22	7,10	7,01
b.2.16	10,78	10,55	17,55	18,18	9,56	9,04	55,11	55,22	7,00	7,01
b.3.16	11,91	11,55	17,57	18,18	8,50	8,03	54,93	55,33	7,09	7,01
c.1.16	8,98	8,41	19,37	20,13	9,21	8,85	55,34	55,56	7,11	7,06
c.2.16	9,65	9,29	19,47	20,13	8,35	7,97	55,74	55,56	6,79	7,06
c.3.16	10,59	10,17	19,42	20,13	7,43	7,08	55,97	55,56	6,60	7,06

Die analytisch bestimmte Zusammensetzung der synthetisierten oxinitridischen Gläser zeigte für alle Proben eine deutliche Abweichung von den Einwaagen (Tabelle 9). In Abbildung 37 ist die Zusammensetzung der Einwaagen (Kästchen) und die Zusammensetzung der korrespondierenden Gläser (Kreise) dargestellt. In allen Fällen ist annähernd die gleiche Verschiebung in der Zusammensetzung feststellbar, was ein Vergleich der Eigenschaften entsprechend der geplanten Matrix erlaubt. Für alle folgenden Darstellungen mit Angabe von Zusammensetzungen, wurde die analytisch bestimmte Zusammensetzung verwendet.

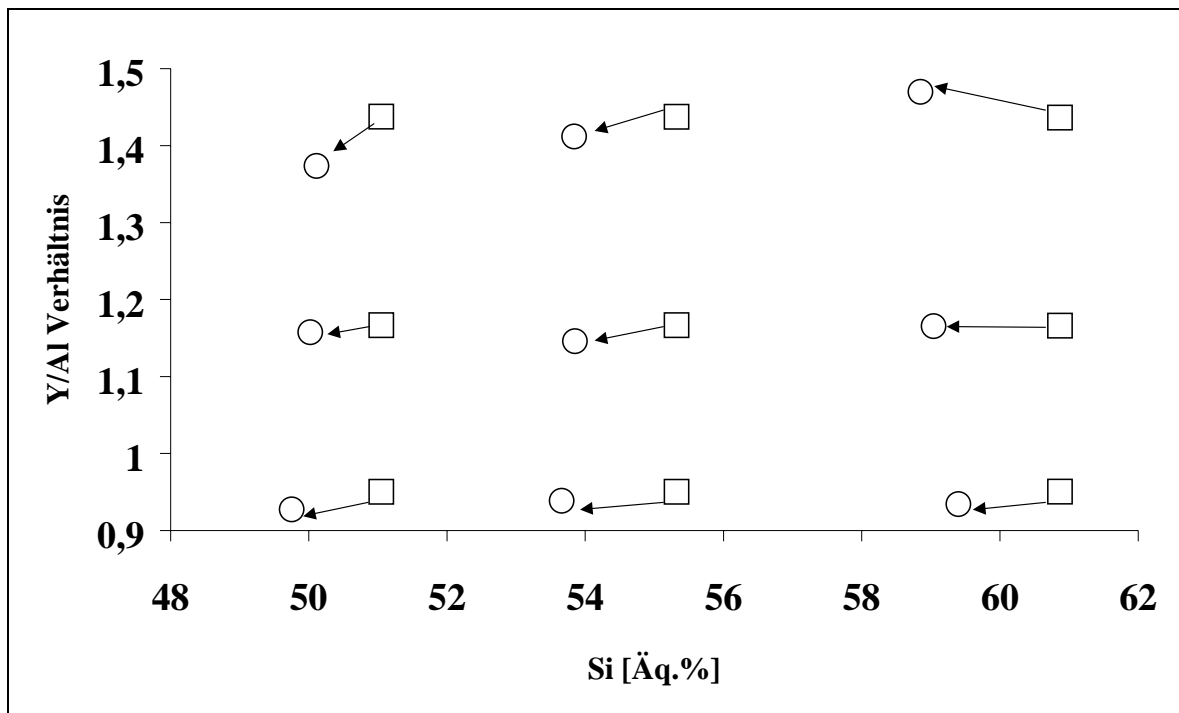


Abbildung 37: □ = Kationenzusammensetzung in Äq. % der Pulvermischungen für die oxinitridischen Gläser. Die N-Konzentration lag bei konstanten 8 Äq. %. ○ = Kationenzusammensetzung nach dem Auslagern.

5.4.3 Phasenzusammensetzungen und Probenhomogenität

Alle synthetisierten Gläser wurden durch Mikroanalysen im Hinblick auf ihre Homogenität und eventuelle kristalline Phasenanteile untersucht. Bei allen Gläsern konnte im Randbereich eine Verarmung an Si festgestellt werden, bei einigen Proben lagen im Saum kleine Kristallite vor. Die Innenbereiche der für die Dilatometrie bestimmten Proben waren homogen und vollständig amorph.

Die Proben E11, E14, E15, E16 und E211 dienen zur Ermittlung des Eutektikums und wiesen kleinere Anteile kristalliner Phasen in einer Glasmatrix auf, die durch Mikroanalysen identifiziert werden konnten (Abbildung 39 bis Abbildung 43). Die Zusammensetzung der Glasphase war in allen Proben ähnlich und ist mit den detektierten Phasen in Tabelle 10 zusammengefasst dargestellt. Abbildung 38 gibt eine graphische Übersicht über die aus der EDX-Analyse erhaltenen Kationenzusammensetzungen. Die x-Achse steht für die Si-Konzentration in Äq. %, die y-Achse für das Al/Y-Verhältnis. Alle Ausgangszusammensetzungen sind durch Quadrate angegeben, die Zusammensetzungen der Residualglasphasen sind durch Kreise dargestellt und liegen abgesehen von Zusammensetzung mE16 dicht beieinander. Die eutektische Zusammensetzung, welche aus den gemittelten Werten der Glaszusammensetzungen bestimmt wurde, entspricht 6,75 At. %

Y, 20,32 At. % Si, 9,83 At. % Al, 58,30 At. % O und 4,80 At. % N. Eine Probe dieser Zusammensetzung wurde auf gleiche Weise synthetisiert, wie die Proben der E-Serie. Die Auslagerung bei 1300°C führte zum vollständigen Aufschmelzen.

Die Probe E138 unterschied sich von allen anderen durch eine blaue Farbgebung und einen größeren Anteil makroskopisch sichtbarer Gasblasen. Die REM Untersuchung ergab, dass eine Separation zweier amorpher Phasen vorliegt wie sie bereits in Kap. 4 beschrieben wurde. Die sphärischen Ausscheidungen sind mit ca. 50 nm Durchmesser für eine EDX-Analyse zu klein.

Tabelle 10: Kristalline Phasenanteile und Residualglaszusammensetzung.

Probe	Kristallite	Kationenzusammensetzung im Residualglas. Kationen auf 100 normiert in [At.%]		
		Al ³⁺	Si ⁴⁺	Y ³⁺
E11	Y2S, MS, Si ₂ N ₂ O, Mullit	22,01	62,39	15,60
E14	Y2S, MS, Si ₂ N ₂ O	22,19	62,43	15,38
E15	Mu, Y2S, MS	22,47	62,09	15,44
E16	Mullit, Y2S, MS	23,54	61,23	15,32
E138	zwei amorphe Phasen	-	-	-
E211	Y2S, MS, Si ₂ N ₂ O, Mullit	22,31	62,17	15,52

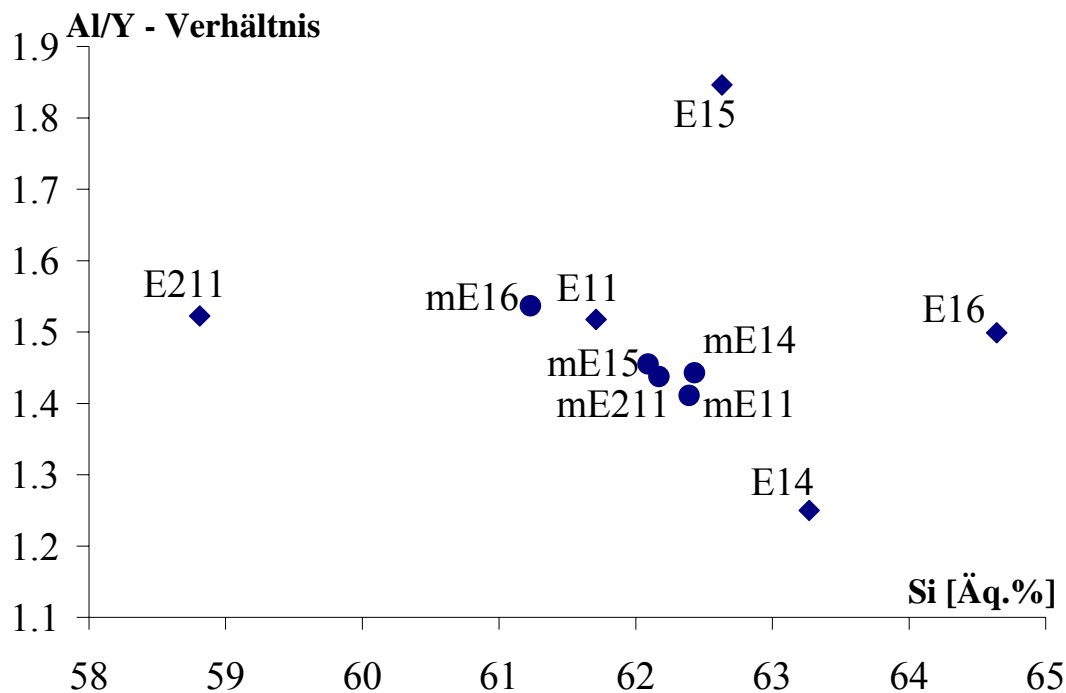


Abbildung 38: Kationenzusammensetzung der Proben (Quadrats) und deren Residualgläser (m..., Kreise).

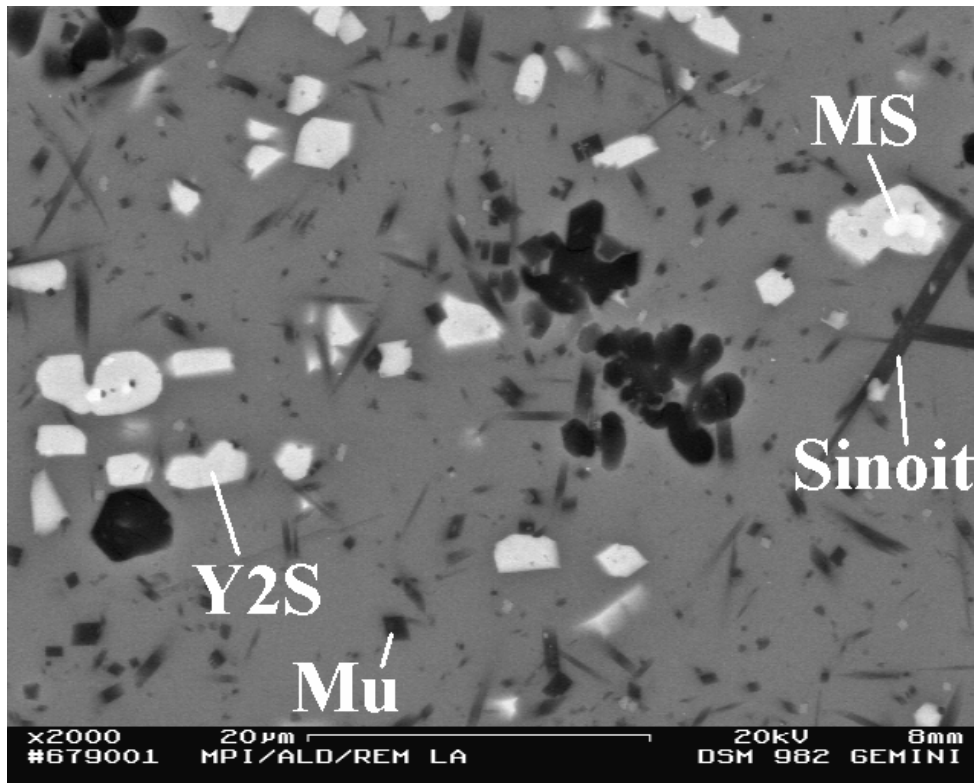


Abbildung 39: REM BSE-Abbildung der bei 1300°C geschmolzenen Probe E11, kristalline Hauptbestandteile sind Y2S und Sinoit. (x2000)



Abbildung 40: REM BSE-Abbildung der bei 1300°C geschmolzenen Probe E14. Hauptbestandteil ist Y2S. (x2000)

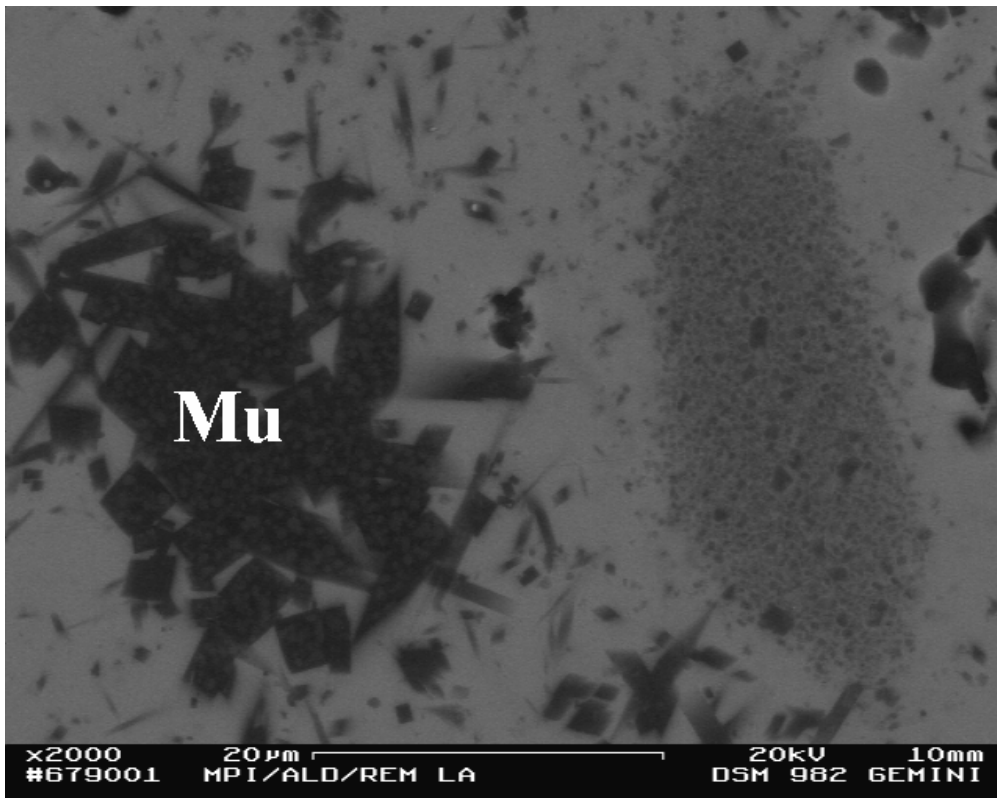


Abbildung 41: REM BSE-Abbildung der bei 1300°C geschmolzenen Probe E15. Hauptbestandteil ist Mullit. (x2000)

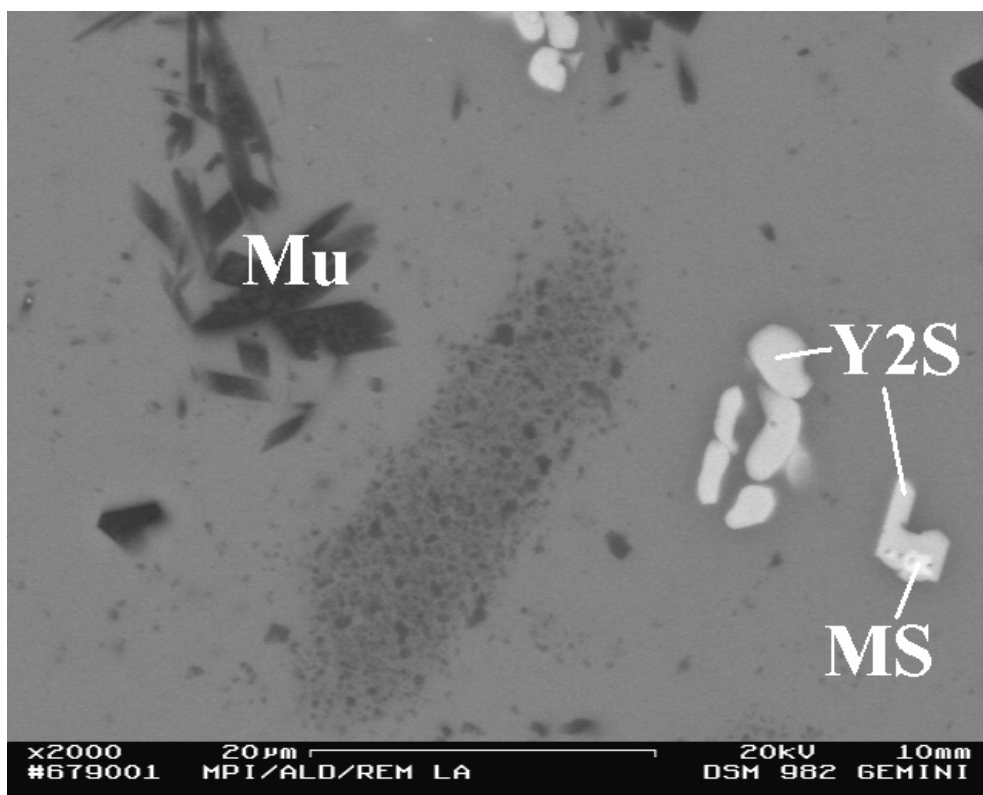


Abbildung 42: REM BSE-Abbildung der bei 1300°C geschmolzenen Probe E16. Der Anteil einer amorphen Phase ist sehr hoch. Kristalline Hauptbestandteile sind Y2S und Mullit. (x2000)

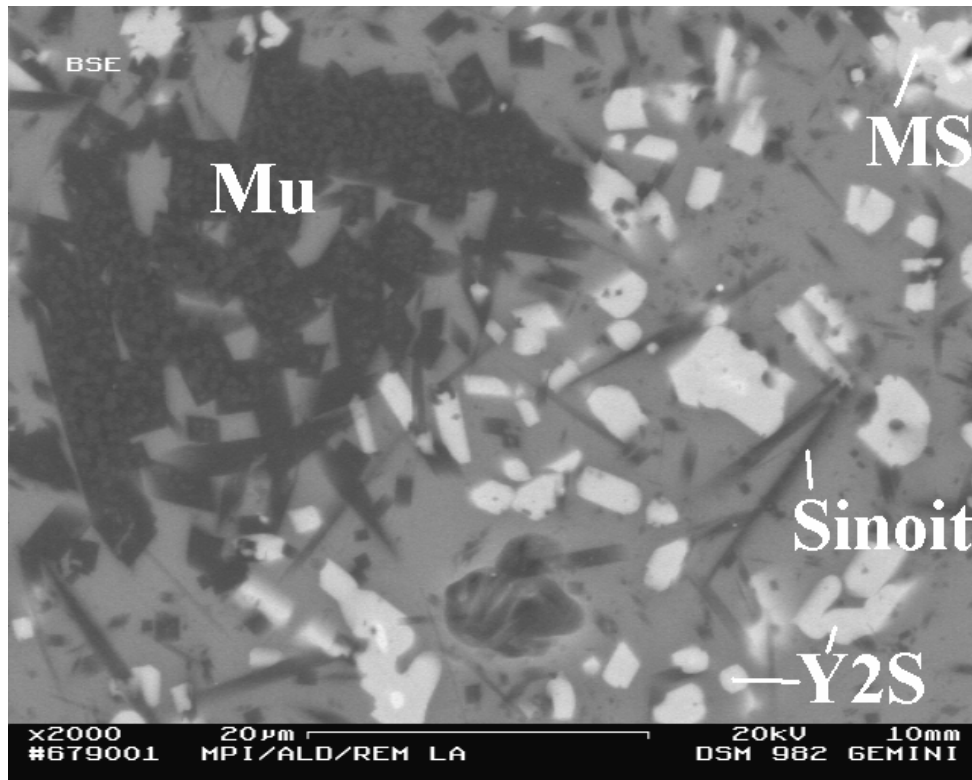


Abbildung 43: REM BSE-Abbildung der bei 1300°C geschmolzenen Probe E211. Der Glasanteil ist geringer als bei den anderen Proben. Die kristallinen Hauptbestandteile sind Y₂S, Si₂N₂O und Mullit. (x2000)

5.4.4 Bestimmung der Dichte

Einige Proben zeigten Schwankungen im Messergebnis, deren Ursache feine Risse oder kleine Löcher an der Probenoberfläche sein könnten, die ab und zu etwas Luft gehalten haben könnten.

Tabelle 11: Pyknometrisch bestimmte Dichten aller Gläser in g/cm³.

Probe	4 At. % / 8 Äq. % N	7 At. % / 16 Äq. % N
a.1.8/16	3,536 ± 0,001	3,611 ± 0,001
a.2.8/16	3,458 ± 0,001	3,561 ± 0,001
a.3.8/16	3,371 ± 0,005	3,431 ± 0,003
b.1.8/16	3,453 ± 0,001	3,529 ± 0,001
b.2.8/16	3,361 ± 0,007	3,439 ± 0,001
b.3.8/16	3,273 ± 0,001	3,357 ± 0,001
c.1.8/16	3,312 ± 0,001	3,377 ± 0,001
c.2.8/16	3,230 ± 0,001	3,329 ± 0,001
c.3.8/16	3,159 ± 0,001	3,222 ± 0,001

Die Dichten nehmen mit der Si-Konzentration ab, der Kurvenverlauf für die Proben mit 8 Äq. % N ist in Abbildung 44 dargestellt. Abbildung 45 zeigt den gleichen Trend für die Proben mit 16 Äq. % N.

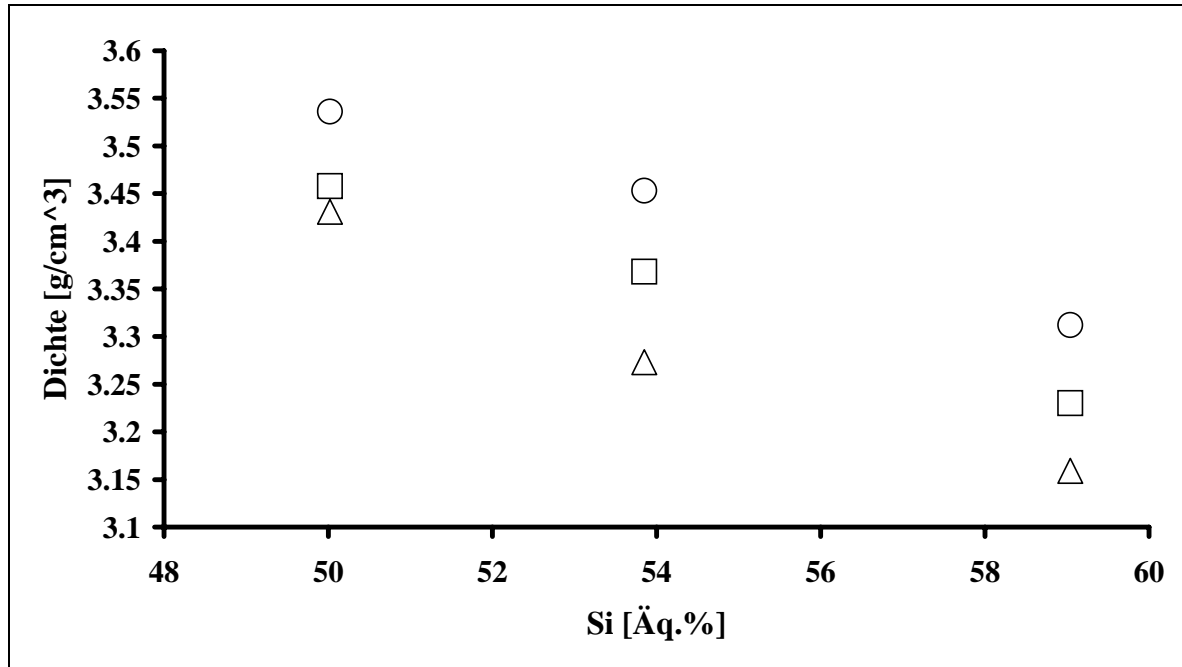


Abbildung 44: Dichte der Proben mit 8 Äq. % N in Abhängigkeit von der Si^{4+} -Konzentration.

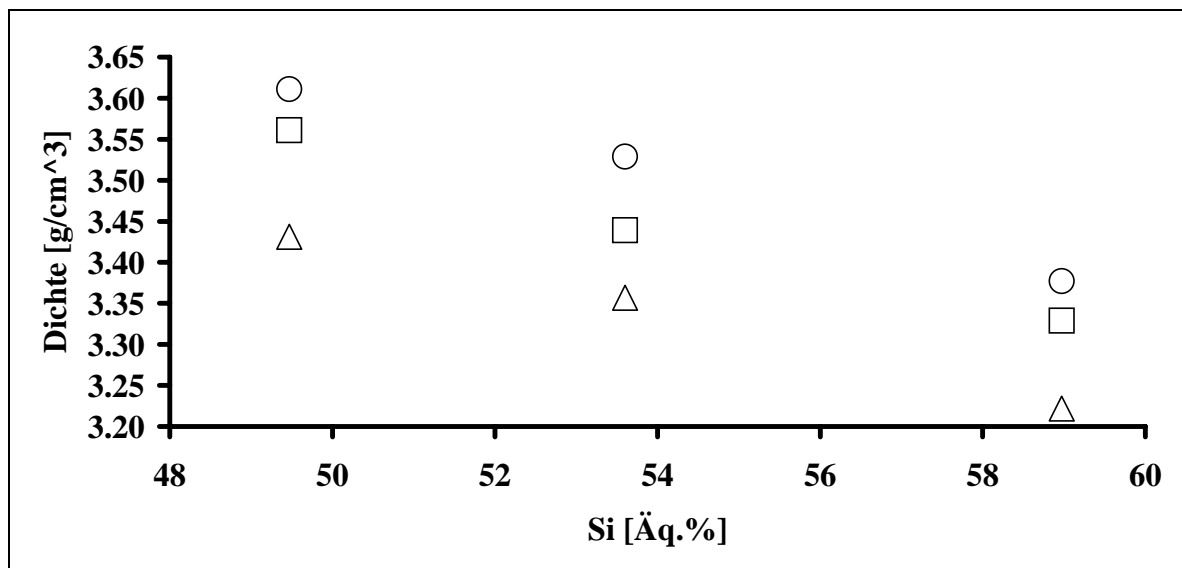


Abbildung 45: Dichte der Proben mit 16 Äq. % N in Abhängigkeit von der Si^{4+} -Konzentration.

5.4.5 Glasübergangstemperaturen

Dilatometrische Messungen zeigten immer einen gleichartigen Verlauf, welcher für die Probe a.1.8 in Abbildung 46 dargestellt ist. Die x-Achse zeigt die Änderung in der Temperatur/Zeit, während die y-Achse die Längendifferenz zwischen der Probe und dem Saphir-Standard in μm angibt. Zu Beginn fällt die Differenzkurve ab, weil die Längenausdehnung des Glases durch eine geringe Dichte, die einen Teil der thermischen Schwingungen kompensiert, geringer ist als die Ausdehnung des kristallinen Saphir-Standards. Nach Überschreiten der Glasübergangstemperatur nimmt das Volumen der Probe entsprechend einer unterkühlten Schmelze zu, d.h. die Volumenzunahme ist ab diesem Punkt größer als beim Standard. Daraus resultiert eine signifikante Richtungsänderung in der Differenzkurve, die eine Definition eines Onsets ermöglicht, der als Wert für T_g verstanden wird. Die Auswertung der Onsets auf graphischen Weg erfolgte mit Computerunterstützung, unter Verwendung der Programme Excel und Windig. Aus diesem Verfahren resultierende Auswertefehler gewährleisteten Abweichungen von maximal $\pm 2^\circ\text{C}$ und somit eine gute Vergleichbarkeit aller Messungen. Das plötzliche Abfallen der Messkurve nach dem Erreichen einer höheren Temperatur ist die Folge der sinkenden Viskosität der Probe, die aufgrund der Spannvorrichtung im Dilatometer zusammengepresst wird. Alle Proben wurde mit den Heizraten 2, 4 und 8 K/min gemessen, um später ein Interpolieren auf eine Heizrampe von 0K/min und somit eine absolute Temperaturangabe für T_g zu ermöglichen.

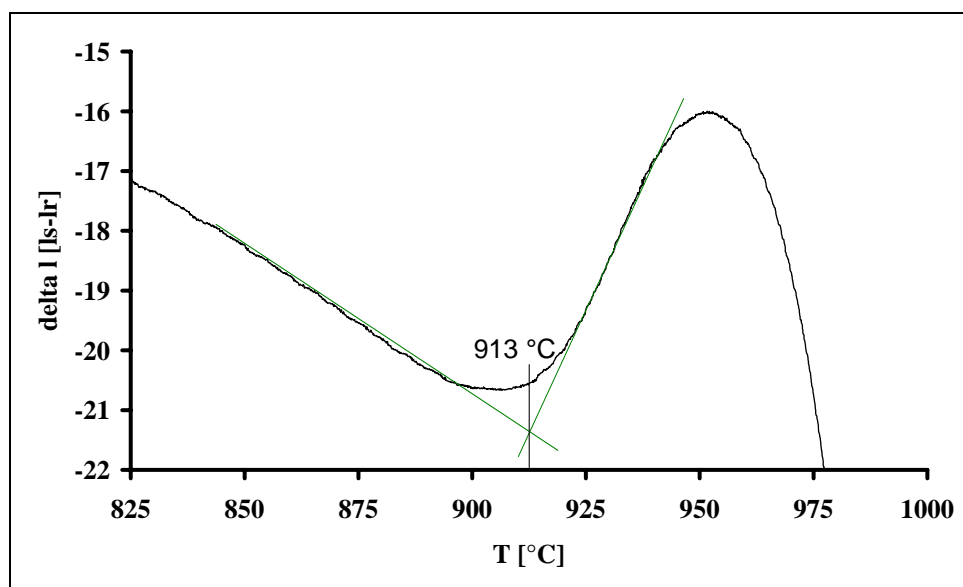


Abbildung 46: Typische Messkurve für die Bestimmung von T_g mit Dilatometrie (a.1.8; Heizrate = 2K/min)

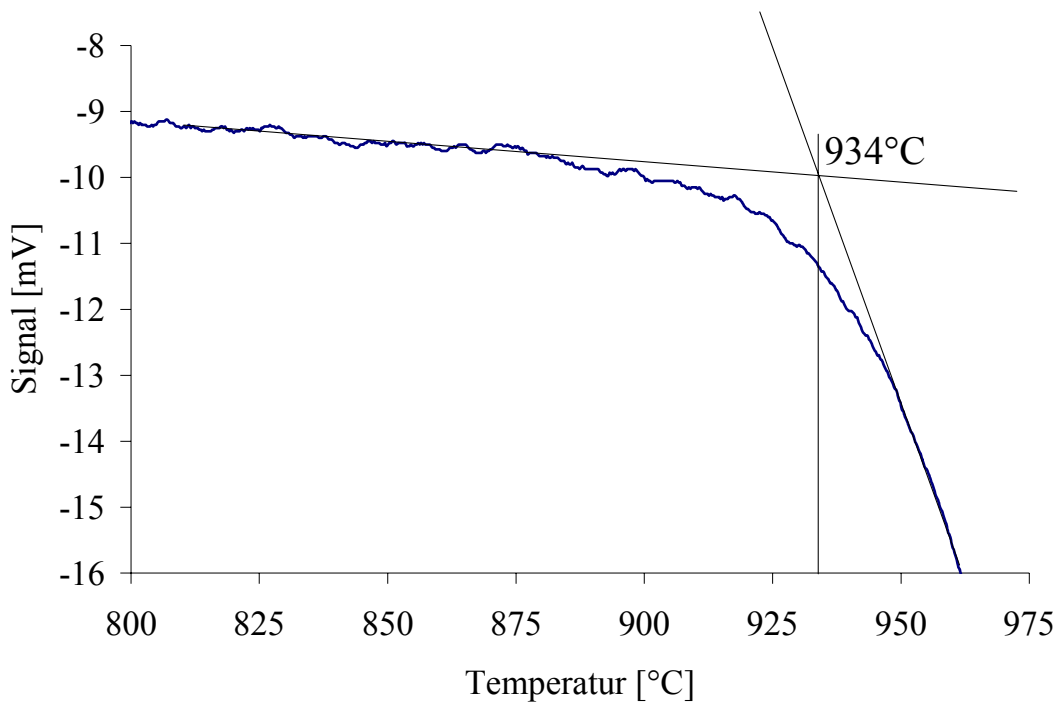


Abbildung 47: Typische Messkurve für die Bestimmung von T_g mit DDK (a.1.16; Heizrate 4K/min)

Tabelle 12: alle experimentell erhaltenen Glasübergangstemperaturen aus DDK (4K/min) und Dilatometrie. Eingeklammerte Werte ließen sich nicht ohne großen Fehler auswerten, fehlende Werte waren nicht auswertbar, weil die Probe bereits beim Überschreiten von T_g von der Einspannvorrichtung zusammengepresst wurde.

Probe	8 Äq. % N				16 Äq. % N			
	2K/min	4K/min	8K/min	DSC	2K/min	4K/min	8K/min	DSC
a.1.	913±2	919±2	925±2	909±5	937±2	941±2	949±2	934±5
a.2.	914±2		927±2		939±2	943±2	(943±10)	
a.3.								
b.1.	914±2	920±2	927±2	912±5	942±2	949±2	957±2	
b.2.	920±2	924±2	930±2		945±2	951±2	960±2	
b.3.	922±2	926±2	931±2		960±2			
c.1.	921±2	928±2	939±2		951±2	960±2	963±2	
c.2.	929±2	931±2	938±2		952±2	959±2	970±2	
c.3.	928±2	936±2	942±2		957±2	962±2	971±2	953±5

Kalorimetrische Messungen wurden an fein gemahlene Gläsern durchgeführt. Abbildung 47 zeigt die DDK-Messkurve von Probe a.1.16. Auf der x-Achse ist die Temperatur in °C aufgetragen, die y-Achse zeigt die Differenz der Thermospannungen von Probe/Ofen zu Referenz/Ofen an. Die aus den kalorimetrischen Messungen erhaltenen Graphen zeigten einen Knick in der Kurve, die ein Maß für den Wärmefluss ist. Durch den Übergang Glas zur unterkühlten Schmelze steigt die Wärmekapazität des Probenmaterials und die Steigung der

Messkurve ändert sich. Das Auswerten dieser geringen Änderung wurde wie bei den dilatometrischen Messungen durchgeführt und war mit einem Fehler von $\pm 5^\circ\text{C}$ behaftet.

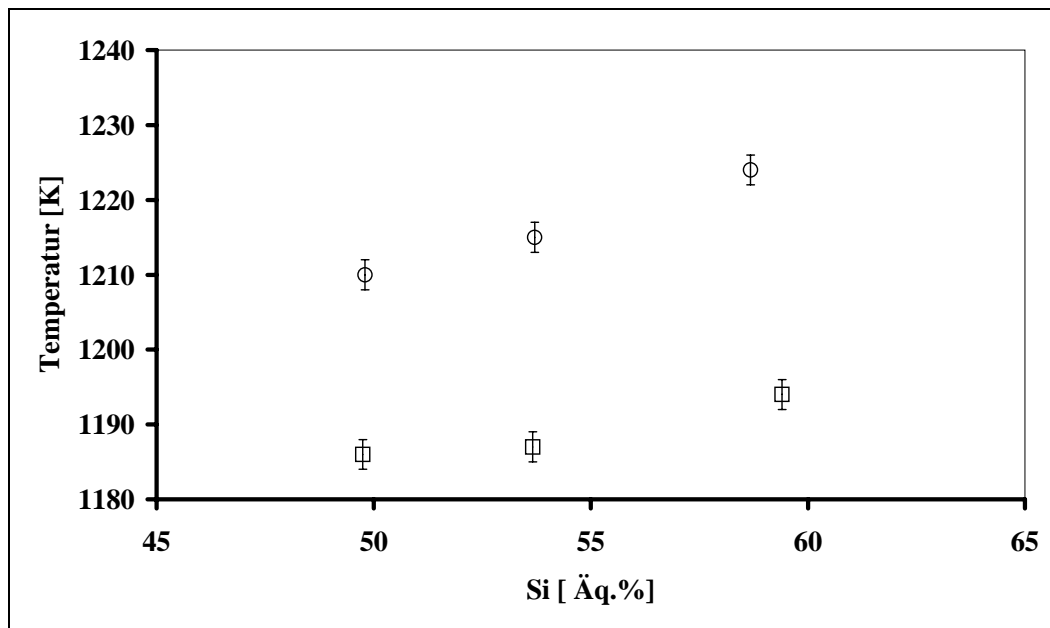


Abbildung 48: Glasübergangstemperatur von Mischungen mit einem Al/Y-Verhältnis von 0,95 in Abhängigkeit von der Si^{4+} -Konzentration (Kreise = 16 Äq. % N; Quadrate = 8 Äq. % N).

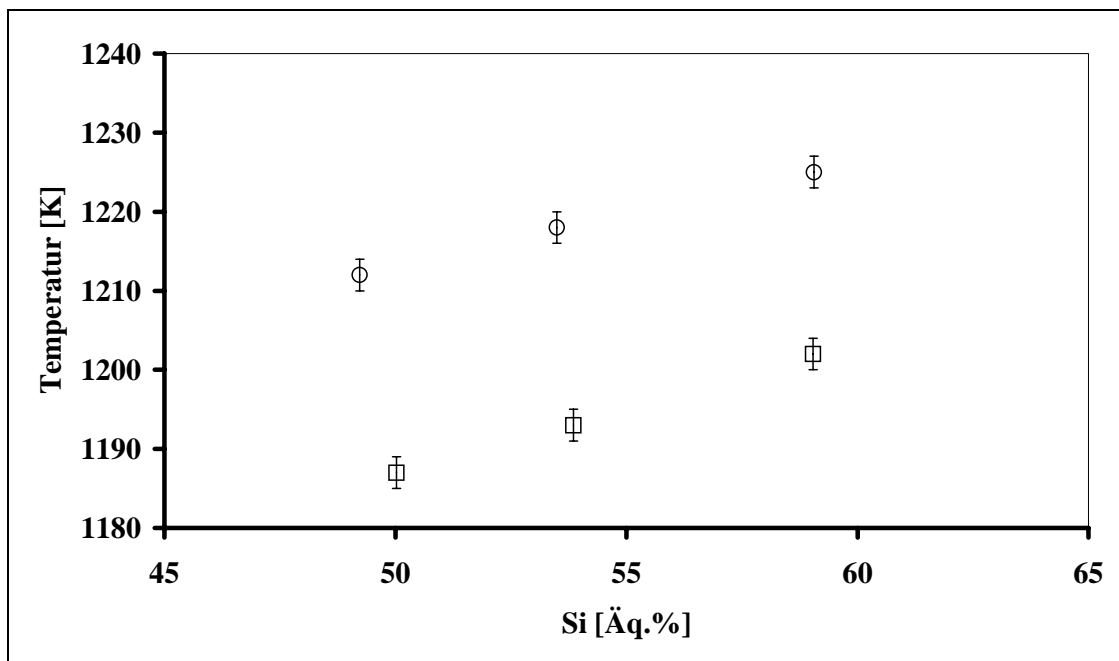


Abbildung 49: Glasübergangstemperatur von Mischungen mit einem Al/Y-Verhältnis von 1,17 in Abhängigkeit von der Si^{4+} -Konzentration (Kreise = 16 Äq. % N; Quadrate = 8 Äq. % N).

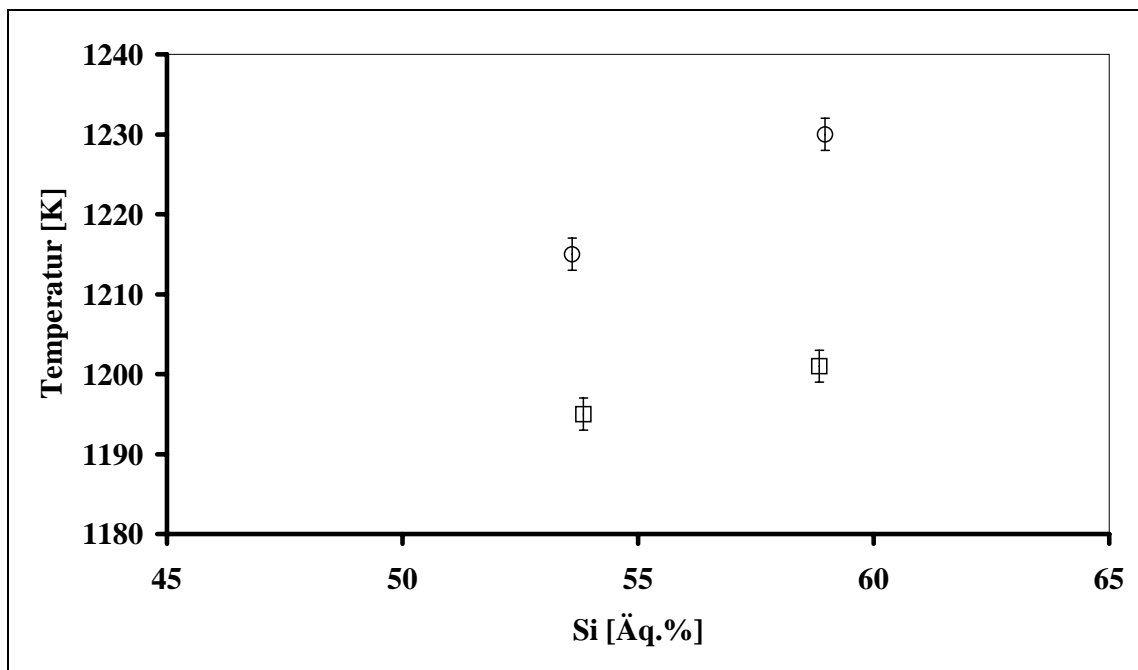


Abbildung 50: Glasübergangstemperatur von Mischungen mit einem Al/Y-Verhältnis von 1,44 in Abhängigkeit von der Si^{4+} -Konzentration (Kreise = 16 Äq. % N; Quadrate = 8 Äq. % N).

5.5 Diskussion

Die synthetisierten Gläser zeigten teilweise eine raue Oberfläche, die auf eine Veränderung in der Materialzusammensetzung hindeutet. Chemische- und Mikro-Analysen bestätigten eine Änderung der Zusammensetzung durch die vierstündige Auslagerung bei 1700°C. In Abbildung 37 ist die Veränderung im Kationenbestand von Einwaage und synthetisiertem Glas graphisch wiedergegeben. Für alle Proben ist der gleiche Trend feststellbar, nach dem die Proben Si abgeben. Aus Tabelle 9 geht hervor, dass auch die O-Konzentrationen in den ausgelagerten Gläsern unterhalb der der Einwaagen lagen. Die Ursache für die Verarmung an Si und O ist die karbothermische Reduktion vom SiO_2 zu den bei der verwendeten Auslagerungstemperatur gasförmigen Verbindungen SiO und CO, welche aus den Proben entweichen [93Nei]. Der C, der die Reduktion bewirkt, stammt aus dem verwendeten Graphitheizelement. Der Einfluss auf die Probenzusammensetzung und der zuvor gewählten Kompositionsmatrix ist aber in allen Fällen annähernd gleich, so dass dennoch eine systematische Auswertung der gemessenen Glasübergangstemperaturen möglich ist. Die Glasübergangstemperaturen wurden durch Dilatometrie bestimmt und teilweise durch DDK bestätigt. Durch DDK bestimmte T_g lagen dabei immer ca. 8°C unterhalb von den durch Dilatometrie bestimmten T_g (bei einer Heizrate von 4K/min.), was durch den Unterschied der Messmethoden bedingt ist. Bei der DDK wird direkt ein thermischer Effekt gemessen, und

bei der Dilatometrie die Änderung in der Längenausdehnung, welche eine Folge des thermischen Effektes ist. Für die folgenden Auswertungen wurden die dilatometrisch bestimmten Messdaten herangezogen, weil sie eine genauere graphische Auswertung ermöglichen. Diese ist mit einem maximalen Fehler von $\pm 2\text{K}$ behaftet. In den Abbildungen 48, 49 und 50 sind die gemessenen T_g graphisch gegen die Si-Konzentrationen in Äq. % aufgetragen. In allen Fällen wird mit steigendem Si-Anteil ein leichter Anstieg in der T_g beobachtet. Somit ist Si als Netzwerkbildner in der Lage, eine Erhöhung von T_g zu bewirken. Diese Erhöhung beträgt im Fall von Glas a.2.16 zu Glas c.2.16, der gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Si-Konzentration von 49 Äq. % auf 58 Äq. % ist, nur 19°C . Somit ist durch die Änderung der Glaszusammensetzung bei den gegebenen Konzentrationsunterschieden kein signifikanter Einfluss auf die Hochtemperatureigenschaften einer Si_3N_4 -Keramik zu erwarten. Die Änderung von T_g in Abhängigkeit vom Al/Y-Verhältnis kann aus Tabelle 12 abgelesen werden und lässt für alle Probenreihen mit steigender Alkonzentration einen leichten Anstieg erkennen, der aber nur im Fehlerbereich liegt und daher nicht bedeutsam ist. Deutlich fällt dagegen der Anstieg durch Erhöhung der N-Konzentration aus, der fast in allen Proben zwischen 28°C und 32°C von 8 Äq. % bis 16 Äq. % beträgt. Die Erhöhung von T_g durch den trivalenten N ist genauso wie beim Si durch die Erhöhung des Vernetzungsgrades erklärbar. Da die Unterschiede im N-Gehalt der Gläser aber markanter als die Unterschiede im Si-Gehalt waren, ist nach dem Rückrechnen auf gleiche Konzentrationsänderungen der Einfluss auf T_g durch N nicht stärker als durch Si. Ein Unterschied zwischen Si oder N als vernetzende Komponente ergibt sich aber bei Betrachtung der Dichten der jeweiligen Gläser. Die Dichten aller Gläser wurden pyknometrisch bestimmt und sind in Tabelle 11 aufgelistet. In Abbildung 44 und Abbildung 45 sind die Dichteänderungen graphisch gegen die Si-Konzentration in Äq. % dargestellt. Beide Diagramme zeigen für alle Messreihen eine Abnahme der Dichte mit steigendem Si-Gehalten. Die Dichten der Proben mit 16 Äq. % N, dargestellt in Abbildung 45, sind für alle Kationenzusammensetzungen höher als bei den entsprechenden Kationenzusammensetzungen in N-ärmeren Proben. Die Ursache für den deutlichen Dichteabfall mit steigendem Si-Anteil ist in der Konzentrationsabnahme des schweren Y begründet. Eine stärkere Vernetzung und daraus resultierende Dichtezunahme durch das Si wird durch den gravierenderen Masseunterschied zwischen Si und Y umgekehrt. Bei der Substitution von O durch N liegt dagegen nur ein geringer Masseunterschied zwischen den Substituenten vor, und die verstärkte Vernetzung bei höheren N-Konzentrationen hat einen größeren Einfluss auf die Dichten als die Atommassenunterschiede zwischen N und O. Bei

der Produktion von LPS-Keramiken, die unter anderem wegen ihrer geringen Masse zur Reduzierung des Gewichts eingesetzt werden, könnte dieser Effekt Berücksichtigung finden. Eine weitere Begründung zur Nutzung von SiO_2 als Sinteradditiv ist in der zu erwartenden Reduzierung der Schmelztemperatur gegeben (Kap. 5.2). Die eutektische Zusammensetzung mit der geringsten Schmelztemperatur im System Y-Si-Al-O-N könnte eine Additivzusammensetzung darstellen, die eine Reduzierung der Sintertemperaturen ermöglicht. Um die eutektische Zusammensetzung zu ermitteln, wurden mehrere Proben mit N-Konzentrationen zwischen 10 und 11 Äq. % und unterschiedlichen Kationenzusammensetzungen bei 1300°C gesintert. Alle in Tabelle 8 aufgeführten Probenzusammensetzungen waren nach 4 h Temperaturbehandlung vollständig dicht gesintert und bestanden zum großen Teil aus einer Glasphase. Die Zusammensetzung der Glasphase wurde über Mikroanalysen bestimmt und in einem Zusammensetzungsdiagramm eingetragen. Abbildung 52 repräsentiert die Zusammensetzung der Residualgläser in der bekannten Darstellungsweise. Die blauen, runden Punkte entsprechen den Zusammensetzungen des Residualglases, der rote, eckige Punkt entspricht dem Mittel der dicht beieinander liegenden Messpunkte und wurde als eutektische Zusammensetzung gewählt. Eine Auslagerung dieser Probe bei 1300°C für 4 h führte zu einer vollständigen Aufschmelzung; dadurch ging ihre gepresste Form verloren. Das Kristallisieren dieser Probe bei 1250°C war nach Auslagerungszeiten von mehreren 100 h nur zu geringen Teilen erreichbar und der größte Probenanteil blieb amorph. Aus diesem Grund wurde nur die Mischung der Edukte in der DTA-Messung auf ihre Schmelztemperatur untersucht. Daraus folgt, dass die ermittelte Schmelztemperatur nur eine metastabile Schmelztemperatur darstellt, die aber aufgrund der niedrigen Kristallisationsneigung dieses Materials als nahezu der Gleichgewichtszusammensetzung für das Eutektikum angenommen werden kann. Die DTA-Messung ist in Abbildung 51 dargestellt. Die x-Achse zeigt die Temperaturänderung, die einer Heizrate von $5\text{K}/\text{min}$ entspricht. Die y-Achse zeigt die Änderung in der Thermospannung zwischen Probe und Referenz (N_2 -Gas), wobei endotherme Effekte durch eine abfallende Kurve angezeigt werden. Die durch eine Tangentenkonstruktion bestimmte Schmelztemperatur liegt bei 1282°C und ist die niedrigste bisher gemessene Schmelztemperatur im System Y-Si-Al-O-N.

Es wurde also gezeigt, dass zusätzliches Silizium ebenfalls die Übergangstemperaturen oxinitridischer Gläser erhöhen kann und gleichzeitig eine Schmelzpunktniedrigung bewirkt.

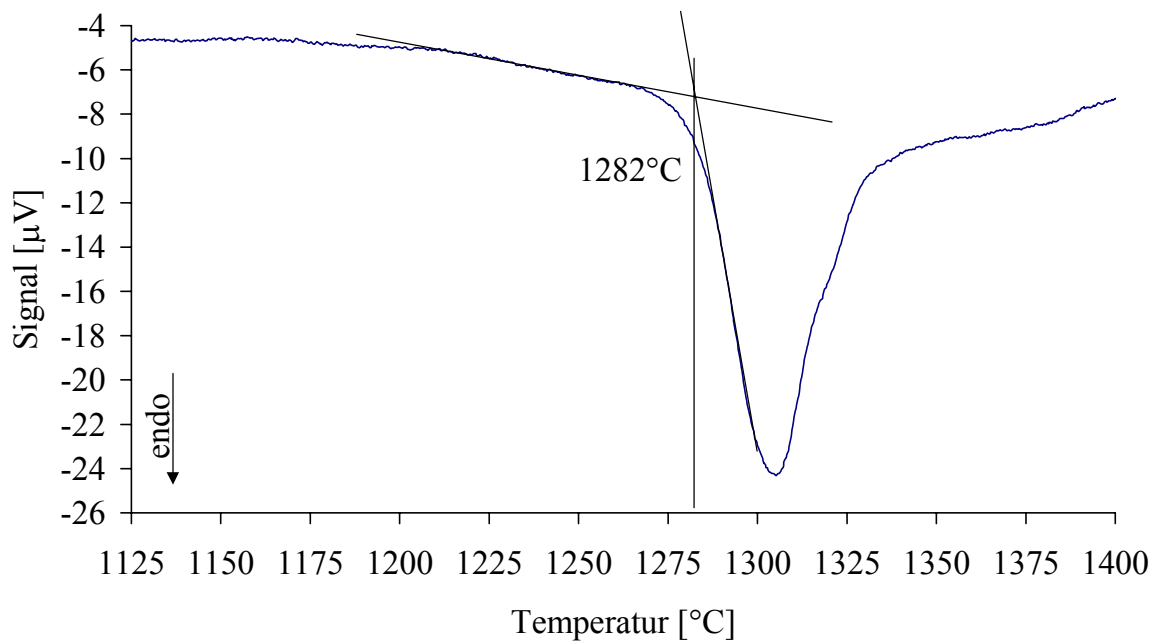


Abbildung 51: DTA-Messung der eutektischen Zusammensetzung mit einem Schmelzpunkt bei 1282°C (Heizrate 10 K/min).

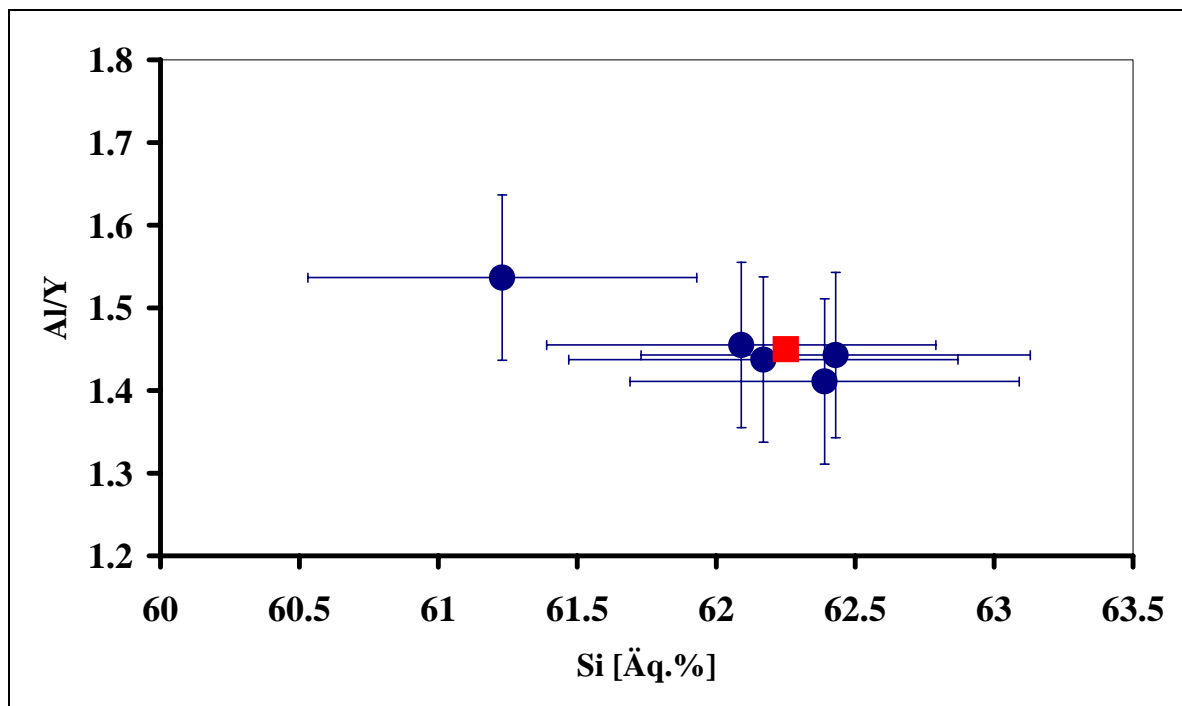


Abbildung 52: Über Mikroanalysen bestimmte Kationenzusammensetzungen des Residualglases der Proben E11, E14, E15, E16, E211 (Kreise). Aus dem Mittel der dicht beieinander liegenden Datenpunkte wurde die eutektische Zusammensetzung bestimmt (Quadrat).

Neben diesen Gründen kann die eutektische Zusammensetzung auch aufgrund ihrer geringen Dichte als interessante Additivkombination erachtet werden. Dabei bleibt aber zu berücksichtigen, dass auch negative Effekte bei mit Si-reichen Additivkombinationen gesinterten Si_3N_4 -Keramiken auftreten könnten. Dazu gehört die mögliche Kristallisation von Cristobalit als Korngrenzenphase, die schlechte bruchmechanische Eigenschaften mit sich bringt, sowie die verstärkte Entwicklung von SiO-Gas beim Sintern, das eine vollständige Verdichtung der Keramik bei Normaldruck erschweren kann. Zudem ist nichts über die Viskosität dieser Schmelze bekannt, die aufgrund der hohen Si-Konzentrationen höher als die Viskosität der herkömmlich verwendeten Schmelzen sein muss.

6 Die Kristallchemie der $Y_4Al_2O_9$ (YAM) - $Y_4Si_2O_7N_2$ (N-YAM) - Mischkristallreihe (J-Phase)

6.1 Zusammenfassung

Es wurden 13 unterschiedliche Mischkristallzusammensetzungen im System $Y_4Al_2O_9$ - $Y_4Si_2O_7N_2$ synthetisiert und mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Eine Rietveld-Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab über die gesamte Mischkristallreihe nichtlineare Änderungen, die auf systematische Substitutionsvorgänge hindeuten. Bei einem Mischungsverhältnis von 3:7 nimmt die Struktur eine pseudoorthorhombische Symmetrie an, die in beide Mischkristallrichtungen fließend in eine monokline Symmetrie übergehen. Anhand des Bindungswinkels zwischen den Doppeltetraedern wurde auf eine systematische Substitution von O durch N geschlossen. Die Bindungswinkel waren weitestgehend unabhängig von den Verfeinerungsbedingungen, während die Bindungslängen aufgrund von starken Schwankungen keine Interpretation zuließen. Die von einigen Autoren beschriebene Bildung einer pseudotetragonalen Symmetrie bei einer 1:1-Zusammensetzung konnte nicht beobachtet werden.

6.2 Einleitung und Literaturübersicht

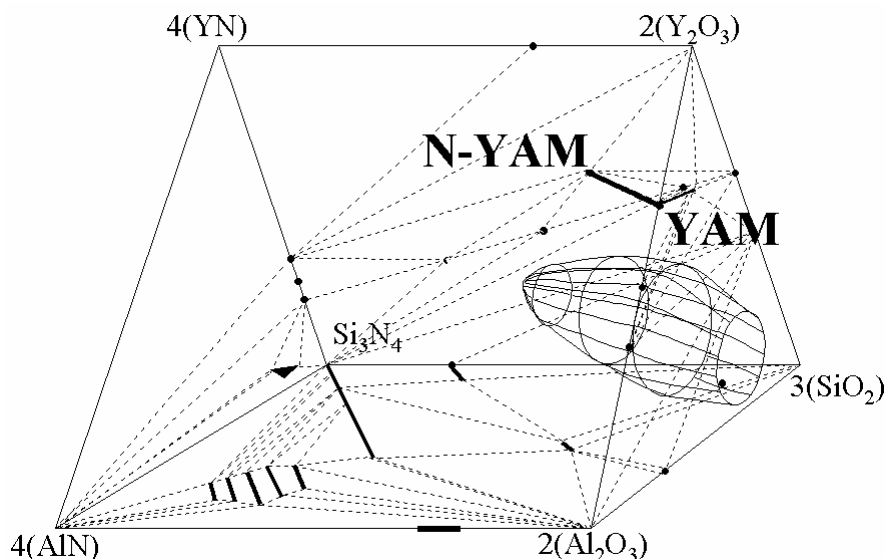


Abbildung 53: Das Jänecke Prisma im Y-SiAlON System, die Mischkristallreihe von N-YAM zum YAM wird durch die dicke Linie angezeigt.

Die Verbindungen $Y_4Al_2O_9$ (YAM) und $Y_4Si_2O_7N_2$ (N-YAM) besitzen beide eine monokline Kristallstruktur der Raumgruppe $P2_1/c$ [96Mac], [93YAM]. Über eine Mischkristallbildung

wurde berichtet [86Tho], [89Tho] (Abbildung 53). Die Mischkristallreihe $Y_4Al_2O_9$ - $Y_4Si_2O_7N_2$ wurde partiell von [86Tho] untersucht, der eine 1:1 Mischung synthetisierte und für das Syntheseprodukt eine pseudotetragonale Symmetrie angibt. Ähnliche Ergebnisse wurden anhand von drei untersuchten Mischkristallproben von [98Ije] für die analoge Mischkristallreihe $Yb_4Al_2O_9$ - $Yb_4Si_2O_7N_2$ publiziert. In beiden Fällen wird die Konstruktion der tetragonalen Zelle nur unter Berücksichtigung der monoklinen c- und a-Achsen gegeben. Für eine korrekte Betrachtung muss aber auch das Verhältnis der b- und c-Achse berücksichtigt werden, die annähernd die gleiche Dimension besitzen müssen. In Wirklichkeit unterscheiden sich diese Achsen aber in beiden Publikationen immer um mehr als $0,5 \text{ \AA}$, was eine pseudotetragonale Symmetrie ausschließt. Bei der ebenfalls verwandten Mischkristallreihe $Dy_4Al_2O_9$ - $Dy_4Si_2O_7N_2$ stellt [98Lid] anhand von 22 synthetisierten Proben fest, dass bei keiner Zusammensetzung eine tetragonale Indizierung möglich ist, findet aber für einige Zusammensetzungen pseudoorthorhombische Lösungen. In allen Fällen werden von den Autoren Vorschläge zur Substitution von N durch O und von Si durch Al gemacht. Alle Autoren sind sich einig, dass beim N-YAM die Brückenposition zwischen den Doppeltetraedern (siehe Abbildung 54) über ein N-Atom verknüpft sind und begründen ihren Standpunkt durch die Gesetze zur Kristallchemie von Pauling. Beweise werden nicht geliefert und waren nicht aus den Verfeinerungsdaten verifizierbar.

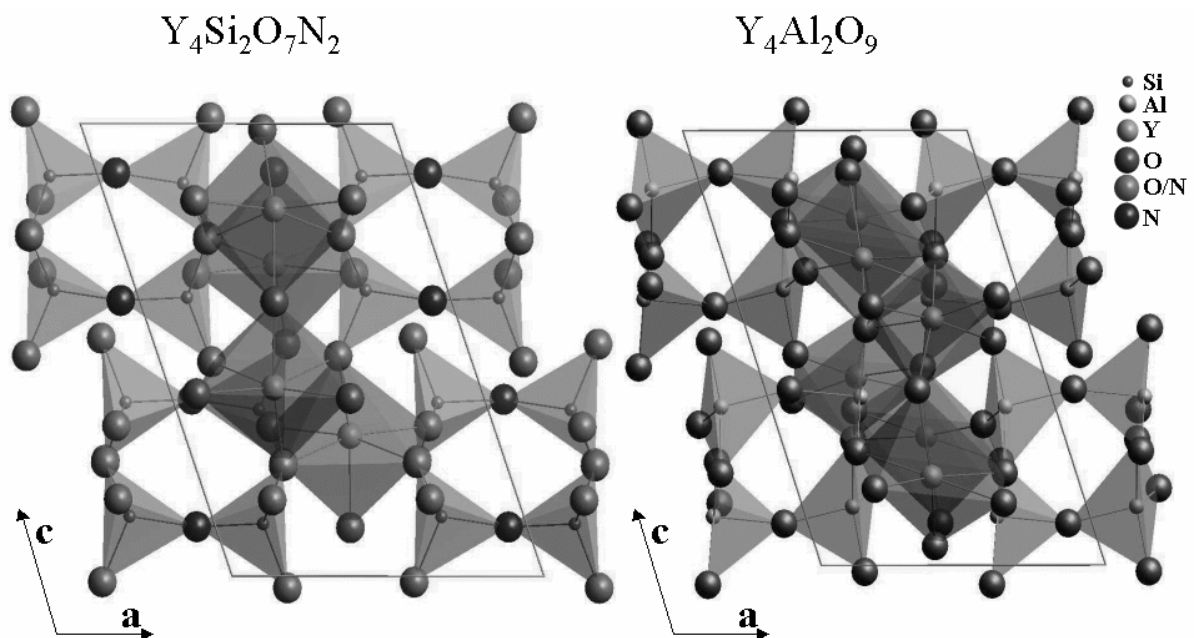


Abbildung 54: Kristallstrukturen von N-YAM [96Mac] und YAM [93YAM].

In dieser Arbeit werden in der Mischkristallreihe $Y_4Al_2O_9 - Y_4Si_2O_7N_2$ einphasige Proben synthetisiert und mit Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Durch folgende Rietveld-Verfeinerungen wird auf das Substitutionsverhalten von N und O in Abhängigkeit von der Zusammensetzung geschlossen. Das Erkennen von Unstetigkeiten in Bindungswinkeln und Bindungslängen soll auf die von N oder Si bevorzugten Gitterpositionen hinweisen. Es wird mit einer stetigen Änderung in den Gitterparametern gerechnet, die mitunter zur Bildung von höhersymmetrischen Pseudostrukturen führen könnten. Im Folgenden wird genauer auf die genutzte Verfeinerungsmethode eingegangen und einzelne Vorgehensweisen und ihre Probleme aufgezeigt.

6.2.1 Die Rietveldmethode

Bei der Rietveldmethode handelt es sich um ein Profilanpassungsverfahren zur Kristallstrukturverfeinerung aus Diffraktometerdaten, das erstmals von Rietveld im Jahr 1967 für Neutronenbeugungsdaten beschrieben wurde. In den siebziger Jahren wurde die Anpassung an die Röntgenpulverdiffraktometrie durch verbesserte Reflexprofilanpassungsfunktionen realisiert; die Rietveldmethode wurde zur meist angewendeten Methode für die Bestimmung von kristallographischen Daten. Das Prinzip der Rietveldmethode besteht in dem Bestreben, alle Messpunkte von einem Pulverdiffraktogramm mittels analytischer Funktionen zu beschreiben („whole-powder-pattern-structure-refinement“, WPPSR). Dafür werden Funktionen, die Struktur-, Proben-, und Instrumentparameter beinhalten, mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate simultan angepasst. Für die Anwendung der Rietveldmethode ist ein Ausgangsmodell der zu verfeinernden Kristallstruktur zwingend erforderlich. Dieses Ausgangsmodell darf in seinen Gitterparametern und Atomlagen nicht zu weit von der richtigen Struktur abweichen, damit die zu verfeinernden Parameter im iterativen Anpassungsprozess konvergieren. Bei der Rietveldmethode handelt es sich also in erster Linie um eine Strukturverfeinerungsmethode und nicht um ein Strukturlösungsverfahren.

6.2.2 Mathematische Grundlagen

Das Diffraktogramm eines polykristallinen Materials besteht aus überlagernden Beugungsreflexen, deren integrale Fläche proportional zur Bragg-Intensität (I_{hkl}) ist. Ein Peak, der aus überlagernden Reflexen resultieren kann, zeigt eine beobachtete Intensität (y_{oi}) am Punkt (i). Bei der Rietveldmethode werden die beobachteten Intensitäten y_{oi} mit berechneten

Intensitäten y_{ci} am Punkt i angepasst und verglichen. Der Wert y_{ci} berechnet sich aus der Summe aller Beiträge des Strukturmodells und dem Untergrund aus der Beziehung

$$Y_{ci} = S \cdot \sum_{hkl} LP_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot \Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) \cdot P_{hkl} \cdot A \cdot S_r \cdot E + y_{bi} \quad (6.2.2.1).$$

S = Skalierungsfaktor
 LP_{hkl} = Lorentz-Polarisations- und Multiplizitätsfaktor
 F_{hkl} = Strukturfaktor für den Reflex hkl
 Φ = Funktion für das gewählte Reflexprofil
 P_{hkl} = Faktor für bevorzugte Orientierung (Textureffekt)
 A = Absorptionsfaktor
 S_r = Faktor für Oberflächenrauigkeit
 E = Extinktionskoeffizient
 y_{bi} = Untergrund am Messpunkt i

Das Anpassen erfolgt über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate an allen Messpunkten gleichzeitig. Minimiert wird der über alle Datenpunkte definierte Wert S_y nach:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (6.2.2.2).$$

w_i = Wichtungsfaktor am Punkt i
 y_{oi} = Gemessene Intensität am Punkt i
 y_{ci} = Berechnete Intensität am Punkt i

Der Wichtungsfaktor w_i entspricht der reziproken Varianz der Intensität am Punkt i , d.h.

$$w_i = \frac{1}{y_{oi}} \quad (6.2.2.3).$$

y_{oi} = Zählrate [counts/sec] * Messzeit pro Punkt i

Der Strukturfaktor F_{hkl} wird definiert als:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N N_j \cdot f_j \cdot \exp[-M_j] \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (6.2.2.4).$$

N_j = Multiplizität der Atomlage j
 f_j = Atomarer Streufaktor von j
 M_j = Temperaturfaktor des Atoms j
 x_j, y_j, z_j = Positionsparameter des Atoms j in Elementarzelle

Die Multiplizität beschreibt die Anzahl der durch Symmetrieelemente reproduzierbaren Positionen einer Atomlage in der Elementarzelle. Spezielle Punktlagen liegen immer auf einem Symmetrieoperator (Kapitel 3.2) und besitzen deshalb immer eine geringere Multiplizität als allgemeine Punktlagen.

Die Röntgenstrahlung wird ausschließlich an der Elektronenhülle der Atome gebeugt, was bedingt durch die Atomradien in einem Bereich von bis zu 2 Å geschieht. Um die daraus resultierenden Abweichungen zu kompensieren, wird ein atomarer Streufaktor berücksichtigt. Atome mit hoher Ordnungszahl besitzen mehr reflektierende Elektronen in der Schale; deshalb ist der Streufaktor von der Elementnummer und Ladung des reflektierenden

Teilchens abhängig. Die Streufaktoren der meisten Atome und Ionen sind tabelliert in den „International Tables of Crystallography“ aufgeführt.

Der Temperaturfaktor resultiert aus der Abweichung des Atoms j von der Zentrallage, parallel zum reflektierten Strahl, infolge thermischer Schwingungen und ist definiert als

$$M_j = 8\pi^2 u_s^{-2} \sin^2 \frac{\theta}{\lambda^2} \quad (6.2.2.5).$$

u = Die Auslenkung des Atoms von der Ruhelage

Der in den Verfeinerungen in \AA^2 angegebene Wert B entspricht $B = M_j / \sin^2(\theta/\lambda^2)$.

Die Beschreibung des Untergrundes erfolgt über eine Chebajev-Funktion n -ter Ordnung, die einen modulierenden Untergrund berücksichtigt, wie er durch amorphe Phasenanteile in der Probe verursacht werden kann. Zudem kann eine $1/x$ -Funktion in Addition berücksichtigt werden. Auf diese Weise lässt sich ein abfallender Untergrund, wie er durch einige Probenhalter aus Plastik oder Plexiglas verursacht wird, besser anpassen. Manchmal ist die Modulation des Untergrundes nicht durch die genannten Funktionen ausreichend zu erfassen, in diesen Fällen bieten einige Rietveld-Programme die Möglichkeit, einen Untergrund manuell oder über Stützstellen festzulegen.

6.2.3 Vorgehensweise bei einer Verfeinerung

Es gelten einige Grundprinzipien für eine Verfeinerung; demnach sollten lineare und stabile Parameter zuerst verfeinert werden. Ein zu frühes Freischalten instabiler Parameter führt meist zur Divergenz. Zu Beginn sollte immer mit einer 0-Verfeinerung begonnen werden, d.h. alle Parameter sind „fix“ gesetzt. Dabei lässt sich anhand der berechneten Intensitäten und Lagen der Reflexe das Strukturmodell überprüfen und bei ungenügender Übereinstimmung ein unbrauchbarer Strukturvorschlag erkennen. Ein „Lockin“ sollte nach dem Freischalten der 2θ -Korrektur, der Gitterparameter und des Skalierungsfaktors vorliegen; andernfalls ist der Strukturvorschlag unzureichend. Anschließend erfolgt die Intensitätsanpassung mittels Profil- und Strukturparameter.

Es bietet sich an, die Parameter einer Verfeinerung schrittweise und der jeweiligen Situation angepasst freizugeben, da sonst die Gefahr einer Konvergenz in ein Nebenminimum besteht. Dafür wurde eine allgemeine Vorgehensweise als Basis für die Verfeinerung verwendet; sie ist modifiziert in Tabelle 13 dargestellt. Aufgrund von Parameterkorrelationen kann das „Fixsetzen“ von bereits verfeinerten Werten notwendig werden; diese Parameter sind in den entsprechenden Schritten eingeklammert.

Tabelle 13: Genutztes Verfahren für das Freischalten der Parameter.

Nr.:	Schritt	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
1	Skalierungsfaktor	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	(✓)	(✓)
2	Präparatehöhenfehler	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	(✓)	(✓)	(✓)	(✓)
3	Untergrund ^a	✓	✓	✓	✓ ^b	✓ ^b	✓ ^b	✓ ^b	✓ ^b	✓ ^b	✓ ^b	✓ ^b	✓ ^b
4	Gitterkonstanten ^c		✓	✓	✓	✓	✓	(✓)	(✓)	(✓)	(✓)	(✓)	(✓)
5	HB (W)			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
6	HB (V)				✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
7	HB (U)					✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
8	Textur ^d , Probenform ^e						✓	(✓)	(✓)	(✓)	(✓)	(✓)	(✓)
9	NA							✓	✓	✓	✓	✓	✓
10	NB (NC)								✓	✓	✓	✓	✓
11	A									✓	✓	✓	✓
12	x, y, z										✓	(✓)	(✓)
13	B											✓	(✓)
14	Besetzung												✓

Der Nullpunkfehler des Gerätes ist bereits bekannt und wird nicht verfeinert, die starke Korrelation mit dem Präparatehöhenfehler erlaubt ausschließlich über diesen eine 2 θ -Korrektur.

a = Der Untergrund wird zu Beginn mit zwei einparametrischen Funktionen berechnet.

b = Wenn die Reflexlagen und Intensitäten einigermaßen übereinstimmen, sollte die Chebajev-Funktion auf die erforderliche Ordnung angehoben werden (normal 5. Ord.).

c = a, b, c, α , β , γ zusammen.

d = Sollte nur durchgeführt werden, wenn Textureffekte vorliegen. Kann bei außergewöhnlich starken Effekt bereits früher notwendig sein.

e = Beinhaltet Fehler wie Probenneigung, Absorption, Probendicke, Oberflächenrauigkeit, innere Spannung, LP-Faktor. Diese Parameter korrelieren sehr stark untereinander und in Verbindung mit freigeschalteten thermischen Parametern und sind nur bei abgewogener Notwendigkeit zu berücksichtigen.

A = Beinhaltet Asymmetriefaktoren, beschrieben durch PVII-Splitfunktionen oder Geräteparameter für das Profile-Fitting.

Beim ersten Anpassungsschritt wird die berechnete Kurve in der Intensität angepasst (Skalierungsfaktor), ein Untergrund berechnet und der Präparatehöhenfehler ermittelt. Für diesen Schritt sollte der Nullpunkfehler, eine gerätespezifische Konstante, bekannt sein. Eine simultane Verfeinerung von Nullpunkfehler und Präparatehöhenfehler ist fragwürdig, da diese sehr stark miteinander und später mit den Gitterparametern korrelieren können. Im nächsten Schritt werden die Gitterkonstanten freigeschaltet. Nach diesem Vorgang sollte eine gute Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Reflexlagen vorliegen (Lockin). Bei der Bildung der Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm kann die Form der Differenzkurve das weitere Vorgehen erleichtern. Die Art der Unterschiede in Intensitäten und Form der einzelnen Reflexbereiche der Differenzkurve zeigen, ob ein Textureffekt, Absorptionseffekte, ungenaue Gitterparameter oder einfach nur eine schlechte Anpassung der Reflexform vorliegt. Wenn ein starker Textureffekt vorliegt, sollte dieser zuerst korrigiert werden. Ein Textureffekt wird durch (hkl)-spezifische Intensitätsveränderungen erkennbar. Bei kaum feststellbaren Textureffekten sollte dieser Schritt ausgelassen oder erst später durchgeführt werden. Absorptionseffekte können durch leichte Elemente, bei Bragg-Brentano-Geometrie und dicker Probenform, zu höheren Messwinkeln hin deutlich verstärkt werden.

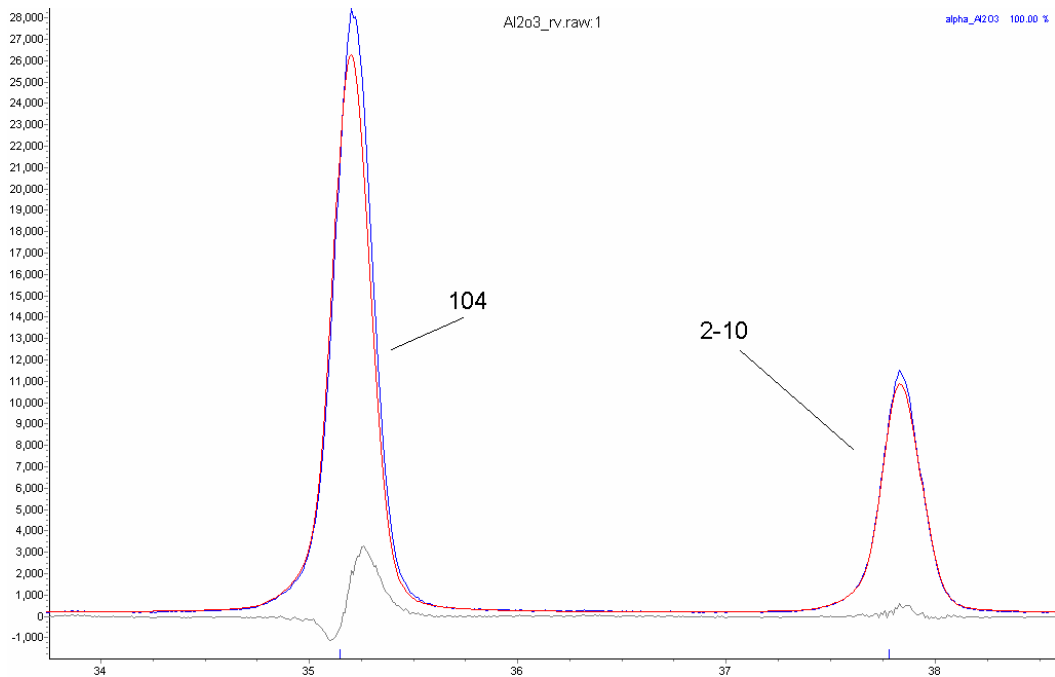


Abbildung 55: Fehler im Gitterparameter c , der 2-10 Reflex wird nicht betroffen (Al_2O_3).

Ungenau bestimmte Gitterparameter lassen sich in der Differenzkurve an systematisch auftretenden Buckeln bei nur von dieser Gitterkonstante betroffenen Reflexen erkennen (Abbildung 55). Eine falsche Halbwertsbreite (HB) oder schlecht angepasste Reflexbasen ergeben ein welliges Differenzprofil über das gesamte Spektrum. Die Anpassung des gemessenen Reflexes mit einem Reflex in Gauß-Form mittels der Parameter W , U und V , wird bei Röntgenbeugungsdiffraktogrammen keine ausreichende Übereinstimmung ergeben. Die Ursache hierfür liegt in der von einer Gauß-Kurve oder Lorentz-Kurve abweichenden Form der Reflexe. Die Reflexe zeigen eher eine Mischung aus beiden Kurven, weshalb sie über die Kombination von Gauß- und Lorentz-Kurven angepasst werden. Bei diesem Vorgang wird zudem meist eine winkelabhängige Reflexasymmetrie beobachtet, die aus der axialen Konvergenz des Röntgenstrahls resultieren und sich über Asymmetrieparameter anpassen lassen. Diese Anpassung ist allerdings bis heute problematisch und kann sich negativ auf die Genauigkeit der ermittelten Gitterkonstanten auswirken. Generell lassen sich Gitterkonstanten durch ein „line-profile-fitting“ (LPF) genauer bestimmen als durch ein WPPSR mit Asymmetriekorrektur. Die Lage von Atomparametern und thermischen Faktoren kann ebenfalls beeinflusst werden, die Anpassung der Reflexasymmetrie ist also bei jeder Verfeinerung abzuwägen. Durch eine gut angepasste Reflexasymmetrie sollte das berechnete Diffraktogramm bereits nahe am gemessenen liegen. Bei Freischalten der Atomparameter sind die Atomdistanzen nach jedem Rechenvorgang zu kontrollieren. Falls die Atome auf unglaubliche Distanzen zusammengeschoben werden, muss durch das Festlegen von

Mindestabständen oder durch Einfügen von gewichteten Bindungslängen entgegengewirkt werden. Bei niedrigsymmetrischen Strukturen mit vielen Atomen auf allgemeinen Punktlagen kommt es sonst zum Konvergieren in unsinnige Minima. Die Besetzungsfaktoren sollten nicht zusammen mit dem Skalierungsfaktor verfeinert werden, da immer eine Parameterkorrelation zwischen den beiden auftritt und daraus fehlerhafte Werte und tausendfach überhöhte Fehlerangaben resultieren. Häufig ist das Verfeinern von Besetzungsfaktoren und isotropen thermischen Parametern simultan durchführbar. Das Anpassen von anisotropen thermischen Schwingungsparametern leichter Atome sollte nicht aus Röntgendaten erfolgen, da wegen der Anpassungsprobleme bei der Reflexasymmetrie häufig unsinnige Werte erhalten werden. Das ist die Folge einer Korrelation zwischen freigeschalteten Parametern und Mess- sowie Strukturfehlern.

6.3 Experimentelles

6.3.1 Probenpräparation

Es wurden alle Proben nach dem „mixed powder method“-Verfahren hergestellt. Die verwendeten Ausgangssubstanzen sind in Tabelle 7 aufgeführt. Der O-Gehalt des bei 140°C getrockneten α - Si_3N_4 -Pulvers wurde durch Heißgasextraktion bei 2500°C mit 1,05 Gew.% bestimmt.

Tabelle 14: Probenzusammensetzung

Probe	Y_2O_3		SiO_2		Al_2O_3		Si_3N_4	
	Gew. %	Mol. %	Gew. %	Mol. %	Gew. %	Mol. %	Gew. %	Mol. %
W100	81,84	66,67	5,44	16,66	0,00	0,00	12,71	16,67
W90	81,82	66,67	4,90	15,00	1,85	3,33	11,44	15,00
W80	81,79	66,67	4,35	13,33	3,69	6,67	10,16	13,33
W75	81,78	66,67	4,08	12,50	4,61	8,32	9,53	12,51
W70	81,77	66,67	3,81	11,67	5,54	10,00	8,89	11,67
W60	81,74	66,67	3,26	10,00	7,38	13,33	7,62	10,00
W50	81,71	66,67	2,72	8,33	9,22	16,67	6,35	8,33
W40	81,68	66,67	2,17	6,67	11,07	20,00	5,07	6,67
W30	81,66	66,67	1,63	5,00	12,91	23,33	3,80	5,00
W25	81,65	66,67	1,36	4,17	13,82	25,00	3,17	4,17
W20	81,63	66,67	1,09	3,33	14,74	26,67	2,54	3,33
W10	81,61	66,67	0,54	1,67	16,58	30,00	1,27	1,67
W0	81,58	66,67	0,00	0,00	18,42	33,33	0,00	0,00

Die zu 10 g abgewogenen Pulvermischungen wurden in einer Achatkugelmühle mit Isopropanol aufgeschlämmt und für 30 Minuten homogenisiert. Es folgte ein Trocknungsschritt bei 65°C; anschließend wurden die Pulvermischungen mit 625 MPa kaltisostatisch verpresst. Die thermische Behandlung erfolgte in einem BN-Tiegel unter Verwendung eines GERO HT2400/5 Ofens bei 1700°C und 440.000 Pa N-Atmosphäre. Ein mit SiO₂ gefüllter Tiegel wurde neben dem Proben Tiegel positioniert, um den SiO Dampfdruck in der stark reduzierenden Ofenatmosphäre zu erhöhen und somit einer SiO₂-Verarmung der Proben entgegen zu wirken. Die SiO₂-reichen gesinterten Probenkörper besaßen einen hellgrauen Saum und einen schwarzgrauen Innenbereich. Mit zunehmenden YAM-Gehalten wurden die Sinterkörper heller. Der reine YAM war weiß.

Das verwendete Röntgendiffraktometer und die Messparameter wurden bereits in Kap. 3.6 auf Seite 29 besprochen. Als Verfeinerungsprogramm wurde die kommerzielle Software Topas2R der Firma Bruker AXS eingesetzt.

6.4 Ergebnisse

6.4.1 Probenzusammensetzung und Homogenität

Si-reiche Proben zeigten viele Risse und Poren. Die mechanische Festigkeit der Proben sinkt mit steigenden Si-Gehalten, was beim Polieren zum Abbrechen größerer Probenstücke führte. Eine EDX-Untersuchung im REM bestätigte eine Verarmung an Si in den helleren Randbereichen der Si-reicheren Sinterkörper, weshalb für die folgenden röntgendiffraktometrischen Untersuchungen bei diesen Proben nur der homogene Innenbereich verwendet wurde. Die beobachtete Korngröße lag für alle Proben um 1 µm.

6.4.2 Phasenbestand

Anhand der für die Y₄Al₂O₉-Y₄Si₂O₇N₂-Mischkristallreihe gemessenen Diffraktogramme konnte keine weitere kristalline Nebenphase festgestellt werden. Lediglich das Endglied Y₄Si₂O₇N₂ enthält geringe Mengen an YN-Apatit (Y₅Si₃O₁₂N). Der modulierende Untergrund wird durch in den Proben auftretendes Residualglas verursacht. Die in Abbildung 56 angeordneten Diffraktogramme zeigen deutliche von der Zusammensetzung abhängige Reflexverlagerungen in den 2θ-Werten. Abbildung 57 zeigt einen Ausschnitt aus Abbildung 56, aus dem hervorgeht, dass sich einige Reflexe zu niedrigeren und andere zu höheren 2θ-Werten verschieben.

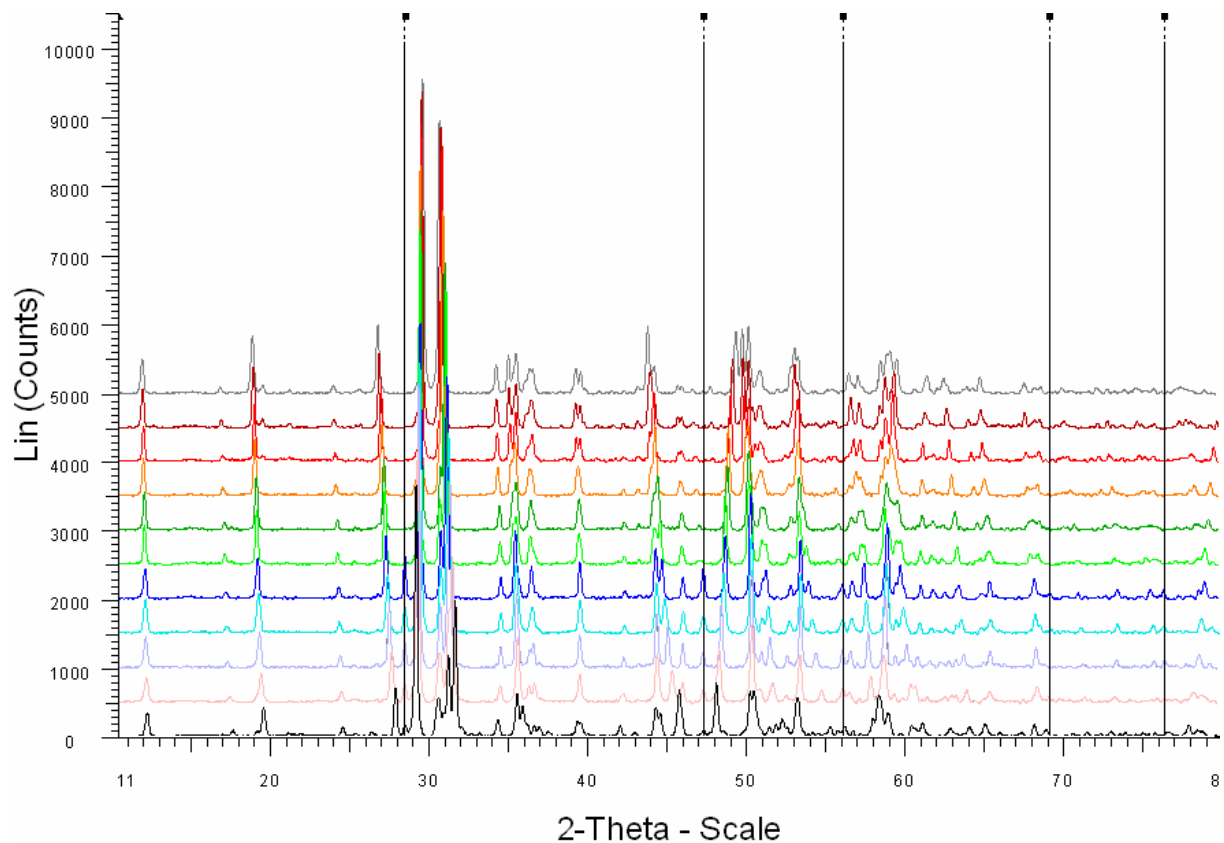


Abbildung 56: Diffraktogramme der kompletten Mischkristallreihe von $Y_4Al_2O_9$ (oben) bis $Y_4Si_2O_7N_2$ (unten), in 10 Mol % Schritten (Linie = Si-Standard).

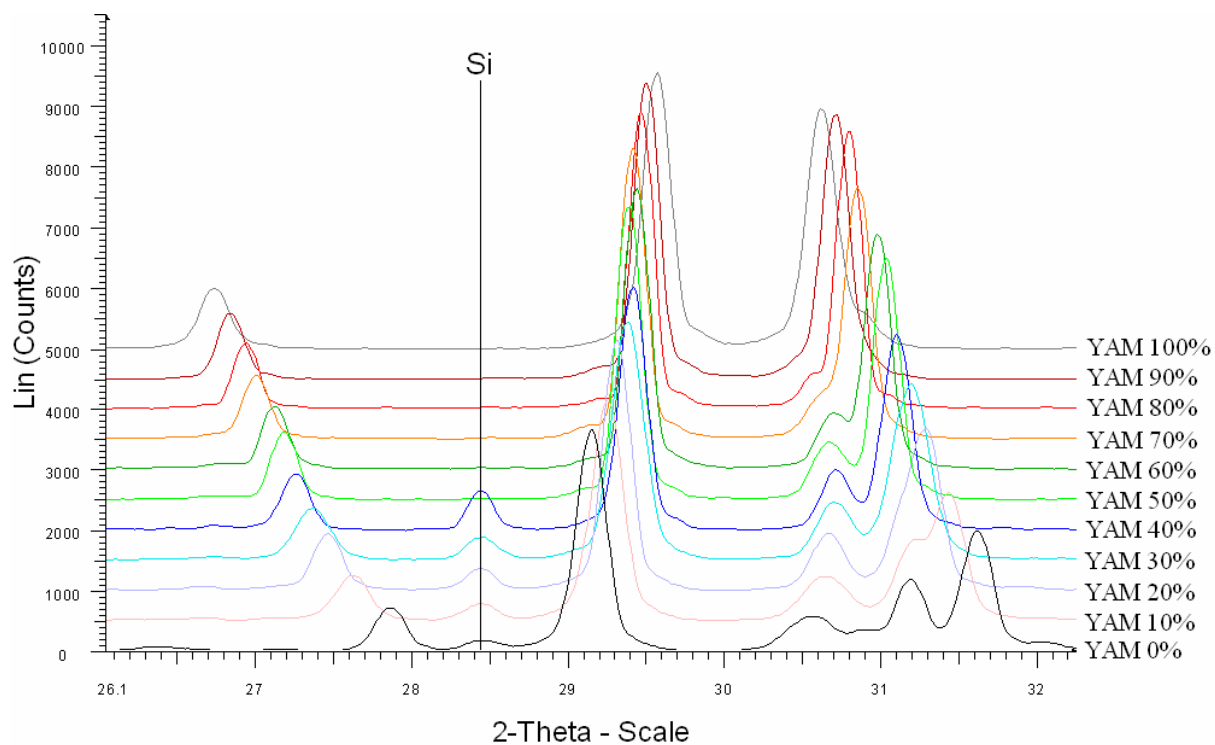


Abbildung 57: Ausschnitt aus Abbildung 56 im 2θ -Bereich 26° - 32° . Die schwarze Linie und die Reflexe an dieser Stelle von YAM 0% - YAM 40% entsprechen dem Si-Standard.

6.4.3 Rietveldverfeinerung

Unter Verwendung des Programms Topas2R wurden an den oben gezeigten Röntgenbeugungsdiagrammen Rietveld-Verfeinerungen durchgeführt. Die Berechnung der Gitterkonstanten und Atomlagen erfolgte über ein WPPSR, das an mit OED ermittelten Diffraktogrammen durchgeführt wurde. Da das Programm Topas2R keine Stützstellen zur Bestimmung des Untergrundes erlaubt, wurde der aus den amorphen Phasenanteilen resultierende modulierende Untergrund mit einer Chebajev-Funktion 30-ter Ordnung angepasst und anschließend auf „fix“ gesetzt. Abbildung 58 zeigt ein berechnetes und ein gemessenes Diffraktogramm für YAM; die Differenzkurve zeigt eine gute Übereinstimmung und eine ausreichende Anpassung an den Untergrund. Um realistische Atomabstände einhalten zu können, wurden für alle verfeinerten Strukturen gewichtete Bindungslängen vorgegeben. Al-O- und Si-N-Bindungen wurden mit 1,75Å angenommen, das ist der allgemein anerkannte Bindungsabstand, der durch Untersuchungen an Mischkristallen im System Si-Al-O-N bestätigt wurde [78Jac].

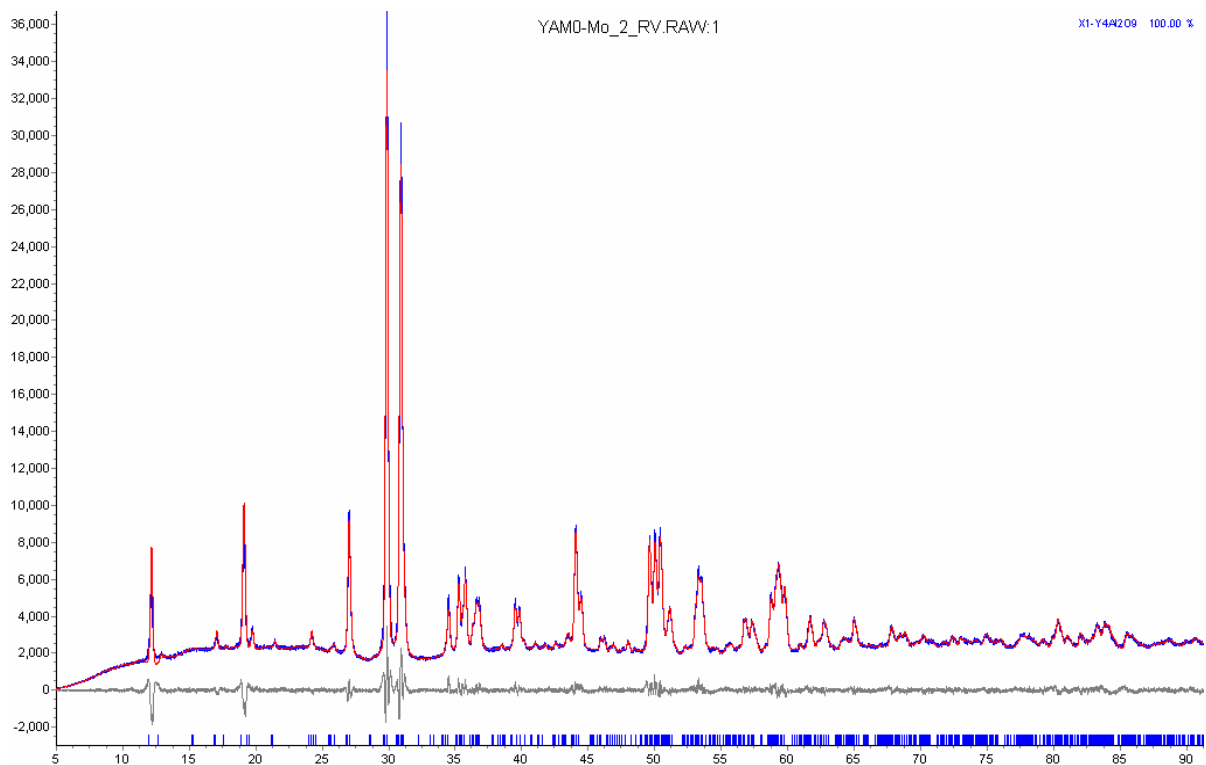


Abbildung 58: Vergleich vom mit OED gemessenen Diffraktogramm von YAM ($W0$) mit dem berechneten Diffraktogramm, sowie deren Differenzkurve (unten).

In Tabelle 15 sind die aus der Verfeinerung erhaltenen Gitterparameter und das daraus resultierende Zellvolumen aufgeführt. Die berechneten Gitterkonstanten ändern sich

systematisch und das Zellvolumen nimmt kontinuierlich mit steigenden N-YAM Anteil ab. Die kontinuierliche nicht lineare Änderung der Gitterkonstanten ist in Abbildung 59 dargestellt und resultiert aus den in den Diffraktogrammen zu beobachtenden variierenden Verschiebungen der Reflexlagen.

Um den Substitutionsvorgang von Si mit Al und O mit N nachvollziehen zu können, wurden für einige verfeinerte Strukturen die $(\text{Si/Al})_2(\text{O/N})_7$ -Doppeltetraeder genauer untersucht. In Abbildung 60 ist ein Doppeltetraeder, wie er in der untersuchten Mischkristallreihe vorliegt dargestellt. Der Bindungswinkel der über die O/N Position verbundenen Al/Si Positionen wurde mit w bezeichnet. Die Bindungsabstände von den Si/Al Positionen zum verknüpfenden O/N-Atom wurden mit d bezeichnet. Alle Anionen, die nicht auf der Brückenposition liegen werden als äußere Anionen bezeichnet. In reinen N-YAM sind die verknüpfenden Anionen-Positionen angeblich vollständig mit N besetzt, die äußeren Anionen sind statistisch zu 1/6 mit N besetzt [96Mac]. Aus der Verfeinerung ergab sich bei geringen Mengen an gelöstem Si und N eine deutliche Zunahme für den Bindungswinkel w von $140,91^\circ$ für reinen YAM bis $155,73^\circ$ für die Probe W40. Die Bindungsabstände d nahmen im gleichen Bereich von $1,77\text{Å}$ auf $1,81\text{Å}$ zu. Anschließend fällt der Bindungswinkel w wieder bis zum N-YAM auf $136,36^\circ$ ab. Die Bindungsabstände bleiben ab W40 auf ca. $1,81\text{Å}$ konstant bis zum N-YAM, der mit $1,82\text{Å}$ den größten Abstand d aufweist. Die Bindungsabstände und Winkel der Doppeltetraeder sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 15: Für die J-Phase berechnete Gitterparameter und Bragg-Fehler.

Parameter	W100	W90	W80	W70	W60	W50	W40	W30	W20	W10	W0
a [Å]	7.5578(2)	7.5283(1)	7.5062(1)	7.4844(2)	7.4699(3)	7.4682(2)	7.4537(2)	7.4414(2)	7.4257(1)	7.4053(2)	7.3802(1)
b [Å]	10.4455(4)	10.3927(3)	10.3825(2)	10.3790(3)	10.3810(7)	10.3916(3)	10.4052(4)	10.4282(4)	10.4478(3)	10.4584(4)	10.4642(2)
c [Å]	10.7394(4)	10.8431(3)	10.9039(4)	10.9361(4)	10.9814(9)	10.9813(3)	11.0105(4)	11.0344(4)	11.0546(3)	11.0793(4)	11.1108(2)
β [°]	110.065(2)	110.151(4)	110.090(6)	109.913(4)	109.911(10)	109.563(2)	109.467(3)	109.311(3)	109.015(2)	108.806(2)	108.595(1)
R_{Bragg}	1.9973	3.4186	6.7610	9.1380	6.5820	2.7341	2.4727	2.7960	2.1049	3.0348	4.9011
PSOR=1	0.9751	0.9924	0.9980	0.9954	1.0013	0.9847	0.9846	0.9808	0.9701	0.9646	0.9601
Vol. [Å ³]	796.3505	796.4258	798.0582	798.7322	802.3013	803.0225	805.1254	808.1010	810.8391	812.2559	813.2669

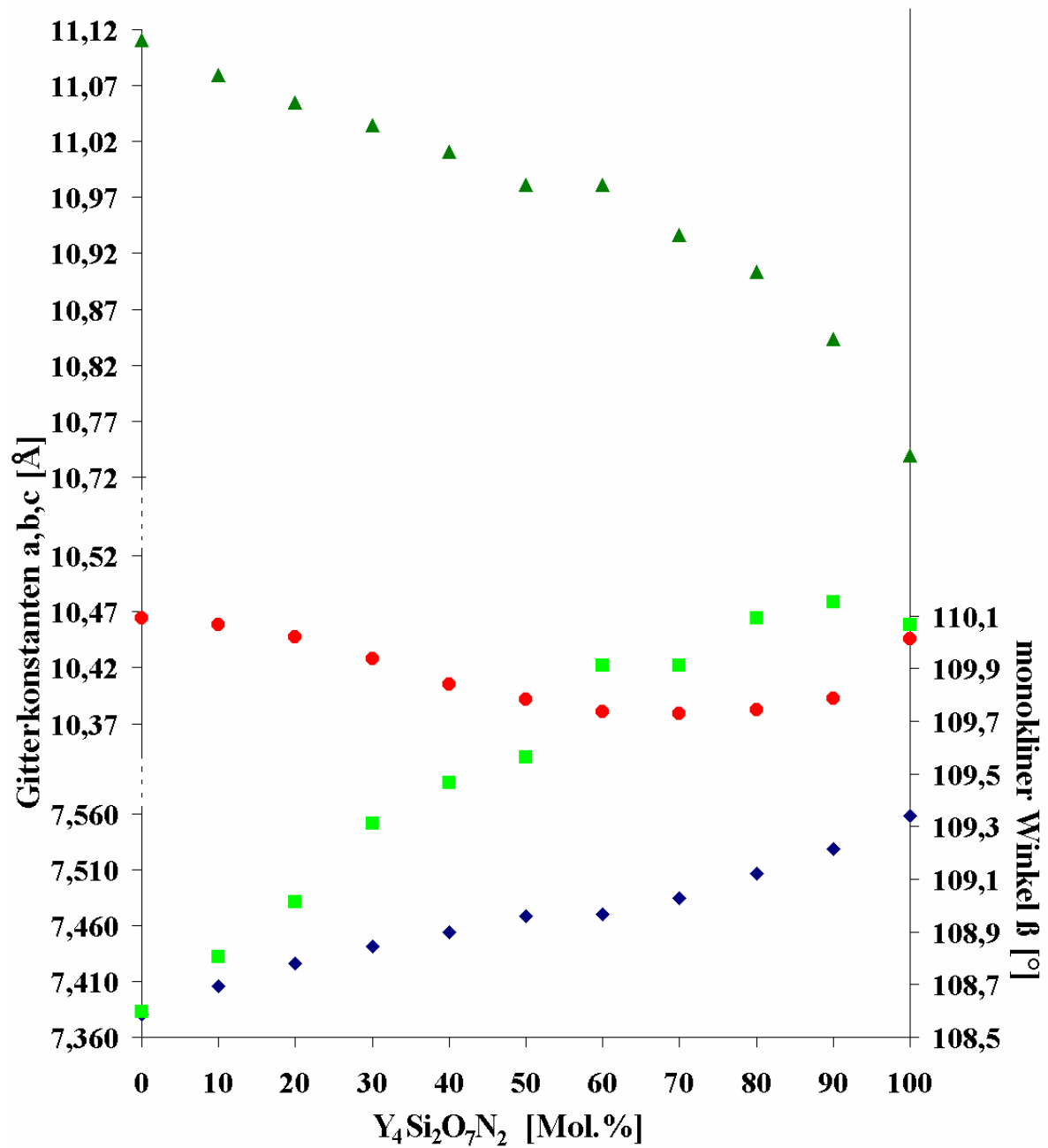


Abbildung 59: Berechnete Gitterkonstanten der $Y_4Al_2O_9$ - $Y_4Si_2O_7N_2$ -Mischkristallreihe, ($a=\blacklozenge$, $b=\bullet$, $c=\blacksquare$, $\beta=\blacklozenge$).

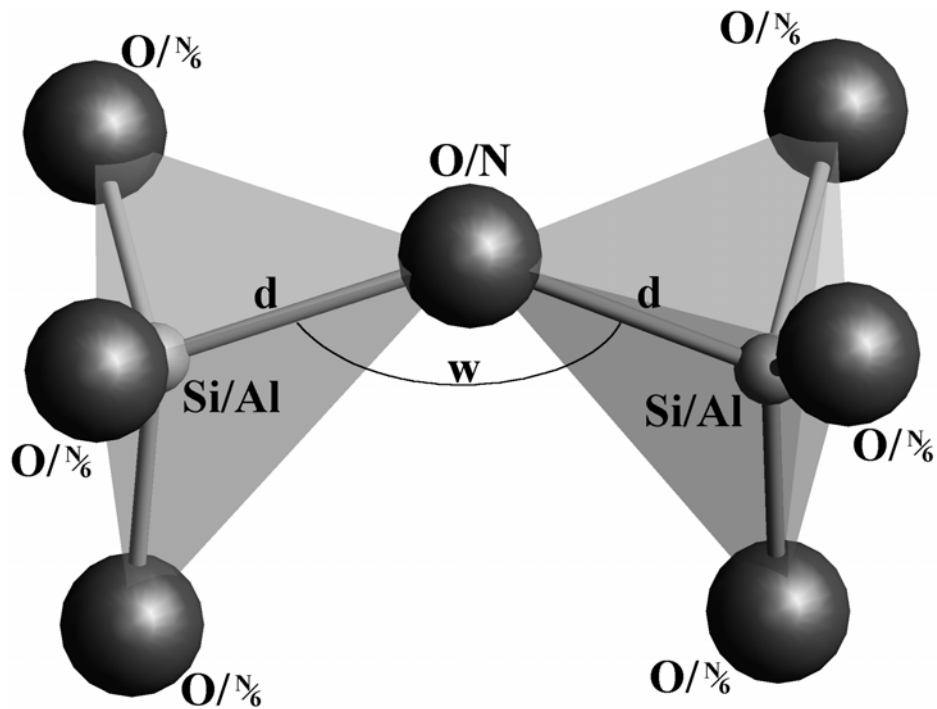


Abbildung 60: Doppeltetraeder aus der J-Phase. Der Winkel „w“ und die Abstände „d“ wurden für unterschiedliche Zusammensetzungen berechnet.

Tabelle 16: Verfeinerte d und w Werte mit Fehlerangabe.

Probenname	w [°]	Fehler [°]	d [Å]	Fehler [Å]
W100	136,36	2,59	1,818	0,047
W90	140,78	8,66	1,802	0,156
W80	149,49	9,31	1,817	0,169
W70	149,33	9,43	1,811	0,171
W60	154,22	10,75	1,805	0,194
W50	154,45	4,17	1,815	0,076
W40	155,73	3,89	1,808	0,070
W30	155,61	4,36	1,812	0,079
W20	151,89	3,19	1,778	0,057
W10	148,48	4,45	1,771	0,079
W0	140,91	6,90	1,796	0,124

Der Fehler [°] entspricht dem R_{wp} , der als Qualitätsmass für die Verfeinerung dient.
 Der Fehler [Å] entspricht dem R_{wp} in % auf den jeweiligen Bindungsabstand normiert.

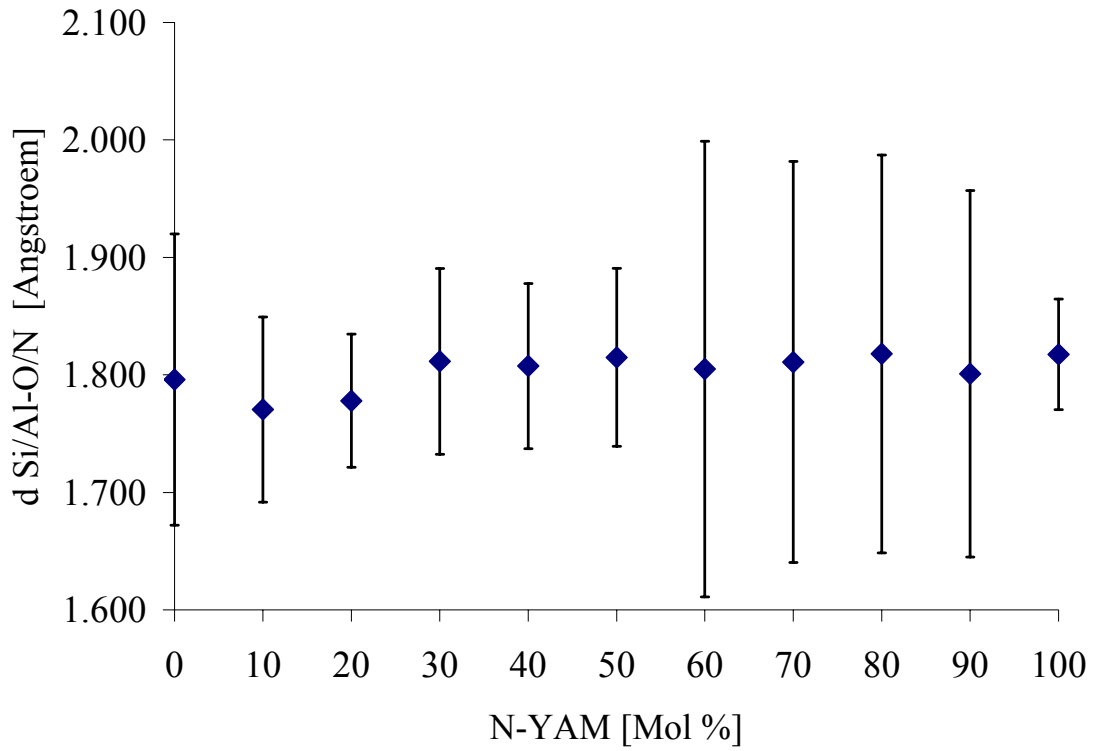


Abbildung 61: Berechnete durchschnittliche Si/Al-N/O-Abstände im Doppeltetraeder.

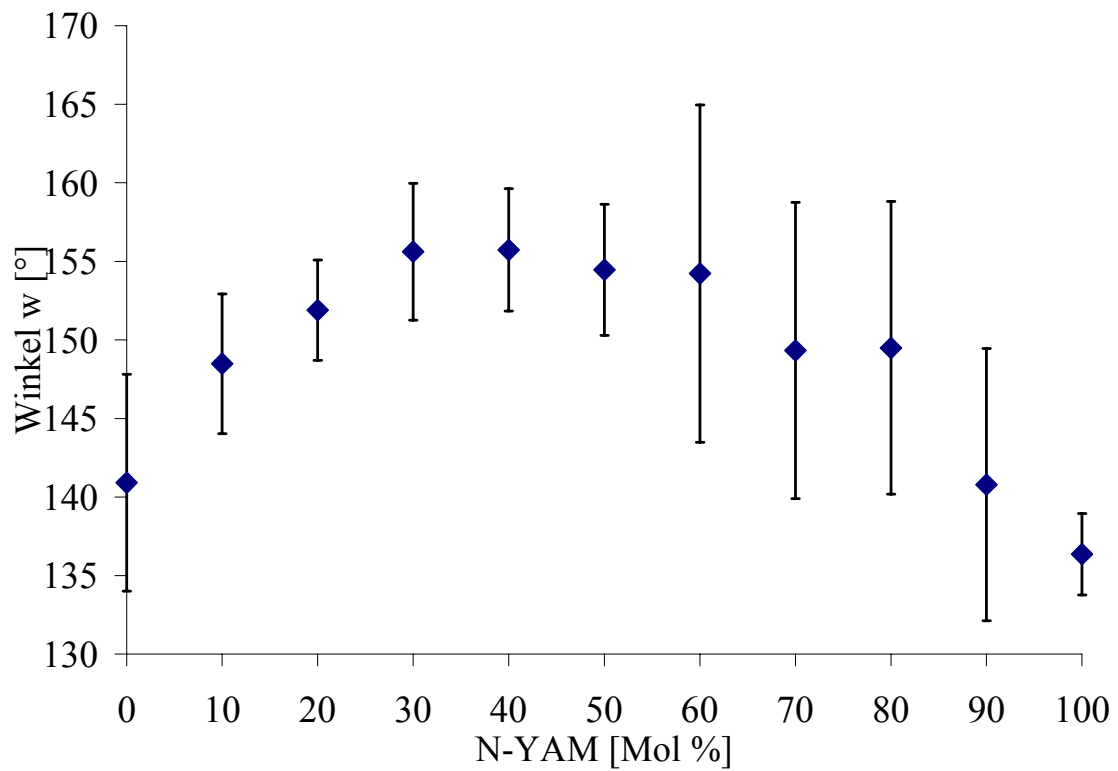


Abbildung 62: Berechnete Winkel für die Si/Al-N/O-Si/Al-Bindung im Doppeltetraeder.

6.5 Diskussion

Die Existenz einer vollständigen Mischkristallreihe zwischen $Y_4Al_2O_9$ und $Y_4Si_2O_7N_2$ konnte eindeutig bewiesen werden. Die Kristallstruktur ist bei allen Zusammensetzungen als monoklin anzusehen, wobei aber bei Zusammensetzungen um $Y_4Si_{1,2}Al_{0,8}O_{7,8}N_{1,2}$ auch eine orthorhombische Indizierung möglich war.

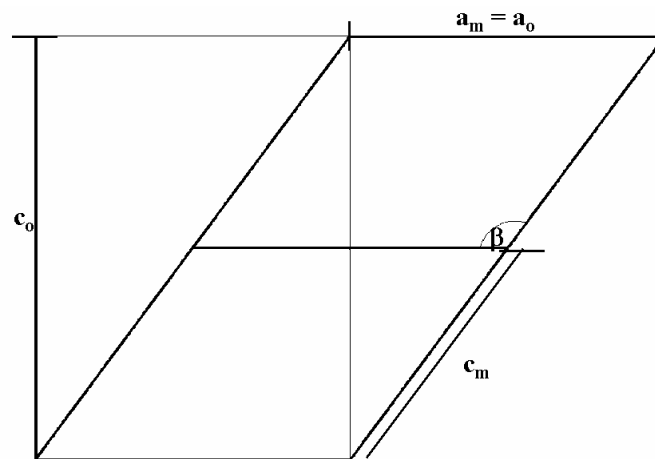


Abbildung 63: Der Übergang von monokliner zu pseudoorthorhombischer Symmetrie.

Der Übergang zur orthorhombischen und anschließend wieder mit zunehmenden N-Gehalt zur monoklinen Symmetrie ist fließend und resultiert aus der zufälligen Begebenheit, dass die Gitterparameter a und c sowie der monokline Winkel β ein Verhältnis zueinander bilden, das nach Abbildung 63 die Konstruktion einer orthorhombischen Elementarzelle zulässt. Diese orthorhombische Elementarzelle liegt vor, wenn die Gleichung

$$1 = \frac{\cos(180 - \beta) \cdot 2c_m}{a_m} \quad (6.5.a)$$

erfüllt ist. In Abbildung 64 ist die Zusammensetzung der J-Phase gegen die Bedingung 6.5.a dargestellt. Die orthorhombische Symmetrie ist annähernd bei den Zusammensetzungen $Y_4Si_{1,2}Al_{0,8}O_{7,8}N_{1,2}$ - $Y_4Si_{1,6}Al_{0,4}O_{7,4}N_{1,6}$ gegeben. Da für die Erhöhung der Symmetrie weder Diffusionsprozesse noch Umklappmechanismen notwendig sind, liegt lediglich eine pseudoorthorhombische Symmetrie vor, die einen speziellen monoklinen Fall darstellt. Eine tetragonale Symmetrie, wie sie von [89Tho] für die Zusammensetzung Y_4SiAlO_8N angegeben wurde konnte nicht bestätigt werden und erscheint bei Betrachtung der Elementarzellen der Endglieder eher als unwahrscheinlich. In der Struktur liegen $(Si/Al)_2(O/N)_7$ -Doppeltetraeder vor, die fast parallel zur b -Achse mit einem Bindungswinkel zwischen $136,36^\circ$ und $155,73^\circ$ angeordnet sind. Um eine 4-zählige Drehachse, die in einem tetragonalen System vorliegen

muss, zu erhalten, muss genau die Hälfte der Doppeltetraeder eine Änderung in ihrer Orientierung um 90° erfahren, so dass deren Bindungswinkel in eine zweite Kristallographische Richtung weist.

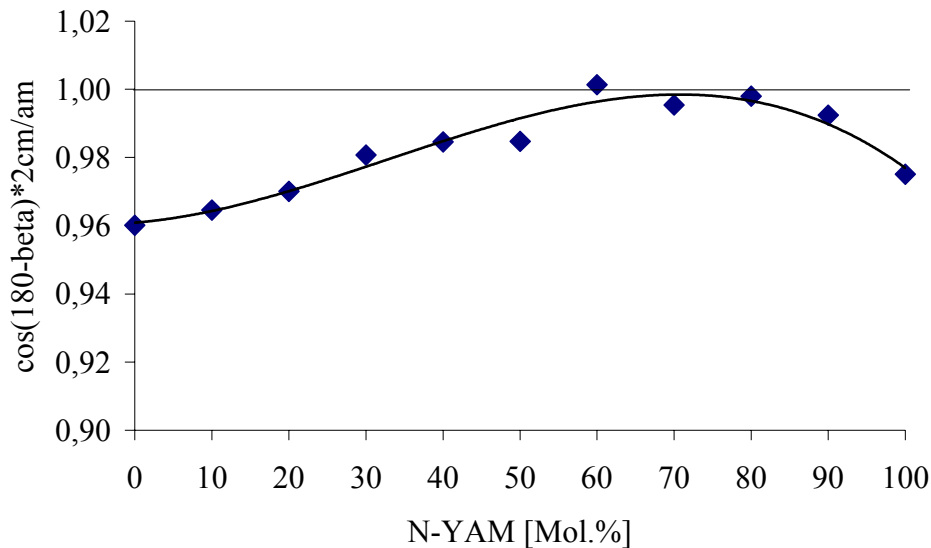


Abbildung 64: Nahezu orthorhombische Symmetrie liegt bei 60 - 80 Mol.% N-YAM vor.

Zudem müssen die YO_7 -Polyeder der gleichen Umstrukturierung unterliegen. Für eine derartige Struktur wäre eine vollständig statistische Si/Al-Verteilung notwendig. Nach den Regeln von Pauling [86Mor] ist aber genau das nicht zu erwarten. Das Si wird sich vorzugsweise mit dem N verbinden und $Si_2O_5N_2$ -Doppeltetraeder bilden, wohingegen Al bevorzugt in Al_2O_7 -Doppeltetraedern vorliegen sollte. Bei einer vollständig statistischen Verteilung der Substituenten Si/Al und O/N mit steigendem N-YAM-Gehalt müsste eine lineare Änderung in den Gitterkonstanten beobachtet werden. Die berechneten Gitterparameter sind in Abbildung 59 gegen die Probenzusammensetzung dargestellt. Sie ändern sich nicht linear, die b-Achse besitzt z.B. bei der Zusammensetzung $Y_4Si_{1,4}Al_{0,6}O_{7,6}N_{1,4}$ mit 10,379 Å ein Minimum. Zum Verständnis der Substitutionsvorgänge in der Mischkristallreihe wurden der (Si/Al)-(O/N)-(Si/Al)-Bindungswinkel und die (Si/Al)-(O/N)-Bindungsabstände genauer untersucht. Die Begründung für die Betrachtung der Bindungswinkel in den Doppeltetraedern besteht in der Beobachtung, dass O als Brückenatom in $R_3Si-O-SiR_3$ -Verbindungen (R steht für Rest z.B. CH_3 oder H) vorzugsweise Bindungswinkel zwischen 144° und 180° vorweist [95Hol]. N hingegen weist in ähnlichen Verbindungen zumeist geringere Bindungswinkel um 120° auf. Erst durch die Bildung von N-Doppelbindungen wie in $R_3Si-N=SiR_2$ -Verbindungen können Bindungswinkel bis 180° erreicht werden. N-Doppelbindungen sind aber bei den Synthesetemperaturen von $1700^\circ C$

nicht zu erwarten. In beiden Fällen mit O oder N als Brückenatom wird durch steigenden Durchmesser von R der Bindungswinkel vergrößert. Demnach wird zum einen das Brückenatom und zum anderen die Koordination der Si^{4+} und Al^{3+} -Ionen mit den unterschiedlich großen O^{2-} und N^{3-} -Ionen den Bindungswinkel beeinflussen. Nach Abbildung 62 nimmt der Bindungswinkel kontinuierlich bis zu der Zusammensetzung $\text{Y}_4\text{Si}_{0,8}\text{Al}_{1,2}\text{O}_{8,2}\text{N}_{0,8}$ zu. Demnach kann angenommen werden, dass die Brückenposition eher mit O als mit N besetzt ist. N verteilt sich bis zu dieser Zusammensetzung vorzugsweise auf die Außenpositionen der Doppeltetraeder, sollte aber unter Berücksichtigung von [86Mor] vorzugsweise in Kontakt zum Si vorliegen. Aufgrund seines größeren Durchmessers im Vergleich zum O bewirkt die Besetzung der äußeren Doppeltetraederplätze mit N ein Aufbiegen des Bindungswinkels. Bei höheren Konzentrationen an Si und N, nimmt der Bindungswinkel wieder ab. Das ist ein Zeichen dafür, dass nun N bevorzugt in die Brückenposition eingebaut wird. Der Bindungswinkel verringert sich bis zum N-YAM auf $136,36^\circ$ und liegt somit letztendlich deutlich unter dem Bindungswinkel von $140,91^\circ$ im YAM. In Abbildung 65 ist eine prozentuale Besetzung der Anionenpositionen mit N angegeben, die gerade die beobachteten Winkeländerungen erklärt. Die Außenpositionen können bei einer vollständigen Besetzung der Brückenposition mit N bei einer homogenen Verteilung vom N maximal eine N-Besetzung von 16,67% erreichen. Deshalb nimmt der Einfluss der N-besetzten Außenpositionen mit zunehmendem N-Gehalt ab und die letztendlich zu fast 100% N-besetzte Brückenposition bestimmt maßgeblich den Bindungswinkel im Doppeltetraeder.

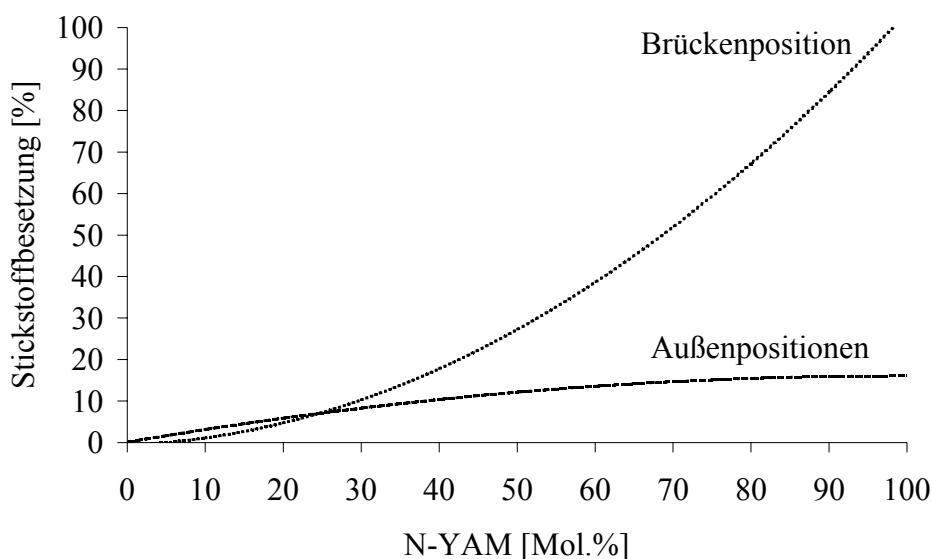


Abbildung 65: N-Besetzung der Brückenposition und Außenpositionen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Die Bindungsabstände in den Proben W60-W90 konnten auch mit Wichtungen nicht auf Fehlerwerte gebracht werden, die eine Erklärung zu den Substitutionen zulässt. Das hatte zwar keinen Einfluss auf die Gitterparameter oder oben betrachteten Bindungswinkel, aber die Betrachtung von Atomabständen zur Bestimmung von bevorzugten Si-Positionen konnte nicht aus den berechneten Daten abgeleitet werden. Es fiel lediglich auf, dass der Bindungsabstand (Si/Al)-(O/N)-(Si/Al) mit steigende N-Gehalt im Fehlerbereich stetig zunahm, bis bei der Probe W80 schließlich bei ungünstigen oder unterlassenen Wichtungen in den Bindungsabständen die Kationen aus den Tetraedern „heraus gedrückt“ wurden. Dieses Phänomen kann in der schlechten Anpassung der Atomlagen zur Symmetrie infolge der Bildung der pseudoorthorhombischen gemittelten Struktur für diese Zusammensetzungen liegen, welche durch schlechtes Anpassen bei Reflexüberlappungen zu ungenauen Ergebnissen führt.

Die Substitution von Al durch Si konnte anhand der erhaltenen Ergebnisse nicht genauer gelöst werden, aber durch die erhaltenen Informationen aus der N-Verteilung lässt sich aus den Regeln von Pauling ableiten, dass ab einer Konzentration von 40 Mol.% N-YAM im YAM das Si verstärkt an die mit N besetzten Brückenpositionen der Doppeltetraeder bindet, womit ab diesen Konzentrationen von der Existenz von $\text{Si}_2\text{O}_{8-x}\text{N}_{1+x}$ - und $\text{Al}_2\text{O}_{8+y}\text{N}_{1-y}$ -Doppeltetraedern mit $x > y$ ausgegangen werden kann. Eine weitere Begründung für die Existenz dieser Strukturelemente ist durch die Verfeinerung der isotropen thermischen Schwingungsfaktoren (B-Werte) zu erhalten. Das Verfeinern der isotropen thermischen Schwingungsfaktoren endet stets mit extrem hohen Werten für die Brückenatome. Die Ursache liegt in den unterschiedlichen Doppeltetraedern mit unterschiedlichen Bindungswinkeln, für die aber nur ein gemittelter Bindungswinkel mit einer statistischen Verteilung über die gesamte Struktur berechnet wird.

7 Phasenuntersuchungen im System $Y_4Al_2O_9$ - Y_2SiO_5

7.1 Zusammenfassung

Es wurden 13 im thermodynamischen Gleichgewicht befindliche Proben auf der Konode von $Y_4Al_2O_9$ (YAM) zu Y_2SiO_5 (MS) synthetisiert und anschließend mit Röntgendiffraktometrie, Dilatometrie, DDK und REM untersucht. Dabei wurde eine neue Phase quasibinärer Zusammensetzung mit orthorhombischer Struktur identifiziert. Die neue Phase wurde als YASO-Phase (Yttrium-Aluminium-Silikat-Orthorhombisch) bezeichnet und besitzt einen Lösungsbereich entsprechend $Y_{4-x}Al_{2-5x}Si_{4,5x}O_9$ ($0,076 \leq x \leq 0,144$ bei 1600°C und $0,1$ MPa). Die Gitterkonstanten des Si-reichen YASO-Endglieds wurden mit $a = 10,398 \text{ \AA}$, $b = 3,699 \text{ \AA}$, $c = 10,526 \text{ \AA}$ bestimmt, und die Raumgruppe ist Pnma (62). YASO liegt mit YAM, der eine martensitische Phasenumwandlung 1. Ordnung bei 1378°C erfährt, im Gleichgewicht vor. Die Phasenumwandlung im YAM geht mit einem Volumenverlust von $0,48 \%$ einher. YAM hat mit maximal ca. $1,92 \text{ Mol } \%$ gelöster YASO-Phase einen sehr kleinen Löslichkeitsbereich. Anhand der neuen Erkenntnisse wurden die Phasenbeziehungen im Phasendiagramm Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 modifiziert. Weitere Untersuchungen zur Bestätigung einer zu erwartenden orthorhombischen Hochtemperaturmodifikation von YAM sind notwendig. Die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von YASO-Phase und YAM ($\alpha_{20-1200^\circ\text{C}}$) wurden mit $6,46 \cdot 10^{-6}$ ($Y_{3,972}Al_{1,86}Si_{0,126}O_9$) bis $7,39 \cdot 10^{-6}$ ($Y_{3,856}Al_{1,28}Si_{0,648}O_9$) und $7,63 \cdot 10^{-6}$ (YAM) bestimmt.

7.2 Literaturübersicht

Das quasiternäre System Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 , wurde bereits in Kap. 3.4.3 (Seite 25) vorgestellt. Entlang der Konode zwischen YAM und MS wurde eine partielle Löslichkeit für YAM beschrieben [99Kol]. Abbildung 66 zeigt einen anhand von kürzlich optimierten thermodynamischen Daten [01Fab] berechneten TK-Schnitt des quasibinären Systems $Y_4Al_2O_9$ - Y_2SiO_5 . Der Schmelzpunkt von reinen YAM wird nach experimentellen Untersuchungen zwischen 1986°C und 2030°C [74Abe], [59War] angegeben und liegt im berechneten Phasendiagramm bei 1977°C . Das berechnete Diagramm zeigt für YAM eine Löslichkeit von maximal ca. $20 \text{ Mol } \%$ SiO_2 bei 1750°C . Das ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen von [99Kol], der bei 1600°C eine Sättigungs-Löslichkeit von $19 \pm 1,5 \text{ Mol } \%$ SiO_2 angibt. Bei Betrachtung des quasibinären Systems YAM-MS, kann die Lösungsphase auch als YAM mit gelöstem MS betrachtet werden. Die Lösung von MS in YAM erfolgt nach [99Kol] unter Einbau eines weiteren O-Atoms, entsprechend der Formel $Y_4Al_{2-2x}Si_{2x}O_{9+x}$ mit $0 \leq x \leq 0,31$.

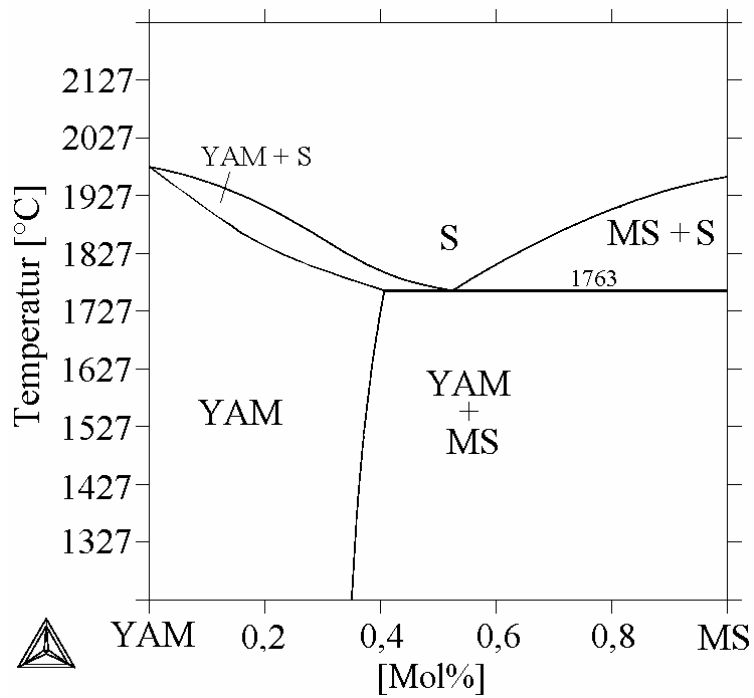


Abbildung 66: Das quasibinäre System $Y_4Al_2O_9$ (YAM)- Y_2SiO_5 (MS), berechnet mit den von [01Fab] publizierten thermodynamischen Daten.

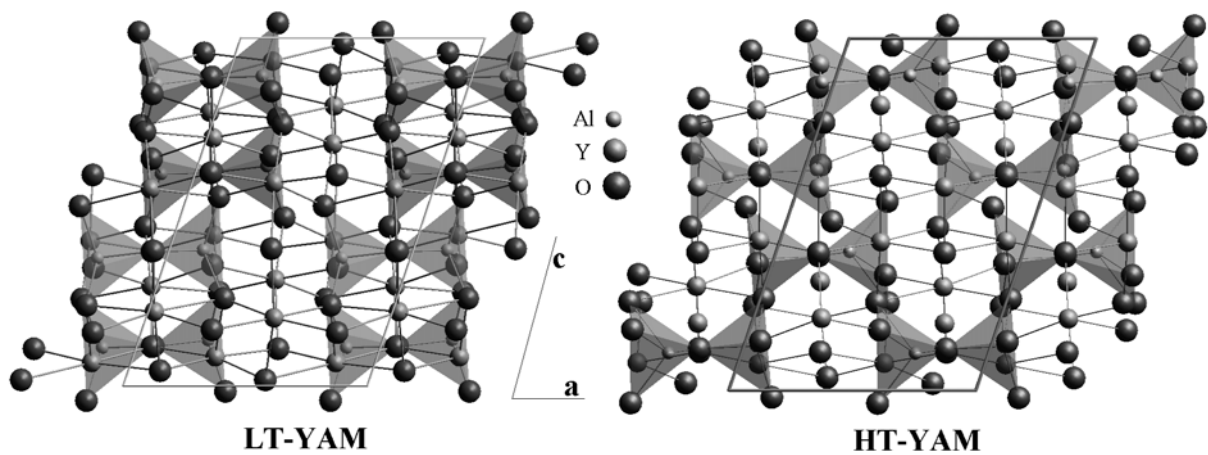


Abbildung 67: Vereinfacht dargestellte Elementarzellen von LT-YAM und HT-YAM mit Blick auf die a,c-Ebene.

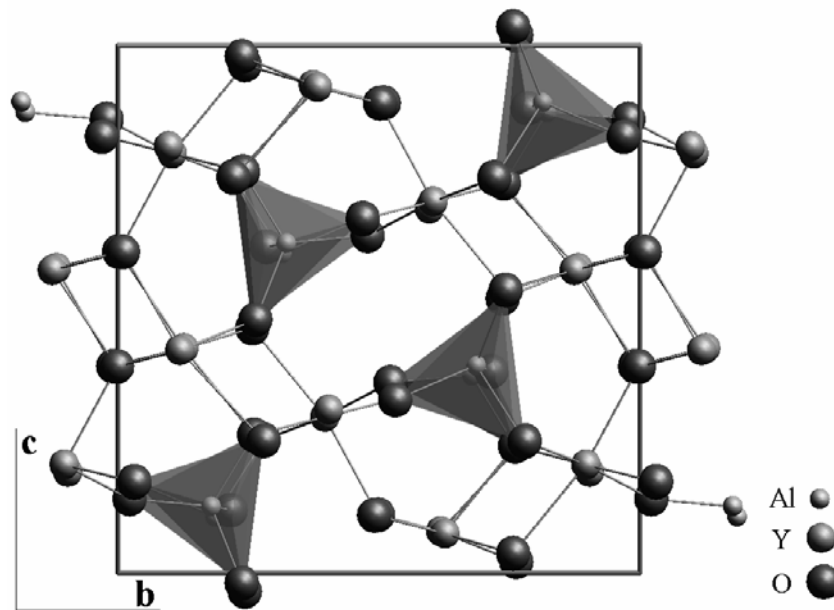


Abbildung 68: Vereinfacht dargestellte Elementarzellen von LT-YAM mit Blick auf die b,c -Ebene. Ein Schnitt in der Mitte der b -Achse und ein folgendes Verschieben einer Hälfte der Elementarzelle senkrecht zur Papierebene um $1/2 a$ entspricht dem Übergang zum HT-YAM.

YAM kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$, isostrukturell mit dem Mineral Cuspidin (Abbildung 67). Eine martensitische Phasenumwandlung, die bei 1377°C auftritt und mit einer Volumenabnahme von 0,5 % einhergeht, wurde von [93YAM], [95Yam1], [95Yam3] und [98Yam] beschrieben. Die Hochtemperaturmodifikation (HT-YAM) liegt ebenfalls in der Raumgruppe $P2_1/c$ vor und unterscheidet sich von der Tieftemperaturmodifikation (LT-YAM) durch eine Verschiebung der Hälfte der Elementarzelle um $1/2$ entlang der kristallographischen a -Achse (Abbildung 68). Die Gitterparameter in Abhängigkeit von der Si-Konzentration wurden von [76Cou] für eine isostrukturelle $\text{Nd}_4\text{Al}_2\text{O}_9\text{-Nd}_2\text{SiO}_5$ -Mischkristallreihe bestimmt. Die publizierten Gitterparameter ergeben bei der Berechnung des Volumens der Elementarzelle eine Volumenabnahme mit zunehmender Nd_2SiO_5 -Konzentration.

Bei Untersuchungen an isostrukturellen $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ -Verbindungen ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$), wurde ebenfalls ein martensitischer Phasenübergang beobachtet [95Yam2], [96Ger]. Die Umwandlungstemperatur nimmt mit steigender Ordnungszahl des REE von 1044°C für Sm bis 1300°C für Yb zu. In $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Ho}$) wurde neben der martensitischen Phasenumwandlung eine weitere Phasenumwandlung zu einer orthorhombischen Struktur beschrieben [96Tak]. Diese Umwandlung wurde ca. 400°C oberhalb des martensitischen Phasenübergangs beobachtet. Auch diese Phasenumwandlung verschiebt sich mit steigender Ordnungszahl des REE zu höheren Temperaturen.

Ziel dieser Arbeit ist die, Mischkristallreihe YAM-MS über den angegebenen Lösungsbereich zu untersuchen und den für YAM beschriebenen Phasenübergang bei 1377°C in Abhängigkeit zur Zusammensetzung zu bestimmen. Rietveld-Verfeinerungen an den Mischkristallen sollen über die Änderung der Gitterparameter sowie über die Bildung von Leerstellen oder den Einbau von O Aufschluss geben.

7.3 Experimentelles

7.3.1 Probenpräparation

Alle Proben wurden nach dem „mixed powder method“-Verfahren aus den in Tabelle 17 aufgeführten Edukten synthetisiert. Die Pulver wurden nach der Einwaage von 10 g Portionen mit Isopropanol in einer Achat-Kugelmühle 45 min lang homogenisiert. Nach dem Trocknen bei 65°C folgte ein weiterer Homogenisierungsschritt. Dafür wurde die Pulvermischung mit vier Al₂O₃ Kugeln und einer geringen Menge an Isopropanol in eine Polyethylenflasche gefüllt und für 72 h in einem Schüttler gemischt.

Tabelle 17: Verwendete Edukte, deren Lieferant und Korngröße

Substanz	Reinheit	Lieferant	Körnung
Al ₂ O ₃	99,99%	Sumitomo	325 Mesh
SiO ₂	99,99%	ChemPur	325 Mesh
Y ₂ O ₃	99,99%	Reacton, AlfaCeasar	< 1µm

Der homogenisierte Schlicker wurde anschließend in 5-10 Minuten bei 65°C getrocknet. Für die dilatometrische Untersuchung wurden kaltisostatisch gepresste, zylindrische Probekörper von 5 mm Durchmesser und 10-12 mm Länge gesintert und Ausgelagert. Für die diffraktometrischen Untersuchungen wurden locker aufgeschüttete Pulver ausgelagert. Das Auslagern erfolgte in einem Hochtemperaturofen Typ Gero HT1800 bei 1600°C in Al₂O₃ Tiegeln an Luft. Um den SiO₂-Verlust durch Abdampfen zu verringern, wurde mit einem SiO₂-Pulverbett gearbeitet. Ein direkter Kontakt der Proben mit dem Pulverbett wurde durch Einwickeln in Pt-Blech vermieden. Die Auslagerungszeit betrug 20 h. Längere Auslagerungszeiten und höhere Auslagerungstemperaturen führen zu einem SiO₂-Verlust in den Proben. Als Ausgangsmaterial war ein gut gemischtes feinkörniges Pulver von zwingender Notwendigkeit. Größere Edukte oder das Auslassen des zweiten

Homogenisierungsschrittes begünstigen aufgrund von Inhomogenitäten die Kristallisation von YAG. Ist YAG einmal in den Proben präsent, kann dieser nur durch mehrmaliges Aufmahlen und Auslagern wieder entfernt werden. Trotz des weitestgehend optimierten Verfahrens zur Synthese traten in einigen Proben geringe Mengen der Nebenphase Y_2O_3 auf. Tabelle 18 enthält die Probenbezeichnungen und Zusammensetzungen. In Tabelle 19 sind die über Röntgendiffraktometrie ermittelten Phasenbestandteile nach 20 h Auslagerungszeit bei $1600^\circ C$ aufgeführt.

Eine Synthese in einem geschlossenen Molybdäntiegel (geschlossenes System) in einem Hochtemperaturgraphitofen Typ GERO HT2400/5 in einer 0,1 MPa Argonatmosphäre bei $1700^\circ C$ für 3 h unterbindet das Abdampfen von SiO_2 . Allerdings wurde die Probe dabei trotz eines umgebenden Al_2O_3 -Pulverbettes mit Molybdän verunreinigt.

Tabelle 18: Probenbezeichnungen und Zusammensetzungen der YAM- Y_2SiO_5 Mischungen

Probe(Gew.%)MS	Y_2SiO_5 [Mol%]	SiO_2 [Mol%]	Al_2O_3 [Mol%]	Y_2O_3 [Mol%]
YAM0Mo	0,00	0	33,3333	66,6667
YAM1Mo	1,92	0,9592	32,6939	66,3469
YAM2Mo	3,80	1,9007	32,0662	66,0331
YAM2,7Mo	5,11	2,5531	31,6319	65,8151
YAM4Mo	7,47	3,7328	30,8448	65,4224
YAM5Mo	9,25	4,6243	30,2505	65,1252
YAM5,48Mo	10,13	5,0650	29,9567	64,9783
YAM6Mo	11,00	5,5000	29,6667	64,8334
YAM7Mo	12,72	6,3603	29,0932	64,5466
YAM8,33Mo	14,91	7,4550	28,3633	64,1817
YAM10Mo	17,71	8,8550	27,4300	63,7150
YAM11,27Mo	19,79	9,8950	26,7367	63,3683
YAM14,28Mo	24,42	12,2100	25,1933	62,5967
YAM17,5Mo	29,11	14,5550	23,6300	61,8150
YAM21Mo	34,00	17,0000	22,0000	61,0000
YAM40Mo	56,35	28,1750	14,5500	57,2750

Die genutzten Untersuchungsmethoden Röntgendiffraktometrie, Dilatometrie, Dynamische-Differenz-Kalorimetrie und REM mit EDX sowie die verwendeten Geräte und deren Aufbau wurden in den Kapiteln 3.6, 3.7, 3.8 und 3.9 besprochen. Die Theorie zur Rietveld-Verfeinerung und das Vorgehen bei den Verfeinerungen wurde in den Kapiteln 6.2.1 bis 6.2.3 dargestellt.

7.4 Ergebnisse

7.4.1 Röntgenographische Bestimmung der Phasenbestandteile

Alle synthetisierten Proben wurden mit einer qualitativen röntgenographischen Phasenanalyse auf ihre Reinheit untersucht. In Proben mit höheren Y_2SiO_5 -Konzentrationen wurden kleinere Anteile vom kubischem Y_2O_3 nachgewiesen. Bei Probenzusammensetzungen, die im binären System mehr als 2,7 Gew. % MS enthalten, waren deutliche Änderungen in den Intensitäten einiger Reflexe feststellbar, es zeigte sich aber keine markante Änderung bei den Gitterkonstanten; dazu kommt das Verschwinden einiger Reflexe mit zunehmender MS-Konzentration. Aus dem Verschwinden einiger Reflexe mit steigendem Si-Gehalt der Proben wurde auf die Existenz einer weiteren Phase höherer Symmetrie geschlossen, die im folgenden als YASO-Phase bezeichnet wird. In Abbildung 69 sind einige Diffraktogramme im Winkelbereich $32-62^\circ$ (2θ), dargestellt. Die Zusammensetzungen werden mit den Diffraktogrammen steigend entlang der y-Achse Si-reicher.

Tabelle 19: Diffraktometrisch ermittelte Phasen in den YAM- Y_2SiO_5 -Mischungen

Probe	Phasen
YAM0Mo	YAM
YAM1Mo	YAM
YAM2Mo	YAM
YAM2,7Mo	YAM, YASO
YAM4Mo	YAM, YASO
YAM5Mo	YAM, YASO
YAM5,48Mo	YAM, YASO
YAM6Mo	YAM, YASO
YAM7Mo	YAM, Y_2O_3 , YASO
YAM8,33Mo	YAM, YAG, YAP, Y_2O_3 , YASO *
YAM10Mo	YAM, YAG, YAP, Y_2O_3 , YASO *
YAM11,27Mo	YAM, YAG, YAP, Y_2O_3 , YASO *
YAM14,28Mo	Y_2O_3 , YASO
YAM17,5Mo	Y_2O_3 , YASO
YAM21Mo	MS, Y_2O_3 , YASO
YAM40Mo	MS, Y_2O_3 , YASO

**Diese Proben repräsentieren keinen Gleichgewichtszustand*

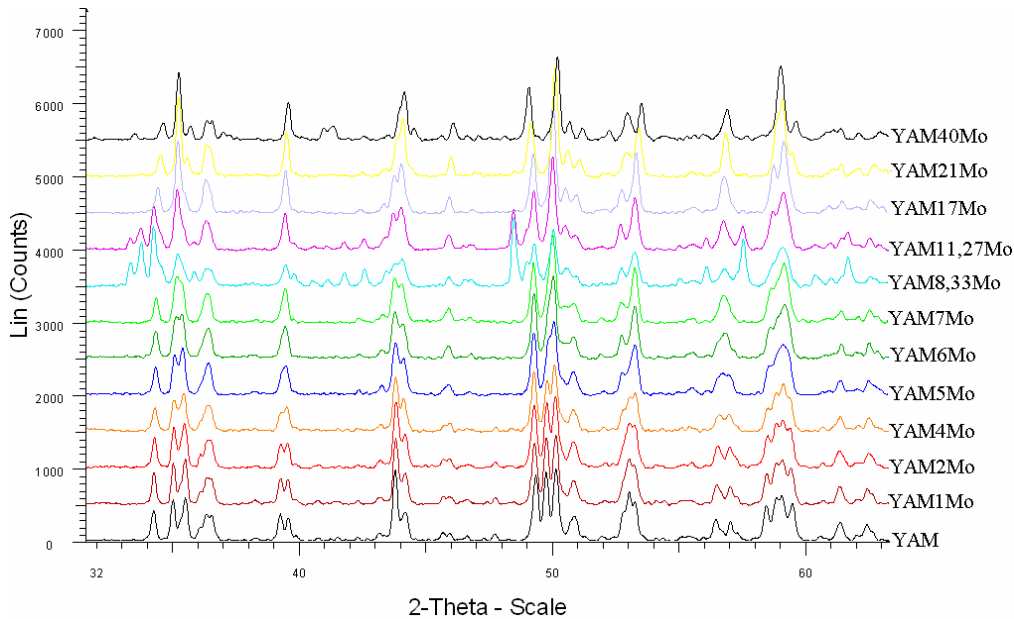


Abbildung 69: Röntgendiffraktogramme von YAM-MS-Mischungen. Die Lage der Reflexe scheint sich bis YAM17Mo nicht zu ändern, lediglich Intensitäten nehmen ab oder zu. Die Proben YAM8,33Mo, YAM11,27Mo und YAM40Mo enthalten deutliche Anteile an Sekundärphasen.

Eine Verschiebung der Reflexe, wie es für eine Mischkristallreihe typisch ist, kann erst für die aus YASO-Phase bestehenden Proben mit MS-Anteilen $> 14,28$ Gew. % festgestellt werden. Die Proben YAM8,33Mo und YAM11,27Mo enthalten deutliche Anteile an Nebenphasen, die auf Inhomogenitäten zu Synthesebeginn zurück zu führen sind. Die Probe YAM40Mo enthält ebenfalls mehrere Phasen. In diesem Fall liegt die Zusammensetzung bereits außerhalb des Löslichkeitsbereiches von MS in YASO-Phase. In der Probe YAM21Mo konnten nach der 72 h Diffraktometermessung kleine, aber eindeutig nachweisbare Anteile von MS festgestellt werden. Tabelle 19 zeigt die röntgenographisch erfassten Phasenbestandteile der Proben.

7.4.2 Phasenübergang und Ausdehnungskoeffizient

Die für YAM bekannte martensitische Phasenumwandlung sollte dilatometrisch für die postulierte YAM-MS Mischkristallreihe untersucht werden. Zusätzlich wurde der Ausdehnungskoeffizient α bestimmt. Die Volumenänderung geht mit einer deutlichen Stufe in der gegen die Temperatur aufgezeichneten Probenlänge (Abbildung 70) einher. Beim Abkühlungsprozess ist der reversible Effekt zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Die registrierte sprunghafte Volumenänderung ist typisch für eine Phasenumwandlung 1. Ordnung. Der aus der prograden und retrograden Phasenumwandlungstemperatur

resultierende Mittelwert konnte bei reinem YAM bei 1378°C festgelegt werden. In einer Probe mit einem Anteil von 1 Gew. % gelöstem MS sank die aus dem prograden und retrograden Effekt gemittelte Umwandlungstemperatur auf 1367°C. Die Volumenänderung (0,48%) entsprach der Änderung in reinem YAM. Weitere Konzentrationserhöhungen zeigen keine weitere Änderung in der retrograden Umwandlungstemperatur, aber die prograden Umwandlungstemperaturen verschieben sich weiter zu niedrigeren Werten, weshalb die gemittelten Werte mit zunehmenden MS-Konzentrationen weiterhin abnehmen. Die Umwandlungstemperaturen aus den Dilatometerdaten sind in Tabelle 20 dargestellt.

Tabelle 20: Dilatometrisch ermittelte prograde und retrograde Umwandlungstemperaturen von LT-YAM zu HT-YAM mit auswertungsbedingten Fehlern.

Probe	T _{pro.} [°C]	T _{ret.} [°C]	T _U = (T _{pro} +T _{ret.})/2 [°C]
YAM	1460±2	1296±2	1378
YAM1Mo	1408±2	1326±2	1367
YAM2Mo	1391±2	1327±2	1359
YAM5MO	1366±5	1325±5	1345,5
YAM7Mo	1340±10	1325±10	1332,5
YAM14,28Mo	keine	keine	-

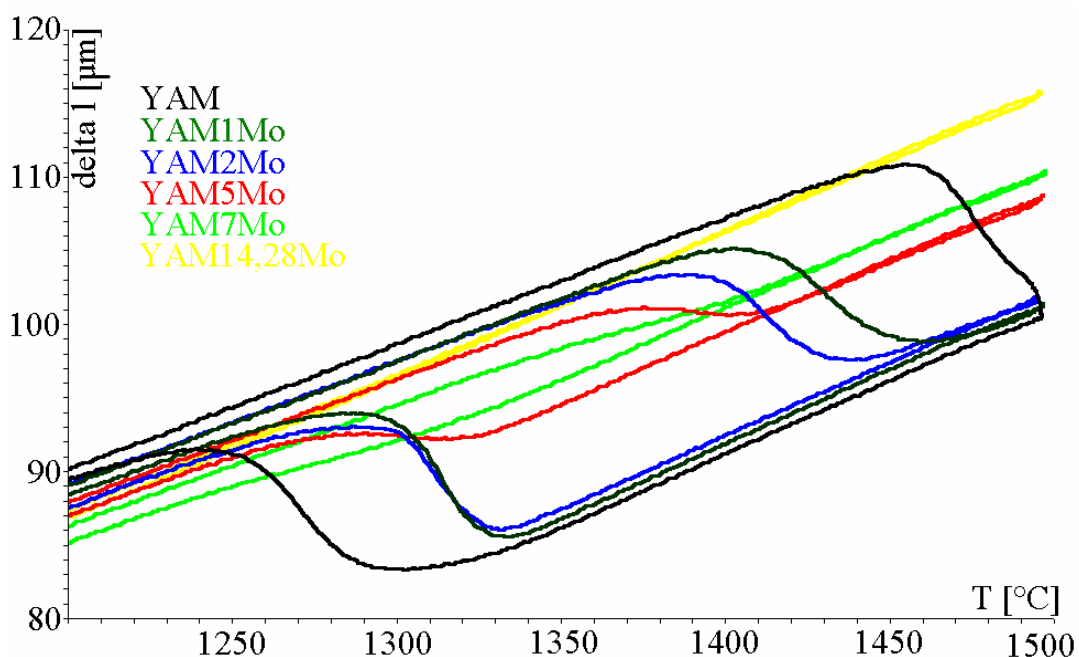


Abbildung 70: Änderung in der Umwandlungstemperatur des martensitischen Phasenüberganges in YAM mit zunehmenden Si-Gehalten.

Der geringe thermische Effekt der mit der Phasenumwandlung einher geht, konnte ebenfalls durch die Dynamische-Differenz-Kalorimetrie erfasst werden. Es wurde mit einer Heizrate von 10 K/min bis zur Maximaltemperatur von 1430°C aufgeheizt. Bei der Messung vom reinen YAM konnte keine ausreichend hohe Temperatur erreicht werden, um den zur Phasenumwandlung korrespondierenden thermischen Effekt zu erfassen. Proben mit Zusammensetzungen entsprechend 1,92 bis 3,8 Mol % MS, zeigten deutliche Effekte beim Aufheizen und Abkühlen. Die retrograde Umwandlungstemperatur sinkt erst mit steigendem Si-Gehalt und stagniert beim YAM2Mo und YAM2,7Mo, während die prograde Umwandlung stetig mit steigendem Si-Gehalt abnimmt. Proben mit mehr als 9,25 Mol % MS zeigten keinen thermischen Effekt.

Tabelle 21: Umwandlungstemperaturen, ermittelt durch DDK.

Probe	T _{pro.} [°C]	T _{ret.} [°C]	(T _{pro.} +T _{ret.})/2 [°C]	T _{ret.} -T _{pro.} [°C]
YAM1Mo	1409±10	1346±10	1377,5	63
YAM2Mo	1401±10	1328±10	1364,5	73
YAM2,7Mo	1391±10	1328±10	1359,0	63

Mit den dilatometrischen Untersuchungen wurden zusätzlich die Ausdehnungskoeffizienten einiger Proben bestimmt. Die Ausdehnungskoeffizienten nehmen mit steigendem MS-Gehalt ab, bis bei einer Konzentration von 14,42 Mol % MS ein Minimum erreicht wird und mit weiter steigendem MS-Gehalt wieder eine Zunahme feststellbar ist. Die ermittelten technischen Ausdehnungskoeffizienten sind in Tabelle 22 für die Temperaturbereiche 25 °C bis 800 °C und 25 °C bis 1200 °C aufgeführt.

Tabelle 22: Ausdehnungskoeffizienten für YAM-MS-Proben.

Probe	α_{25-800} [*10 ⁻⁶ /K]	$\alpha_{25-1200}$ [*10 ⁻⁶ /K]
YAM	7,29	7,63
YAM1Mo	7,18	7,56
YAM2Mo	7,21	7,62
YAM5Mo	7,08	7,43
YAM7Mo	6,96	7,32
YAM14,42Mo	5,89	6,46
YAM21Mo	6,84	7,39

7.4.3 Korngröße, Morphologie und Zusammensetzung

Die Korngrößen und Korngrößenverteilung in den synthetisierten Pulverproben zeigen mit zunehmendem MS-Gehalt systematische Änderungen. Der reine YAM besteht aus annähernd gleichgroßen Körnern mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 1,5 μm . Körner treten in einer elliptischen Erscheinungsform ohne ausgeprägte Kristallflächen auf (Abbildung 71.a).

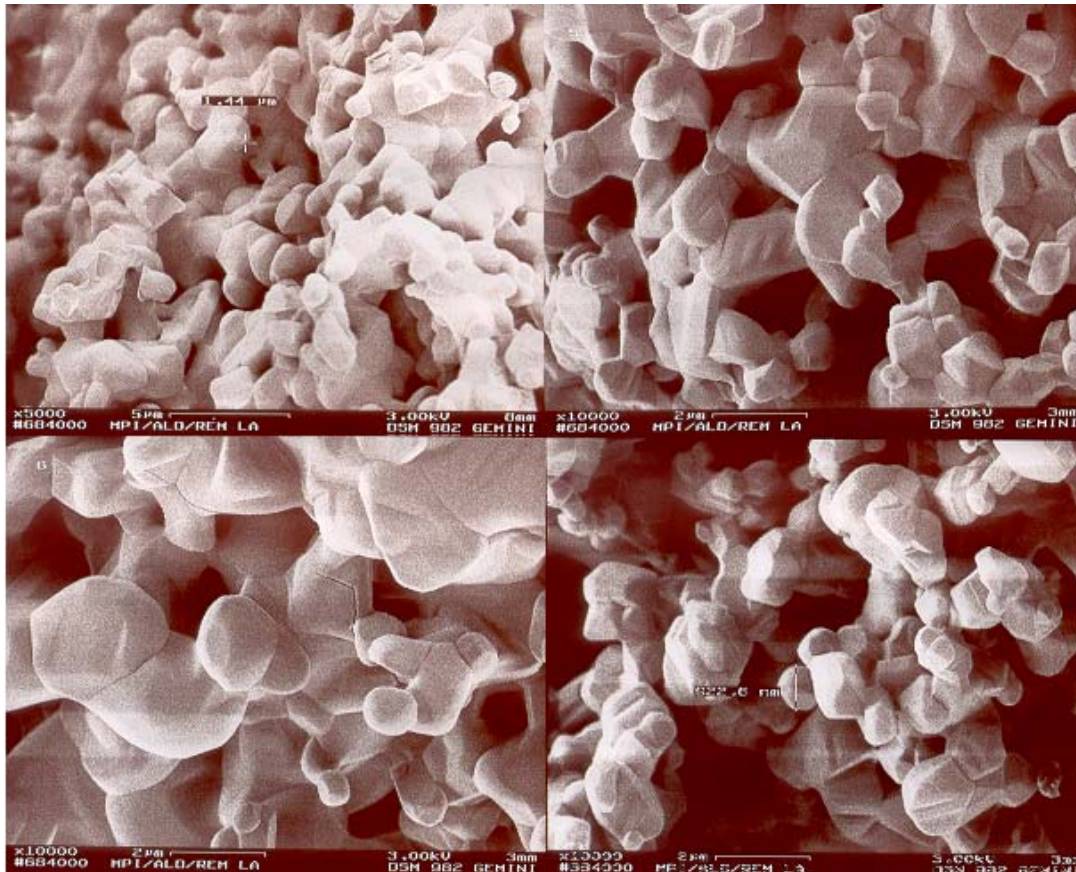


Abbildung 71 a-d: a.) YAM, 5000 fach vergrößert. Die Korngröße des Materials ist relativ homogen. b.) YAM5Mo, 10000 fach vergrößert. Die Korngröße hat partiell deutlich zugenommen. Neben mehreren großen treten einzelne kleinere Körner auf. c.) YAM6Mo, 10000 fach vergrößert. Die Korngröße der großen Körner hat weiter zugenommen. Es bilden sich durch thermische Zugspannungen verursachte Risse in den großen Körnern, die häufig in einem Winkel von $\sim 110^\circ$ zueinander stehen. d.) YAM14,28Mo 10000 fach vergrößert. Die durchschnittliche Korngröße hat deutlich abgenommen. Es gibt nur noch vereinzelt größere Körner. Die kleinen Körner besitzen Kristallflächen.

Die Proben YAM5Mo und YAM6Mo (Abbildung 71.b/c) zeigen deutliche Anteile an großen Körnern mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 4 bis 5 μm und zudem Anteile eines feinkörnigen Materials mit einem durchschnittlichen Durchmesser von ca. 1 μm . Die großen Körner sind meistens abgerundet und zeigen nur vereinzelt ausgeprägte Kristallflächen. Die

Probe YAM14,28Mo scheint nur aus etwa 1 μm großen Körnern zu bestehen. Es werden noch vereinzelte große Körner beobachtet. Die Kristallflächen sind an den kleinen Körnern deutlicher zu erkennen als bei den größeren Körnern der anderen Proben. Die Korngrößenverteilung entwickelt sich somit mit zunehmendem MS-Gehalt zu einer bimodalen Verteilung, die in den Proben YAM5Mo und YAM6Mo deutlich erkennbar ist. Weiter steigende MS-Konzentrationen bis zur Probenzusammensetzung YAM14,28Mo führen zu einer Verringerung der durchschnittlichen Korngröße und erneut zu einem monomodalen Pulver.

7.4.4 Rietveld-Verfeinerung

Als Ausgangsbasis dienten die in [91Hun] publizierten Gitterparameter und Atompositionen der LT-YAM-Phase. Die Verfeinerung wurde über den Winkelbereich von 10 - 140° (2 θ) als „whole-powder-pattern-structure-refinement“ (WPPSR) durchgeführt. Um realistische Atomdistanzen zwischen Al und O einhalten zu können, war das Einfügen von ANTI_BUMP-Funktionen zum Definieren von gewichteten Abständen notwendig. Andernfalls wurden teilweise die Abstände von Al zu einigen O-Atomen auf unglaubliche < 154 pm verkürzt.

Tabelle 23: Für die Raumgruppe P2₁/c berechnete Gitterkonstanten in einer angenommenen Mischkristallreihe von YAM mit maximal 34 Mol % Y₂SiO₅.

	YAMpure	YAM1Mo	YAM6Mo	YAM7Mo	YAM14,42	YAM17Mo	YAM21Mo
a	7,38019(7)	7,38209(7)	7,38285(8)	7,38971(16)	7,39155(8)	7,39537(10)	7,40278(12)
b	10,46416(13)	10,46155(13)	10,42870(16)	10,42999(30)	10,40247(16)	10,39576(18)	10,38661(31)
c	11,11084(13)	11,11120(13)	11,14358(16)	11,15823(30)	11,16140(30)	11,15673(45)	11,15155(50)
β	108,595(1)	108,641(1)	108,9590(12)	109,0250(26)	109,2960(42)	109,3750(65)	109,4940(73)
Vol	813,2682	813,0811	811,4391	813,0390	809,9938	809,1592	808,2888
R _B	4,901	4,942	4,947	7,619	5,972	5,904	6,212

Der reine YAM lag in der Tieftemperaturmodifikation (Raumgruppe 14, P2₁/c) vor und konnte mit einem R_B = 4,901 bei einem R_{wp} = 5,425 verfeinert werden. Die errechneten Gitterparameter stimmen gut mit den von [98Yam1] publizierten überein und sind in Tabelle 23 aufgeführt. Die ermittelten Gitterparameter und deren Abhängigkeit von der Zusammensetzung sind in den Abbildungen 72, 73, 74 und 75 dargestellt.

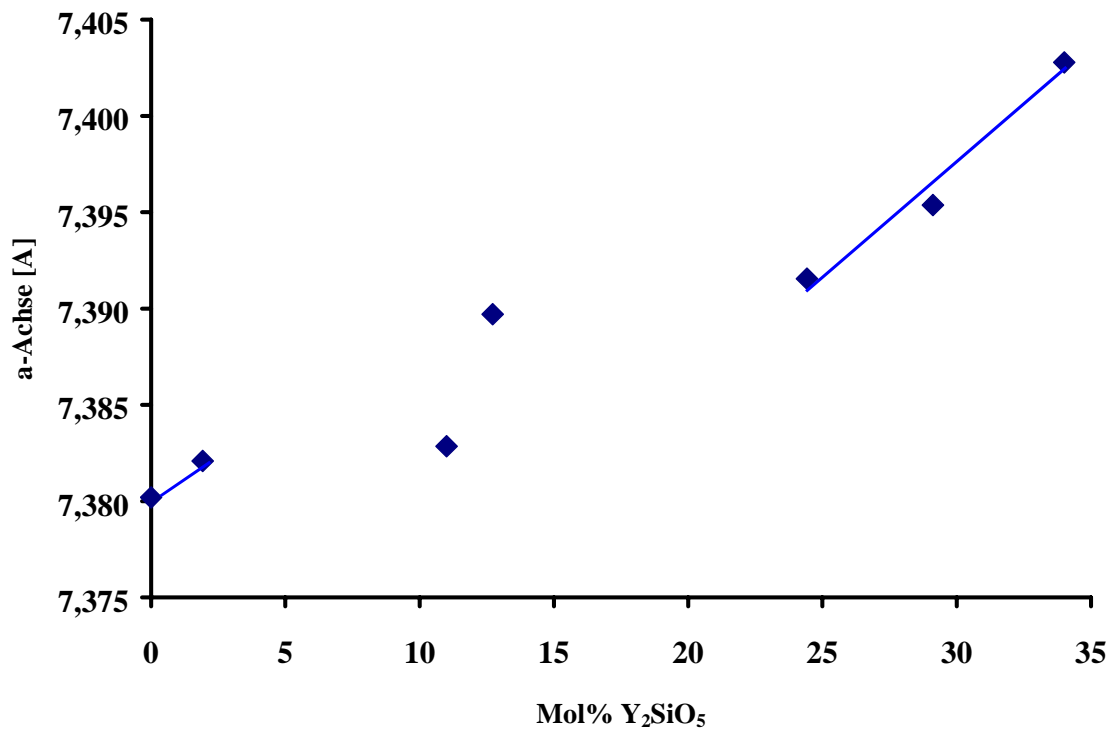


Abbildung 72: In der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ verfeinerte a-Gitterkonstante für YAM-MS-Mischungen.

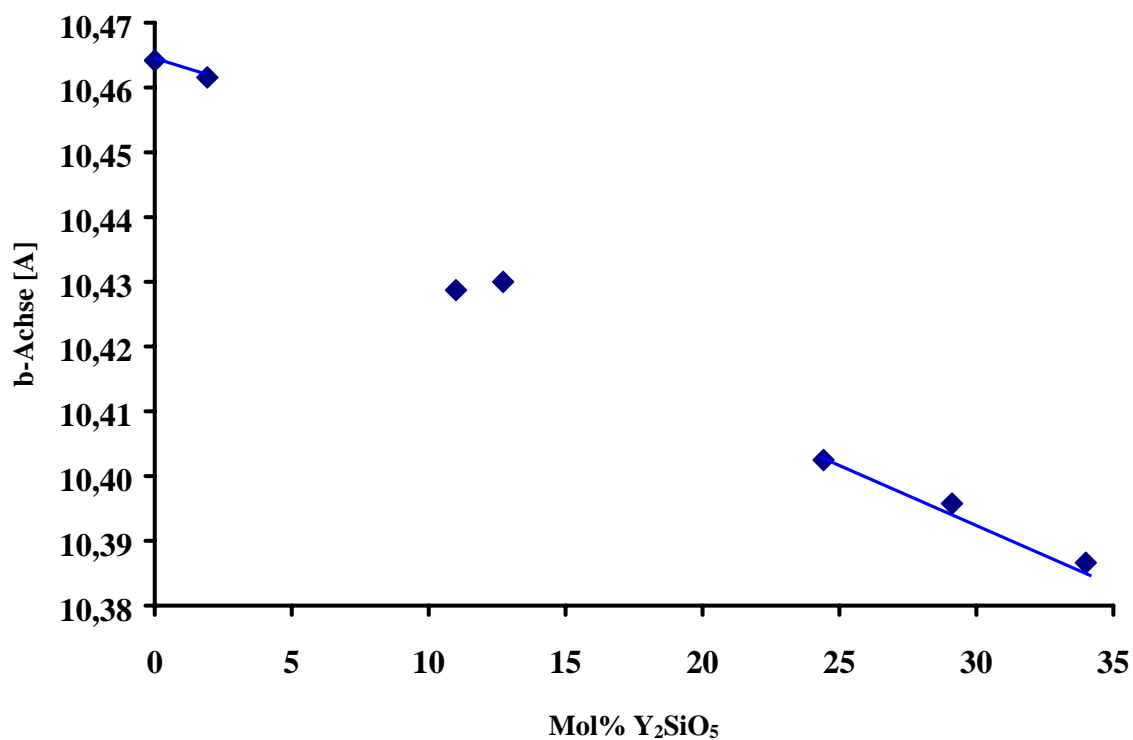


Abbildung 73: In der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ verfeinerte b-Gitterkonstante für YAM-MS-Mischungen.

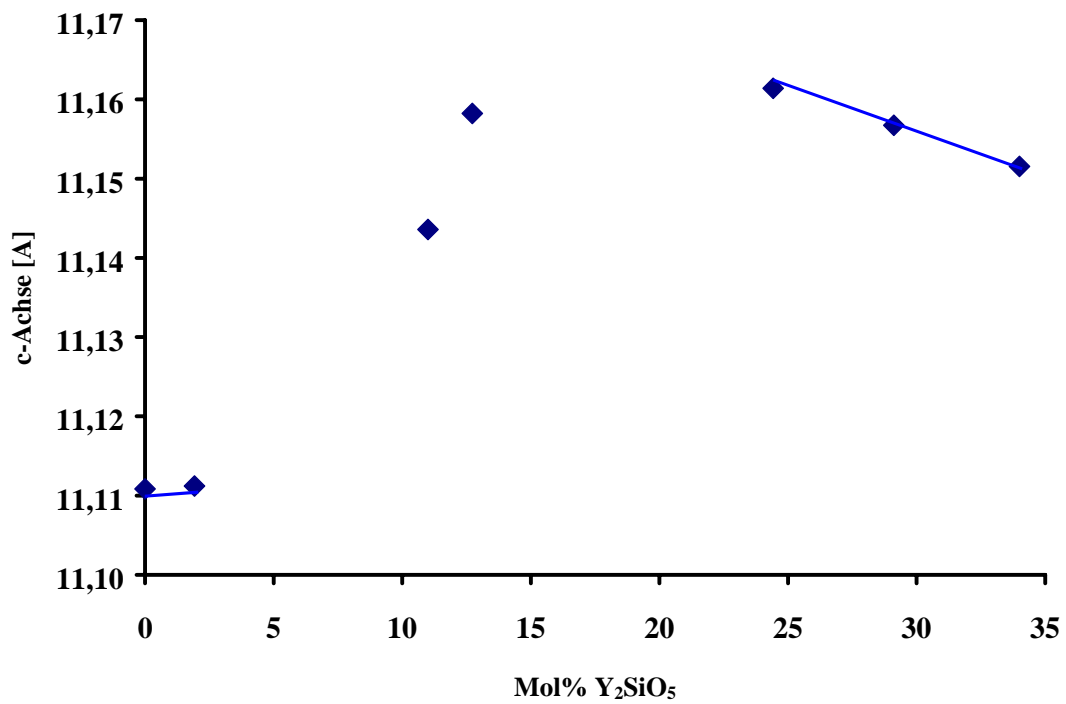


Abbildung 74: In der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ verfeinerte c -Gitterkonstante für YAM-MS-Mischungen.

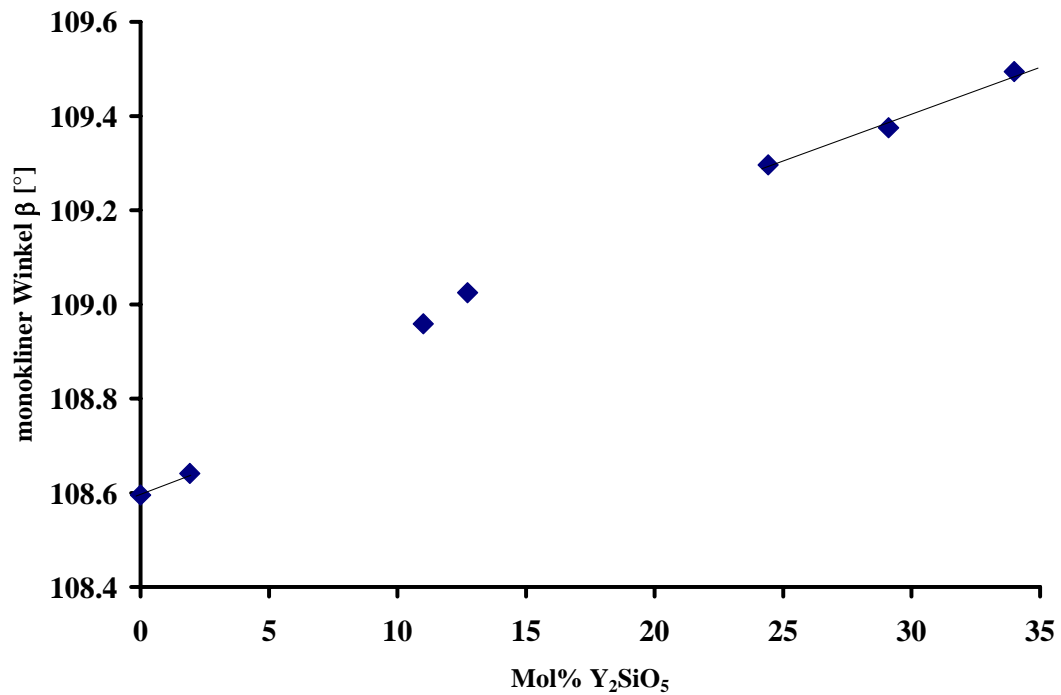


Abbildung 75: In der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ verfeinerter Winkel β für YAM-MS-Mischungen.

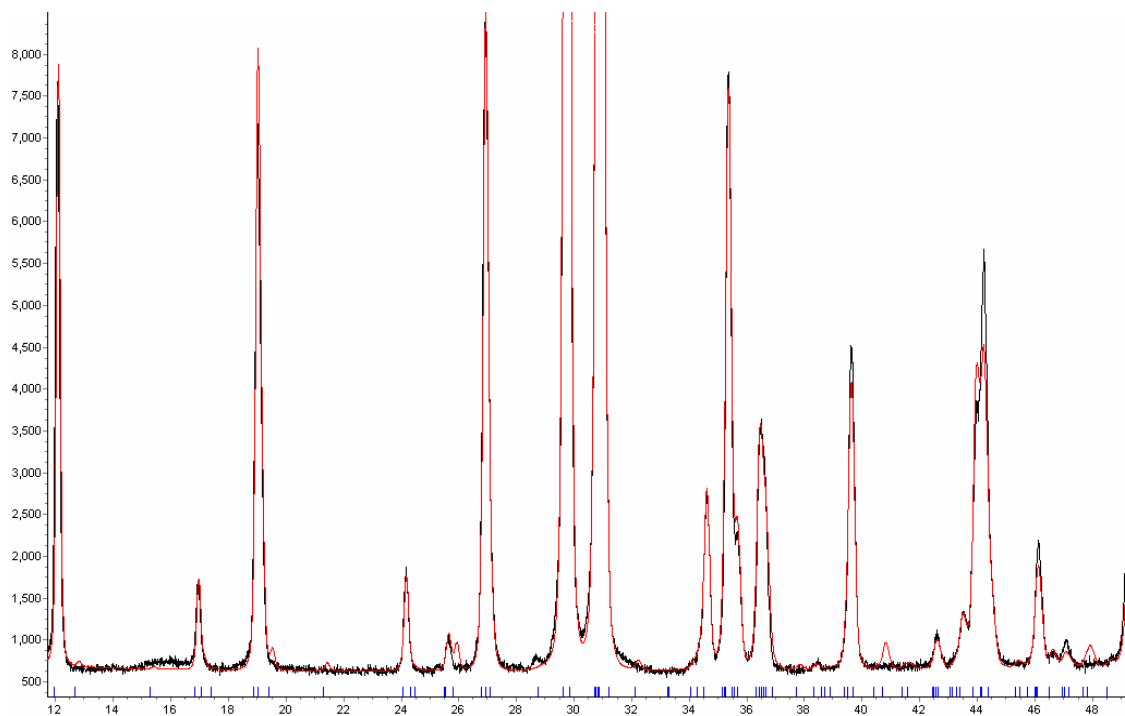


Abbildung 76: Nach $P2_1/c$ berechnetes (rot) und gemessenes (schwarz) Diffraktogramm für YAM17Mo.

Eine systematische Veränderung aller Gitterparameter, lässt sich nur bei hohen MS-Konzentrationen feststellen. Die Proben YAM6Mo und YAM7Mo sind nicht mit einer kontinuierlichen Änderung in den Gitterkonstanten vereinbar. Diffraktogramme von Proben mit geringen Y_2SiO_5 -Gehalten bis zu 1,92 Mol %, ließen sich gut anpassen und die berechneten Kurven zeigten eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen.

Bei Proben mit mehr als 24,42 Mol % MS wurden stets Reflexe errechnet, die nicht im gemessenen Diffraktogramm auftraten. In Abbildung 76 ist das gemessene und aus $P2_1/c$ berechnete Diffraktogramm im Winkelbereich 11° - 49° (2θ) dargestellt. Bei $12,8^\circ$, 19° , $21,5^\circ$, 25° , 42° und 48° 2θ ergibt die Rechnung deutliche Reflexe, die nicht gemessen wurden. Aber auch die Intensitäten gemessener Reflexe stimmen nur mäßig mit den berechneten überein.

7.5 Diskussion

Aufgrund der röntgenographisch festgestellten Phasenanteile von MS in der Probe YAM21Mo kann angenommen werden, dass der maximale Lösungsbereich bei 1600°C mit 34 Mol % MS bereits überschritten ist. Eine quantitative Phasenanalyse ergab einen Phasenanteil von unter 1 Gew % MS. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit [99Kol].

Die Verfeinerung der Gitterkonstanten in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ ergab mit steigenden MS-Gehalt eine Kontraktion der Elementarzelle. Das ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen von [76Cou], der seine Untersuchungen an einer isostrukturellen $Nd_4Al_2O_9$ - Nd_2SiO_5 -Mischkristallreihe durchgeführt hatte. Das Zellvolumen nahm von $813,26 \text{ \AA}^3$ bei reinen YAM auf $808,29 \text{ \AA}^3$ bei einem MS-Gehalt von $\sim 34\text{Mol}\%$ ab. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zur allgemeinen Annahme, dass ein weiteres O-Atom in die Struktur, entsprechend der Formel $Y_4Al_{2-x}Si_{2x}O_{9+x}$, eingebaut wird. Zudem besteht für Proben mit hohem Si-Gehalt eine deutliche Differenz zwischen berechneten und gemessenen Diffraktogrammen (Abbildung 76). Das Verschwinden einiger Reflexlagen mit steigendem Si-Gehalt kann durch eine Änderung zu einer orthorhombischen Symmetrie erklärt werden. Da für die angebliche YAM-MS-Mischkristallreihe in den Diffraktogrammen von Si-armen Proben keine Verschiebungen von Reflexlagen zu beobachten sind, sondern nur Änderungen in den Intensitäten auftreten, liegt kein Pseudoübergang, wie im Kap. 6 beschrieben vor. Stattdessen muss von einem Gemisch zweier Phasen ausgegangen werden, deren Anteile sich mit der Si-Konzentration verschieben. Bei den Phasen handelt es sich um YAM und eine ternäre, orthorhombische Lösungsphase mit der Bezeichnung YASO, auf die im Folgenden noch genauer eingegangen wird.

Textfeld 7.A: Berechnung der Volumina von $Y_4Al_2O_9$ - Y_2SiO_5 -Mischungen.

Berechnungen des Volumenbedarfs für die Verbindungen $Y_4Al_2O_9$, $Y_4Al_{2-x}Si_{2x}O_{9+x}$ ($x=0,31$) und $Y_{4-x}Al_{2-5x}Si_{4,5x}O_9$ ($x=0,144$):

Angenommene Atomradien und Atomvolumen nach Shannon and Prewitt [69Sha] ($[^{7}Y^{3+}$ -Radius angenähert aus Mittelwert von $[^{6}Y^{3+}$ und $[^{8}Y^{3+}$ gebildet):

$[^{7}Y^{3+}$ $r = 0,954 \text{ \AA}$; $V = 3,631 \text{ \AA}^3$

$[^{4}Al^{3+}$ $r = 0,39 \text{ \AA}$; $V = 0,248 \text{ \AA}^3$

$[^{4}Si^{4+}$ $r = 0,26 \text{ \AA}$; $V = 0,074 \text{ \AA}^3$

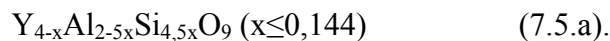
$[^{2}O^{2-}$ $r = 1,44 \text{ \AA}$; $V = 12,508 \text{ \AA}^3$

Daraus resultierende Formelvolumen (V_m) und Zellvolumen ($B=Z*V_m/V_K$) für $P2_1/c$ ($Z=4$) (B_m) bzw. für $Pnma$ ($Z=2$)*2 (B_o), V_K =Packungsdichtekonstante= $0,628$), sowie gemessenes Volumen (G) und $G-B$ =Differenz (Δ):

$Y_4Al_2O_9$	$V_m = 127,59 \text{ \AA}^3$; $B_m = 813,27 \text{ \AA}^3$; $G = 813,27 \text{ \AA}^3$; $\Delta = 0,00 \text{ \AA}^3$
$Y_4Al_{1,38}Si_{0,62}O_{9,31}$	$V_m = 131,38 \text{ \AA}^3$; $B_o = 837,29 \text{ \AA}^3$; $G = 808,29 \text{ \AA}^3$; $\Delta = 29,00 \text{ \AA}^3$
$Y_{3,856}Al_{1,28}Si_{0,648}O_9$	$V_m = 126,94 \text{ \AA}^3$; $B_o = 809,13 \text{ \AA}^3$; $G = 808,54 \text{ \AA}^3$; $\Delta = 0,59 \text{ \AA}^3$

Um den Platzbedarf der postulierten Zusammensetzungen mit den Untersuchungsergebnissen in Einklang bringen zu können, wurde die folgende Berechnung unter Annahme einer

orthorhombischen Elementarzelle durchgeführt. Im Textfeld 7.A ist die Berechnung zur Ermittlung des Platzbedarfs der Ionen in der Elementarzelle dargestellt. Die verwendeten Ionenradien für Al^{3+} , Si^{4+} , Y^{3+} und O^{2-} in den relevanten Koordinationen wurden der Publikation [94Sha] entnommen. Das für YAM experimentell bestimmte Zellvolumen von $813,27 \text{ \AA}^3$ wurde zur Berechnung der Packungsdichte aus dem Platzbedarf von 4 Formeleinheiten YAM genutzt. Aus der so ermittelten Konstanten V_K und dem berechneten Volumen für die von [99Kol] postulierte Verbindung $\text{Y}_4\text{Al}_{1,38}\text{Si}_{0,62}\text{O}_{9,31}$ folgt mit $837,29 \text{ \AA}^3$ ein deutlich größerer Platzbedarf als beim röntgenographisch ermittelten Zellvolumen von Probe YAM21Mo, mit angenommener orthorhombischer oder auch monokliner Einheitszelle, nachgewiesen wurde. Aus der Berechnung des Volumenbedarfs für 4 Formeleinheiten wird deutlich, dass eine Substitution von Al^{3+} durch Si^{4+} und der Zugabe von O^{2-} für den Ladungsausgleich zur Expansion der Elementarzelle führen muss. Wenn anstelle der Einbindung eines großen O-Ions der Ladungsausgleich durch Bildung von Leerstellen in den Kationenuntergittern von Y^{3+} und $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ realisiert wird, lautet eine theoretische Summenformel



Das nach dieser Formel berechnete theoretische Zellvolumen für die Zusammensetzung der Probe YAM21Mo ($x = 0,144$) wäre $809,13 \text{ \AA}^3$ und liegt nahe an dem aus dem Diffraktogramm bestimmten von $808,54 \text{ \AA}^3$. Somit erscheint der Einbau eines weiteren Anions infolge der Mischkristallbildung fragwürdig. Stattdessen muss die Bildung von Kationenleerstellen entsprechend (7.5.a) angenommen werden.

Wie oben angesprochen, muss das Verschwinden von einigen Beugungsreflexen bei hohen MS-Konzentrationen in einer Erhöhung der Symmetrie begründet sein. Aus diesem Grund wurde das Diffraktogramm der Probe YAM14,42Mo unter Nutzung des Programms DICVOL indiziert. Dafür wurden 25 Reflexe im Bereich $10-45^\circ$ (2θ) berücksichtigt. Neben einigen monoklinen wurde auch eine orthorhombische Lösung gefunden. Der FOM für das orthorhombisch indizierte Diffraktogramm war mit 44,7 sehr gut und in allen Fällen besser als die vorgeschlagenen monoklinen Lösungen. Die ermittelten Gitterparameter sind $a = 10,5405 \text{ \AA}$, $b = 10,403 \text{ \AA}$ und $c = 3,6956 \text{ \AA}$. Der Vergleich mit Diffraktogrammen von Phasen ähnlicher Zusammensetzung ergab für die Phase $\text{Y}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ eine deutliche Übereinstimmung. Das als orthorhombisch beschriebene $\text{Y}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ (Abbildung 77) zeigt in der Anordnung der Polyeder deutliche Gemeinsamkeiten mit der Struktur vom YAM. Es treten die gleichen $[\text{YO}_7]$ und $[\text{YO}_6]$ Polyeder in ähnlicher Anordnung auf. Um den Symmetriebedingungen gerecht zu werden, liegen die in Richtung der b-Achse orientierten

SiO₄-Tetraeder statistisch verteilt um 180° gedreht vor. Sie sind aber stets über das O4-Atom zu einer [Si₂O₇]-Insel verbunden, weshalb die O4-Position nur zu maximal 50% besetzt sein kann. Auf Basis der Y₂Ca₂Si₂O₉-Struktur wurde für Proben mit hohen MS-Konzentrationen eine Verfeinerung in der Raumgruppe Pnma (62) durchgeführt.

Als Startparameter dienen die in Tabelle 24 aufgeführten Atompositionen und die aus der Indizierung erhaltenen Gitterparameter. Die verfeinerten Gitterparameter und Atompositionen sind in Tabelle 25 wiedergegeben. Das mit der Raumgruppe Pnma berechnete Diffraktogramm zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Messung (Abbildung 78). Auch das Volumen der orthorhombisch indizierten Zelle nimmt mit steigender MS-Konzentration ab.

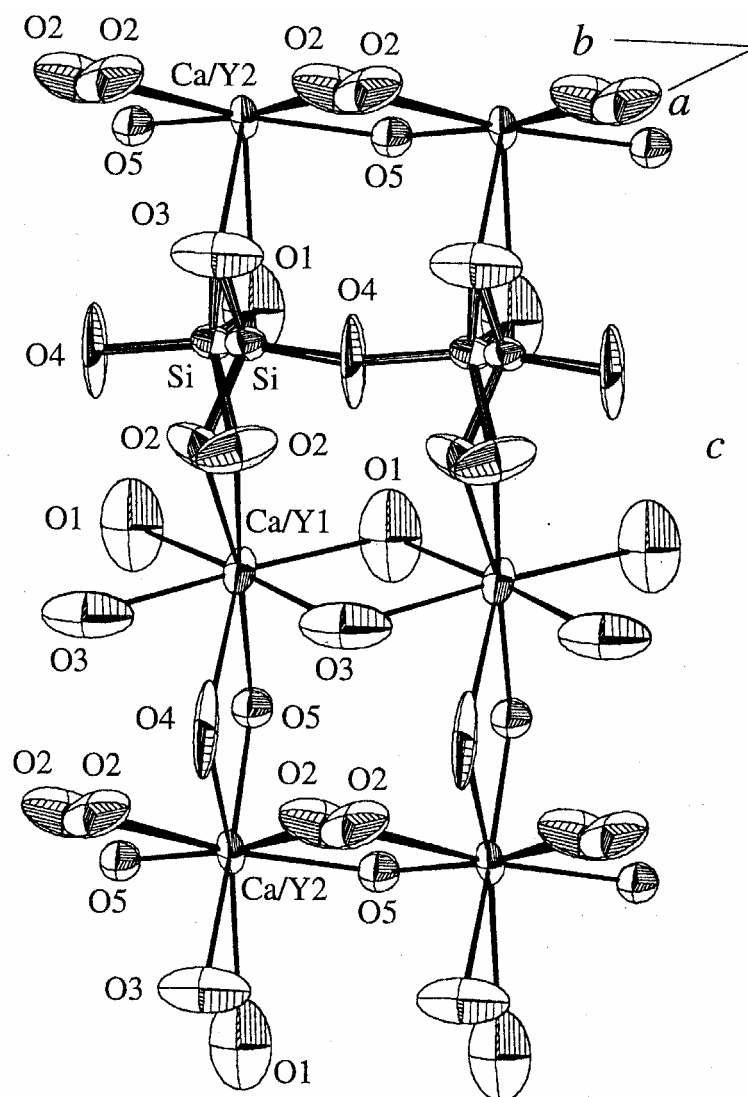


Abbildung 77: Struktur von Y₂Ca₂Si₂O₉ [98Yam2].

Tabelle 24: Strukturdaten von $\text{Ca}_2\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ nach [98Yam2].

$\text{Ca}_2\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_9$					
a	10,453(3) Å	SG: Pnma (62)			
b	3,720(2) Å				
c	10,290(2) Å				
Atom	Site	x	y	z	occ.
Ca/Y1	4c	0.09343(5)	1/4	0.69509(5)	0,764(3)Ca 0,236(2)Y
Ca/Y2	4c	0.11700(3)	1/4	0.07510(3)	0,236(3)Ca 0,764(2)Y
Si	8d	0.18471(11)	0.1839(4)	0.37560(11)	0,5
O1	4c	0.0360(3)	1/4	0.3455(3)	1,0
O2	8d	0.2367(3)	0.1816(14)	0.5144(3)	0,5
O3	4c	0.2674(3)	1/4	0.2468(3)	1,0
O4	4c	0.2865(6)	1/4	0.8902(7)	0,5
O5	4c	0.4999(2)	1/4	0.6079(3)	1,0

Die in den abwechselnd um 180° verkippten Tetraedern begründete Fehlordnung in der orthorhombischen Elementarzelle könnte durch die Bildung von Leerstellen im Si/Al Untergitter begünstigt werden. So liegen möglicherweise öfter nur isolierte $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder vor. Die daraus resultierende Fehlorientierung ist in Abbildung 79 dargestellt. Die daraus folgende erhöhte Zahl an Freiheitsgraden für thermische Schwingungen, kann sich stabilisierend auf die orthorhombische Symmetrie auswirken.

Tabelle 25: Verfeinerte Strukturdaten für orthorhombischen Strukturvorschlag in Pnma aus der Verfeinerung von YAM17,5Mo.

$\text{Y}_{3,898}\text{Al}_{1,490}\text{Si}_{0,459}\text{O}_9$					
a	10,39770(13) Å	SG: Pnma (62)			
b	3,69900(4) Å				
c	10,52583(12) Å				
Atom	Site	x	y	z	occ.
Y1	4c	0,09956(11)	1/4	0,70680(10)	0,98
Y2	4c	0,12525(11)	1/4	0,07119(9)	0,98
Si/Al	8d	0,1848(3)	0,2124(24)	0,3800(4)	0,47
O1	4c	0,0213(6)	1/4	0,3417(5)	1
O2	8d	0,2271(7)	0,1915(49)	0,5372(7)	0,5
O3	4c	0,2652(6)	1/4	0,2342(8)	1
O4	4c	0,2701(9)	1/4	0,8848(14)	0,5
O5	4c	0,5007(5)	1/4	0,6061(5)	1

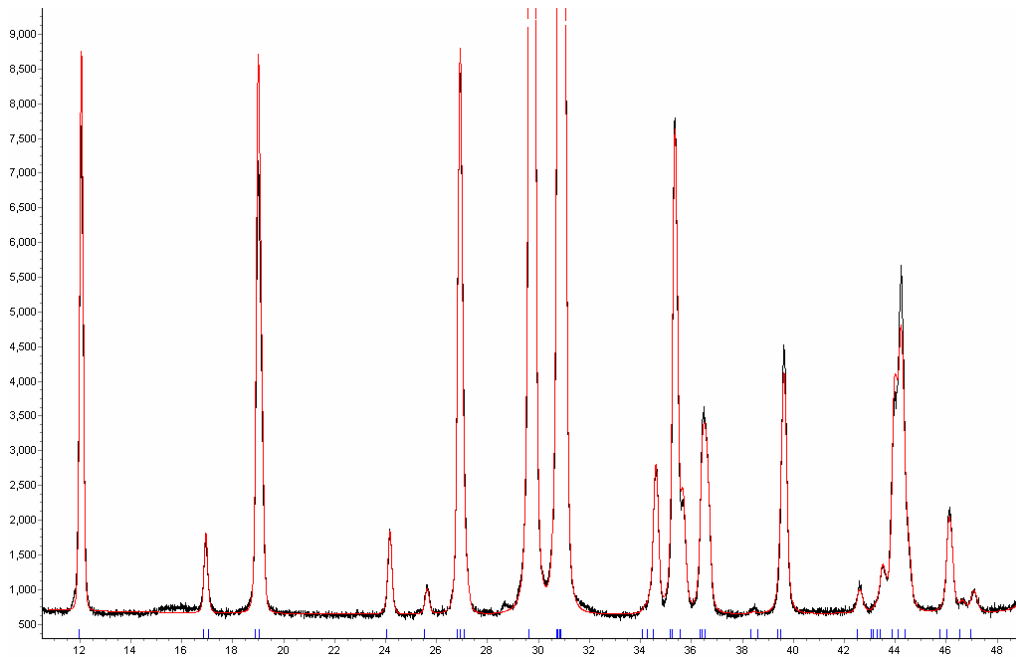


Abbildung 78: Ausschnitt aus dem nach *Pnma* berechnetes (rot) und gemessenes (schwarz) Diffraktogramm für YAM17,5Mo.

Die Diffraktogramme mit höheren MS-Gehalten ließen sich orthorhombisch indizieren und die YAM-nahen Zusammensetzungen sind eindeutig monoklin. Aber der Bereich zwischen diesen Zonen konnte mit keiner der beiden Varianten gut angepasst werden. Zudem wurde bereits festgestellt, dass sich die Reflexlagen der Diffraktogramme bei den Proben YAM1Mo bis YAM14,42Mo nicht zu verändern scheinen. Die berechneten Gitterparameter der Proben YAM6Mo und YAM7Mo folgen keiner logischen Beziehung. Kurioserweise publizierte [76Cou] keine Gitterparameter für seine Proben mit diesen Zusammensetzungen so das kein Vergleich der Daten möglich ist. Neben den stagnierenden Reflexlagen wird eine Änderung in den Intensitäten der einzelnen Reflexe beobachtet. Diese Erkenntnisse könnten durch ein koinzidentes Zweiphasengemisch erklärt werden, bei dem sich mit zunehmenden MS-Gehalt lediglich die Konzentrationsverhältnisse ändern. Anhand dieser Erkenntnisse wurde die Existenz eines Zweiphasenfeldes zwischen YAM und einer fast isostrukturellen orthorhombischen Phase quasiternärer Zusammensetzung in Betracht gezogen. Eine quantitative Phasenanalyse unter Verwendung der Gitterparameter von YAM und der orthorhombischen YASO-Phase, nur durch Anpassen des Skalierungsfaktors und Präparatehöhenfehlers, ergab für die Probe YAM6Mo mit einem R_{wp} von 8,86 eine bessere Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Diffraktogrammen als die verfeinerte monokline Struktur mit einem R_{wp} von 9,25. Abbildung 80 zeigt das Ergebnis der

quantitativen Phasenanalyse. Die Zusammensetzung wurde mit ≈ 47 Gew. % YASO-Phase und ≈ 53 Gew. % YAM bestimmt.

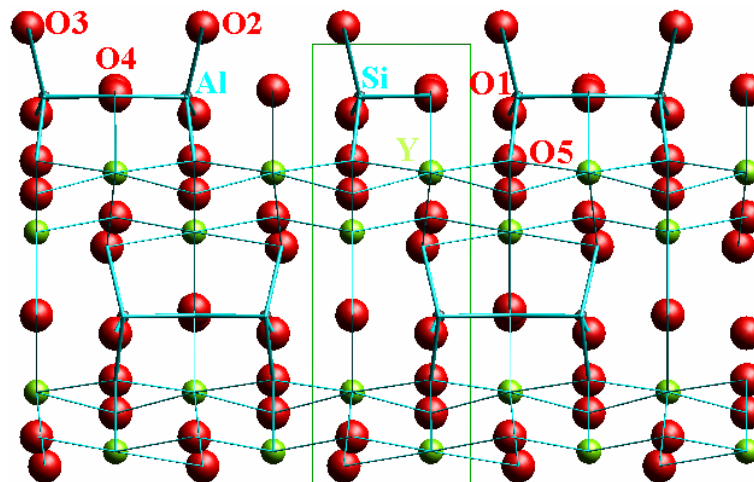


Abbildung 79: Darstellung der Realstruktur von YASO mit Blickrichtung auf die b,c -Ebene

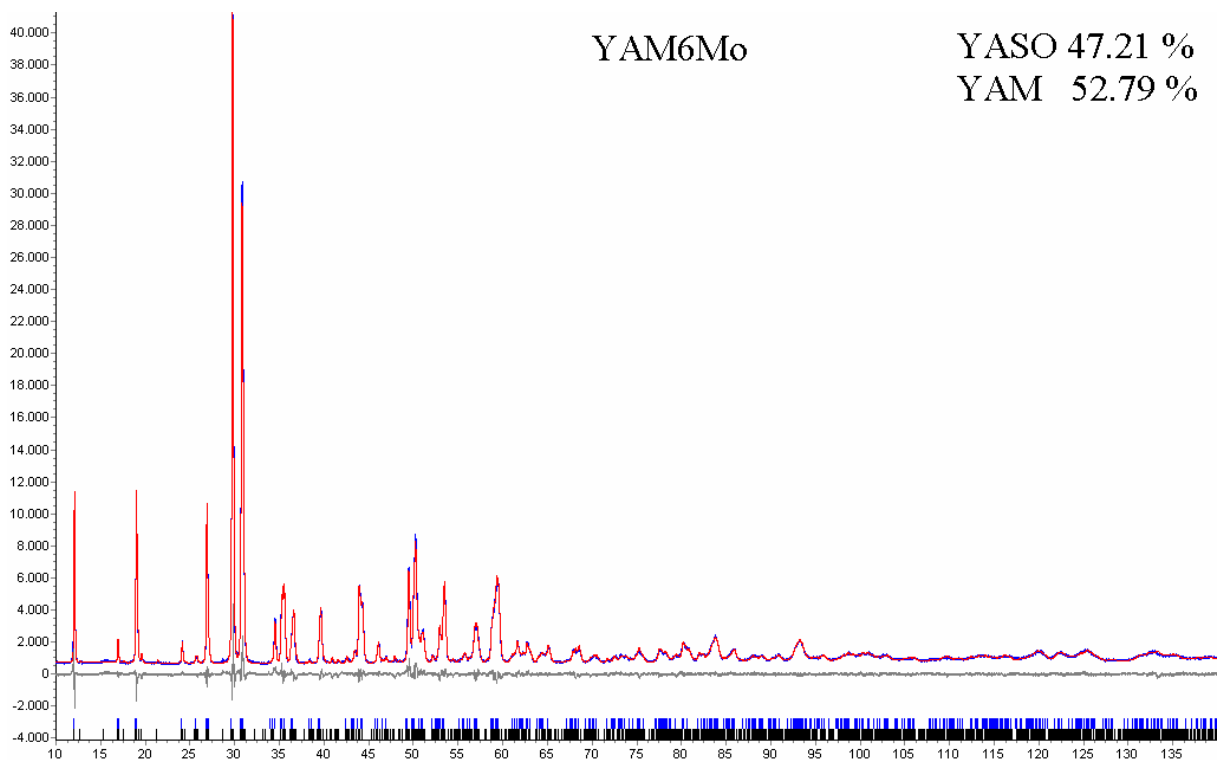


Abbildung 80: Ergebnis der quantitativen Phasenanalyse von Probe YAM6Mo. Die Berechnete Reflexlagen sind neben der x -Achse dargestellt, die blauen Linien stehen für berechnete YASO und die schwarzen Linien für YAM Reflexe.

Die Phasenumwandlung von LT-YAM zum HT-YAM wurde für reinen YAM durch Dilatometrie bei 1378°C ermittelt. Die Volumenabnahme bei der Phasenumwandlung betrug $\approx 0,48$ %. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den von [93YAM] veröffentlichten

Umwandlungstemperaturen und Volumenänderungen. Es wurde ebenfalls eine Hysterese beobachtet, die über einen Temperaturbereich von 164°C auftrat. Die von [93Yam] beobachtete Hysterese verlief bei gleichen Heizraten in einem Temperaturbereich von 78°C. [95Yam1] zeigt, dass die Hysterese von der Korngröße beeinflusst wird.

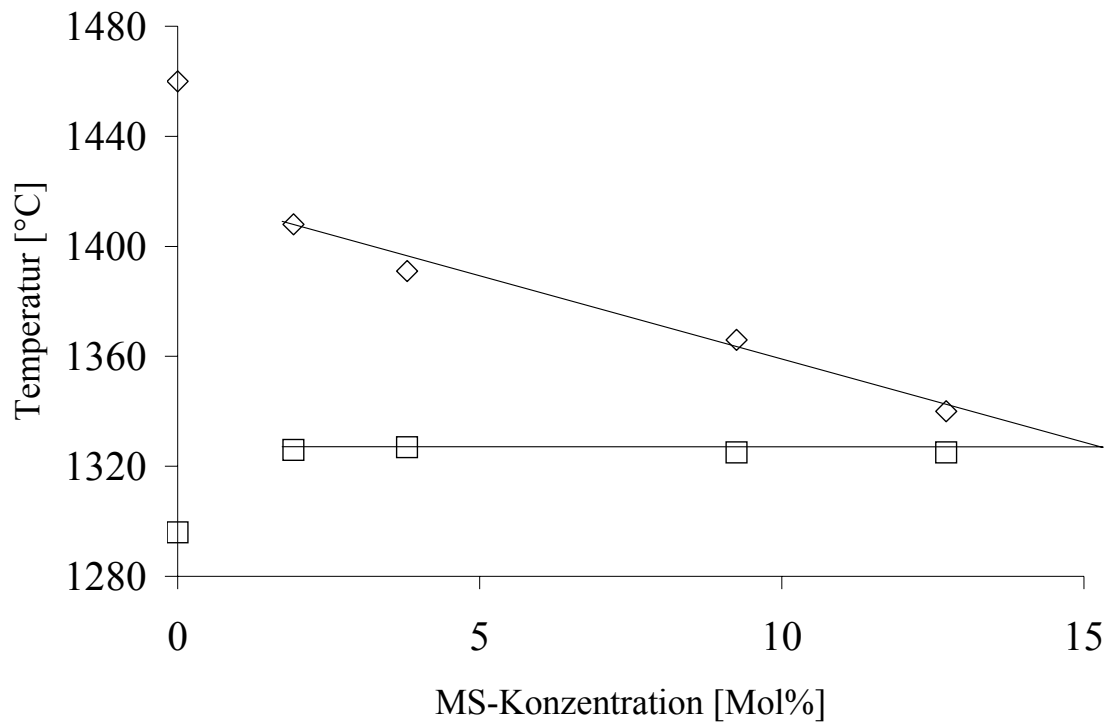


Abbildung 81: Dilatometrisch bestimmte prograde (◇) und retrograde (□) Umwandlungstemperaturen von YAM-MS-Mischungen in Abhängigkeit von der MS-Konzentration.

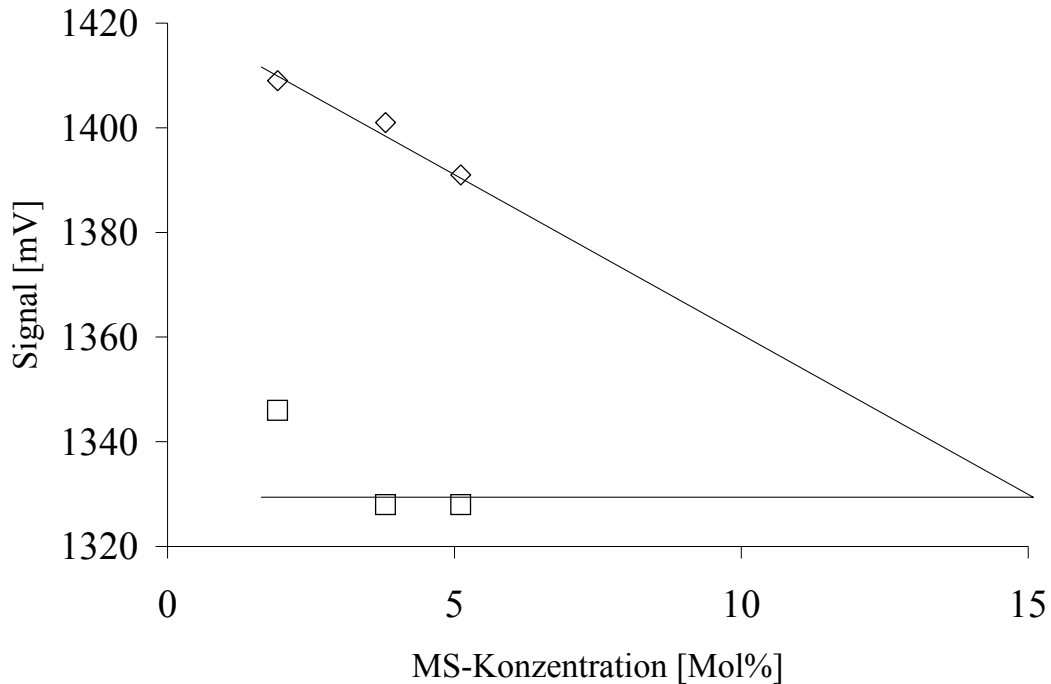


Abbildung 82: Kalorimetrisch bestimmte prograde (◇) und retrograde (□) Umwandlungstemperaturen von YAM-MS-Mischungen in Abhängigkeit von der MS-Konzentration.

Die Hysterese nimmt demnach mit steigender Korngröße ab. Die Hysterese für Proben mit steigendem Si-Gehalt nahm ebenfalls deutlich ab. Anhand der elektronenmikroskopischen Abbildungen ist erkennbar, dass die Korngröße einer Komponente mit steigendem Si-Gehalt zuerst zunimmt, während vereinzelte kleinere Körner einer weiteren Phase mit ausgeprägten Kristallflächen beobachtet wird, die in ihrer Größe stagniert. Bei den großen Körnern handelt es sich demnach um YAM, der mit steigendem Si-Gehalt in den Proben größere Kristalle formt und so die bereits von [95YAM1] beschriebene Verkleinerung der Hysterese bewirkt. Das der mit der Phasenumwandlung verbundene Volumenverlust mit steigendem Si-Gehalt abnimmt und bei der Probe YAM14,28Mo schließlich verschwindet, deutet darauf hin, dass bei höheren Si-Konzentrationen keine Phasenumwandlung mehr stattfindet. Diese Aussage kann durch die kalorimetrischen Untersuchungen bekräftigt werden, da das zur Phasenumwandlung korrespondierende thermische Signal bei der Probe YAM5Mo bereits nicht mehr messbar ist. Eine interessante Beobachtung ist, dass die retrograde Umwandlungstemperatur bei den dilatometrischen und kalorimetrischen Messungen für Proben mit mehr als 2 Mol% MS konstant bleibt (Abbildung 81 und Abbildung 82). Dadurch lässt sich die oben aufgestellte Behauptung von der Existenz eines Zweiphasenfeldes zwischen YAM und YASO-Phase bestätigen. Die Phase YAM löst nur einen begrenzten

Anteil vom Si, was die Umwandlungstemperatur geringfügig senkt. Beim Erreichen des Zweiphasenfeldes, bleibt die YAM-Zusammensetzung stets die gleiche und die Umwandlungstemperatur folglich auch.

Versteht man das Einstellen der Plateautemperatur als Beginn eines Zweiphasenfeldes, so kann die maximale Si-Löslichkeit in YAM annähernd mit der Si-Konzentration in Probe YAM1Mo gleichgesetzt werden. Neben YAM liegt in den Proben die weitere Phase YASO (Yttrium-Aluminium-Silikat-Orthorhombisch) vor. Wenn man das Ergebnis der quantitativen Phasenanalyse aus den Röntgendaten nimmt, und daraus auf die Ausdehnung des Zweiphasenfeldes schließt, beginnt der Homogenitätsbereich von YASO bei ca. 20 Mol % MS. Bei YASO handelt es sich also um eine Lösungsphase der Zusammensetzung $Y_{4-x}Al_{2-5x}Si_{4,5x}O_9$ mit einem breiten Homogenitätsbereich ($0,076 \leq x \leq 0,144$).

Zwei aus diesen Erkenntnissen konstruierte Phasendiagramme sind in Abbildung 83 dargestellt. Entweder ist YASO eine eigenständige Phase, die peritektisch oder kungruent bei Temperaturen über 1800°C schmilzt, oder bei gleichartig hohen Temperaturen besteht eine Verbindung zu einer noch nicht beschriebenen aber möglicherweise existenten orthorhombischen YAM-Hochtemperaturphase, wie sie aus Untersuchungen von [94Tak] abgeleitet werden kann. In beiden Fällen besteht bei Temperaturen zwischen 1800°C und Raumtemperatur ein Zweiphasenfeld, aus YAM und YASO-Phase.

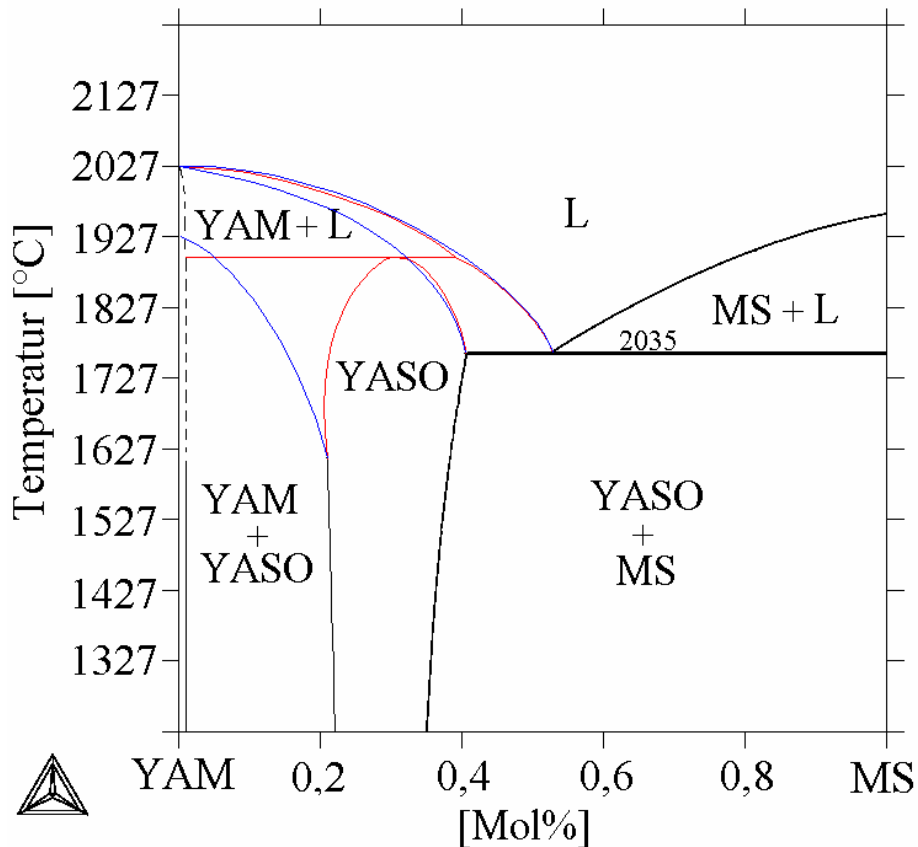


Abbildung 83: Das neu konstruierte quasibinäre System $Y_4Al_2O_9$ - Y_2SiO_5 . Nach aktuellem Kenntnisstand sind zwei Formen denkbar.

Anhand der Untersuchungsergebnisse konnte das Phasendiagramm $Y_4Al_2O_9$ - Y_2SiO_5 auf zwei Arten modifiziert werden. Die über 1800°C liegenden Schmelztemperaturen konnten aufgrund der experimentellen Grenzen nicht bestimmt werden.

Durch Kombination mit den Untersuchungsergebnissen aus Kap. 4 kann für das quasiternäre System Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 eine ergänzte Version erstellt werden, die mit YASM-Phase und YASO-Phase zwei neue quasiternäre Komponenten beinhaltet (Abbildung 84). Oberhalb 1320°C zerfällt YASM-Phase eutektoid, YASO-Phase ist dagegen bis über 1800°C stabil und bildet vermutlich ein Gleichgewicht mit einer Schmelze.

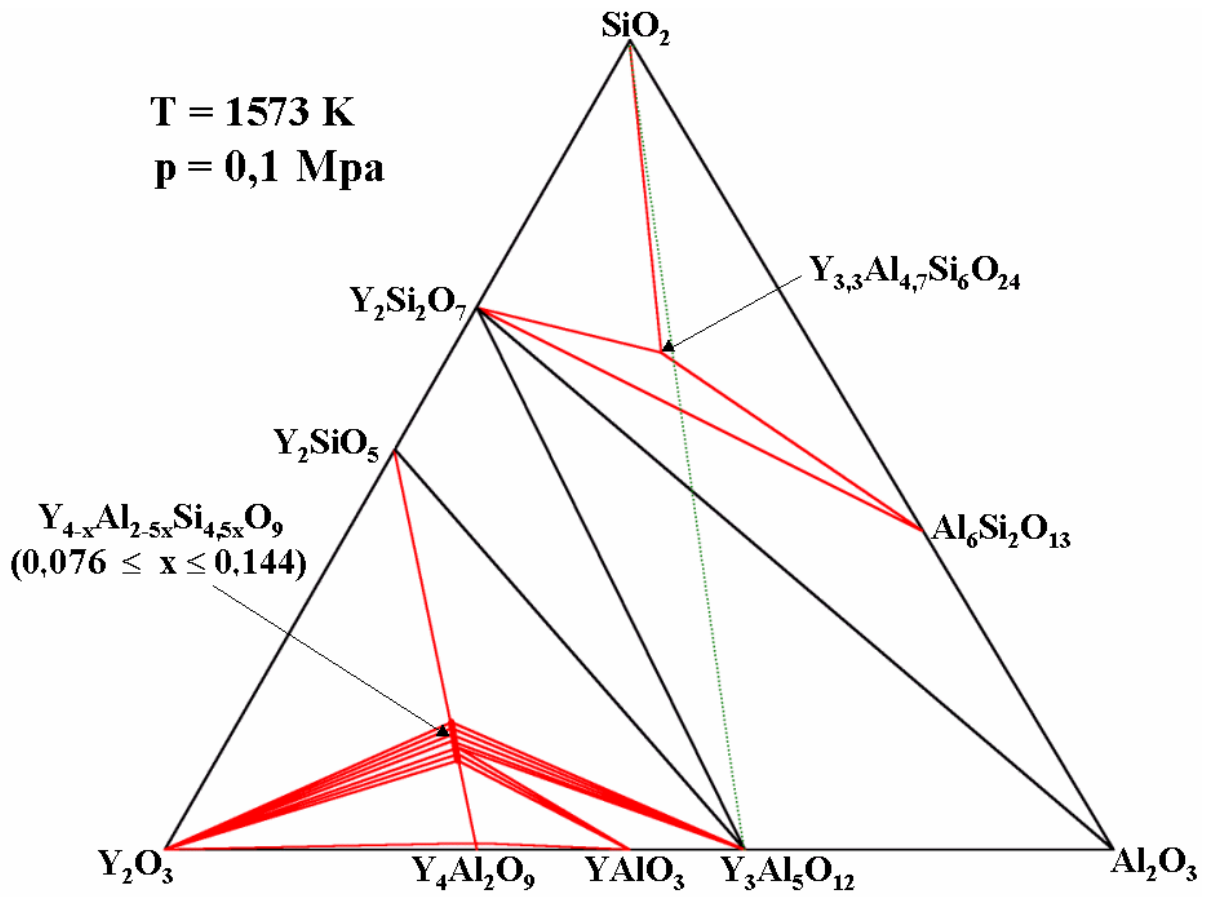


Abbildung 84: Neues Phasendiagramm für das System $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei 1300°C .

8 Summary

8.1 Introduction

Silicon nitride ceramics are distinguished by high hardness, thermal shock resistance and corrosion resistance against aggressive environments. These properties beneficial to use for such ceramics as engine components and cutting tools are connected with the covalent character of atomic bonds in ceramics. However, covalent bonds are simultaneously a reason for difficulties to produce ceramics by conventional sintering of powders. The most common and also cheapest way to produce dense bodies of covalent bonded ceramics is the process of liquid phase sintering (LPS). For this procedure, additives such as alumina and yttria are used with an amount of approximately 8 wt.%. During heat treatment the additives and silica which are always present in silicon nitride powders, form a liquid by the simultaneous partial solution and precipitation of silicon nitride. Phase relationships and melting temperatures of additive systems are of great interest for the fabrication of silicon nitride ceramics. Therefore, the additive system $Y_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ should be well known.

A broad scope of information about this system led to open questions like the stability range of a pseudo ternary phase designated as X-phase or the effect of composition of YAM solid solution on the transition temperature of a martensitic phase transition.

Also a reported phase separation of two amorphous phases in the silica rich region of this system is yet not well understood.

As the consequence of the LPS procedure, the main portion of the additives and the silica remains as glassy grain boundaries and glass pockets. The glass transition temperature of this phase decisively affects the high temperature properties of the silicon nitride ceramics. Recent investigations have shown that the glass transition temperature can be increased by increasing the nitrogen content. However, it is well known that the nitrogen concentration in the glass pockets is almost constant (ca. 4 at.%) independent from the annealing procedure and amount of additives. Therefore, alternatively an increasing silicon content in such glasses at a constant nitrogen concentration has been investigated to test the potential of silica for improving the glass properties. Additional silica can affect the melting temperature of such mixtures and render possible lower sintering temperatures.

An other, often used way to improve the high temperature stability and oxidation resistance of silicon nitride ceramics is the crystallization of the residual glass pockets. Favored crystalline secondary phases are YAG or the J-phase, a solid solution in between the end members $Y_4Al_2O_9$ (YAM) and $Y_4Si_2O_7N_2$ (N-YAM). For the J-phase with an 1:1 composition

of YAM and N-YAM a tetragonal structure has been reported, but no refinement or site occupation of J-phase has been performed yet. Moreover, considering the crystal structures of the J-phase, Pauling's rules for crystal chemistry have been obeyed.

Consequently, there are four chapters focusing on these unresolved problems in the system Y-Si-Al-O-N. The aim was the determination of crystal structures, phase equilibria and stability ranges of new phases and solid solutions as well as the understanding of glass formation in this system. The investigations have been carried out by means of X-ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), differential thermal analysis (DTA), scanning calorimetry (DSC) and dilatometry. Crystal structures have been calculated by a whole powder pattern structure refinement (WPPSR).

8.2 Experimental

All samples have been prepared from powder mixtures of silica, yttria, alumina, and silicon nitride. The annealing temperatures during the synthesis have been in between 1300 and 1700°C. A low overpressure of nitrogen was used for nitrogen containing samples; oxides have been annealed in air. The form of the prepared samples was depending on the further planned investigation they were either sintered bodies or loose powder. For the determination of phase transition and glass transition temperatures, dilatometry was carried out with a Bähr differential dilatometer using sapphire as standard. In all cases the sample sizes were 5 mm in diameter and 10 mm in length. The results have been verified by DSC measurements in a SETARAM HT-calorimeter with a temperature sensor consisting of a Tian-Calvet thermopile arrangement, up to a maximal temperature of 1430°C. Microanalysis and microscopic investigations of polished samples have been performed in a Zeiss Gemini Field-Emission-Microscope with attached EDX-analyzer. X-ray diffraction have been carried out, by using a Siemens D-5000 Diffractometer with $\theta/2\theta$ -arrangement and copper radiation, The measurements were taken from 10 to 140° in 2θ . For the following calculated refinements the commercial software Topaz2R from Bruker AXS company was used.

8.3 Results and discussion

Crystallization experiments carried out on glasses in the system Y-Si-Al-O reveal a new quaternary phase with the composition 8.3 at.% Y, 16 at.% Si, 12.5 at.% Al and 63.2 at.% O. This new phase designated as YASM is crystallizing in the temperature range from 1100°C to 1320°C and can be synthesized only from the liquid. Additionally minor amounts of the secondary phases Mullite, Keiviite and Cristobalite was always present. YASM was

synthesized from high purity powders, which excludes stabilization by impurities. The crystal shape of YASM is needle like with an aspect ratio of 1:50 after 300 h annealing time at 1300°C. An indexing gives a monoclinic unit cell with the parameters $a=15.61 \text{ \AA}$, $b=4.32 \text{ \AA}$, $c=15.01 \text{ \AA}$ and $\beta=111.69^\circ$. The density of YASM is $3,39 \text{ g/cm}^3$ as determined by the Archimedes principle. The calculated asymmetric unit is $\text{Y}_{3,3}\text{Al}_{4,7}\text{Si}_6\text{O}_{24}$. The eutectoid decomposition of YASM has been determined by HT-X-ray diffraction and was observed at 1320°C. YASM decomposes into Cristobalite, Mullite and a new metastable I-type- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. The X-ray diffractographs of I-type- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and YASM show a lot of corresponding reflections which could be related to similarities in the crystal structures. I-type- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ decomposes at 1350°C to the thermodynamically stable modification C-type- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (Keiviite).

In some Y-Si-Al-O glasses leading to YASM, a separation into two amorphous phases was observed. The process of phase separation of an eutectic mixture close to YASM starts at 1186°C during cooling and is completely reversible at 1196°C. Phase separation and reversible homogenization take place within a few seconds. An investigation of phase separated glasses by SEM shows a matrix of a nearly YASM like composition with imbedded spherical bodies containing 98Mol% SiO_2 . Glasses with pure YASM composition don't separate at all. The phase separation was explained by a homogeneous nucleation and growth process due to the formation of an amorphous solid in an undercooled liquid. This phase separation is connected to another mechanism than the spinodal phase separation of two liquids in the System $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

The glass transition temperatures and densities of glasses in the system Y-Si-Al-O-N have been investigated at a constant nitrogen content and systematically changing cation compositions. It could be shown that the glass transition temperature increases with an increasing silicon content. The intensity of the effect of silicon content is like that one for nitrogen. But an increasing silicon content leads to a lower density of the glasses. This is a difference to observations with the influence of nitrogen content which gives a higher density. This density decrease is due to the big differences of the atomic masses of silicon replacing yttrium.

To find out the eutectic composition, five samples with compositions close to the center of the glass forming region have been annealed at 1300°C. From the residual glass of this samples the eutectic composition has been determined by microanalysis to be 6.75 at.% Y, 20.32 at.% Si, 9.83 at.% Al, 58.30 at.% O und 4.80 at.% N. A DTA measurement gives an

eutectic temperature of 1282°C; this is the lowest melting temperature reported in the system Y-Si-Al-O-N.

For the J-phase, a phase often crystallized as secondary phase in glass pockets, 11 samples have been prepared. The refined lattice parameters show over the whole solid solution range a continuous change which leads to a pseudo-rhombic structure according to a 6:4 relation of N-YAM to YAM mixtures. The model for the substitution of oxygen with nitrogen was explained by the investigation of the bonding angle in double-tetrahedron. At first the nitrogen takes place at the outer sites of the double-tetrahedron up to a mixture of N-YAM to YAM corresponding to 3:7. The nitrogen favors the bridging position which significantly affects the bonding angle of these double-tetrahedron. An interpretation of the atomic distances and occupation factors for sites occupied by two elements, was not possible from the calculated values and their corresponding errors. However, for the substitution of oxygen by nitrogen, the validity of Pauling's rules for nitrogen substituted oxides has been approved. At lower nitrogen content the substitution of oxygen by nitrogen is more or less statistical. When the nitrogen content becomes higher, an ordering effect takes place, which is connected to the favored formation of Si-N bonds. This observation should be considered for all solid solutions of the system Me-Si-Al-O-N like Woehlerite, Melilite, Apatite, Sinoite or AlONs and SiAlONs.

In addition the original prediction of a continuous series of a solid solution between YAM and Y_2SiO_5 has been investigated. The main interest focused on a martensitic phase transition occurring in pure YAM at 1377°C and the effect of the chemical composition on the solid solution to this phase transition. Also, the lattice parameters have been refined by Rietveld analysis to determine the assumed expansion of the unit cell by the possible incorporation of oxygen. The investigations have proved instead a mixture of monoclinic YAM and a new rhombic phase designated as YASO. YASO forms a partially solid solution and has the formula $Y_{4-x}Al_{2-5x}Si_{4.5x}O_9$ with the solubility range $0.076 < x < 0.144$ and doesn't show a martensitic phase transition like YAM. The lattice parameters of YASO with $x=0.144$ ($a = 10.398 \text{ \AA}$, $b = 3.699 \text{ \AA}$, $c = 10.526 \text{ \AA}$) have been determined by an indexing using the software DICVOL. These lattice parameters and the diffractographs of the well known phase $Ca_2Y_2Si_2O_9$ and the new phase YASO are very similar. A WPPSR performed for YASO, using the starting parameters from $Ca_2Y_2Si_2O_9$, resulted in an increasing amount of vacancies in the cation sublattices for increasing silicon content. The unit cell volume of YASO decreases with increasing silicon content, due to the formation of vacancies.

As final result, a new phase diagram of the System $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ has been presented. The two new phases YASM and YASO have been added. The observed phase separation is metastable, and thus is not included in the equilibrium phase diagram. Moreover, it is not related to the phase separation in silica rich melts of the system $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

9 Literaturverzeichnis

- [32Zac] W.H. Zachariasen, „The Atomic Arrangement in Glass“, *Am. Ceram. Soc.*, **54**, 3841-3851 (1932)
- [33Zac] W.H. Zachariasen, „Die Struktur der Gläser“, *Glastechnische Berichte*, **11**, 120-123 (1933)
- [41War] B.E. Warren, „Summary of Work on Atomic Arrangements in Glass“, *Am. Ceram. Soc.*, **24**, 256-261 (1941)
- [51Yod] H.S. Yoder, M.L. Keith, „Complete Substitution of Aluminum for Silicon: The System $3\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ --- $3\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ “, *Am. Mineralogist*, **36**, 519-533 (1951)
- [54Kei] M.L. Keith, R. Roy, „Structural Relations Among Double Oxides of Trivalent Elements“, *Am. Mineralogist*, **39**, 1-23 (1954)
- [59War] Warshaw, I., Roy, R., „Stable and Metastable Equilibria in the Systems $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ “, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 434-438 (1959)
- [61Tor] N.A. Toropov, I.A. Bondar, „The $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System“, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 547-550 (1961)
- [62New] R.E. Newnham, Y.M. DeHaan, „Refinement of the α Al_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 and Cr_2O_3 structures“, *Z. f. Kristallographie*, **117**, 235-237 (1962)
- [65Pat] M.G. Paton, E.N. Maslen, „A Refinement of the Structure of Yttria“, *Acta. Cryst.*, **19**, 307-310 (1965)
- [69Bra] C.D. Brandle, H. Steinfink, „The Crystal Structure of $\text{Eu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ “, *Inorg. Chem.*, **8**, 1320-1324 (1969)
- [69Mac] J.F. MacDowell, G.H. Beall, „Immiscibility and Crystallisation in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glasses“, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 17-25 (1969)
- [69Mak] B.A. Maksimov, Yu.A. Kharitonov, V.V. Ilyukhin, N.V. Belov, „Crystal Structure of the Y-Oxysilicate $\text{Y}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$ “, *Soviet Physics-Doklady*, **13**, 1188-1190 (1969)
- [69Sha] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, „Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides“, *Acta Cryst.*, **B25**, 925-946 (1969)
- [70Fel] J. Felsche, „The Crystal Structure of Rare-Earth Silicates“, *Naturwissenschaften*, **57**, 127-128 (1970)
- [74Abe] Abell, J.S., Harris, I.R., Cockayne, B., Lent, B., „Investigation of Phase-Stability in $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ System“, *J. Mater. Sci.*, **9**, 527-537 (1974)

- [75Gau] L.J. Gauckler, H.L. Lukas, G. Petzow, „Contribution to the Phase Diagram $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ “, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 346-347 (1975)
- [75Hus] I.C. Huseby, H.L. Lukas, G. Petzow, „Phase Equilibria in the System $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-BeO-Be}_3\text{N}_2$ “, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 377-380 (1975)
- [76Cou] J.P. Coutures, E. Antic, „Obtention Par Trempe A Partir de L'Etat Liquide D'Une Nouvelle Phase Dans le Systeme $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{*Al}_2\text{O}_3$. Etude Comparative Avec $\text{Nd}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ “, *Mat. Res. Bull.*, **11**, 699-706 (1976)
- [76Jac] K.H. Jack, „The significance of Structure and Phase Equilibria in the Development of Silicon Nitride and SiAlON Ceramics“, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1135 (1976)
- [77Sch] H. Scholze, „Glas“, *Springer Verlag Berlin Heidelberg New York*, (1977)
- [78Jac] K.H. Jack, „The Relationship of Phase Diagrams to Research and Development of Sialons“, *Phase Diagrams: Materials Science and Technology*, **Vol. V**, 241-285 (1978), Academic Press, New York
- [78Nai] I.K. Naik, L.J. Gauckler, T.Y. Tien, „Solid-Liquid Equilibria in the System $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ “, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 332-334 (1978)
- [79Loe] R. E. Loehman, Preparation and Properties of Yttrium-Silicon-Aluminum Oxynitride Glasses“, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 491-294 (1979)
- [79Smi] G.S. Smith, R.L. Snyder, „A Criterion for Rating Powder Diffraction Patterns and Evaluating the Reliability of Powder-Pattern Indexing“, *J. Appl. Cryst.*, **12**, 60-65 (1979).
- [80Gau] L.J. Gauckler, „The System $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ “, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 35-37 (1980)
- [80Zan] A. Zangvil, L.J. Gauckler, M. Rühle, „Indexed X-ray-diffraction Data for the SiAlON X-Phase“, *J. Mater. Sci.*, **15**, 788-790 (1980)
- [81Cla] D.R. Clarke, N.J. Zalusec, R.W. Carpenter, „The Intergranular Phase in Hot-Pressed Silicon Nitride: Evidence for Phase Separation and Crystallisation“, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 608-611 (1981)
- [83Ahn] C.C. Ahn, G. Thomas, „Microstructure and Grain-Boundary Composition of Hot-Pressed Silicon Nitride with Yttria and Alumina“, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 14-17 (1983)
- [83Dre] R.A.L. Drew, S. Hampshire, and K.H. Jack, „The Preparation and Properties of Oxynitride Glasses“, *Progress in Nitrogen Ceramics* (1983)
- [84Ham] S. Hampshire, E. Nestor, R. Flynn, „Yttrium Oxynitride Glasses: Properties and Potential for Crystallisation to Glass-Ceramics“, *J. Eu. Ceram. Soc.*, **14**, 261-273 (1994)
- [86Bon] D.A. Bonnel, „Determination of Crystallisation Mechanisms and Correlation of Grain Boundary Morphology to Mechanical Properties in Silicon Nitride“ Ph.D. Thesis University of Michigan (1986)

- [86Eks] T. Ekström, M. Nygren, „SiAlON Ceramics“, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 259-273 (1992)
- [86Hag] V.B.M. Hageman, H.A.J. Oonk, „Liquid Immiscibility in the SiO₂+MgO, SiO₂+SrO, SiO₂+La₂O₃, and SiO₂+Y₂O₃ Systems“, *Phys. Chem. Glasses*, **27**, 194-198 (1986)
- [86Mor] P. E. D. Morgan, „Pauling’s Second Crystal Rule for Nitrogen-Substituted Crystal Structures“, *J. of Mat. Sci.*, **21**, 4305-4309 (1986)
- [86Tho] D.P. Thompson, „Phase Relationships in Y-Si-Al-O-N Ceramics“, *Mater. Sci. Res.*, Proc. 21st Univ. Conf. on Ceramic Science, Tailoring Multiphase and Composite Ceramics, **20**, Edited by R.E. Tressler, G.L. Messing, C.G. Pantano, R.E. Newnham, Plenum Press, New York, 79-91 (1986)
- [87Bon] D.A. Bonell, T.Y. Tien, M. Rühle, „Controlled Crystallisation of the Amorphous Phase in Silicon Nitride Ceramics“, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 460-465 (1987)
- [87Hya] M.J. Hyatt, D.E. Day, „Glass Properties in the Yttria-Alumina-Silica System“, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C283-C287 (1987)
- [88LeB] A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, „Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction“, *Mat. Res. Bull.*, **23**, 447-452 (1988)
- [89Tho] D.P. Thompson, „The Crystal Chemistry of Nitrogen Ceramics“, *Mater. Sci. Forum*, **47**, 21-42 (1989)
- [90Cin] M.K. Cinibulk, G. Thomas, „Grain-Boundary-Phase Crystallization and Strength of Silicon-Nitride Sintered with a YSiAlON Glass“, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1606-1612 (1990)
- [90Kim] D-H. Kim, C-H. Kim, „Toughening Behavior of Silicon-Carbide with Additions of Alumina and Yttria“, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1432-1434 (1990)
- [91Koh] J.T. Kohli, J.E. Shelby, „Formation and properties of rare earth aluminosilicate glasses“, *Phys. Chem. Glasses*, **32**, 67-71 (1991)
- [91Mur] Y. Murakami, H. Yamamoto, „Phase Equilibria in Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂ System and Phase Separation and Crystallisation Behavior of Glass“, *J. Ceram. Soc. Jap.*, **99**, 215-221 (1991)
- [91Nor] A. Nørlund, R. G. Hazell, „A Comparison of Three Sets of Diffraction Data for Al₂Y₄O₉: X-Ray Synchrotron Powder Data, X-Ray Single Crystal Data from Ag K_α Radiation, and Neutron Single Crystal Data from 1,01 Å Neutrons“, *Acta Chem. Scandinavica*, **45**, 226-230 (1991)
- [91Pap] I. Papadopoulos, „On the Existence and Formation of Y₄Al₂O₉“, *Cryst Res. Technol.*, **26**, 409-411 (1991)

- [91Sjö] J. Sjöberg, G. Helgesson, I. Idrestedt, „Refinement of the Structure of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ “, *Acta Cryst.*, **C47**, 2438-2441 (1991)
- [91Sun] W.-Y. Sun, „Phase Equilibria in Nitrogen Rich YSiAlON System“, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2753-2758 (1991)
- [91Sza] D.V. Szabo, „Zur Kristallisation sekundärer Phasen in SiAlON-Keramiken“ Dissertation Universität Leoben, (1991)
- [92Any] C.C. Anya, A. Hendry, „Stoichiometry and Crystal Structure of X-Phase SiAlON“, *J. Eu. Ceram. Soc.*, **10**, 65-74 (1992)
- [92Ari] I.H. Arita, D.S. Wilkinson, G.R. Purdy, „Crystallisation of Yttria-Alumina-Silica Glasses“, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 3315-3320 (1992)
- [92Jac] K.H. Jack, „SiAlON-Ceramics“, *J. Am. Ceram. Soc.*, [7-9] **10**, 65-74 (1992)
- [92Kle] H.J. Kleebe, M.J. Hoffmann, M. Rühle, „Influence of Secondary Phase Chemistry on Grain-Boundary Film Thickness in Silicon-Nitride“ *Z. f. Metallkd.*, **83**, 610-617 (1992)
- [92Vog] W. Vogel, „Glas Chemie“, Springer-Verlag, 3. Auflage (1992), S.165
- [93Ald] F. Aldinger, H.J. Seifert, „Konstitution als Schlüssel zur Werkstoffentwicklung“, *Z. f. Metallkd.*, **84**, 1-9 (1993)
- [93Cha] M.M. Chadwick, D.S. Wilkinson, „Microstructural Evolution in Annealed and Crept Silicon Nitride“, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 376-384 (1993)
- [93Mur] Y. Murakami, H. Yamamoto, „Phase Equilibria and Properties of Glasses in the Al_2O_3 - Yb_2O_3 - SiO_2 System“, *J. Ceram. Soc. Jap.*, **101**, 1101-1106 (1993)
- [93Nei] U. Neidhardt, H. Schubert, E. Bischoff, G. Petzow, „Gas Pressure Sintering of Si_3N_4 in $\text{N}_2/\text{CO}/(\text{CO}_2)$ Atmosphere“, *Proceedings of the International Conference on Silicon Nitride-based Ceramics*, Stuttgart, 4-6 October, 187-192 (1993)
- [93Sun] J.D. Sunderkötter, E. Grallath, H. Jenett, „Combined Bulk and Surface Analysis of Oxygen Species in Si_3N_4 Powders by means of Carrier-gas Heat-extraction Methods and Auger Electron Spectrometry“, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **346**, 237-240 (1993)
- [93Wör] W. Wörner, „Untersuchung an Si_3N_4 Keramiken mit geringen Additivgehalt“, Dissertation Universität Stuttgart (1993)
- [93Yam] H. Yamane, M. Omori, A. Okubo, T. Hirai, „High-Temperature Phase Transition of $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ “, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2382-2384 (1993)
- [94All] R. Allmann, „Röntgenpulverdiffraktometrie“, Verlag Sven von Loga, Clausthaler Tektonische Hefte 29 (1994)
- [94Grö] J. Gröbner, „Konstitutionsberechnungen im System Y-Al-Si-C-O“, Dissertation Universität Stuttgart (1994)

- [94Ham] S. Hampshire, E. Nestor, R. Flynn, „Yttrium Oxynitride Glasses: Properties and Potential for Crystallisation to Glass-Ceramics“, *J. Eu. Ceram. Soc.*, **14**, 261-273 (1994)
- [94Hua] Z-K. Huang, T-Y. Tien, „Phase Equilibria in the Y-SiAlON System“, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2763-2766 (1994)
- [94Kri] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, „Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode“, 5. Auflage, Vieweg Verlag (1994)
- [94Tak] H. Takizawa, M. Shimada, „Stress-Induced Phase Transformation in the Systems $(\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{Al}_2\text{O}_9$ and $(\text{Y}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{Al}_2\text{O}_9$ “, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2489-2490 (1994)
- [95Hol] A.F. Holleman, E. Wiberg, „Lehrbuch der anorganischen Chemie“, Walter de Gruyter Berlin (1995) S.507 und S.642
- [95Yam1] H. Yamane, K. Ogawara, M. Omori, T. Hirai, „Thermal Expansion and Athermal Phase Transition of $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ Ceramics“, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1230-1232 (1995)
- [95Yam2] H. Yamane, K. Ogawara, M. Omori, T. Hirai, „Phase Transition of Rare-Earth Aluminates ($\text{RE}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) and Rare-Earth Gallates ($\text{RE}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$)“, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 2385-2390 (1995)
- [95Yam3] H. Yamane, M. Omori, T. Hirai, „Thermogravimetry and Rietveld Analysis for the High-Temperature X-ray Powder Diffraction Pattern of $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ “, *J. Mat. Sci. Let.*, **14**, 470-473 (1995)
- [95Yam4] H. Yamane, M. Omori, T. Hirai, „Twin Structure of $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ “, *J. Mat. Sci. Let.*, **14**, 561-563 (1995)
- [96Ger] M. Gervais, A. Douy, „Solid Phase Transformation and Melting of the Compounds $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (Ln=Gd,Dy,Y)“, *Mat. Sci. Eng.*, **B38**, 118-121 (1996)
- [96Mac] K.J.D. MacKenzie, G.J. Gainsford, M.J. Ryan, „Rietveld Refinement of the Crystal Structures of the Yttrium Silicon Oxynitrides $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ (N-Melilite) and $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ (J-Phase)“, *J. Eu. Ceram. Soc.*, **16**, 553-560 (1996)
- [96Tak] H. Takizawa, S. Kanou, S. Uchida, M. Shimada, T. Endo, „High Temperature Orthorhombic Phase of $(\text{R}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (R=Gd, Ho)“, *J. Mat. Sci. Let.*, **15**, 40-42 (1996)
- [97Bar] M. Barsoum, „Fundamentals of Ceramics“, McGraw-Hill (1997)
- [98Fal] L.K.L. Falk, „Electron Spectroscopic Imaging and Fine Probe EDX Analysis of Liquid Phase Sintered Ceramics“, *J. Eu. Ceram. Soc.*, **18**, 2263-2279 (1998)
- [98Ije] V. A. Ijevskii, U. Kolitsch, H. J. Seifert, I. Wiedmann, F. Aldinger, „Aluminium-Containing Ytterbium Nitrogen Woehlerite Solid Solutions. Synthesis, Structure, and some Properties“, *J. Eu. Ceram. Soc.*, **18**, 543-552 (1998)

- [98Ker] A. Kern, „Hochtemperatur-Rietveldanalysen: Möglichkeiten und Grenzen“, Diss. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (1998)
- [98Lid] K. Liddel, D.P. Thompson, P.L. Wang, W.Y. Sun, L. Gao, D.S. Yan, „J-Phase Solid Solution Series in the Dy-Si-Al-O-N System“, *J. Eu. Ceram. Soc.*, **18**, 1479-1492 (1998)
- [98Sch] T. Schaller, J.F. Stebbins, „The Structural Role of Lanthanum and Yttrium in Alumnosilicate Glasses: A ^{27}Al and ^{17}O MAS NMR Study“, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10690-10697 (1998)
- [98Yam1] H. Yamane, M. Shimada, B.A. Hunter, „High Temperature Neutron Diffraction Study of $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ “, *J. Solid State Chem.*, **141**, 466-474 (1998)
- [98Yam2] H. Yamane, T. Nagasawa, Y. Murakami, T. Kamata, D. Shindo, M. Shimada, T. Endo, „The Crystal Structure and Thermal Expansion of $\text{Y}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ “, *Mater. Res. Bull.*, **33**, 845-853 (1998)
- [99Kol] U. Kolitsch, H.J. Seifert, T. Ludwig, F. Aldinger, „Phase Equilibria and Crystal Chemistry in the Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 System“, *J. Mat. Res.*, **14**, 447-455 (1999)
- [99Sch] M. Schmucker, H. Schneider, „Transformation of X-phase SiAlON to Mullite“, *Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1934-1936 (1999)
- [00Coe] A.A. Coelho, „Whole-profile structure solution from powder diffraction data using simulated annealings“, *J. of Applied Crystallography*, **33**, 899-908 (2000)
- [00Gon] M.F. Gonon, J-C. Descamps, F. Cambier, D.P. Thompson, „Determination and refinement of the Crystal Structure of $\text{M}_2\text{SiAlO}_5\text{N}$ "B-Phase" (M=Y,Er,Yb)“, *Ceramics International*, **26**, 105-111 (2000)
- [00Nis] T. Nishimura, M. Mitomo, A. Ishida, H. Gu, „Improvement of high temperature strength and creep of alpha-sialon by grain boundary crystallization“, *Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, Key Engineering Materials*, **171**: 741-746 (2000)
- [00Oli] J.M. Oliveira, R.N. Correia, M.H.V. Fernandez, „Formation of Convolute Silica Precipitates during Amorphous Phase Separation in the $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - SiO_2 - MgO System“, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1296-1298 (2000)
- [01Fab] O. Fabrichnaya, H.J. Seifert, R. Weiland, T. Ludwig, F. Aldinger, A. Navrotsky, „Phase Equilibria and Thermodynamics in the Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 System“, *Z. f. Metallkd.*, **92**, 1083-1097 (2001)
- [01Yam] H. Yamane, T. Sakamoto, S. Kubota, M. Shimada, „Preparation and Phase Transition of $\text{Gd}_4(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_9$ Solid Solution“, *J. Mat. Sci.*, **36**, 307-311 (2001)
- [02Lud] T. Ludwig, persönliche Mitteilungen

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Dirk Matusch

Straße: Heerstraße 35

PLZ/Wohnort: 70563 Stuttgart

Geburtsdatum/-ort: 25.06.1970 / Kirchhohen

Familienstand: Verheiratet / 3 Kinder

Staatsangehörigkeit: Deutsch

Schulbildung

Von August 1976 bis Mai 1989:

Besuch der Integrierten Gesamtschule Hannover, Roderbruch

Studium

Von Oktober 1990 bis Dezember 1998:

Studium der Mineralogie an der Universität Hannover

Promotionsstudium

Von April 1999 bis Juni 2002

Am Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart, Abteilung für Materialsynthese und Gefügedesign

Wissenschaftliche Tätigkeit

Von Juli 2002 bis März 2003

Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Nichtmetallische Anorganische Materialien (INAM) der Universität Stuttgart.