



Max-Planck-Institut für Metallforschung
Stuttgart

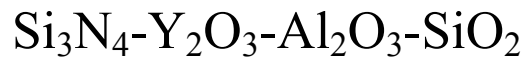
**Thermoanalytische und konstitutionelle
Charakterisierung des Systems $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$**

Thomas Ludwig

Dissertation
an der
Universität Stuttgart

Bericht Nr. 216
Juli 2008

Thermoanalytische und konstitutionelle
Charakterisierung des Systems



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

vorgelegt von

Thomas Ludwig

aus Balingen

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

Mitberichter: Priv. Doz. Dr. rer. nat. Joachim Bill

Mitprüfer: Prof. Dr. rer. nat. Hans Jürgen Seifert

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Thomas Schleid

Tag der mündlichen Prüfung: 25.07.2008

Institut für Nichtmetallische Anorganische Werkstoffe der Universität Stuttgart
Max-Planck-Institut für Metallforschung

Stuttgart 2008

Herrn Professor Dr. rer. nat. F. Aldinger als Leiter des Pulvermetallurgischen Laboratoriums, danke ich besonders für die Möglichkeit der Anfertigung der Dissertation an seinem Institut und für die ständige Förderung und Unterstützung.

Herrn Dr. J. Bill danke ich für die Übernahme des Mitberichts.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. H.-J. Seifert für die Betreuung der Arbeit und für die stete Bereitschaft zur Diskussion mit vielen wertvollen Anregungen und Ratschlägen.

Ebenfalls danke ich Herrn Dr. U. Kolitsch für die Diskussionsbereitschaft und seinen Anregungen zur Hochtemperatur-Kalorimetrie.

Bei Frau Professor Alexandra Navrotsky möchte mich für die Möglichkeit der Nutzung der Anlagen an ihrem Institut im Rahmen eines Austauschprojekts und ihrer Diskussionsbereitschaft und Anregungen bedanken.

Außerdem möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Max-Planck-Instituts für die freundschaftliche Zusammenarbeit bedanken. Ein besonderer Dank geht an Frau M. Thomas, Herrn W. Gielen und Herrn H. Kummer.

Schließlich möchte ich mich auch bei meiner Familie bedanken, insbesondere bei meiner Frau für die volle und ganze Unterstützung, ohne deren Hilfe diese Arbeit letztendlich nicht möglich gewesen wäre.

Inhaltsverzeichnis

1	Summary.....	6
1.1	Introduction	6
1.2	Experiments.....	6
1.3	Results and Discussion.....	9
1.3.1	The temperature and melting enthalpy of the eutectic in the system Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2	9
1.3.2	A new phase in the system Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2	9
1.3.3	Heat capacity	10
1.3.4	Enthalpy of formation.....	13
1.3.5	Crystallisation of Yttrium-SiAlON-Glasses.....	15
2	Zusammenfassung	19
3	Einleitung und Zielsetzung.....	21
4	Grundlagen und Literaturübersicht.....	24
4.1	Wärmekapazität.....	24
4.2	Der amorphe Zustand (Gläser)	25
4.3	Spezielle Charakterisierungsmethoden bei hohen Temperaturen ($T > 800^\circ C$).....	31
4.3.1	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	31
4.3.2	Hochtemperatur-Einwurf-Lösungskalorimetrie	35
4.3.3	Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie.....	40
4.4	Yttriumsilikate und -aluminate.....	45
4.4.1	Yttriumsilikate.....	45
4.4.2	Yttriumaluminate.....	46
4.5	Das System Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2	47
4.6	Oxinitridische Phasen im System Si_3N_4 - Y_2O_3 - SiO_2	48
4.6.1	Die Struktur der Oxinitride.....	50
4.6.2	Y-N-Apatit.....	50
4.6.3	Melilith	52
4.6.4	Wöhlerit.....	53
4.6.5	Wollastonit	55
4.7	Gläser im System Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2	56
5	Experimentelle Durchführung.....	60
5.1	Probenherstellung.....	60

5.1.1	Ausgangssubstanzen	60
5.1.2	Herstellung der Pulvermischungen	60
5.1.3	Yttriumsilikate und -aluminate	61
5.1.4	Das System $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$	61
5.1.5	Oxinitridphasen im System $Si_3N_4-Y_2O_3-SiO_2$	62
5.1.6	Yttrium-SiAlON-Gläser (System $Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$).....	63
5.2	Probenpräparation	63
5.3	Probencharakterisierung	64
5.3.1	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	64
5.3.2	Rasterelektronenmikroskopie mit EDS und Mikrosonde	65
5.3.3	Hochtemperatur-Wärmeflusskalorimetrie	65
5.3.3.1	Messung der Wärmekapazität	65
5.3.3.2	Messung der Umwandlungstemperaturen und -wärmen	66
5.3.3.3	Kristallisationsuntersuchungen der Gläser	66
5.3.4	Hochtemperatur-Einwurf-Lösungskalorimetrie.....	66
5.3.4.1	Kalibrierung	66
5.3.4.2	Probenmessungen.....	67
5.3.5	Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie	68
5.3.6	Simultane Thermische Analyse	68
6	Ergebnisse	70
6.1	Das System $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$	70
6.1.1	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	70
6.1.2	Rasterelektronenmikroskopie mit EDS und Mikrosonde	71
6.1.3	Hochtemperatur-Wärmeflusskalorimetrie	72
6.1.4	Eine neue Phase im System $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$	73
6.1.4.1	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	75
6.1.4.2	Rasterelektronenmikroskopie mit EDX und Mikrosonde.....	78
6.2	Oxinitridphasen im System $Si_3N_4-Y_2O_3-SiO_2$	80
6.2.1	Phasenanalyse	80
6.2.2	Kalorimetrie	82
6.2.2.1	Hochtemperatur-Wärmeflusskalorimetrie	82
6.2.2.2	Einwurflösungskalorimetrie.....	84
6.2.3	Simultane Thermische Analyse	90

6.3	Yttrium-SiAlON-Gläser (System $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)	91
6.3.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	92
6.3.2	Rasterelektronenmikroskopie mit EDS und Mikrosonde.....	95
6.3.3	Hochtemperatur-Wärmeflusskalorimetrie	99
6.3.4	Simultane thermische Analyse	100
6.3.5	Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie.....	101
7	Diskussion	105
7.1	Das System $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	105
7.1.1	Eutektische Temperatur und Schmelzenthalpie des Eutektikums auf der SiO_2 -reichen Seite.....	105
7.1.2	Die neue Phase im System $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	105
7.2	Die Bildungsenthalpie von Oxinitridphasen im System $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	107
7.2.1	Yttrium-Aluminate	108
7.2.2	Seltenerd-Silikate	109
7.2.3	Oxinitridphasen	110
7.3	Gläser im System $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	111
7.3.1	Hochtemperaturkalorimetrie.....	111
7.3.2	Simultane thermische Analyse der stickstoffhaltigen Glasproben.....	113
7.3.3	Kristallisationsexperimente an stickstoffhaltigen Gläsern	115
7.3.4	Kristallisationsuntersuchungen mit Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie	116
8	Literaturverzeichnis.....	118

1 Summary

1.1 Introduction

The most common additives for liquid phase sintering of Si_3N_4 are Y_2O_3 and Al_2O_3 . These oxides form a liquid phase with SiO_2 , always found at the surface of silicon nitride powder particles. At higher temperature the liquid phase will dissolve nitrogen. After sintering the liquid phase will remain as an amorphous nitrogen containing secondary phase at the grain boundaries and triple junctions. During a second heat treatment it is possible to crystallise some of the secondary phase in the triple junctions and form so called oxinitrides like Apatite $\text{Y}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$, Melilite $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ and Woehlerite $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$.

The determination of phase equilibria and thermodynamic properties of rare earth compounds involved in this multi-component system like rare earth silicates, aluminates, alumosilicates, and oxinitrides are of high importance. Based on such data, the microstructure of the mentioned high-performance ceramics can be controlled and so their properties and behaviour optimised. One of the most sophisticated methods, which allows the thermodynamic calculation of multinary subsystems of the whole complex system with extrapolations into higher-component systems is the so called CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) method. This will reduce the amount of time-consuming experimental work.

Most of the scientific work, which has been done so far, dealt with the improving of mechanical and thermomechanical properties and their relations to the microstructure by improving the sintering process. Even though data on phase relationships, thermodynamic and thermochemical properties of that system with its rare earth subsystems still are rather scarce. The aim of this work is to look closer into silicon nitride based systems and gather more information to help to optimise the thermodynamical calculations.

1.2 Experiments

The samples were prepared using the so called „mixed oxide“ method. Stoichiometric amounts of dried Si_3N_4 (H.C.Starck, Germany), Y_2O_3 or Yb_2O_3 (Auer-Remy, France), Al_2O_3 (Heraeus, Germany or Sumitomo, Japan) and SiO_2 (Aerosil 200, Degussa, Germany) were wet mixed in an agate. After cold isostatic pressing of pellets, the green bodies were heat treated under different conditions. The pure oxide samples were sintered for 100 hours in air using a box furnace at 1600°C for the silicate and at 1700°C for the aluminate. The silicate

sample was annealed stepwise in the temperature range from 1600°C to 1400°C, each 50°C for 100 hours in order to obtain the pure D-modification. The samples were checked with X-ray powder diffraction (XRD)

For the synthesis of the oxinitride compounds appropriate mixtures of Y_2O_3 (99.99%, Auer-Remy, France), SiO_2 (Aerosil 200, 99.8%, Degussa, Germany) and Si_3N_4 (GP 14/11, H.C.Starck, Germany) were prepared. The oxygen content of silicon nitride was taken into account when calculating the compositions. For compacting, the powder mixtures were cold isostatic pressed at 625 MPa. The compositions, except the melilite, were fired in the temperature range between 1650°C and 1680°C in nitrogen atmosphere at 0.3 MPa for 4 hours, using a graphite furnace and boron nitride crucibles.

The melilite powder mixture was prepared and homogenized in an agate mortar with Isopropanol, followed by cold isostatic pressing at 625 MPa. The heat treatment was done in two steps. First the sample was embedded in silicon nitride powder, which was surrounded by small graphite balls in boron nitride crucibles and heated at 1725°C in a graphite furnace for 10 hours and 3 bar nitrogen overpressure. Then in the second step the silicon powder bed was exchanged by a mixture of silicon nitride and yttria. The heating program was similar to the first step.

The final sample compositions were first checked with X-ray powder diffraction (XRD). The phase purity of the samples was proofed with scanning electron microscopy (SEM) with back scattered electron detector (BSE). The quantitative analysis of the phases were done with electron microprobe analysis. The samples were found to be phase pure and the composition were close to the stoichiometry within the experimental errors of the analysing method.

The heat of formation were measured with high temperature solution calorimetry in molten alkaline borate (48 wt.% sodium borate- 52 wt.% lithium borate) [77Nav, 97Nav, 97Lia, 99Lia]. The samples were dropped from room temperature into the calorimeter operating at 800°C. To avoid oxidative corrosion of the quartz glass liners of the crucible holders by evaporating or splashing alkaline borate solvent, the Pt-crucibles were covered with alumina lids. The sides of the lids, located towards the solvent were coated with a Au-Pd alloy to prevent reactions. Oxygen was bubbled through the solvent in order to stir the solvent and to support the oxidation of nitrous samples. This should increase the dissolubility. To speed up the dissolution of the specimen, the aluminate and nitrous silicate had to be mixed with powdered Alkali borate.

The heat content of the oxinitrides were directly measured under use of a Tian-Calvet-type high temperature differential scanning calorimeter (Multi-Detector HTC, SETARAM SA, France). The calorimeter was operated in the temperature range between 773 and 1673 K in Argon atmosphere. To avoid contamination reactions with the usually used platinum crucibles, smaller crucibles of aluminium oxide were inserted. Heat capacity data are usually measured with the continuous method in three steps. The first step is to record the base line of the system by measuring two empty crucibles. Then it is necessary to measure a standard sample with well known heat capacity like alumina. In a third step, the sample to be studied (with unknown heat capacity) is measured. The heat capacity of the sample is then calculated by direct comparison with the accurately known heat capacity of the alumina standard, according to

$$\frac{C_p(\text{sample})}{C_p(\text{ref.})} = \frac{X_{\text{sample}}}{X_{\text{ref.}}} \cdot \frac{m_{\text{ref.}}}{m_{\text{sample}}}$$

Here, X_{sample} and $X_{\text{ref.}}$ mean the difference of the measured heat flow between the sample and the base line or between the reference and the base line, and m_{sample} and $m_{\text{ref.}}$ mean the mass of the sample and the reference respectively.

Nitrogen loss under measuring conditions was controlled by simulation of the experiments by simultaneous thermal analysis in Argon atmosphere (STA 409, Netzsch, Germany). No weight loss could be detected. The samples were checked with XRD before and after the thermal analysis as well and no changes could be seen.

SiAlON glass mixtures were molten either in a chamber furnace at 1450°C, followed by quenching in water for the nitrogen free samples or under nitrogen atmosphere at 1600°C and direct switch off of the furnace. Here a water quenching was not possible, but there wasn't any indication that the cooling rate of the water cooled furnace was not sufficient enough. High temperature x-ray diffraction experiments were carried out with a high temperature chamber HTK 10 (A.Paar, Germany) attached to a X-ray diffractometer D500 Kristalloflex (Siemens, Germany) with a multichannel analyser MCA (MBraun, Germany). The samples were heated under vacuum on a platinum heating stripe.

1.3 Results and Discussion

1.3.1 The temperature and melting enthalpy of the eutectic in the system $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$

The measured value for the eutectic is $1371\pm 5^\circ C$ and is similar to the value estimated by Kolitsch [95Kol]. The corresponding enthalpy of fusion is $24,73\pm 5$ kJ/mol. In the literature, only values for the eutectic temperature can be found.

1.3.2 A new phase in the system $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$

With the scanning calorimetry experiments, an additional heat effect could be measured at sample P1-100 when the scan was repeated after a high cooling rate of 99 K/min (see Figure 1.1).

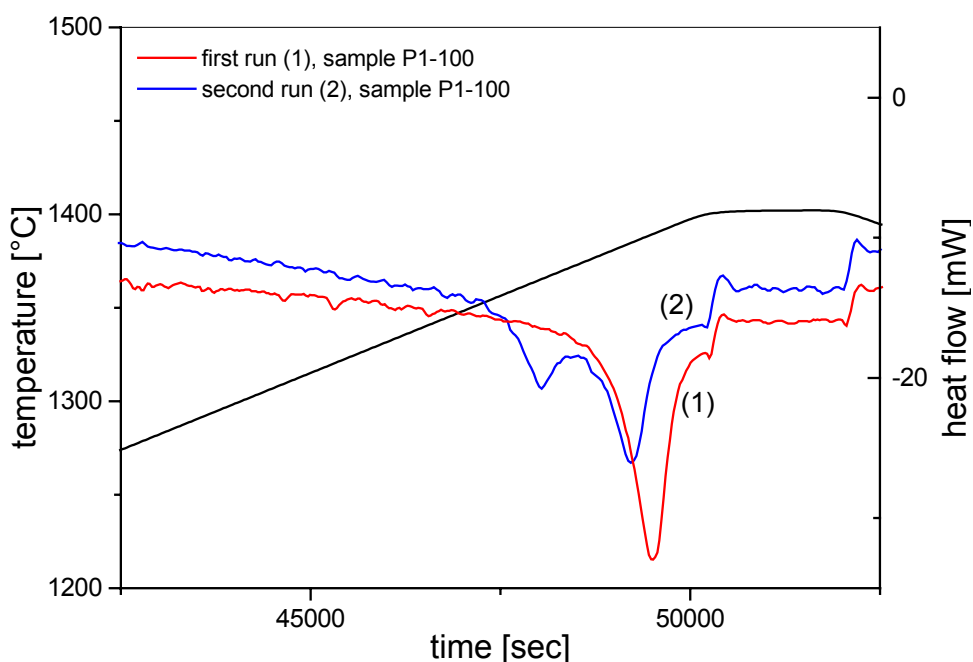


Figure 1.1: scanning calorimetry of the sample P1-100. The second run shows an additional effect due to a reaction of the new phase

To investigate that phenomenon in detail, a second amorphous sample P2 with a similar chemical analysis was prepared and annealed at different temperatures. After 100 h of annealing at $1350^\circ C$, peaks in the diffraction pattern could be detected already, which did not belong to any known phases.

Figure 1.2 is showing the X-ray diffraction pattern of a P2 sample after 500h of annealing at $1350^\circ C$. The unknown peaks are marked with an X.

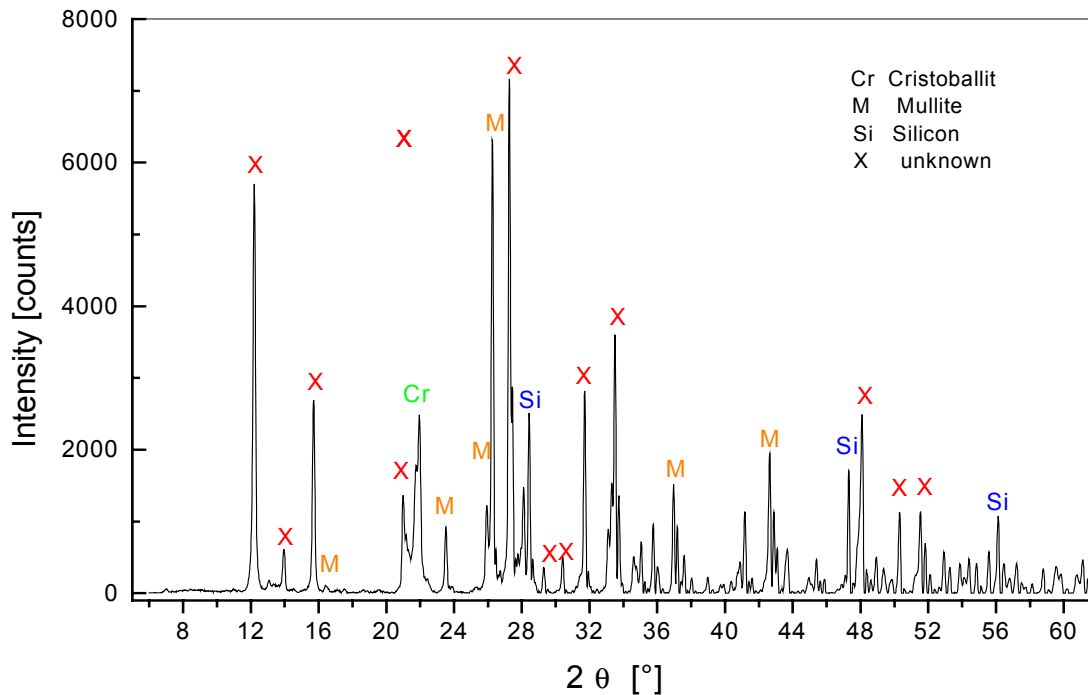


Figure 1.2: X-ray diffraction of the sample P2-500 after annealing for 500 hours at 1340°C. The unknown phase is labelled with X.

With standard symmetry analysing programs like DICVOL or TREOR, it was not possible to determine the lattice type of the new phase. Due to this result, it was estimated, that the new phase shows a shifted lattice with triclinic symmetry only. To prepare a pure new phase without any contamination of other phases was also yet not possible.

1.3.3 Heat capacity

The heat capacity of the oxinitride compounds yttrium nitrogen Apatite, Melilite and Woehlerite was directly measured in the temperature range between 773 and 1673 Kelvin in comparison to pure aluminium oxide as a standard. The results of the determination are summarised in Table 1.1.

For each case the heat capacity shows a strong deviation from the rule of Neumann-Kopp, calculated from the compounds, the nitrides and oxides respectively. The deviation is positive for Y-N-Apatite and Y-N-Woehlerite and about 14 to 15 %. In the case of the sample Y-N-Melilite the deviation is 17% negative. If there are experimental uncertainties, the deviation should be either positive or negative showing a systematic error. There must be a structural influence, which causes these deviations. Figure 1.3 to Figure 1.5 are showing the measured data and the estimated heat capacity after the rule of Neumann-Kopp.

Table 1.1: Heat capacity of Y-N-Apatite $Y_5(SiO_4)_3N$, Y-N-Melilite $Y_2Si_3O_3N_4$ and Y-N-Woehlerite $Y_4Si_2O_7N_2$. The unit is [J/KMol].

T [K]	$Y_5(SiO_4)_3N$	$Y_2Si_3O_3N_4$	$Y_4Si_2O_7N_2$
773,15	572,08	359,41	383,31
873,25	587,30	362,35	391,40
973,35	599,78	371,55	399,13
1073,35	609,77	377,25	404,46
1173,35	618,50	383,32	408,33
1273,35	626,74	388,65	412,74
1373,25	634,48	395,64	418,26
1473,25	641,96	403,55	424,14
1573,35	644,46	409,44	430,77
1673,25	651,45	414,95	435,55

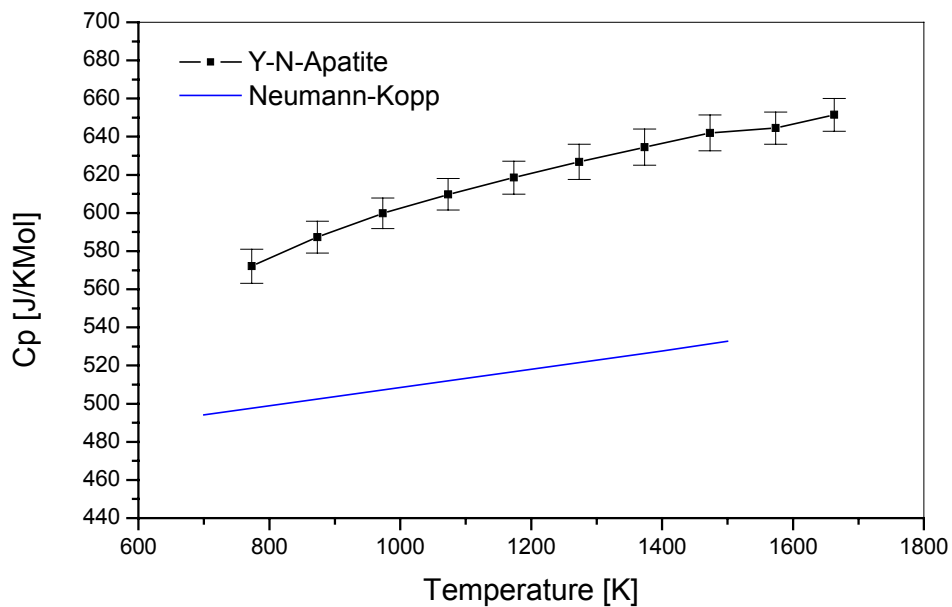


Figure 1.3: Heat capacity of Y-N-Apatit ($Y_{10}(SiO_4)_6N_2$), measured in the temperature range from 773 to 1673 K. In comparison the estimated heat capacity after Neumann-Kopp

An explanation could be laying in the lattice vibration frequency distribution, the limiting factor of the energy accumulation ability (heat capacity), which could be disturbed by introducing the nitrogen ions in the lattice. This disturbance might depend on both, the lattice

type and the amount of nitrogen ions dissolved in the lattice and could be investigated by spectroscopy and partially introduced nitrogen ions. Due to missing literature data, an explanation for this unusual behaviour is not possible.

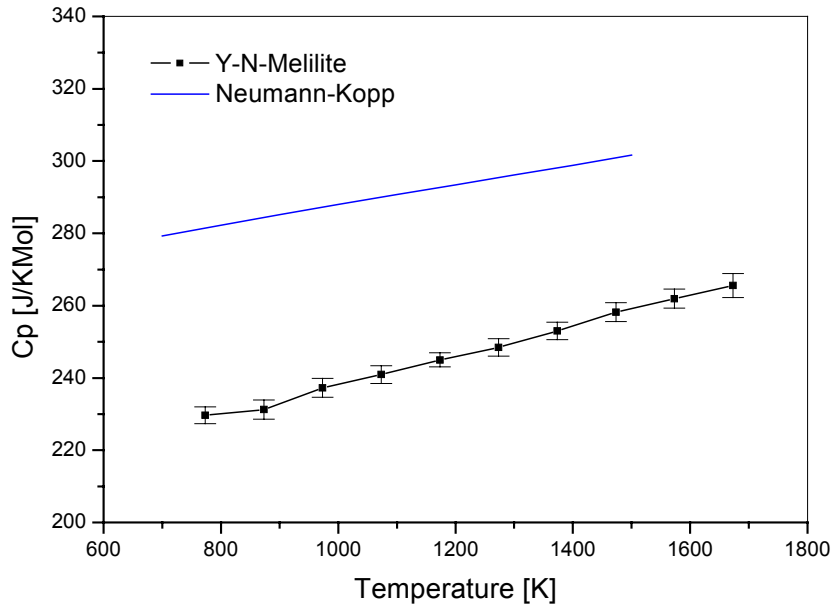


Figure 1.4: Heat capacity of Y-N-Melilite ($\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$), measured in the temperature range from 773 to 1673 K. In comparison the estimated heat capacity after Neumann-Kopp.

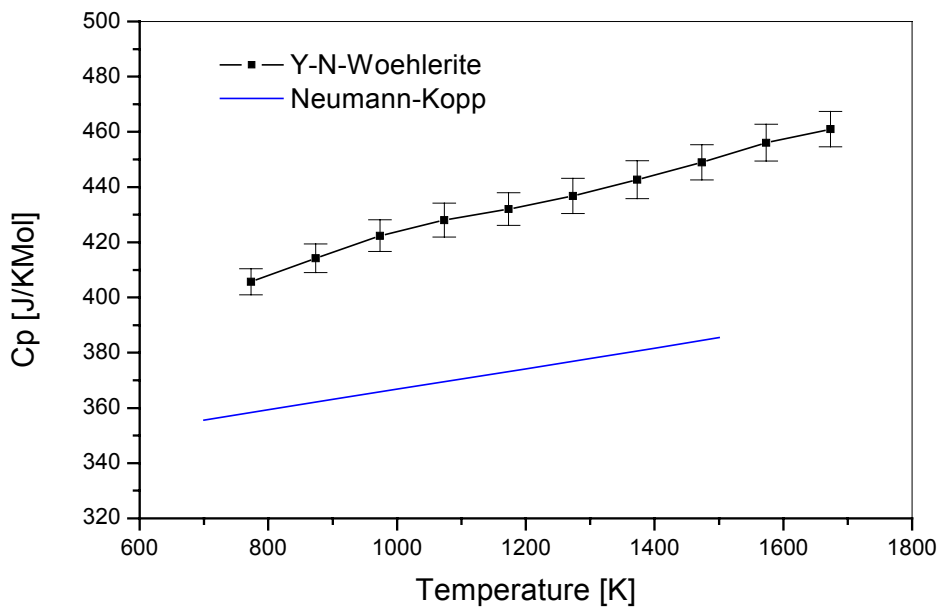


Figure 1.5: Heat capacity of Y-N-Woehlerit ($\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$), measured in the temperature range from 773 to 1673 K. In comparison the estimated heat capacity after Neumann-Kopp.

1.3.4 Enthalpy of formation

The enthalpy of formation of the compounds yttrium and ytterbium disilicate, the monoclinic yttrium aluminate, the yttrium apatite and the yttrium woehlerite were calculated from the enthalpy of drop solution of the mentioned compounds and the oxides and nitrides or elements respectively. The average values of the determined enthalpy of drop solution are summarized in Table 1.2. For the oxides and nitrides earlier measured values in molten alkali borate at 800°C were used. The heat of formation from the elements and the compounds can be calculated using a thermochemical cycle. An example is shown in Table 1.3.

Including the heat of formation of the other aluminates $YAlO_3$ (YAP) und $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) investigated by Kanke et al [98Kan] and comparing them all, it seems like the heat of formation is increasing with increasing alumina content. After Kanke, there is a correlation between the SE-O binding distance and so between the ionic strength and the heat of formation. The size of the SE-Kation controls the amount of distortions of the cell and that controls the heat of formation. The higher the deformation at the same size and co-ordination number of the Kation (6-fold coordinated) the lower the heat of formation. The binding strength of the four-fold coordinated aluminium in the monoclinic aluminate might be lower than the one of the octahedral coordinated in the other aluminates and that allows the formation of solid solutions with silicon, reported by Kolitsch et al.[98Kol, 99Kol]. Table 1.4 summarises the results of the calculation.

Table 1.2: Enthalpy of drop solution of the compounds in molten alkali borate.

Phase	ΔH_f [kJ/Mol]
Y_2SiO_5 B-Modification	$198,26 \pm 4,25$
Yb_2SiO_5 B-Modification	$223,48 \pm 6,45$
$Y_{10}(SiO_4)_4N_2$	$-92,60 \pm 2,35$
$Y_4Al_2O_9$	$366,05 \pm 4,03$
$Y_4Si_2O_7N_2$	$-592,53 \pm 12,58$

Table 1.3: Thermochemical cycle for the calculation of the heat of formation from compounds (Example).

Reaction	
(1)	$A_2B_2C_7$ (solid, 25 °C) \rightarrow A_2C_3 (dis., 800 °C) + 2 BC_2 (dis., 800 °C) ΔH_{EL1}
(2)	A_2C_3 (solid, 25 °C) \rightarrow A_2C_3 (dis., 800 °C) ΔH_{EL2}
(3)	BC_2 (solid, 25 °C) \rightarrow BC_2 (dis., 800 °C) ΔH_{EL3}
	A_2C_3 (solid, 25 °C) + 2 BC_2 (solid, 25 °C) \rightarrow $A_2B_2C_7$ (solid, 25 °C) $\Delta H_f = - \Delta H_{EL1} + \Delta H_{EL2} + 2 \Delta H_{EL3}$

Table 1.4: Heat of formation calculated from the compounds and elements.

Phase	ΔH_f [kJ/Mol] compounds	ΔH_f^0 [kJ/Mol] elements
Y_2SiO_5 B-Typ	$-52,53 \pm 4,83$	$-2868,54 \pm 5,34$
Yb_2SiO_5 B-Typ	$-49,45 \pm 8,17$	$-2774,75 \pm 8,21$
$Y_{10}(SiO_4)_4N_2$	$-94,53 \pm 11,66$	$-14142,20 \pm 16,48$
$Y_4Al_2O_9$	$-6,24 \pm 6,21$	$-5492,56 \pm 7,79$
$Y_4Si_2O_7N_2$	$-70,05 \pm 10,90$	$-4812,53 \pm 14,74$

Cordfunke measured the same type of disilicate, prepared by a different technique and got the value -3854.8 ± 6.8 kJ/Mol for the heat of formation, which is different from that we had obtained. At first it was thought, that there might be some problems by the dissolution of the silicate samples by forming compounds like borates. But SEM investigations showed no evidence of this. So the reason for the difference has to be found elsewhere. Cordfunke wrote, that it was not possible to analyse the retained silicate sample after preparation, because it was not possible to dissolve it, but he had assumed that it was pure. The other reason might be the different calorimetric technique and solvent. Cordfunke used a mixture of HCL and HF to

dissolve the samples at room temperature, while a high temperature Tian-Calvet type twin calorimeter with a molten borate solvent at 800°C was used in this measurement.

1.3.5 Crystallisation of Yttrium-SiAlON-Glasses

The amorphous SiAlON-glass-samples were crystallized and investigated in the high temperature x-ray diffraction equipment as well as in the high temperature calorimeter (HTC) and in the simultaneous thermal analysis system (STA). Mainly different modifications of the yttrium disilicate were found first during and after the crystallisation experiments. The silicates were found with dendritic appearance, big porosity could be seen at the samples outer areas. After the silicates, aluminates and nitrogen containing phases were seen.

The glass transition temperature T_G and the crystallisation temperature T_C was measured. From the measured values, the heat of crystallisation was determined with the HTC (see Figure 1.6). The results are summarized in Table 1.5.

Table 1.5: Glass transition temperature T_G , crystallisation temperature T_C and heat of crystallisation of different SiAlON-glasses.

Probe	T_G [°C]	T_c [°C]	ΔH_c [J/g]
P2	905	1156	-
P3	902	1169	-
P4	938	1161	-128,835
P5	963	1185	-93,761

Figure 1.6 indicates, that the glass transition temperature is increasing with increasing Nitrogen-content. The same behaviour evinces the crystallisation temperature. Due to an increased viscosity of the glass by increasing the amount of bindings with more and more implemented nitrogen ions in the glass structure, the glass transition temperature raises. The crystallisation temperature also depends upon the amount of bindings. The more bindings are present, the lower is the movability of the single ions and more energy is necessary to move bindings and to build a regular crystalline structure. The result is a higher crystallisation temperature.

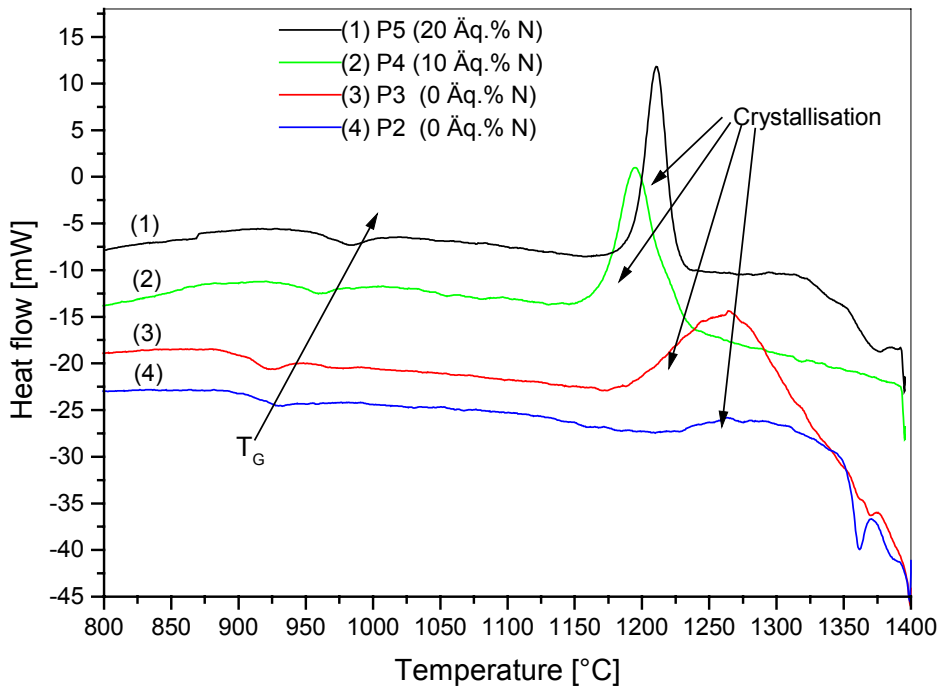


Figure 1.6: HTC-measurement of 4 different glass samples with different nitrogen-content and chemical composition.

At higher temperature an endothermic effect can be seen. This effect is most probably caused by the eutectic melting process. The measured temperature of about 1346 to 1347°C would be close to that previously measured eutectic temperature.

The approval of the measured temperature with STA gave some interesting results. First the temperature measured in Argon (similar to HTC) and Nitrogen gas are a bit lower than the HTC results but with similar onset behaviour. Second the gas type doesn't change the onset temperature, and third there is a second exothermic effect, which is more visible and stronger with nitrogen atmosphere.

The different onset temperatures could be caused by a different set up of the measuring equipment. During the heating process the glass samples do not seem to change their nitrogen contents and so the gas type did not influence the onset of the glass transition. But reaching the exothermic reaction, an higher offer of nitrogen could support the crystallisation of, maybe nitrogen containing phases like oxinitrides.

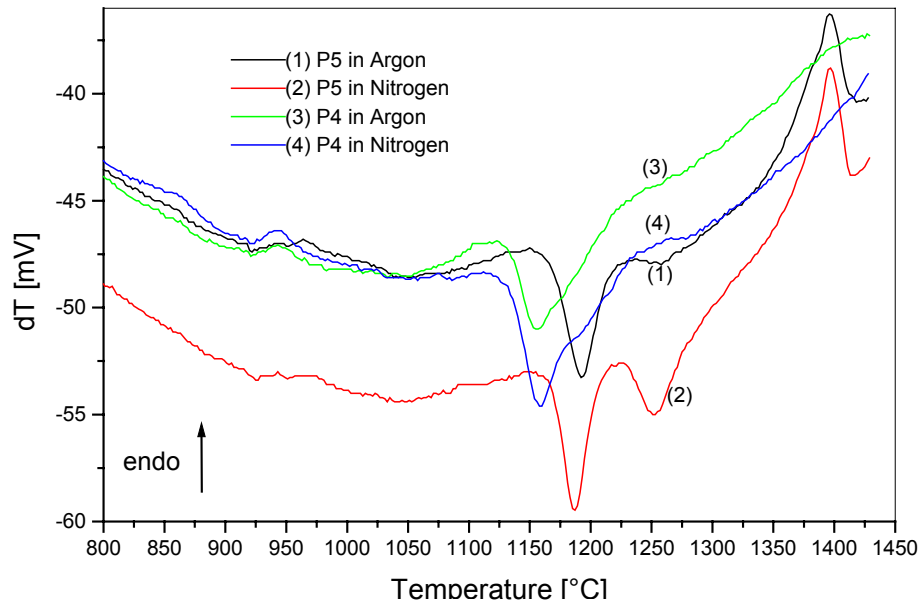


Figure 1.7: STA measurement of the samples P 4 and P5 in Argon or Nitrogen atmosphere.

With phase analyses, oxinitride phases couldn't be found afterwards. This could mean, that the endothermic reaction at higher temperature is caused by a kind of eutectic or monotectic reaction with release of nitrogen and leaving aluminates plus silicates as residual phases. Simulating these experiments in tube furnaces showed a nitrogen containing phase, the so called D-Phase $YSi_2AlO_4N_2$, above 1200°C annealing temperature but not at lower temperature. The nitrogen content of this D-Phase is quite high compared to the starting chemical composition. The residual glass must be enriched of nitrogen to allow the crystallisation of this phase. At higher temperature, the D-Phase disappears during the eutectic melting/reaction, shown by the endothermic heat flow.

During the crystallisation experiments in the high temperature x-ray diffraction equipment, the crystallisation of the disilicate phase could be observed. It wasn't possible to tell the exact crystallisation temperature, but a temperature range from 1000°C to 1150°C could be specified. The crystallisation temperature showed the same behaviour, found in earlier investigation with STA or HTC, an increase of the start temperature with increasing nitrogen concentration. The crystallisation of oxinitride phases couldn't be observed, but the phase transformation of the B-modification into the C-modification could be observed. Figure 1.8 presents as an example the high temperature x-ray diffraction measurement of sample P4. The B-modification is marked with "B" and the C-modification with "C" respectively.

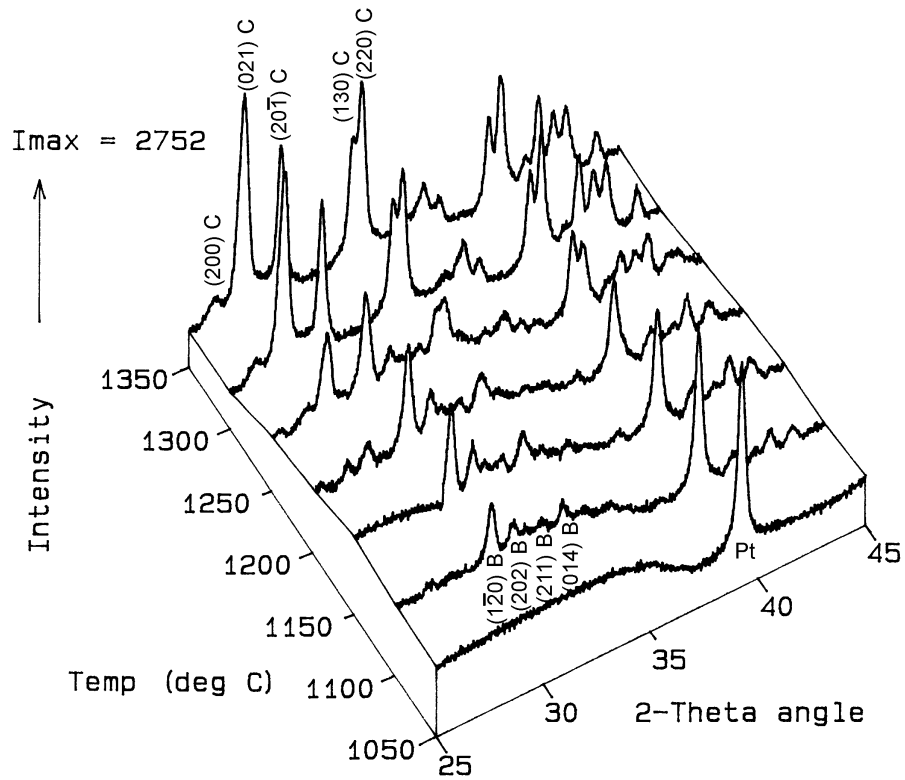


Figure 1.8: high temperature x-ray diffraction pattern of sample P4. Temperature range from 1050 to 1350°C in 50 K steps.

2 Zusammenfassung

Die gängigsten Additive für das Flüssigphasensintern von Si_3N_4 sind Y_2O_3 und Al_2O_3 . Diese Oxide bilden mit dem immer auf der Oberfläche von Si_3N_4 befindlichen SiO_2 eine flüssige Phase, die bei höherer Temperatur Stickstoff löst. Nach der Abkühlung liegt diese Schmelzphase als amorphe stickstoffhaltige Korngrenzenphase vor, die in einer weiteren Wärmebehandlung aber nur teilweise auskristallisiert. Hierbei entstehen stickstoffhaltige Sekundärphasen wie zum Beispiel die Oxinitride Apatit ($\text{Y}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$), Melilith ($\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$), Wöhlerit ($\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$) und Wollastonit YSiO_2N .

Da bisher nur wenige thermodynamische Daten in dem für das Flüssigphasensintern von Si_3N_4 relevantem System bekannt sind, war es die Hauptaufgabe, diese Daten zu gewinnen und der thermodynamischen Rechnung zur Verfügung zu stellen (z.B. CALPHAD). Auch von Interesse war das Kristallisationsverhalten von stickstoffhaltigen Gläsern. Um all diese Daten und Informationen zu erhalten, wurden Proben im System $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ und den Subsystemen $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ und $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ hergestellt. Eingesetzt wurden hierbei insbesondere Messmethoden bei hohen Temperaturen, d.h. oberhalb 800°C , welche nicht zu den Standardcharakterisierungsmethoden zählen.

Im System $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ wurde die eutektische Temperatur des SiO_2 -reichen Eutektikums mit Hochtemperatur-Wärmefluss-Kalorimetrie überprüft und die Schmelzenthalpie bestimmt. Die eutektische Temperatur liegt mit $1371\pm 5^\circ\text{C}$ über den in der Literatur zu findenden experimentell bestimmten und unterhalb des von Gröbner [94Grö] berechneten Wertes. Des weiteren konnte eine quasiternäre Phase mit der Zusammensetzung $\text{Y} = 8,20 \text{ At.}\%$, $\text{Si} = 15,86 \text{ At.}\%$, $\text{Al} = 12,41 \text{ At.}\%$ und $\text{O} = 63,52 \text{ At.}\%$ detektiert werden. Ausgehend von der γ -Modifikation des Disilikats, die fremdionenstabilisiert ist, lässt sich so die Stöchiometrie YAlSi_2O_7 als Endglied ableiten.

Es wurden Wärmekapazitätsdaten auf direktem Wege mittels dynamischer Hochtemperaturkalorimetrie in Argon gewonnen. Verwendet wurden Innentiegel aus Aluminiumoxid, die in einen Platintiegel eingesetzt wurden. Der Al_2O_3 -Innentiegel hatte die Aufgabe, den Platintiegel vor Reaktionen mit der Probe zu schützen. Im Fall von Apatit und Wöhlerit liegen die Messdaten bis 15% über denen nach Neumann-Kopp abgeschätzten Werten, bei Melilith 17% unterhalb dieser Abschätzung. Da nicht genügend spektroskopische Daten über die Oxinitridphasen vorliegen, kann keine Aussage über den Einfluss des Stickstoffs auf das Schwingungsverhalten des Gesamtgitters gemacht werden.

Die Bildungsenthalpien der Verbindungen Yttrium-Monosilikat (Y_2SiO_5), Ytterbium-Monosilikat (Yb_2SiO_5), YAM ($Y_4Al_2O_9$), Apatit und Wöhlerit wurden mit Hochtemperatur-Einwurf-lösungs-Kalorimetrie (Alkali-Borat-Schmelze als Lösungsmittel) gemessen. Die Daten zeigen, dass die Verbindungen stabil sind bezüglich ihrer Ausgangsverbindungen und der Elemente. Eine Ausnahme liegt für die YAM Phase vor. Die Bildungsenthalpie bezüglich den binären Oxiden ist nur schwach exotherm.

Es wurden stickstoffhaltige Aluminosilikatgläser mit Hochtemperatur-Röntgenpulver-Diffraktometrie, Hochtemperatur-Wärmefluss-Kalorimetrie und Differentialthermoanalyse untersucht, um die Kristallisation in situ zu verfolgen. Um die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungsmethoden vergleichen zu können, wurden die Heizprogramme entsprechend angepasst. Die Proben wurden für jedes Verfahren und jeder Zusammensetzung der gleichen Charge entnommen um herstellungsbedingte Einflüsse möglichst zu minimieren. Die Kristallisationstemperaturen nahmen mit steigendem Stickstoffgehalt zu. Dies ist zurückzuführen auf die stärkere Vernetzung durch den Einbau des trivalenten Stickstoffanions. Es erfolgt immer zuerst die Kristallisation einer Yttrium-Disilikat-Modifikation, gefolgt von der von Aluminatphasen. Im Gegensatz zu Auslagerungsexperimenten kristallisiert das Disilikat in der für den entsprechenden Temperaturbereich stabilen Modifikation und wandelt sich dann mit zunehmender Temperatur in die jeweils stabile Modifikation um. Die Umwandlungstemperaturen stimmen mit den Literaturangaben überein. In Auslagerungsexperimenten im Ofen findet zuerst eine Primärkristallisation zweier unterschiedlicher Disilikat-Modifikationen statt, wobei Modifikationen auskristallisieren, die bei den entsprechenden Temperaturen nicht stabil sind. Da das Kristallisationsverhalten von der Beweglichkeit der Baugruppen oder Ionen im Glas abhängt und damit von der Viskosität, werden Strukturen bevorzugt, die ähnlich den Struktureinheiten im Glas aufgebaut sind, obwohl sie thermodynamisch unter den gegebenen Bedingungen nicht stabil sind.

3 Einleitung und Zielsetzung

Auf Siliziumnitrid basierende Keramiken bieten aufgrund geringer spezifischer Gewichte bei einer gleichzeitig vorliegenden außergewöhnlichen Kombination von chemischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften ein hohes Potenzial als Hochtemperatur-Konstruktionswerkstoffe. Sie wurden z.B. erfolgreich als Ersatz für metallische Werkstoffe in Turboladerrotoren oder Motorventilen eingesetzt. Auch die Anwendung in Gasturbinen ist erprobt worden. Weitere Einsatzmöglichkeiten von Siliziumnitrid sind im Bereich der spanenden Formgebung zu finden, zum Beispiel als Schneidwerkzeuge unter Ausnützung der hohen Härte.

Wegen des hohen kovalenten Bindungsanteils ist es nicht möglich, Siliziumnitrid mit konventionellen Methoden zu verdichten, da der für die Verdichtung notwendige Materietransport wegen des zu niedrigen Selbstdiffusionskoeffizienten nicht gewährleistet ist. Das Flüssigphasensintern bietet hingegen die Möglichkeit einer vollständigen Verdichtung durch einen Lösungs-Wiederausscheidungsprozess [88Hir]. Durch die Zugabe von oxidischen Additiven wird mit dem an Siliziumnitrid üblicherweise an der Oberfläche befindlichen SiO_2 eine flüssige Phase gebildet, in welcher sich $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ löst und als $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ wieder ausscheidet. Nach der Abkühlung liegt die Schmelzphase als amorphe Korngrenzenphase vor, die in einer weiteren Wärmebehandlung teilweise auskristallisiert werden kann.

Eine vollständige Devitrifikation der amorphen Korngrenzenphase ist aber nicht möglich. Es verbleibt immer ein dünner amorpher Korngrenzenfilm, der die Hochtemperatureigenschaften stark beeinflusst. Insbesondere die Kriechfestigkeit verschlechtert sich bei Temperaturen oberhalb 1000°C . Auch die Oxidationsbeständigkeit der Siliziumnitridkeramik wird sehr wesentlich durch die Sekundärphase bestimmt. Zur Minimierung dieser Eigenschaftverschlechterungen wurden eine Vielzahl oxidischer und oxinitridischer Gläser als alternative Flüssigphasensintermedien oder auch als eigenständiges Konstruktionsmaterial untersucht [95Sak].

Derartige Gläser sind aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften wie z.B. hoher Glasübergangstemperaturen, hoher paramagnetische Suszeptibilitäten, guter Isolatoreigenschaften auch bei höheren Temperaturen, hoher chemischen Beständigkeit, hoher E-Moduli und hoher Brechungsindices, sehr interessant für Anwendungen unter anderem im Bereich der Lasertechnik oder auch zur Entsorgung von radioaktivem Abfall

durch Einkapseln. Weitere Anwendungsgebiete sind die Medizintechnik (in vivo Bekämpfung von Krebskrankheiten) und Glasfasertechnik [90Erb, 94Whi].

Abbildung 3.1 zeigt das sogenannte Jänecke-Prisma des Systems $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-YN-AIN}$ [97Lid], das die wichtigsten Sekundärphasen aufzeigt, die bei Anwendung des technisch gebräuchlichsten Additivsystems aus SiO_2 , Y_2O_3 und Al_2O_3 [75Will, 85Neg] beim Flüssigphasensinterprozess und der anschließenden Devitrifikation entstehen können. Hervorzuheben sind die Oxinitride $\text{Y}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$ (Apatit), $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ (Melilith), $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ (Wöhlerit) und YSiON_2 (Wollastonit).

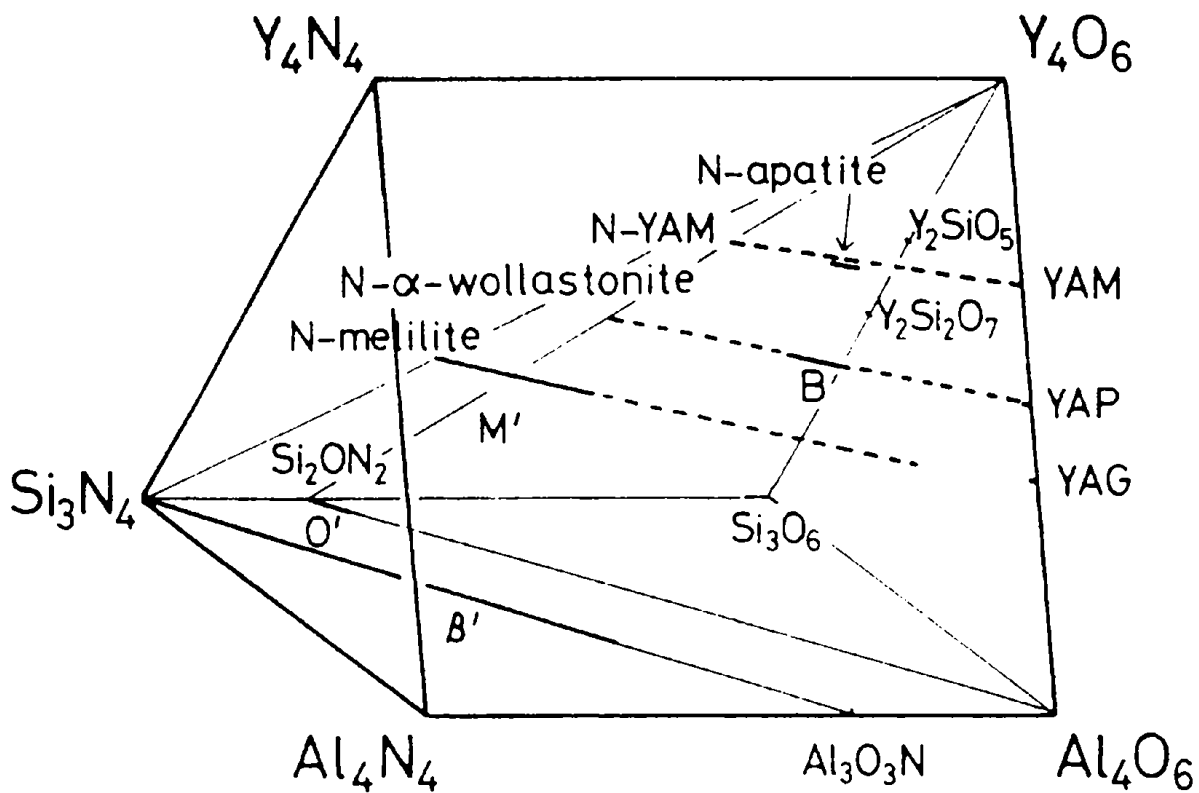


Abbildung 3.1: Jänecke-Prisma des Systems $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-YN-AIN}$ [97Lid].

Daneben liegen in diesem System eine Vielzahl Aluminate, Silikate und weitere Oxinitride vor, über deren Eigenschaften allerdings wenig bekannt ist. Vor allem mangelt es an thermodynamischen Daten, die es ermöglichen würden, Gleichgewichtsberechnungen durchzuführen.

Das Ziel dieser Arbeit ist es daher, thermodynamische Daten des Systems $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ und von oxinitridischen Verbindungen zu bestimmen. Insbesondere sollen die

Wärmekapazität und die Bildungsenthalpien einiger ausgewählter Verbindungen mittels Einwurflösungskalorimetrie für die Berechnung der Phasengleichgewichte mit der CALPHAD-Methode in diesem komplexen System ermittelt werden.

Ein weiteres Ziel ist es, das Kristallisationsverhalten von stickstoffhaltigen Aluminosilikatgläsern mit Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie in situ zu untersuchen. Ergänzende Untersuchungsmethoden, wie zum Beispiel Simultane Thermische Analyse (STA), Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DDK, engl. DSC) und Auslagerungs-Experimente sollen dazu beitragen, einen Einblick in das sehr komplexe Kristallisationsverhalten dieses Legierungssystems zu erhalten.

4 Grundlagen und Literaturübersicht

4.1 Wärmekapazität

Aus der Wärmekapazität, definiert als „Wärmemenge, die man einem Gramm eines beliebigen, einheitlichen Stoffes zuführen muss, um seine Temperatur um 1 Kelvin zu erhöhen“ [87Neu], lassen sich bekanntlich andere wichtige thermodynamische Größen ableiten. Sie stellt somit eine wichtige Materialkenngröße dar. Für deren experimentelle Bestimmung stehen verschiedene Methoden zu Verfügung, wie zum Beispiel die adiabatische Kalorimetrie, die Einwurfskalorimetrie und die dynamische Differenzkalorimetrie (**D**ifferential **S**canning **C**alorimetry, DSC) [78Pre, 84Ric, 84Suz, 91LeP, 91Nau].

Bei der DSC-Methode, auf die in dieser Arbeit näher eingegangen werden soll, wird *stufenweise* oder *kontinuierlich* aufgeheizt. In beiden Fällen wird ein geregeltes Heizprogramm angewandt.

Bei der Anwendung der Methode des *stufenweisen Aufheizens* wird jedem Heizschritt eine isotherme Haltezeit nachgeschaltet, um die Messanordnung ins thermische Gleichgewicht zu bringen. Durch Integration der Fläche unter der gemessenen Wärmeflusskurve lässt sich die Wärmekapazität ermitteln.

Mit der *Methode des kontinuierlichen Aufheizens* wird der Wärmefluss über den gesamten Temperaturbereich ohne Unterbrechung aufgezeichnet (Abbildung 4.1). Zuerst wird ein leerer Tiegel in Differenz zum Referenztiegel gemessen. Dies dient der Festlegung der Grundlinie des Gerätes. Anschließend erfolgt eine Referenzmessung. Als Standard dafür wird in der Regel Aluminiumoxid von hoher Reinheit eingesetzt. Im dritten Schritt wird dann die Probe untersucht. Alle Messungen werden mit einer konstanten Heizrate durchgeführt.

Die Wärmekapazität der Probe lässt sich durch einen Vergleich des Messergebnisses mit dem des Standards nach folgender Gleichung ermitteln:

$$\frac{C_p(\text{Probe})}{C_p(\text{Standard})} = \frac{X_{\text{Probe}} \cdot m_{\text{Standard}}}{X_{\text{Standard}} \cdot m_{\text{Probe}}} \quad (4.1)$$

Die Größe X in Gleichung 4.1 bezeichnet die Differenz zwischen der Grundlinie und der Messkurve und m ist die Probenmasse.

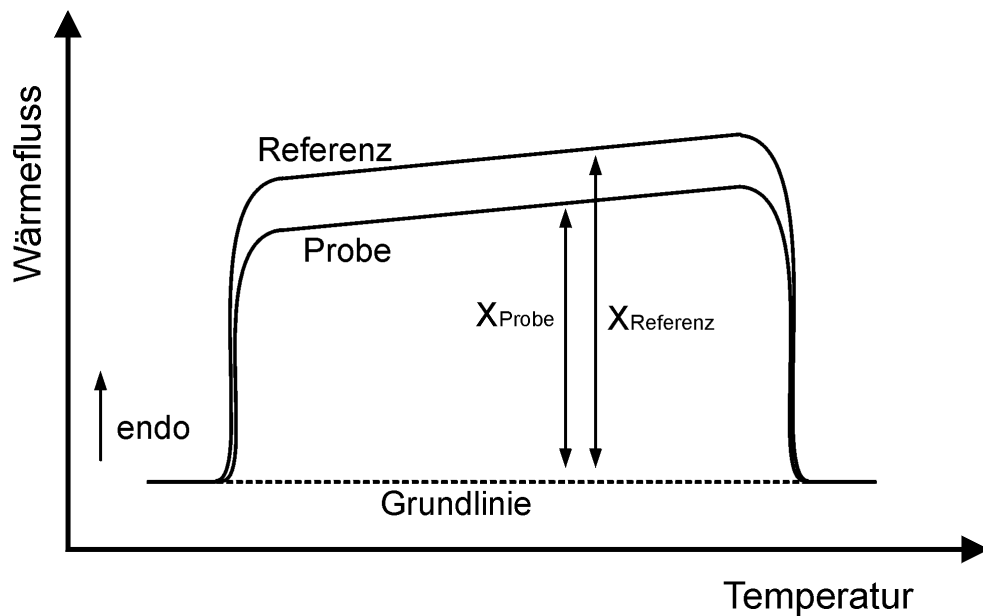


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Wärmeflusses bei der Messung der Wärmekapazität nach der Methode des kontinuierlichen Aufheizens.

4.2 Der amorphe Zustand (Gläser)

Glasbildung

Eine Schmelze erstarrt dann glasartig, wenn die Beweglichkeit der einzelnen Strukturelemente so stark eingeschränkt ist, dass eine geordnete Anlagerung an eventuell vorhandenen Kristallisationskeimen nicht stattfinden kann. Im Normalfall ist das gegeben, wenn die Viskosität der Schmelze mit Abnahme der Temperatur stark ansteigt.

Dabei beeinflusst die Geschwindigkeit, mit der eine Schmelze abgekühlt wird, entscheidend, ob ein Glas entsteht. Wird die Keimbildung und das Keimwachstum gehemmt oder ganz unterdrückt, beschränkt sich die Strukturbildung auf die Einstellung einer Nahordnung. Nach G. Tammann bestimmen zwei Kriterien das Kristallisationsverhalten einer Schmelze während der Abkühlung [92Vog]:

- a) Die Anzahl der sich pro Zeiteinheit bildenden Keime, und
- b) die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit der Keime.

Abbildung 4.2 zeigt den schematischen Zusammenhang zwischen Viskosität, Keimzahl und Keimwachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Unterkühlung auf. Fallen die Maxima für die Keimzahl und Keimwachstumsgeschwindigkeit nicht zusammen, so sind die

Bedingungen für das Entstehen und Wachsen von Keimen nicht optimal. In diesem Fall wird eine Schmelze in der Regel glasartig erstarren.

Eine kinetische Betrachtung der Glasbildung wurde von R.D. Uhlmann durchgeführt [92Vog]. Die Glasbildung hängt meist vom Grad der Unterkühlung ab. Bei bekannter Keimbildungshäufigkeit I und Keimwachstumsrate u lässt sich bei vorgegebenem glasartig erstarrtem Volumenanteil die für die Glasbildung notwendige Zeit ermitteln. Man erhält dann das sogenannte Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramm (Time-Temperature-Transformation-Diagramm, TTT-Diagramm, Abbildung 4.3).

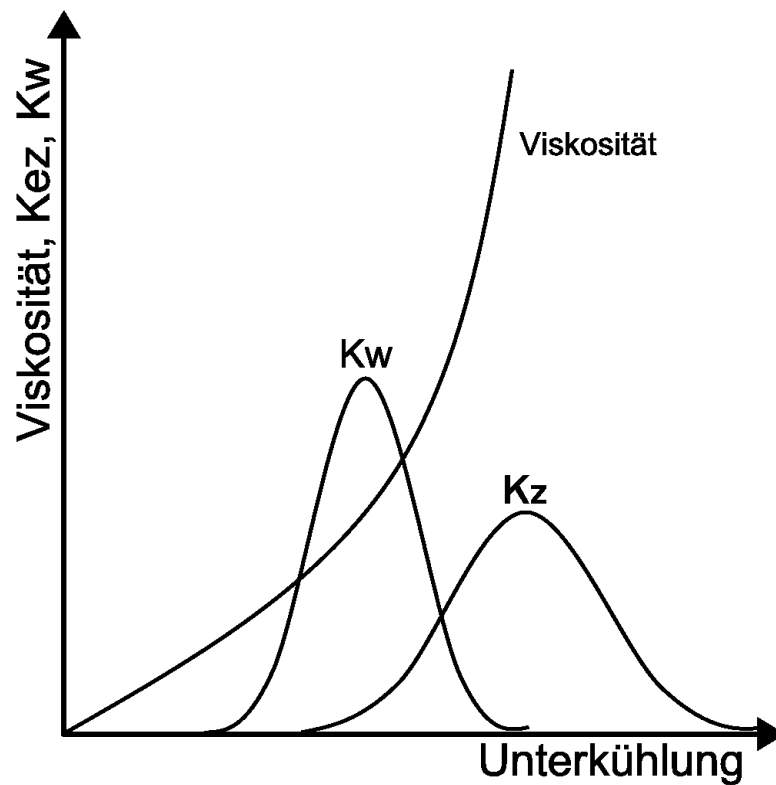


Abbildung 4.2: Viskosität, Keimzahl (K_z) und Keimwachstumsgeschwindigkeit (K_w) in Abhängigkeit von der Unterkühlung [92Vog].

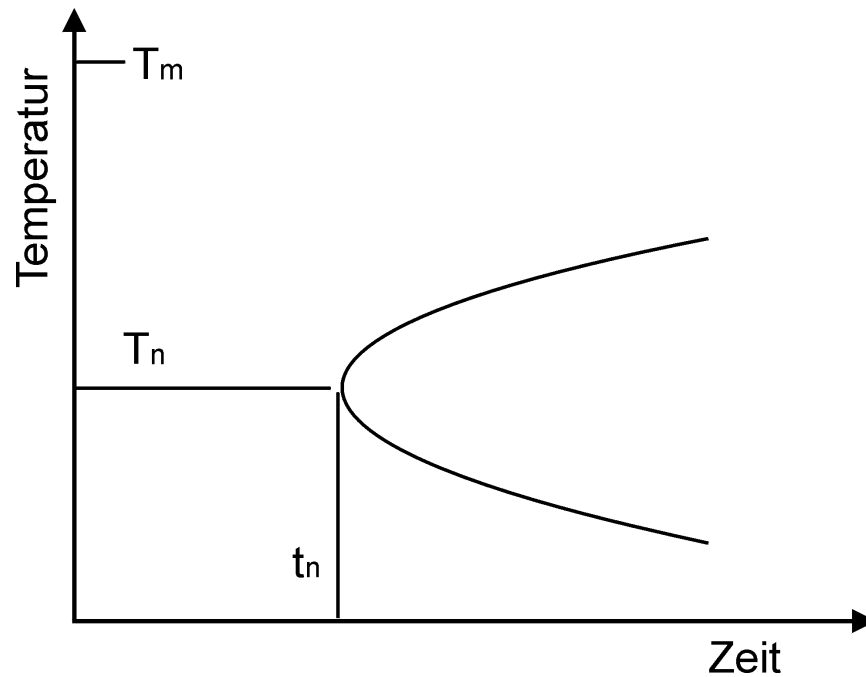


Abbildung 4.3: TTT-Diagramm nach R.D. Uhlmann [92Vog].

Struktur von Gläsern

Die Struktur amorpher Festkörper basiert auf der Ausbildung einer Nahordnung. Die geordneten Bereiche sind zu größeren Netzwerken verknüpft. Die ersten Theorien zur Struktur von Gläsern wurden von G. Tammann 1903 veröffentlicht [03Tam, 33Tam]. Er ging davon aus, dass die Struktur der Schmelze beim Abkühlen komplett „eingefroren“ wird und man Gläser als stark unterkühlte Flüssigkeiten behandeln kann. Dies war der Auslöser einer systematischen Strukturereforschung der Gläser.

Der folgende Überblick ist dem Buch von W. Vogel entnommen [92Vog]. V.G. Goldschmidt stellte die ersten empirischen Regeln für die Glasbildung auf. Danach entscheidet das Größenverhältnis der Ionen, ob ein Glas entstehen kann oder nicht. So kann es nur zur Glasbildung kommen, wenn das Radienverhältnis von Kation zu Anion 0,2 bis 0,4 beträgt. Die erste durch Experimente belegte Theorie ist die Netzwerkhypothese nach Zachariasen und Warren. Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie gelang es als kleinste Baueinheit, z. B. eines SiO_2 -Glases, $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder zu ermitteln, wobei diese Tetraeder nicht wie in einem kristallinen Festkörper regelmäßig angeordnet sind, sondern ein räumlich ungeordnetes Netzwerk bilden. Die am Glasaufbau beteiligten Ionen wurden nach Zachariasen in drei Gruppen aufgeteilt:

1. *Netzwerkbildner*, z.B. Si^{+4} , Koordinationszahl 3 oder 4,
2. *Netzwerkwanter*, z.B. Na^{+1} , Koordinationszahl 6 oder größer und
3. *„Zwischenoxide“*, z.B. Al^{+3} oder Mg^{+2} , Koordinationszahl von 4 bis 6.

A. Dietzel erweiterte die Netzwerktheorie von Zachariasen und Warren und berücksichtigte noch zusätzlich den Einfluss der Ladungen der beteiligten Ionen. Nach der Einführung der Feldstärke F (Verhältnis aus Wertigkeit des Kations und Abstand Kation-Sauerstoffanion) lassen sich relative Kräfte zwischen den Ionen bestimmen. Die Feldstärke F gibt ebenfalls Aufschluss über die Wirkung der am Glasaufbau beteiligten Ionen als Netzwerkbildner, -wanter oder Zwischenoxid. Es tritt dabei eine Übereinstimmung mit der Einteilung nach Zachariasen auf. A. Smekal (1949) ergänzte die Dietzelsche Theorie und führte den Einfluss der chemischen Bindung ein. So können Stoffe mit Mischbindungen (Atom- und Ionenbindung) eher glasartig erstarren als Verbindungen mit hohem Ionenbindungsanteil. Das würde auch den Anstieg der Schmelztemperatur und der Viskosität im Schmelzintervall erklären. Die Abschirm- oder Screening-Theorie von W.A. Weyl (1958) berücksichtigt die infolge von Polarisierung und Deformation auftretenden Restvalenzkräfte, die zur Polymerisation der für Gläser typischen Baugruppen, wie z.B. der $[SiO_4]$ -Tetraeder, und damit zur Netzwerkbildung führt. Der Polymerisationsgrad als Ausdruck der Glasbildungstendenz ist daher vom Verhältnis Si:O abhängig.

Eine Erklärung für die Existenz der sogenannten „Invertgläser“ wurde von J.M. Stevels geliefert. Der von ihm eingeführte Strukturparameter Y , der im Zusammenhang steht mit dem Polarisationsgrad, stellt ein Maß dar für die im Glas mögliche Anzahl von Brückensauerstoff-Ionen pro Struktureinheit. Damit lassen sich auch die Eigenschaften von Gläsern erklären, die keine dreidimensionale Vernetzung aufweisen und nach den Zachariasen-Warrenschen Auswahlregeln eigentlich nicht existieren dürften. Die Eigenschaften dieser Gläser werden in umgekehrter Weise von den Netzwerkbildnern bestimmt, die den Ordnungsgrad im Glas beeinflussen. Wird der Ordnungsgrad erniedrigt, also die Unordnung erhöht, kann keine optimale Koordination aufgebaut werden und die Schmelze erstarrt glasartig.

Eine weitere interessante Theorie, die parallel zur Netzwerktheorie entstand, stellt die Kristalltheorie von A.A. Lebedew dar. Diese Theorie wurde ebenfalls durch röntgenographische Untersuchungen unterstützt. Im Gegensatz zur Netzwerktheorie, die sich auf ein ungeordnetes dreidimensionales Netzwerk stützt, geht man hier von einer hohen kristallartigen Ordnung der Kationen in kleinen Bereichen, als Kristallite vorliegend, aus. Die Mikrostruktur der Gläser besteht aus einer Anhäufung dieser Kristallite, die, entsprechend der

Zusammensetzung des Glases, in ihrer Zusammensetzung mit den zugehörigen Phasen des Systems übereinstimmen müssen. Mit den Ergebnissen von Röntgen-Streuexperimenten wurde die Theorie dahingehend verfeinert, dass diese Kristallite in ihrem Zentrum eine geordnete Struktur aufweisen, die nach außen in einen ungeordneten amorphen Zustand übergeht. Über diesen amorphen Randbereich sind die Kristallite miteinander verknüpft. Die Kristallite besitzen Durchmesser im Bereich von 0,8 bis 1,5 Nanometer. Nach Lebedew findet man in einem Glas also Bereiche, die geordnet oder ungeordnet in Form von chemischen Verbindungen mit einer definierten chemischen Zusammensetzung vorliegen.

Eine Weiterentwicklung der Kristallittheorie von O.K. Botwinkin kam den heutigen Kenntnissen schon recht nahe. Botwinkin nahm an, dass bei der Abkühlung einer Schmelze Aggregationsprozesse ablaufen, die zur Bildung von unterschiedlichen Molekülen und unterschiedlichen Strukturkomplexen führen.

Glasübergang

Gläser zeigen im Schmelz- und Erstarrungsbereich grundlegende Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität C_p gegenüber der kristallinen Festkörper. In Abbildung 4.4 ist dies schematisch dargestellt. Aufgetragen ist hierbei die Wärmekapazität über der Temperatur. Beim kristallinen Erstarren einer Schmelze ändert sich C_p sprunghaft beim Unterschreiten der Schmelztemperatur T_m , wie Abbildung 4.4 zeigt. Im Vergleich dazu liegt bei der Erstarrung einer Schmelze als Glas ein Übergangsbereich vor, der in zwei Bereiche unterteilt werden kann. Im Bereich C liegt die Schmelze als unterkühlte flüssige Phase vor, die im weiteren Verlauf unter Erhöhung der Viskosität (Bereich B) in den festen amorphen Zustand übergeht. Die Wärmekapazität wird dabei stark erniedrigt.

Man beobachtet hier nun nicht wie bei der Erstarrung eines kristallinen Festkörpers einen scharfen Übergang von flüssig nach fest, sondern erhält eine Kurve mit einem Wendepunkt. Der Wendepunkt wird als Glastransformationstemperatur T_g definiert. Das Intervall (T_a - T_b) bezeichnet man als Erweichungs- oder plastischen Bereich.

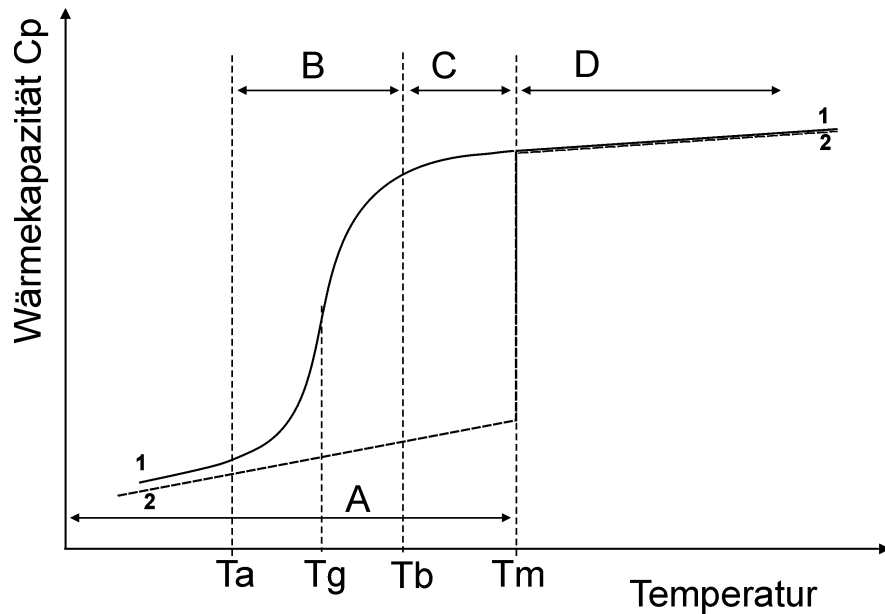


Abbildung 4.4: Verlauf der Wärmekapazität C_p einer amorph erstarrenden Schmelze (Kurve 1) im Vergleich zu einer kristallin erstarrenden Schmelze (Kurve 2).

Nun zeigen nicht alle Gläser exakt diesen Übergang. Es können Abweichungen von diesem idealen Verlauf vorliegen. Abbildung 4.5 soll dies an einem Beispiel veranschaulichen.

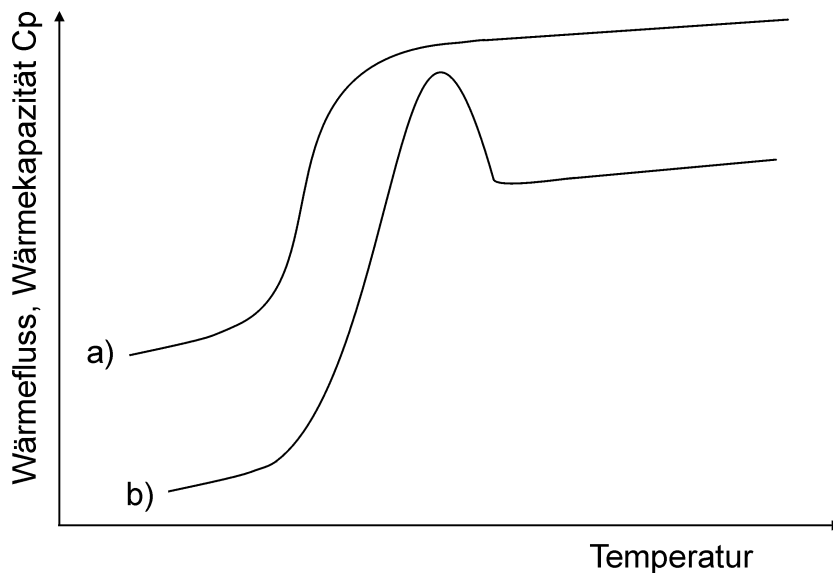


Abbildung 4.5: Verlauf der Wärmekapazität a) ohne und b) mit Ausheilungsprozess.

Die Kurve a) repräsentiert einen Verlauf der Wärmekapazität, wie er für ein ideales Verhalten eines Glases typisch ist, in der Kurve b) kann man eine Überhöhung erkennen, die kurzzeitig zu einer Erhöhung von C_p führt. Bei der Abkühlung eines Glases laufen Mikrostrukturbildungsprozesse im Glastransformationsbereich ab. Diese Mikrostrukturen

sind für die Änderungen der speziellen Eigenschaften der Gläser verantwortlich. Werden diese Prozesse auf Grund einer sehr hohen Abschreckgeschwindigkeit behindert, kann eine sehr offene energiereichere Struktur („Luminität“) resultieren. Dieser Zustand wird bei der Wiedererwärmung im Glastransformationsbereiches ausgeheilt, wobei bei zu langer Auslagerung ein gegenteiliger Effekt auftreten kann, der ebenfalls wieder zu Ausheilungsprozessen führen kann.

4.3 Spezielle Charakterisierungsmethoden bei hohen Temperaturen ($T > 800^{\circ}\text{C}$)

Die thermochemische Untersuchung von Si_3N_4 -keramischen Systemen macht Charakterisierungsmethoden für Temperaturen oberhalb 800°C erforderlich, die nicht zu den Standardverfahren gezählt werden können, da bei so hohen Temperaturen viele Parameter berücksichtigt werden müssen, die bei niedrigeren Temperaturen keine bedeutende Rolle spielen. Neben der Temperaturmessung ist hierbei die erhöhte Reaktionsbereitschaft der zu untersuchenden Werkstoffen oder Chemikalien mit den umgebenden Medien (Tiegel, Atmosphäre, Temperaturmesssystem) zu nennen.

Zu diesen speziellen Methoden zählen die Simultane Thermische Analyse (STA) bei höheren Temperaturen, die Dynamische Differenzkalorimetrie DDK und die Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie. Die beiden kalorimetrischen Methoden werden im Folgenden beschrieben. Des weiteren wird noch die Röntgenpulverdiffraktometrie bei hohen Temperaturen vorgestellt.

4.3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Mit der dynamischen Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC), werden Wärmeflüsse zwischen einer Probe und einer Referenzsubstanz als Funktion der Zeit erfasst. Das System unterliegt dabei einem wohldefiniertem Temperaturprogramm [75McN, 91Dub, 92Gri].

Man unterscheidet zwei Arten von Verfahren, die „leistungskompensierte DSC“ und die „Wärmefluss-DSC“. In der leistungskompensierten DSC werden die Temperaturen von Probe und Referenz von einem unabhängigen Regelkreis (mit Ofen) gesteuert. Ein in der Probe auftretender Wärmeeffekt wird durch entsprechende Anpassung der Ofentemperatur ausgeglichen. Die elektrische Heizleistung, die hierfür aufgebracht werden muss, ist

proportional zur Größe des Wärmeeffekts in der Probe. Durch eine geeignete elektrische Kalibration sind die kalorischen Größen zugänglich. Aufgrund des apparativen Aufbaus des Kalorimeters kann nur im Temperaturbereich bis 900°C gemessen werden. Der Aufbau der Wärmefluss-DSC unterscheidet sich von der leistungskompensierten DSC. Hier befinden sich Probe und Referenz gemeinsam in einem kalorimetrischen Block in einer symmetrischen Anordnung. Der kalorimetrische Block unterliegt einem geregelterm Heizprogramm. Werden die Wärmeeffekte nur von einem Thermoelement pro Tiegel erfasst, spricht man von der klassischen DSC, während beim Tian-Calvet-Prinzip beide Tiegel jeweils von möglichst vielen Thermoelementen einhüllend umgeben sind (Thermosäule).

Das Tian-Calvet-Prinzip lässt sich wiederum in zwei Bauweisen unterteilen, den klassischen Aufbau und den modifizierten Aufbau. Im klassischen Aufbau (Abbildung 4.6) sind die Tiegel thermisch leitend (gekoppelt) mit dem Ofen verbunden und können über die Thermosäule als Wärmeleitpfad Wärme mit dem Ofen austauschen. Im Falle einer Reaktion der Probe treten unterschiedliche „Wärmeströme“ zwischen Ofen und Probe und Ofen und Referenz auf. Die Differenz beider Wärmeflüsse (Temperaturdifferenz aufsummiert über die gesamte Thermosäule) entspricht der von der Probe aufgenommenen oder abgegebenen Wärmemenge.

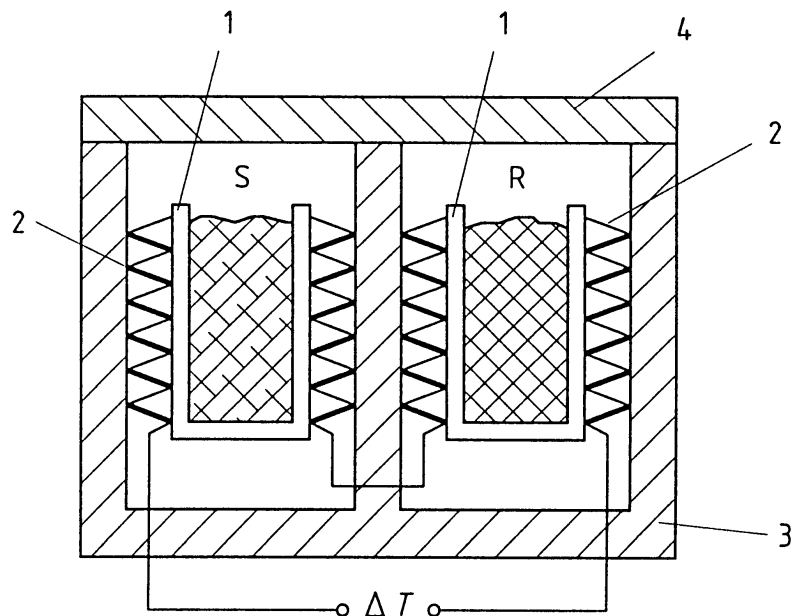


Abbildung 4.6: Kalorimeteraufbau nach Tian-Calvet [96Höh]. 1-Tiegel, 2-Thermosäule, 3-4-Ofen, S-Probe, R-Referenzprobe.

Im Fall des modifizierten Tian-Calvet-Prinzips (Abbildung 4.7) sind die Tiegel vom Ofen thermisch entkoppelt. Die Thermosäulen sind mit beiden Tiegeln verbunden. Ein Wärmeaustausch findet direkt zwischen den beiden Tiegeln über wärmeleitende Verbindungen und Thermosäulen statt. Der Wärmestrom ergibt sich aus der gemessenen Temperaturdifferenz, aufsummiert über alle Thermoelemente.

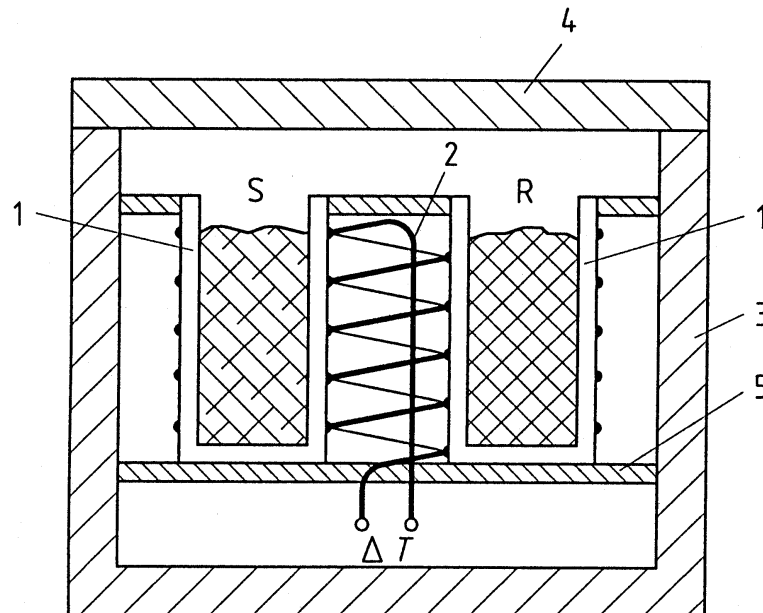


Abbildung 4.7: modifiziertes Tian-Calvet-Prinzip [96Höh]. 1-Tiegel, 2-Thermosäule, 3-4-Ofen, S-Probe, R-Referenzprobe.

Folgend wird das „Multidetektor-Hochtemperaturkalorimeter HFDC“ (SETARAM SA, Lyon, Frankreich) vorgestellt, das für alle Messungen in dieser Arbeit eingesetzt wurde.

Aufbau des Kalorimeters

Der Messaufbau ist ein Wärmefluss-DSC. Es besteht aus einer Kalorimereinheit, einer Steuer- und einer PC-Einheit. Die Steuerung und spätere Auswertung der Daten erfolgt mit einer Standardsoftware der selben Firma. Die wichtigsten Bauelemente des Kalorimeters sind der Ofen, der Messkopf mit automatischer Absenkeinrichtung, sowie die Gas-, Kühlwasser- und Stromversorgung. Mit Hilfe der Absenkeinrichtung lässt sich der Messkopf millimetergenau in den Ofen einfahren, so dass dieser immer die gleiche Position einnimmt. Messkopf und Ofen sind durch ein Aluminiumoxid-Schutzrohr voneinander abgetrennt. Dies ermöglicht den Einsatz von „beliebigen“ Gasatmosphären im Messraum. Normalerweise werden Inertgase mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit (z.B. He) verwendet.

Das Heizelement besteht aus Graphit. Dadurch erreicht man eine homogene Zone mit konstanter Temperatur im Bereich des Messsystems über den ganzen Temperaturbereich. Der Ofen ist von einem wassergekühlten Stahlmantel umgeben. Der Aufbau des Detektors ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

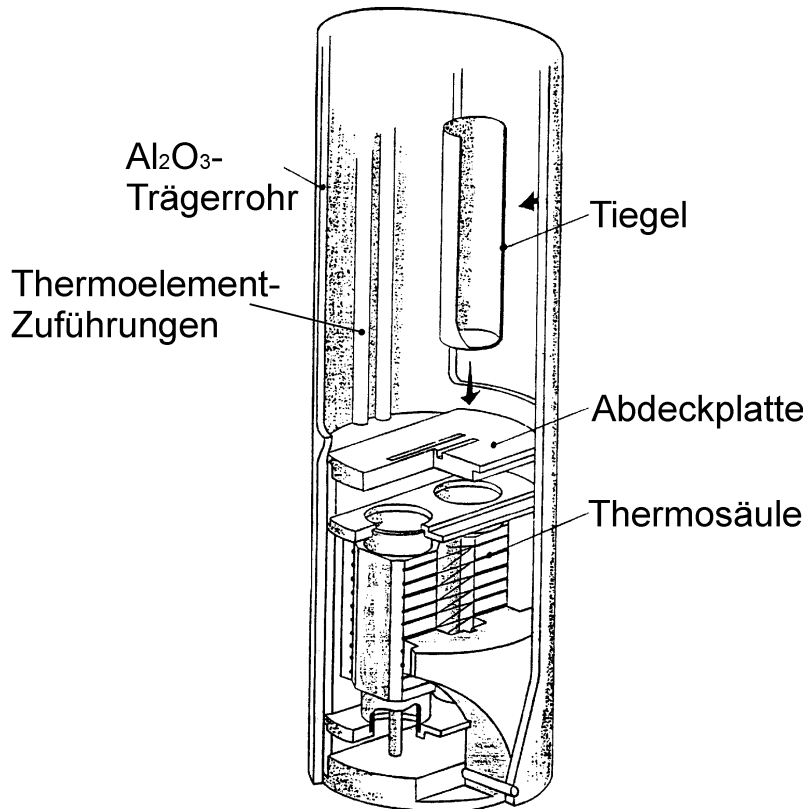


Abbildung 4.8: Aufbau des DSC-Sensors des SETARAM-Multidetektor-Hochtemperatur-Kalorimeters.

Der Detektor ist in einem Aluminiumoxidrohr untergebracht. Die beiden Tiegel sind jeweils von 20 Pt-Pt10Rh-Thermoelementen umgeben. Zur Kontrolle der Proben­temperatur befindet sich ein weiteres Thermoelement auf halber Höhe des Tiegels. Die Ofentemperatur wird mit einem Thermoelement, das sich am Sensorboden befindet, registriert. Als Tiegelmateriale stehen Platin oder Aluminiumoxid zur Verfügung. Verbindungen, bei denen es mit Platin zu Reaktionen kommen kann, können in Platintiegeln mit Aluminiumoxid-Innentiegeln gemessen werden.

Kalibration

Um gerätespezifische Einflüsse (Masse- und Heizratenabhängigkeit des Messsignals, Gasart und Gasflussrate, Anordnung der Messzellen und Tiegel) weitgehend zu eliminieren, muss eine Temperatur- und Wärmeflusskalibration durchgeführt werden [89Hem, 90Höh, 91Höh, 91Dub, 92Cam, 93Cam1, 93Cam2, 97Sar]. Im Fall des DSC-Detektors des Hochtemperatur-Kalorimeters von SETARAM besteht nur die Möglichkeit der Kalibration mit so genannten Kalibrationsstandards. Dies sind Elemente oder Verbindungen, von denen Umwandlungstemperaturen und -Wärmen oder die Wärmekapazitäten sehr gut bekannt sind und von unterschiedlichen wissenschaftlichen Arbeitsgruppen mit guter Übereinstimmung bestimmt wurden. Es existieren Empfehlungen der „Gesellschaft für Thermische Analyse“ (GEFTA) über einzusetzende Standards [92Cam, 93Cam1, 93Sar, 94Sar, 97Sar]. Alle Empfehlungen gelten aber nur bis 1064 °C (Schmelztemperatur von Gold). Darüber hinaus existieren keine gut bekannten und empfohlenen Standards. Teilweise können Substanzen, an die die internationale Temperaturskala von 1990 angelehnt ist, für die Kalibration herangezogen werden [90Pre].

Durch Messen der Umwandlungstemperaturen und -wärmern der eingangs angesprochenen Verbindungen lassen sich durch Vergleichen mit den exakten Daten Temperaturkorrektur- und Kalibrationsfaktoren berechnen. Damit ist es dann möglich, die gemessenen Kurven zu korrigieren.

4.3.2 Hochtemperatur-Einwurf-Lösungskalorimetrie

Bei der Einwurfkalorimetrie wird eine Probe von Raumtemperatur durch Einwerfen in das Kalorimeter auf die Temperatur des Kalorimeters gebracht [78Pre, 82Pre, 97Nav1]. Die Probe nimmt dabei Wärme auf. Der gemessene Effekt entspricht dem Wärmeinhalt $dH = (H_{\text{Kal.Temperatur}} - H_{\text{Raumtemperatur}})$ unter der Voraussetzung, dass die Probe während des Fallens keine Wärme aufgenommen hat. Damit lässt sich durch Vergleich mit einem Standard die Wärmekapazität bestimmen. Wird in das Kalorimeter eine Flüssigkeit eingebracht, so spricht man von Mischungs- oder Lösungskalorimetrie. Im ersten Fall vermischt sich die eingeworfene Probe mit der Flüssigkeit und man kann die Mischungsenthalpie ermitteln. Im zweiten Fall findet eine Lösung der Probe in der Flüssigkeit statt und man erhält die Lösungsenthalpie. Werden die Proben von Raumtemperatur eingeworfen, so spricht man von Einwurf-Mischungs- oder -Lösungskalorimetrie.

Die Kalorimeter, die für diese Messungen eingesetzt werden, entsprechen im Wesentlichen dem Tian-Calvet-Prinzip [89Hem]. Für die Anwendung bei höheren Temperaturen wurde von Kleppa [60Kle] ein Calvet-Kalorimeter entwickelt, das Messungen bis 600°C erlaubt. Wesentliche Verbesserungen wurden von Navrotsky vorgestellt [77Nav].

Aufbau des Hochtemperatur-Lösungskalorimeters

Ein Längsschnitt des Einwurf-Lösungskalorimeters nach Navrotsky [77Nav] ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Der Kalorimeterblock aus Edelstahl (Hastelloy X) ist nach dem klassischen Prinzip von Tian und Calvet aufgebaut, als Zwillingskalorimeter konzipiert und mit jeweils einer die Tiegel vollständig umgebenden Thermosäule ausgerüstet, wobei die beiden Messsysteme in Differenz geschaltet sind. Das Kalorimeter wird isotherm bei 800°C betrieben.

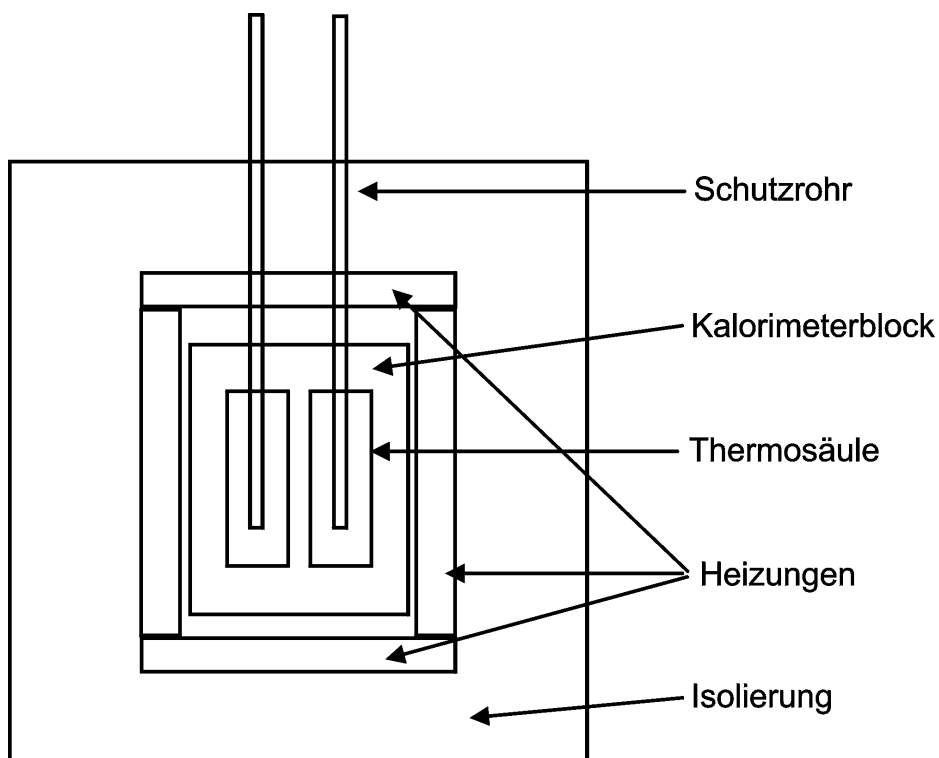


Abbildung 4.9: Aufbau des Einwurf-Lösungskalorimeters mit Isolierung, Heizung und Schutzrohr.

Zur Stabilisierung der Temperatur ist der kalorimetrische Block komplett von einer dicken Schicht von Isolationsmaterial und von Heizern umgeben. Für die mechanische Stabilisierung der Tiegel- und Probenhalter sind Röhren aus Edelstahl eingebracht. Diese verhindern gleichzeitig bei Beschädigung der Träger und Tiegel eine Kontamination der Thermosäulen durch auslaufendes Lösungsmittel.

Abbildung 4.10 zeigt den Aufbau des Kalorimeterblocks und der Thermosäulen. Die Thermosäulen bestehen aus je 56 in Serie angeordneten Pt-Pt13Rh Thermoelementen, die über Al_2O_3 -Ringe in Position gehalten werden. Die beiden Thermosäulen sind in Differenz geschaltet.

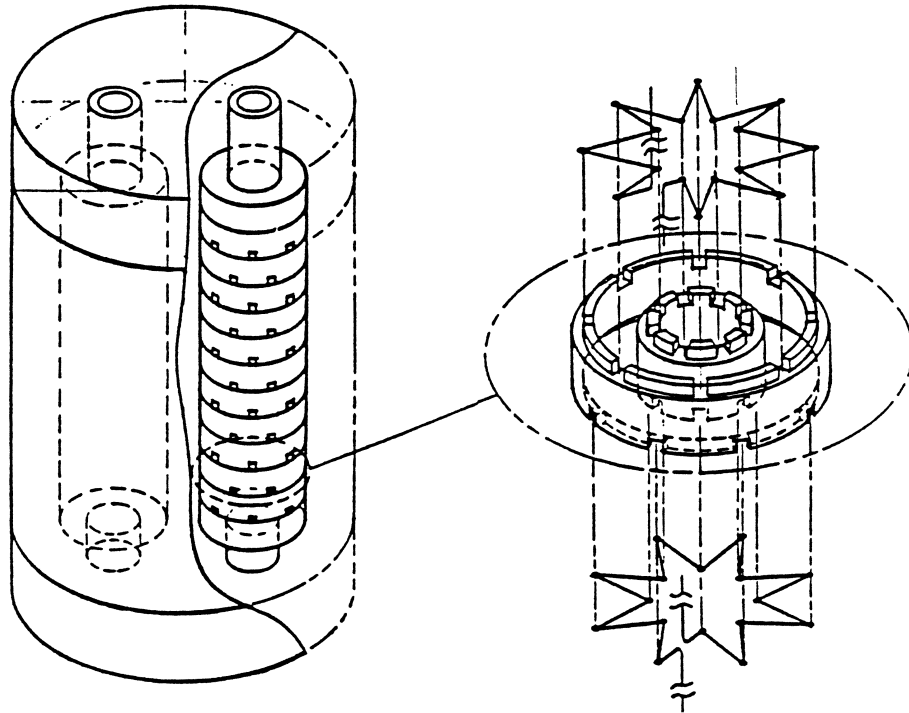


Abbildung 4.10: Aufbau der Thermosäule des Einwurflösungskalorimeters.

In Abbildung 4.11 ist im Längsschnitt ein Probenträger dargestellt, wie er zur Messung von oxidierbaren oder schwerlöslichen Verbindungen zum Einsatz kommt. Dies ist im allgemeinen für oxidische oder oxinitridische Verbindungen gegeben.

Der Probenträger ist aus Quarzglas aufgebaut. Zum Schutz des Trägers wird ein weiterer Quarzglastiegel eingebracht, der den eigentlichen mit Lösungsmittel gefüllten Probentiegel aus Platin enthält. Beide Tiegel werden mit Al_2O_3 -Deckel verschlossen. Die Deckel sind an der Unterseite zur Vermeidung von Reaktion mit Lösungsmitteldämpfen mit Gold beschichtet. Die Stopfen enthalten Bohrungen für die Einwurfröhre und Gaszuführung. Beide bestehen am unteren Ende, das in den Probentiegel hineinragt oder in das Lösungsmittel eintaucht (Gaszuführung), aus Platin, im oberen Bereich aus Quarzglas. Als Lösungsmittel wird eine Schmelze aus Alkaliborat (48wt% LiBO_2 , 52 wt% NaBO_2) [97Lia] eingesetzt, die stark oxidierende Eigenschaften besitzt. Über die Gaszuführung wird Sauerstoff in die Schmelze eingeleitet.

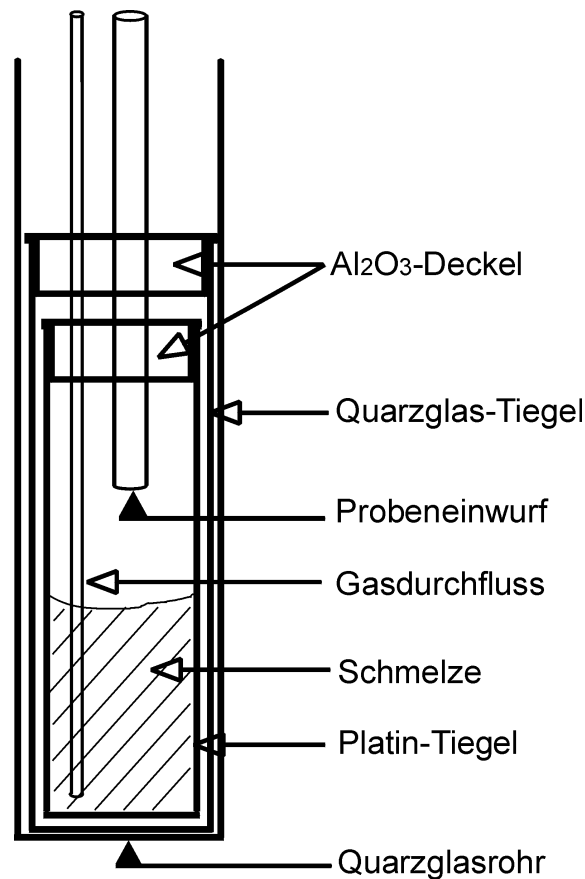


Abbildung 4.11: Aufbau des Tiegelträgersystems des Einwurf-Lösungskalorimeters.

Hiermit werden drei Ziele verfolgt: 1. soll der Sauerstoff die Oxidation der zu untersuchenden Probe unterstützen (oxidatives Lösen), 2. wird eine Durchmischung der Schmelze erzielt und 3. werden gasförmige Oxidationsprodukte aus der Schmelze entfernt. Diese gasförmigen Oxidationsprodukte werden mit dem Sauerstoff aus dem Probenträger entfernt.

Da das Kalorimeter als Zwillings-Tian-Calvet-Kalorimeter mit symmetrisch angeordneten Meßsystemen konzipiert ist, kommen zwei Probenträger zum Einsatz, die jeweils im Wechsel als Referenz- und als Probentiegel eingesetzt werden. Die beiden Tiegel, Platin und Quarzglas, sind jeweils mit einem Deckel versehen, um die Quarzglasanteile von den sehr korrosiven Boratdämpfen abzusichern.

Kalibration

Die Kalibration dieser Messanordnung erfolgt über die Messung des Wärmeinhaltes von Substanzen mit gut bekannter Wärmekapazität. Als Kalibriersubstanzen werden Platin und Aluminiumoxid von hoher Reinheit eingesetzt. Genau abgewogene Mengen von

Platinstücken oder zu Tabletten gepresstem Aluminiumoxidpulver werden abwechselnd in den linken und rechten Ast (Meßsystem) des Kalorimeters unter Verwendung von leeren Probenziegeln eingeworfen und die Temperaturänderung in Abhängigkeit von der Zeit registriert. Aus den bekannten Wärmekapazitäten der Kalibriersubstanzen [85Jan, 95Rob] lässt sich der Wärmeinhalt der Substanzen bei 800°C berechnen und mit dem gemessenen Wärmeinhalt vergleichen. So kann für jedes Meßsystem ein Kalibrierfaktor bestimmt werden.

Bestimmung der Bildungsenthalpie

Aufgezeichnet wird die Differenz der aktuellen Temperatur von Probenziegel (mit Lösungsmittel) und Referenzziegel (in μV) als Funktion der Zeit. Da die Temperatur des Referenzziegels sich nicht ändert (isothermer Betrieb), hängt die gemessene Temperaturdifferenz nur von den Reaktionen der Probe ab. Abbildung 4.12 zeigt zwei Beispiele.

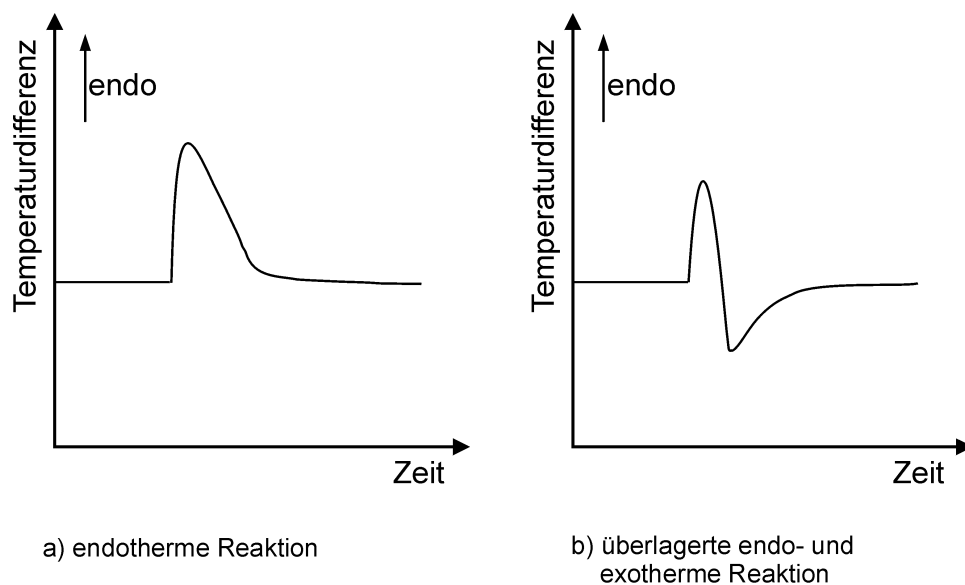


Abbildung 4.12: Messkurven der Einwurf-Lösungskalorimetrie. Bild a) zeigt das Messsignal bei rein endothermer Reaktion und Bild b) bei Überlagerung einer endo- und exothermen Reaktion.

Wird eine Probe von Raumtemperatur in das Kalorimeter eingeworfen, so wird nicht nur die Lösungswärme erfasst, sondern das Signal enthält noch den Wärmeinhalt $\Delta H = (H_{\text{Kal. Temperatur}} - H_{\text{Raumtemperatur}})$, der sich in einem endothermen Effekt äußert. Man erhält dadurch die Einwurf-Lösungswärme ΔH_{EL} . Die Lösungswärme ΔH_{L} ihrerseits kann endo- oder exotherm sein in Abhängigkeit von der untersuchten Substanz. Man erhält dann die in Abbildung 4.12

dargestellten Arten von Messkurven. Aus der Fläche unter den Kurven lassen sich dann die Reaktionswärme bestimmen.

Da im Normalfall die Bildungsenthalpie nicht direkt zugänglich ist, müssen die Ausgangssubstanzen, aus denen die gesuchte Verbindung aufgebaut ist, ebenfalls mittels Einwurf-Lösungskalorimetrie untersucht und deren Einwurf-Lösungswärme bestimmt werden. Die gesuchte Bildungsenthalpie kann dann über einen thermochemischen Zyklus berechnet werden (siehe Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Thermochemischer Zyklus zur Berechnung der Bildungsenthalpie aus den Ausgangsverbindungen (Beispiel).

Reaktion	
(1)	$A_2B_2C_7$ (fest, 25 °C) \rightarrow A_2C_3 (gelöst, 800 °C) + 2 BC_2 (gelöst, 800 °C) ΔH_{EL1}
(2)	A_2C_3 (fest, 25 °C) \rightarrow A_2C_3 (gelöst, 800 °C) ΔH_{EL2}
(3)	BC_2 (fest, 25 °C) \rightarrow BC_2 (gelöst, 800 °C) ΔH_{EL3}
	A_2C_3 (fest, 25 °C) + 2 BC_2 (fest, 25 °C) \rightarrow $A_2B_2C_7$ (fest, 25 °C) $\Delta H_f = - \Delta H_{EL1} + \Delta H_{EL2} + 2 \Delta H_{EL3}$

4.3.3 Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie

Es existiert bisher nur eine umfassende Arbeit zur Hochtemperatur-XRD [98Ker]. Darin wurden Durchführbarkeit und Fehlerquellen dieser Methodik detailliert in Bezug auf die quantitative Auswertung solcher Messungen untersucht.

Über den Einsatz der Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie zur Untersuchung des Systems Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - Y_2O_3 sind in der Literatur ebenfalls nur sehr wenige Arbeiten zu finden. Ashkin et al. [94Ash, 95Ash] untersuchten mit dieser Methode die Phasenentwicklung von α - $SiAlON$ ausgehend von Si_3N_4 -, AlN - und Y_2O_3 -Pulvern, um Aussagen über die Kinetik dieser Reaktion zu gewinnen. Des weiteren wurde die Methode eingesetzt, um in situ Oxidationsvorgänge in metallischen Legierungen zu verfolgen [93Jue, 96Kol, 97Gro]. Halvarsson et al. bestimmten die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der metastabilen κ -Modifikation von Al_2O_3 [95Hav]. Kristallisationsuntersuchungen an oxinitridischen Gläsern

mittels Hochtemperatur-XRD zur Bestimmung der Kristallisationskinetik von Yttrium-Granat (YAG, $Y_3Al_5O_{12}$) wurden von Vomacka et al. [96Vom] durchgeführt. Yamane et al. [93Yam, 95Yam] untersuchten die Hochtemperaturphasenumwandlung des monoklinen Yttriumaluminats (YAM, $Y_4Al_2O_9$). J.L. Besson et al. untersuchte die Kinetik der Kristallisation eines oxinitridischen Glases mittels Hochtemperatur-XRD und Thermoanalyse [97Bes]. Wakiya et al. bestimmten den Einfluss verschiedener Atmosphären auf die Phasenumwandlung des Praseodymoxids bei höherer Temperatur [98Wak].

Aufbau der Hochtemperaturkammer

Kommerziell werden Hochtemperaturheizkammern von den Firmen Anton PAAR und Buehler angeboten. Beide Fabrikate basieren auf einem Probenträger aus meist refraktärem Metall (Platin, Molybdän, usw.), auf den die Probe in Pulverform aufgetragen wird. Der Probenträger dient gleichzeitig als Probenheizung (Heizband). Der Stahlmantel der Kammer und die Stromzuführungen (Elektroden) sind wassergekühlt. Eine oder beide Elektroden sind drehbar gelagert. Dies ermöglicht die Aufbringung einer Vorspannung auf das Heizband, um die thermische Ausdehnung des Bandes und die damit verbundene Aufwölbung zu minimieren. Des Weiteren sind meist noch Federn (Spiral oder Blattfedern) mit eingebaut, die die Vorspannung auch bei hohen Temperaturen aufrechterhalten sollen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Hochtemperatur-Diffraktometer Typ D 500 mit PAAR-Heizkammer installiert und zur vollen Funktionstüchtigkeit gebracht. Im folgenden wird auf den Aufbau im Detail eingegangen. Abbildung 4.13 zeigt im Querschnitt die Heizkammer HTK 10.

Die Temperaturkontrolle erfolgt mittels eines Thermoelements. Es besteht auch die Möglichkeit, die Temperaturmessung pyrometrisch über ein Fenster an der Vorderseite der Kammer durchzuführen. Die Temperaturmessung mit Thermoelement erfolgt im Normalfall an der Unterseite des Heizbandes, an dem das Thermoelement mit Punktschweißung angebracht wird. Neuere Messanordnungen bieten die Möglichkeit, ein zweites Thermoelement einzusetzen, das die Messung der Oberflächentemperatur der Probe ermöglicht. Dies ist aber für das Modell HTK 10 hier nicht realisiert. Die Wahl des Thermoelements ist abhängig vom gewünschten Temperaturbereich, der untersucht werden soll und von der Verträglichkeit des Thermoelements mit dem Heizbandmaterial.

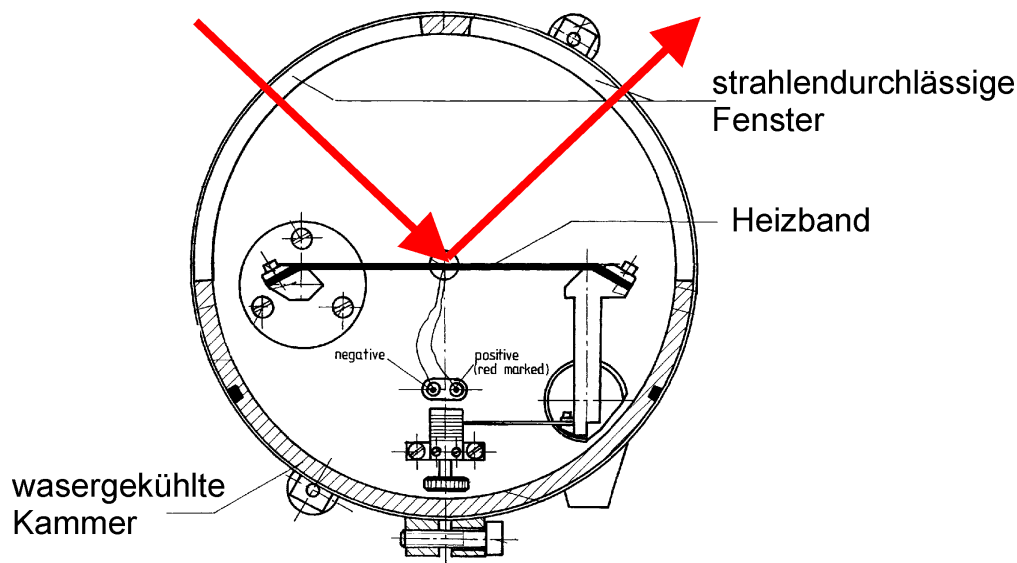


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung der Hochtemperatur-Heizkammer HTK 10 (Anton PAAR, Schweiz).

Die Strahlenfenster bestehen aus einer beschichteten Kunststoffolie. Meist wird Aluminium für die Beschichtung eingesetzt. Die Beschichtung hat die Aufgabe, die Kunststoffolie vor der Wärmestrahlung zu schützen. Die Intensitätsverluste sind akzeptabel. Sie dürfen jedoch durch Abscheiden von abgedampften Probenmaterial nicht zu stark erhöht werden (siehe nächstes Kapitel).

Der Strahlengang ist schematisch in Abbildung 4.13 eingezeichnet. Die Röntgenstrahlung ist auf die Mitte des Platinheizbandes fokussiert. Unterhalb der Heizbandmitte ist das Pt-Pt10Rh-Thermoelement angepunktet. Die gesamte Kammer ist wassergekühlt und erlaubt den Einsatz unterschiedlichster Atmosphären bis hin zum Vakuum. Genauere Spezifikationen sind im Kapitel 4.3.5 nachzulesen.

Problematik der temperaturabhängigen Messung

Die Hochtemperaturdiffraktometrie zählt, wie schon erwähnt, nicht zu den Standardmethoden der Charakterisierungsmöglichkeiten von Materialien. Wie für alle Messmethoden, die bei höheren Temperaturen eingesetzt werden, gibt es auch bei diesem Verfahren experimentelle Schwierigkeiten, die durch sorgfältige und geeignete Durchführung der Versuche minimiert werden müssen. Einige der wichtigsten Fehlerquellen dieser Methodik sind im Nachfolgenden aufgelistet [98Ker].

Thermische Ausdehnung:

Infolge der temperaturabhängigen Messung unterliegen Probe und Messaufbau der thermischen Ausdehnung. Für die Probenbeheizung wird in kommerziell erhältlichen Hochtemperaturkammern ein Heizband aus Metall eingesetzt. Im Normalfall besteht dieses aus Platin, aber auch andere Metalle sind gebräuchlich wie zum Beispiel Molybdän oder Wolfram. Dieses Heizband dehnt sich mit steigender Temperatur aus. Da es aber an den Enden fest eingebaut ist, führt die Ausdehnung zu einer Aufwölbung des Bandes und damit zu einer Verschiebung des Fokussierungspunktes der Messanordnung. Man kann dies umgehen, indem, wie in den Heizkammern realisiert, eine Vorspannung auf das Band aufgegeben wird. Bei zu kleiner Vorspannung wird die Aufwölbung nicht völlig vermieden. Bei zu großer Vorspannung wird die Aufwölbung zwar kompensiert, aber das Heizband kann sich auf Grund von Kriechprozessen bleibend dehnen. Es kann zu einem vorzeitigen Versagen durch Bruch des Heizbandes kommen.

Die thermische Ausdehnung der Probe ist dann wichtig, wenn über die thermische Ausdehnung eine Reflexlagenkorrektur durchgeführt werden soll oder aus der Reflexlagenverschiebung und damit der Änderung der d-Werte die anisotropen Ausdehnungskoeffizienten der Probe bestimmt werden sollen.

Temperaturfehler:

Aufgrund der apparativen Gegebenheiten wird die Temperatur mittels eines Thermoelements an der Unterseite des Heizbandes gemessen. Bei Verwendung von Heizbändern, auf denen die Probe im Normalfall pulverförmig aufgebracht wird, treten Temperaturgradienten horizontal im Band und vertikal von der Oberfläche der Probe bis zur Unterseite des Heizbandes auf. Je nachdem, wo horizontal die Temperatur abgegriffen wird, können deshalb Temperaturmessfehler auftreten. Die Temperatur an der Oberfläche der Probe lässt sich nur sehr schwer bestimmen. Man benötigt einen zweiten Messpunkt durch ein weiteres Thermoelement, das auf die Probenoberfläche aufgesetzt wird. Die Probentemperatur kann auch mit einem Pyrometer erfasst werden. Dies setzt aber voraus, dass die Probe sich näherungsweise wie ein schwarzer Körper verhält und der Emissionskoeffizient bekannt ist. Wird eine genaue Temperaturangabe erforderlich, zum Beispiel für die Bestimmung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten, so muss eine Kalibration durchgeführt werden.

Es ist meist sehr sinnvoll, parallel dazu Methoden der Thermischen Analyse einzusetzen, um die Ergebnisse vergleichen zu können. Besonders wichtig ist dies, falls Phasenumwandlungen quantitativ untersucht werden sollen.

Reaktionen der Probe:

Das Verhalten der Probe während der Messung kann sich unterschiedlich auf die Messung auswirken. Zu vermeiden sind Reaktionen mit dem Heizband, da sie das Band zerstören könnten oder die Messung verfälschen und damit keine sinnvolle Auswertung möglich ist. Des Weiteren muss ein starkes Abdampfen der Probe vermieden werden, da sich die Dämpfe auf den röntgenstrahlendurchlässigen Fenstern niederschlagen können. Dies führt zu einem Intensitätsverlust mit steigender Ablagerungsdicke.

Probenpräparation:

Bei Einsatz eines direkt beheizten Probenträgers wird die Probe pulverförmig aufgetragen und zur Verbesserung der Haftung anschließend mit Wasser oder Alkohol aufgeschlämmt. Dabei lässt es sich nicht vermeiden, dass sich Texturen aufgrund von Sedimentationseffekten oder Partikelumlagerungen einstellen.

Kalibration

Es werden zwei Korrekturen benötigt, um eine Messung quantitativ auszuwerten. Zum einen muss über eine geeignete Temperaturkalibrierung der oben angesprochene Temperaturfehler korrigiert werden und zweitens benötigt man eine Reflexlagenkorrektur, um die apparativen, d.h. im wesentlichen die Ausdehnungseinflüsse des Heizbandes quantitativ zu erfassen und zu eliminieren.

Die Temperaturkalibrierung kann mit Substanzen, die polymorphe Phasenumwandlungen zeigen oder den Schmelzpunkten von Standards, angelehnt an die ITS-90 [90Pre] durchgeführt werden. Der Vorteil dieser beiden Methoden ist, dass keine Reflexlagen und Intensitätskalibration notwendig ist, um eine eindeutige Aussage machen zu können. Von Nachteil zeigt sich die Tatsache, dass die meisten der empfohlenen Temperaturstandards aus reinen Metallen oder Legierungen bestehen, die dazu neigen, mit dem Probenträger bei höheren Temperaturen zu reagieren. Meist liegt hierbei eine Legierungsbildung mit dem Heizband vor, wenn der Schmelzpunkt als Fixpunkt der Kalibration herangezogen wird. Eine weitere Möglichkeit bietet die Temperaturkalibration über die thermische Ausdehnung von Standardmaterialien. Dies setzt aber voraus, dass eine geeignete Reflexlagenkorrektur durchgeführt werden kann, um gerätebedingte Einflüsse auszuschalten.

Die Reflexlagenkorrektur, die auf jeden Fall dann benötigt wird, wenn eine Messung quantitativ ausgewertet werden soll für anschließende Gitterkonstantenverfeinerungen oder Rietveldanalysen, wird im Normalfall der Probe beigemischten, internen Standardmaterialien

durchgeführt. Meist sind solche internen Standardmaterialien nicht verwendungsfähig, da sie bei höheren Temperaturen Reaktionen mit der Probe oder dem Heizband eingehen.

4.4 Yttriumsilikate und -aluminat

4.4.1 Yttriumsilikate

Im System Y_2O_3 - SiO_2 sind zwei Verbindungen bekannt mit den Stöchiometrien Y_2SiO_5 und $Y_2Si_2O_7$ [86Lid, 92Kol, 92Kum, 93Kua, 95Kol]. Die Verbindung Y_2SiO_5 tritt in zwei Modifikationen auf, der A-Modifikation mit monokliner Symmetrie, Raumgruppe $P2_1/c$, die für große Selten-Erden-(SE)-Kationen existiert und der B-Modifikation, die ebenfalls eine monokline Symmetrie besitzt, aber die Raumgruppe $I2/a$ zeigt und bei kleinen SE-Kationen auftritt. Die Grenze für das Auftreten der beiden Modifikationen liegt bei Tb. In der Literatur findet man noch oft die veraltete Bezeichnung X_1 für die A- und X_2 für die B-Modifikation. Yttrium ist das einzige Seltenerd-Kation, bei dem beide Modifikationen stabil auftreten. Aber auch Tb bildet beide Modifikationen aus, wobei jedoch nur die B-Modifikation thermodynamisch stabil ist [73Fel]. Durch Oxidationsexperimente von Yb-N-Wöhlerit konnte für Yb die A-Modifikation als Zwischenprodukt hergestellt und charakterisiert werden, die eigentlich für dieses SE-Kation nicht existieren dürfte [97Kol]. Es ist bisher noch nicht geklärt, ob diese Modifikation thermodynamisch stabil ist.

Die Verbindung $Y_2Si_2O_7$ tritt in mehreren unterschiedlichen Modifikationen auf. Eine monokline A-Modifikation dieses Silikattyps ist für Yttrium nicht bekannt. Die B-Modifikation mit trikliner Symmetrie (Raumgruppe $P\bar{1}$) tritt für Europium bis Erbium und Yttrium auf. Nicht üblich für silikatische Verbindungen dieser Stöchiometrie ist der Aufbau aus linearen $[Si_3O_{10}]$ - und tetraedrischen $[SiO_4]$ -Gruppen. Die Modifikationen C und D sind beide monoklin mit den Raumgruppen $C2/m$ und $P2_1/a$. Die C-Modifikation ist aus linearen $[Si_2O_7]$ -Gruppen aufgebaut, ebenfalls unüblich für Silikate dieser Art. Des Weiteren findet man für Yttrium noch eine rhombische Hochtemperaturmodifikation (RG $Pna2_1$), die mit E bezeichnet wird. In der Literatur sind oft noch griechische Benennungen für diese Modifikationen zu finden. Die Umwandlungstemperaturen der $Y_2Si_2O_7$ -Modifikationen B, C, D und E finden sich in den Publikationen von [70Fel, 88Din, 92Kum]. Neben diesen stabilen Polymorphen findet man noch eine weitere Modifikation, die mit „y“ bezeichnet wurde. Sie lässt sich nicht reinphasig synthetisieren und wird erst durch den Einbau von

Verunreinigungen stabilisiert [72Bat]. In Si_3N_4 -Keramiken tritt diese Phase häufig auf. Röntgenpulverdaten aller bekannten Y-Silikat-Modifikationen sind in [86Lid] zu finden.

Neben den beiden oben angesprochenen Verbindungen tritt noch ein Silikat der Zusammensetzung $\text{Y}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ auf, das sich nicht reinphasig herstellen lässt, sondern nur fremdionenstabilisiert vorliegt. Diese Phase zeigt eine hexagonale Symmetrie und ist dem Apatit-Typ zuzuordnen (RG $\text{P6}_3/\text{m}$). Der Apatit besitzt eine Defektstruktur mit Leerstellen auf der Kationenseite. [86Lid, 88Din].

Es liegen nur wenige thermodynamische Daten der Silikatphasen vor. Cordfunke [94Cor, 98Cor] publizierte die Bildungsenthalpie von $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Nach [94Mur] steigt die Bildungsenthalpie der $\text{SE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Silikate mit kleiner werdendem SE-Ionenradius an. Wärmekapazitäten einiger SE-Silikate wurden von Cordfunke [94Cor, 98Cor] und Kolitsch [95Kol] gemessen. Von [96Bol] wurden die Standard-Bildungsenthalpien von La und Ce-Disilikat (C-Modifikation) publiziert. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Y_2SiO_5 -Einkristallen wurden von [88O'Br] bestimmt. Kristallisationsuntersuchungen von Gläsern im System Y_2O_3 - SiO_2 wurden von [88Dru] durchgeführt. Alle bekannten thermodynamischen Daten wurden in [95Kol] zusammengefasst.

4.4.2 Yttriumaluminat

Im System Y_2O_3 - Al_2O_3 sind drei quasibinäre Verbindungen bekannt mit den Stöchiometrien $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM), YAlO_3 (YAP) und $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) [92Kol, 95Kol]. Das Aluminat $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM) besitzt eine monokline Symmetrie mit der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{a}$. Die Phase ist nur für Seltene Erden mit höherer Atomzahl stabil. Es tritt keine stabile Phase mit Lanthan oder Cer auf. Die Phase ist isostrukturell mit den natürlich vorkommenden Mineralien der Wöhleritgruppe (Cuspidingruppe). Untersuchungen von Kolitsch et al. [98Kol] wiesen eine hohe Löslichkeit für SiO_2 nach. Die maximale Löslichkeit liegt bei etwa 19 Mol% bei 1600°C . Die Phase YAlO_3 (YAP) lässt sich dem Perowskitstrukturtyp zuordnen. Die Symmetrie hängt von der Kationengröße ab [92Kol, 98Kan]. So zeigt zum Beispiel das Lanthanaluminat eine rhomboedrische Symmetrie. Mit abnehmendem Ionenradius sinkt die Stabilität der rhomboedrischen Phase zugunsten der orthorhombischen Symmetrie. Die Grenze liegt zwischen Sm und Nd. Die Verbindung $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) zeigt die kubische Granatstruktur und tritt für Tb bis Lu und für Y auf. YAG findet schon seit langem als Lasermaterial Anwendung.

YAM zeigt eine martensitische athermische Phasenumwandlung bei etwa 1377°C [93Yam, 95Yam]. Die Phasenumwandlung, untersucht mit dynamischer Differenzkalorimetrie, Hochtemperatur-XRD und Dilatometrie weist eine Hysterese auf. Die Umwandlungsenthalpie wurde zu etwa 1255 J/mol abgeschätzt [93Yam]. Das Aluminat YAP zeigt in Abhängigkeit von der Temperatur mehrere Phasenumwandlungen. Mit zunehmender Temperatur bildet sich zunächst der rhomboedrische Strukturtyp aus dem orthorhombischen und dann der unverzerrte kubische Perowskit. Die Umwandlungen sind von erster und zweiter Ordnung [92Kol, 98Kan]. Enthalpiedaten hierfür liegen aber nicht vor. Phasenumwandlungen der YAG-Phase sind nicht bekannt.

Die Hochtemperaturstabilität der Aluminate wurde von Mah et al. [97Mah] in unterschiedlichen Atmosphären untersucht. Experimentell bestimmte und berechnete thermodynamische Daten der Yttrium-Aluminate wurden in der Publikation von [95Jin] aufgeführt. Dazu zählen Bildungsenthalpien und -entropien sowie Schmelzenthalpien und -entropien. Wärmekapazitätsmessungen liegen von Kolitsch [95Kol] für die Phasen YAM und YAG vor, YAP wurde von Konings et al. [98Kon] gemessen. In [98Kan] sind die Bildungsenthalpien einer Vielzahl von Aluminaten (Perowskit- und Granatphasen), gemessen mit Einwurf-Lösungskalorimetrie, aufgelistet. Eine thermodynamische und Phasengleichgewichtsüberprüfung an Seltenerdoxid-Aluminiumoxid-Systemen wurden von [92Wu] und [95Jin] vorgestellt. In [95Kol] sind die bekannten thermodynamischen Daten von SE-Aluminaten aufgeführt.

4.5 Das System Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2

Literaturübersichten für die binären und ternären Systeme der Selten Erden und Yttriumoxid mit Al_2O_3 und SiO_2 wurden von Pferner und Kolitsch [94Pfe, 92Kol, 98Kol] gegeben. Die meisten der publizierten Arbeiten handeln von Untersuchungen des Glasbildungsbereichs, sowie von der Struktur und Eigenschaften der SE-Aluminosilikatgläser. Die wichtigsten Arbeiten hierzu sind die Publikationen von Murakami et al. [91Mur1, 91Mur2], Shelby et al. [90She, 94She1, 94She2] und Kohli et al. [91Koh, 92Koh, 93Koh]. Eigenschaften und Glasbildungsbereiche wurden auch von [74Sak, 75Sed] untersucht. Phasengleichgewichtsuntersuchungen liegen von [64Bon, 87O'Me, 91Mur1, 91Mur2] vor. Die Schmelzfläche wurde von Bondar et al. [64Bon] untersucht. [94Grö] berechnete an Hand der vorliegenden Daten und eigenen Messungen das System Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 .

Im System Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 liegen zwei Eutektika vor, ein hochschmelzendes in der Y_2O_3 -reichen Ecke des Phasendiagramms und eines mit einer wesentlich niedrigeren eutektischen Temperatur mit SiO_2 -reicher Zusammensetzung. Die eutektische Temperatur des hochschmelzenden Eutektikums liegt bei $1840^\circ C$ [64Bon]. Für die eutektische Temperatur des niedrig schmelzende Eutektikums sind unterschiedliche Angaben in der Literatur zu finden. So bestimmte [85Bal] die Temperatur zu $1320^\circ C$, [87O'Me] zu $1335^\circ C$, [91Mur1, 93Mur] zu $1340^\circ C$ und [64Bon] maß $1345^\circ C$. Die von Gröbner [94Grö] berechnete Temperatur betrug $1387^\circ C$.

Eine stabile quasiternäre Phase in Systemen des Typs SE_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 wurde bisher nur für $SE = \text{Lanthan}$ gefunden [70Kar, 95Kol, 96Jür]. Die Zusammensetzung der Phase beträgt $LaAlSiO_5$; die Symmetrie ist orthorhombisch mit der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Struktur dieser Phase lässt sich von der Tuskanit- und Latiumit-Struktur ableiten [96Jür]. Der Schmelzpunkt dieser Phase, ermittelt aus XRD-Analysen abgeschreckter Proben, liegt zwischen 1300 und $1350^\circ C$ [95Kol]. Im System Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 wurden Hinweise auf metastabile Phasen mit quasiternärer Zusammensetzung gefunden [92Ari], deren Stöchiometrie oder Struktur aber nicht ermittelt werden konnte.

4.6 Oxinitridische Phasen im System Si_3N_4 - Y_2O_3 - SiO_2

Im System Si_3N_4 - Y_2O_3 - SiO_2 existieren eine Reihe von (quasi)ternären Verbindungen mit Sauerstoff und Stickstoff, die in der Technik eine wichtige Rolle spielen. Einige dieser Oxinitride können bei der Herstellung von flüssigphasengesintertem Siliziumnitrid in Abhängigkeit vom Anteil der Sinteradditive entstehen [88Hir, 92Cin1, 92Eks, 93Hof]. Sie treten an den Korngrenzen als Sekundärphase auf und können die Eigenschaften der Keramik entscheidend beeinflussen. Bekannt sind die Verbindungen Y-N-Apatit ($Y_{10}(SiO_4)_5N_2$), Y-N-Melilith ($Y_2Si_3O_3N_4$), Y-N-Wöhlerit ($Y_4Si_2O_7N_2$) und Y-N-Wollastonit ($YSiO_2N$). Abbildung 4.14 zeigt das Phasendiagramm des Systems Si_3N_4 - Y_2O_3 - SiO_2 -YN. Eingetragen sind die wichtigsten kristallinen Verbindungen, die für das Flüssigphasensintern von Siliziumnitrid von Bedeutung sind. Die Art der Darstellung als rechtwinkliges Diagramm geht auf die Arbeit von Jänecke [07Jän] zurück, der festgestellt hatte, dass für reziproke Salzpaare mit dieser Art der Darstellung eine Konzentrationsvariable wegfällt.

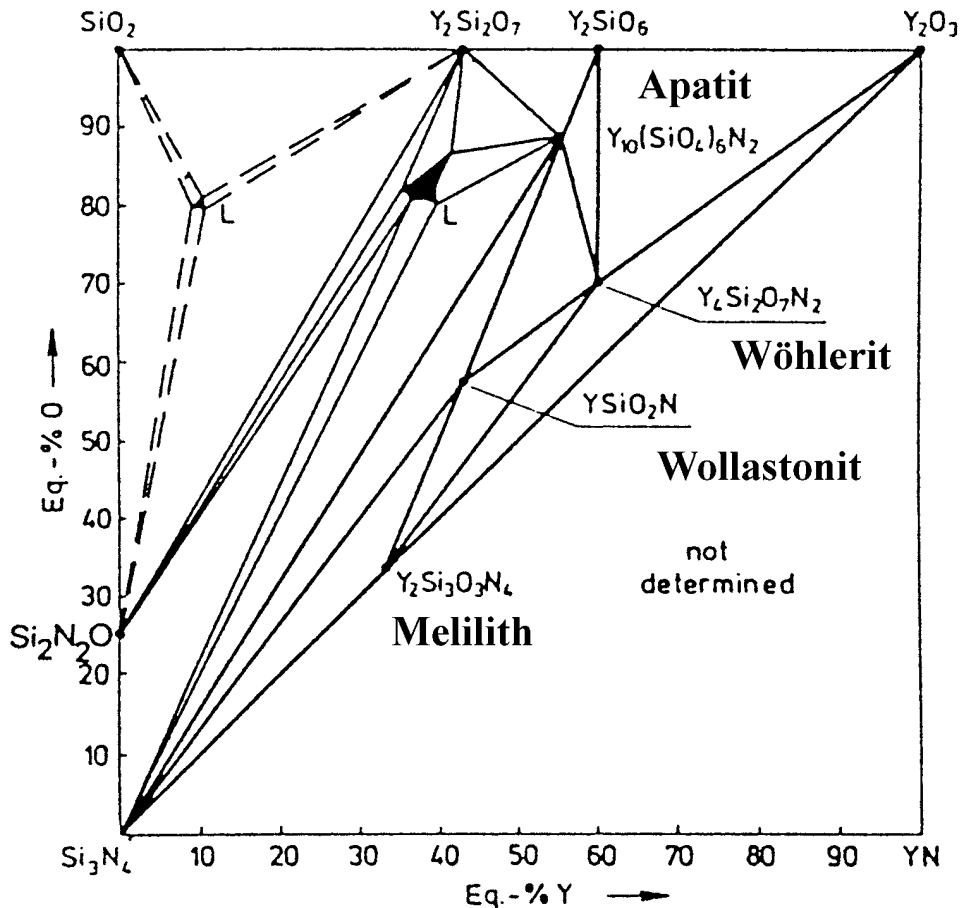


Abbildung 4.14: System $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-YN}$ bei 1823 K [80Gau].

Gauckler et al. [75Gau2] haben als erste diese Möglichkeit der graphischen Darstellung für das System $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-YN-AlN}$ eingesetzt (siehe Abbildung 3.1, Kapitel 3), um zu einer vernünftigen und übersichtlicheren Darstellung des eigentlich 5-komponentigen Systems Y-Si-Al-O-N zu gelangen (siehe auch Abbildung 3.1 in Kapitel 3). Dies prägte dann den Namen *Jänecke-Prisma* für Si_3N_4 -Systeme und wird in der Wissenschaft für die graphische Darstellung vorrangig eingesetzt [76Will, 77Gau, 78Jac, 78Nai, 83Tie, 91Sun, 98Ije].

Einige der Oxinitrid-Phasen zeigen einen größeren Homogenitätsbereich und sind in der Lage, bis zu ein Siliziumatom durch Aluminium zu ersetzen bei gleichzeitiger Substitution von Stickstoff durch Sauerstoff („gekoppelte Substitution“, siehe Kapitel 4.6.4).

Die Oxidationsbeständigkeit der oxinitridischen Phasen wurde ebenfalls untersucht, da die Hochtemperaturstabilität von Siliziumnitridkeramiken stark von den Eigenschaften der Korngrenzenphasen abhängig ist [76Jac1, 76Jac2, 76Wil2, 80Lan, 88Pat, 89Pat, 92Vey, 98Ije].

4.6.1 Die Struktur der Oxinitride

Eine Vielzahl von Publikationen befasste sich mit dem Thema der Struktur der oxinitridischen Phasen die von natürlich vorkommenden Mineralien abgeleitet wurden. D.P.Thompson [89Tho] liefert in seinem Übersichtsartikel eine gute Zusammenfassung der Kristallchemie von nitridischen Keramiken.

4.6.2 Y-N-Apatit

Y-N-Apatit besteht aus individuellen $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ -Einheiten ähnlich den Orthosilikaten mit isolierten SiO_4 -Tetraedern [75Gau1, 76Jac1, 76Jac2, 78Roy, 83Lan, 89Tho, 91Mar, 98Mar]. Die einfachste vorkommende Stöchiometrie ist $\text{M}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$, wobei M für große di- oder trivalente Kationen wie z.B. Y oder der Lanthaniden steht.

Repräsentativ für die Apatit-Gruppe ist der Fluorapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (Abbildung 4.15). Mit ihm lässt sich eine große Gruppe von Verbindungen beschreiben, die durch kationische oder anionische Substitution entstehen. Der Fluorapatit besitzt eine hexagonale Symmetrie, die Raumgruppe wird als $\text{P6}_3/\text{m}$ angegeben. Die Fluorionen sind auf den sechszähligen Drehachsen (6_3) parallel zur c-Achse, den sogenannten Tunnelpositionen (2a-Positionen) lokalisiert. Die zehn Ca-Ionen sind auf zwei nicht äquivalente kristallographische Positionen verteilt. Davon sind sechs Ca-Ionen symmetrisch um die 6-zähligen Achsen angeordnet (6h-Position) und die restlichen vier (4f-Positionen) entlang der 3-zähligen Achsen. Die Ca-Ionen in 4f-Position sind symmetrisch von drei Sauerstoffdreiecken umgeben, die 6h-Positionen von sechs Sauerstoff- und einem Fluorion. Über die Calciumkationen werden die Tetraeder miteinander verknüpft und bilden somit ein dreidimensionales Netzwerk.

Die Einbindung von Stickstoff in das anionische Netzwerk erhöht sogar noch die durch Substitution entstandenen Variationsmöglichkeiten. Es zeigte sich, dass durch den Einbau des Stickstoffanions aber strukturelle Unterschiede auftreten. Im Fluorapatit ist das Fluorion auf den sogenannten „Tunnelpositionen“ lokalisiert, während der Stickstoff im Stickstoffapatit einen Platz in der direkten Umgebung um das Siliziumion einnimmt und so ein gemischtes ($\text{SiO}_{4-x}\text{N}_x$) Tetraeder aufbaut. Abbildung 4.16 veranschaulicht schematisch die strukturellen Gegebenheiten des Yttrium-Stickstoffapatits.

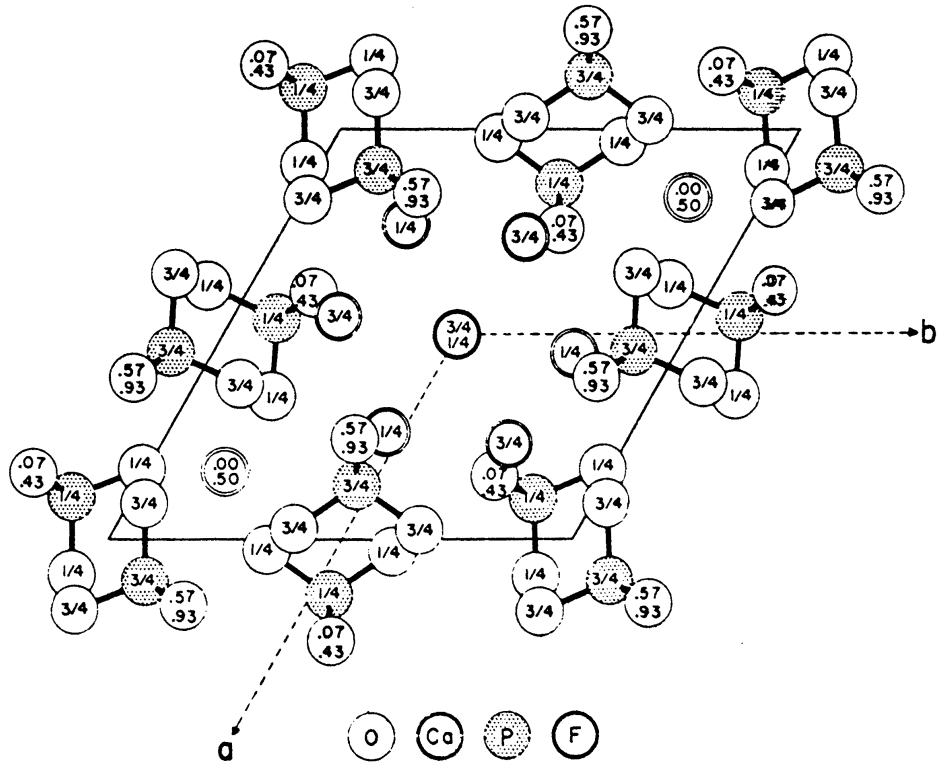


Abbildung 4.15: Projektion der Struktur des Fluorapatits auf die Grundfläche. Die Zahlen geben die z-Koordinate an [78Roy].

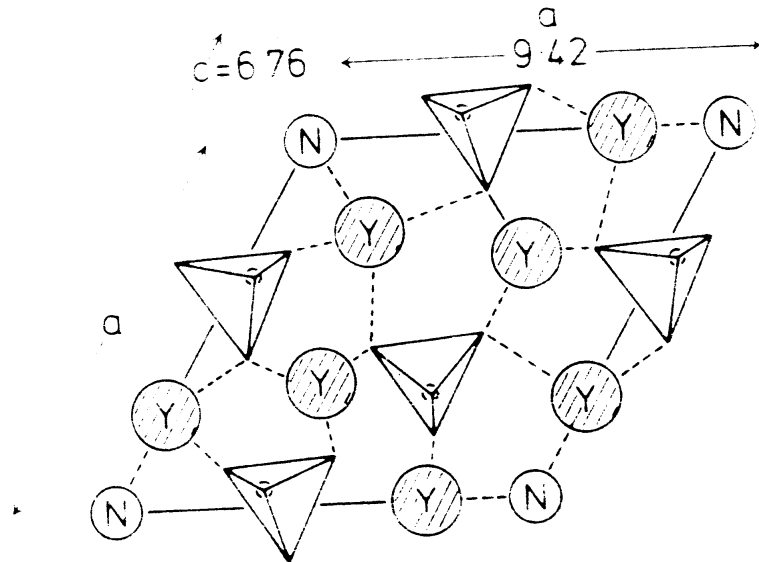


Abbildung 4.16: Schematische Darstellung des Y-Stickstoffapatits als Projektion auf die Grundfläche [76Jac1].

4.6.3 Melilith

Melilith ist ein natürlich vorkommendes Aluminosilikat der Åkermanit-Gehlenit-Mischkristallreihe mit der allgemeinen Zusammensetzung $(Ca.Na)_2(Mg,Al)(Si,Al)_2O_7$ [76Jac1, 76Jac2, 76Mar, 83Lan, 89Tho, 91Mar, 96Mac, 97Wan, 98Mar]. Die Struktur enthält (Si_2O_7) -Gruppen entsprechend den Soro-Silikaten, aufgebaut aus zwei (SiO_4) -Tetraedern, die sich ein Eckatom teilen. An Hand des Endglieds Åkermanit $Ca_2MgSi_2O_7$ wird der strukturelle Aufbau beschrieben. Die Koordinationszahl von Calcium ist 8. Magnesium besetzt die Tetraederpositionen. Die Symmetrie ist tetragonal, die Raumgruppe wurde zu $P4_21m$ bestimmt. Wird gleichzeitig Calcium durch ein Selten-Erdion und Magnesium Mg^{2+} durch Silizium Si^{4+} ersetzt, kann ein maximaler Stickstoffeinbau bis zur Stöchiometrie $SE_2Si_3O_3N_4$ erfolgen bei gleichzeitigem Austausch von Sauerstoff. Man erhält somit die Melilithserie der Oxinitride die für die Selten Erden Lanthan bis Ytterbium und für Yttrium existieren. Die Struktur enthält $Si(O,N)_4$ -Tetraeder, die über Eckatome zu Schichten verknüpft sind. Die Schichten sind rechtwinklig zu $[001]$ angeordnet. Die SE-Kationen sind zwischen den Schichten eingelagert. Abbildung 4.17 veranschaulicht den strukturellen Aufbau der Melilith-Phase.

Auf Grund von ^{29}Si und ^{15}N MAS-NMR-Untersuchungen liegt Stickstoff am wahrscheinlichsten in gemischten $Si(O,N)$ -Tetraedern vor mit der Zusammensetzung (SiO_2N_2) , obgleich aber Neutronenbeugung die Umgebung des Stickstoffs in zwei unterschiedlichen miteinander verknüpften Tetraedern zeigte, nämlich einmal in (SiN_4) -Gruppen und in (SiO_2N_2) -Gruppen [79Hor, 88Dup].

Das Signal der (SiN_4) -Gruppe lässt sich auf die Phase YSi_3N_5 zurückführen, die am Beginn der Bildung von Melilith entstanden sein könnte [88Dup]. Rietveld-Verfeinerungen der strukturellen Gegebenheiten erbrachte keinen endgültigen Aufschluss über die tatsächliche Koordination des Stickstoffs [92Har, 97Wan].

Durch die gekoppelte Substitution von Silizium und Stickstoff durch Aluminium und Sauerstoff lässt sich bis zu ein Siliziumion ersetzen [95Wan, 96Hua]. Für Melilith kann man die Stöchiometrie $RE_2Si_{3-x}Al_xO_{3+x}N_{4-x}$ formulieren. Die maximale Löslichkeit an Aluminium ist aber durch den Radius des SE-Kations festgelegt. So sinkt der Aluminiumgehalt mit kleiner werdendem Kation (Nd $x=1$, Y $x=0,6$) [97Wan].

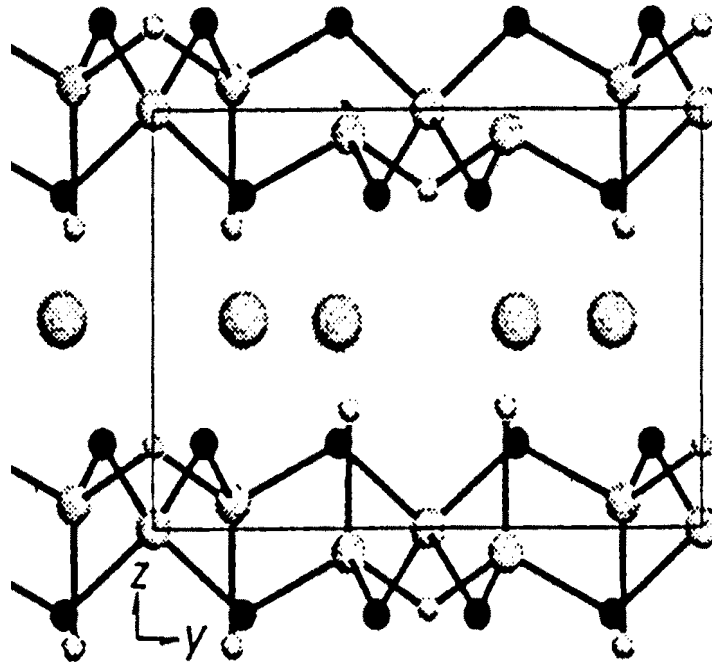


Abbildung 4.17: (001)-Projektion der Y-N-Melilith-Struktur nach [97Wan]. Die großen Kreise stellen die Yttriumionen dar.

Die Struktur der Melilith-Mischkristallreihe (M'_{ss}) wurde mittels MAS-NMR untersucht [94Che1, 94Che2, 95Che1, 95Che2]. Man fand, dass das Aluminium eine 4-fach-Koordination zu Sauerstoff zeigt, entsprechend der Mg-Koordination in Åkermanit.

4.6.4 Wöhlerit

Y-N-Wöhlerit ist isostrukturell mit dem Mineral Cuspidin. Dieses Mineral besitzt die Stöchiometrie $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ und ist aus (Si_2O_7) -Gruppen aufgebaut [76Jac1, 76Jac2, 76Mar, 79Mel, 83Lan, 89Tho, 91Mar, 96Mac, 98Lid]. Beim Übergang zu den Oxinitriden wird die (Si_2O_7) -Gruppe durch zwei über Ecken verknüpfte (SiO_3N) -Gruppen ($\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2$) ausgetauscht. Hierbei wurde aber festgestellt, dass die Verknüpfung dieser beiden (SiO_3N) -Gruppen über ein Sauerstoffion entsprechend $\text{O}_2\text{NSi-O-SiO}_2\text{N}$ erfolgt. Man erhält dann die Zusammensetzung $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$. Die Symmetrie ist monoklin, die Raumgruppe wurde zu P21/c bestimmt. Existieren soll diese Verbindung für alle Selten Erden, wobei ein Zusammenhang besteht zwischen Gitterparameter und Atomzahl. In Abbildung 4.18 ist die Struktur schematisch dargestellt.

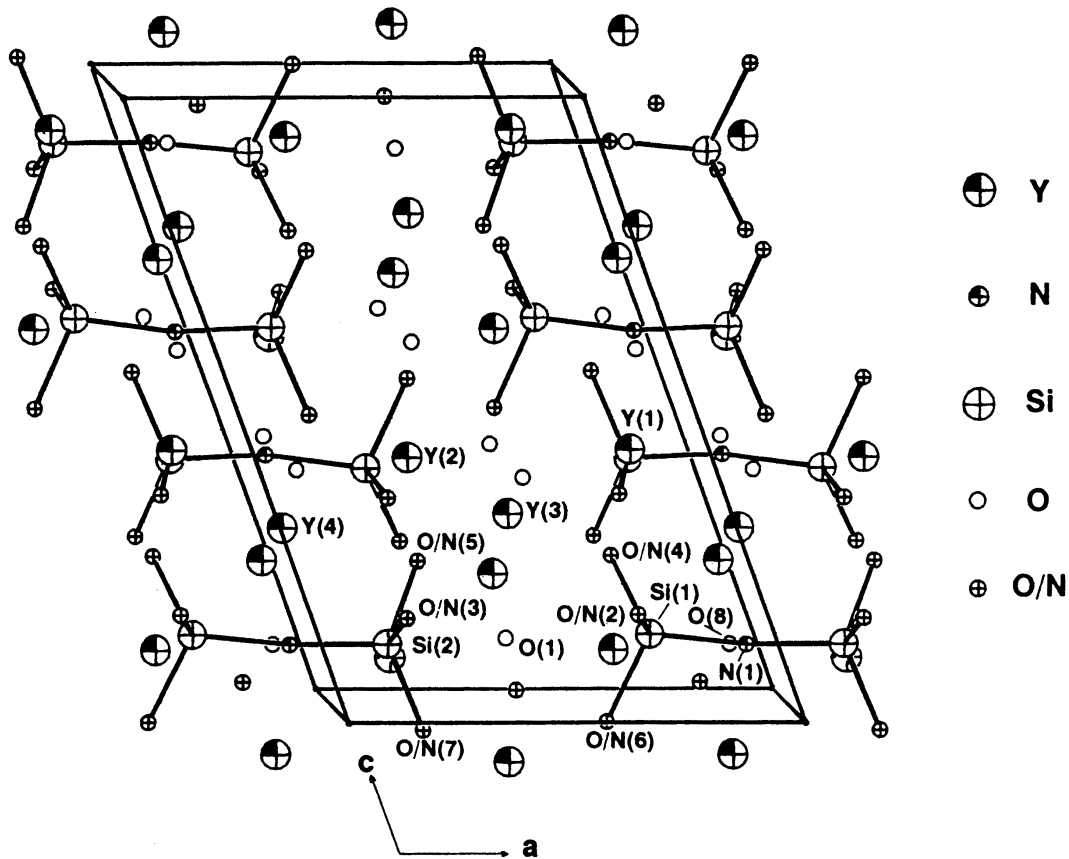
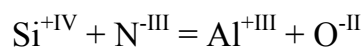


Abbildung 4.18: (010)-Projektion der Struktur des Y-N-Wöhlerits [96Mac].

Ebenfalls isostrukturell mit Cuspidin sind die monoklinen Aluminate der „YAM“- oder „J“-Serie, $SE_4Al_2O_9$. Durch Substitution von Aluminium und Sauerstoff entsprechend der Reaktionsgleichung:



gelangt man von einer Verbindung zur anderen. Es liegt eine durchgehende Mischkristallbildung vor mit der Zusammensetzung $Y_4Si_{2-x}Al_xO_{7+x}N_{2-x}$. Abbildung 4.19 zeigt die Struktur der monoklinen Aluminatphase $SE_4Al_2O_9$ als Projektion auf die (010)-Ebene. Die Phase ist nur für Seltene Erden mit höherer Atomzahl stabil, es tritt zum Beispiel keine stabile Phase mit Lanthan oder Cer auf. Auch hier liegt eine monokline Symmetrie mit der Raumgruppe $P2_1/a$ vor.

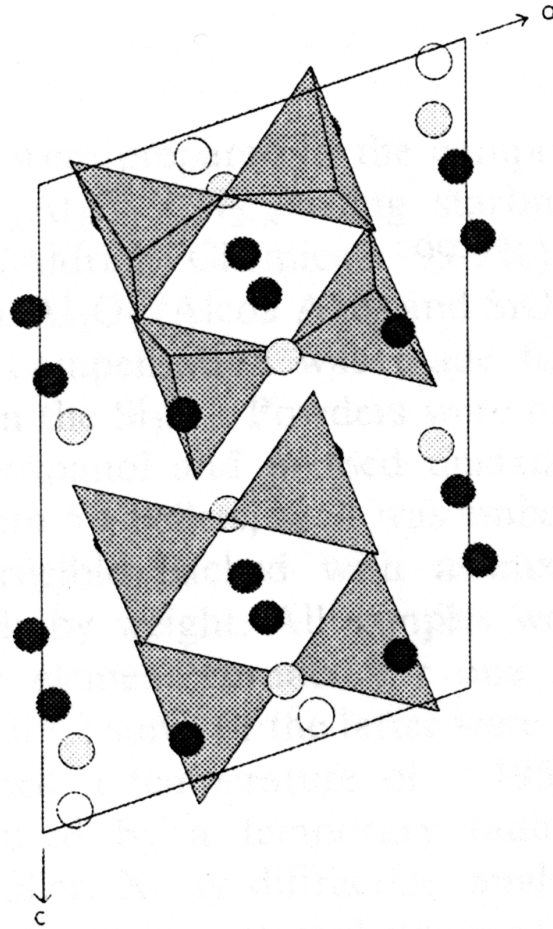


Abbildung 4.19: (010)-Projektion der „J“-Phase $SE_4Al_2O_9$. Die schwarzen Kreise symbolisieren das SE-Kation [98Lid].

4.6.5 Wollastonit

In der Struktur von α -Pseudowollastonit, einem Polymorph von $CaSiO_3$, liegen Ringe aus drei (Si_3O_9) -Gruppen vor. Es existieren hierbei mehrere Polytypoide. Der am häufigsten auftretende Polytypoid ist aus vier Lagen von $[Si_3O_9]$ -Ringen aufgebaut. Jeder Ring enthält drei Tetraeder. Die Struktur besteht also aus Ringen und dichtest gepackten Metallkationen, die rechtwinklig zur c-Achse angeordnet sind.

Durch Substitution von Calcium mit Seltenen Erden und Sauerstoff mit Stickstoff resultieren isostrukturelle Verbindungen der Stöchiometrie $SESiO_2N$ mit (SiO_2N_2) -Gruppen, die über die Stickstoffionen zu $(Si_3O_6N_3)$ -Ringen zusammengeschlossen sind (Abbildung 4.20) [77Jac1, 77Mor, 83Lan, 88Dup, 89Har, 91Mar, 92Har]. Die Anzahl der Ringlagen wird durch die Art und durch das Si/Al-Verhältnis festgelegt [98Mar]. So besitzt $YSiO_2N$ 4 Lagen, $CeSiO_2N$ 6

Lagen und Y_2SiAlO_5N 2 Lagen. Gefunden wurden bisher nur Verbindungen mit den Selten Erden Lanthan, Cer und Yttrium.

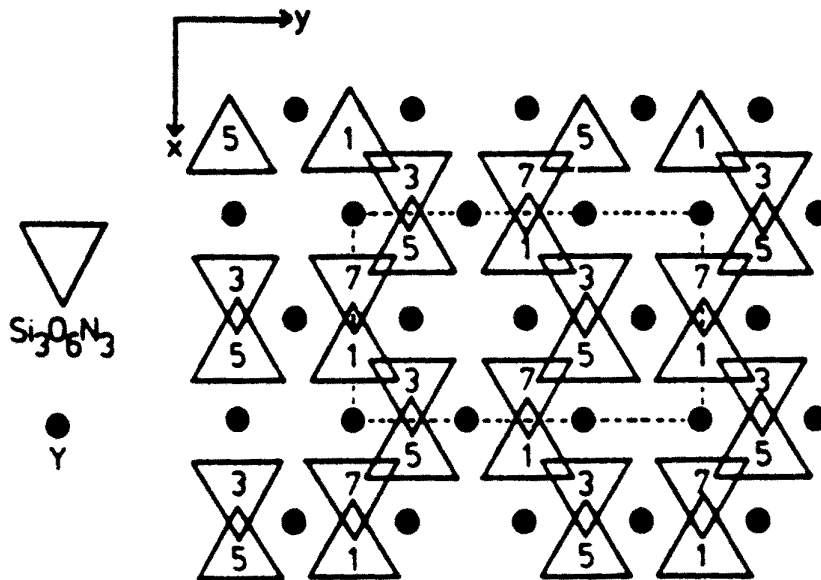


Abbildung 4.20: (001)-Projektion der Kristallstruktur von Y-N-Wollastonit [89Tho].

Vergleichbare Strukturen wurden entlang der hypothetischen Konode $SESiO_2N$ - $SEAlO_3$ gefunden. Eine Mischkristallreihe zwischen $SESiO_2N$ und $SEAlO_3$ liegt nicht vor. Man findet aber eine Phase der Zusammensetzung SE_2AlSiO_5N (B-Phase) mit einem gering ausgedehnten Homogenitätsbereich entlang der hypothetischen Konode $SESiO_2N$ - $SEAlO_3$.

4.7 Gläser im System Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2

Oxidische und oxinitridische Gläser stehen schon seit längerer Zeit im Blickpunkt der Forschung. Das System Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 ist eines von vielen oxidischen Systemen, das refraktäre Glasphasen aufweist [80Loe1, 83Ahn, 06Sad]. In Verbindung mit Si_3N_4 liegen nicht rein oxidische Gläser vor, sondern durch das Lösen von Stickstoff in dieser Glasphase entstehen oxinitridische Gläser [77Jac2]. Der Glasbildungsbereich ist aus Abbildung 4.21 ersichtlich.

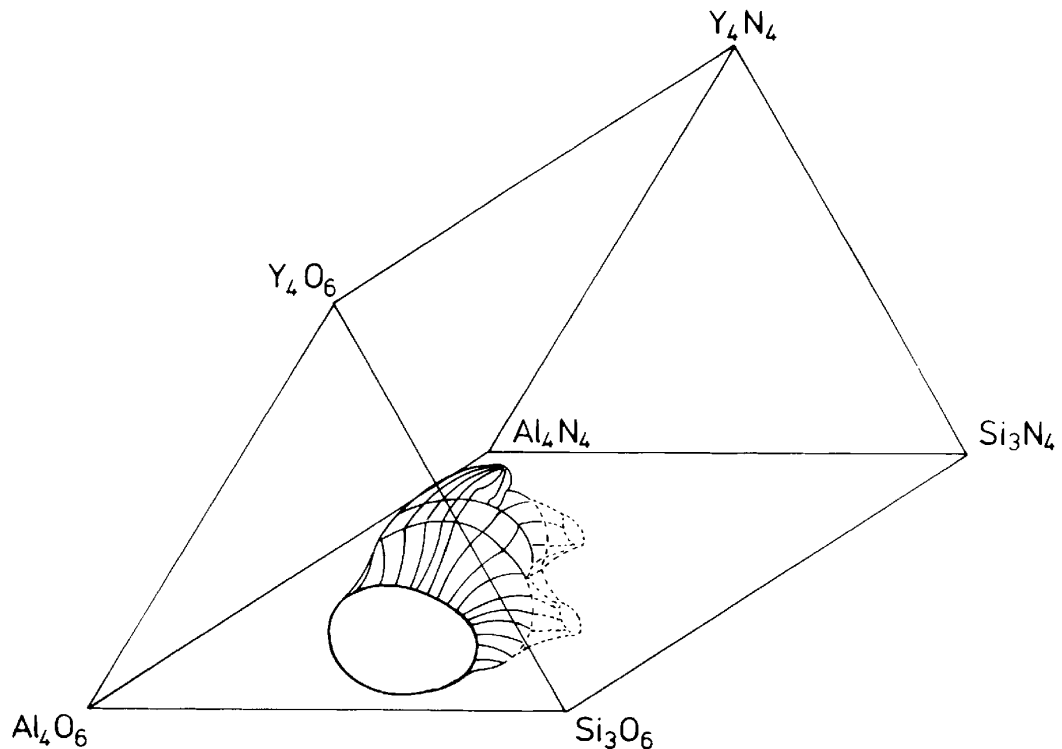


Abbildung 4.21: Glasbildungsbereich bei 1700°C [86Dre]

Um die Hochtemperatureigenschaften der Keramik zu verbessern, muss versucht werden, die Menge der amorphen Sekundärphase möglichst gering zu halten. Dies kann erreicht werden durch nachfolgende Auslagerungsschritte zur Devitrifikation der Glasphase oder infolge einer geeigneten Wahl von Art und Menge der Additive eine Verringerung des Glasphasenanteils [90Cin]. Der Glasphasenanteil lässt sich allerdings nicht vollständig entfernen. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Körnern kann eine Kristallisation der Glasphase nur in den Zwickeln erfolgen, während an den Korngrenzen ein amorpher Film verbleibt [81Raj, 94Jha]. Eine Reihe von Autoren war in den letzten Jahren damit beschäftigt, Gläser dieser Art näher zu untersuchen, wobei hierfür „reinphasige“ Glasproben synthetisiert wurden [83Dre]. Inwieweit sich diese Ergebnisse auf Siliziumnitrid-Keramiken mit amorphen Korngrenzenphasen übertragen lassen, ist nicht vollständig geklärt [85Len]. Mit Hilfe von FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, NMR (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy) und Raman Scattering wurden die strukturellen Anordnungen, besonders in Bezug auf den Einbau von Stickstoff in den Gläsern untersucht [68Bab, 78Shi, 84Bro, 95Vom, 96Lem]. Man fand heraus, dass Sauerstoff durch Stickstoff substituiert wird. Dies führt zu einer Erhöhung von einer 2-fach zu einer 3-fach Koordination der Brückenionen. Ausgehend von der Netzwerkstheorie von Zachariasen und

Warren [92Vog] erhöht sich somit der Vernetzungsgrad des Glasnetzwerkes (Abbildung 4.22). Dies bestätigen Untersuchungen der Eigenschaften von oxidischen und oxinitridischen Gläsern. So ergab sich, dass Glastransformationstemperaturen, Viskositäten, Kristallisationstemperaturen, wie auch mechanische Eigenschaften, z.B. Härte und Bruchzähigkeit mit steigendem Stickstoff-Gehalt ebenfalls zunehmen [78Mak, 80Loe2, 81Dre, 82Tho, 84Ham, 85Tre, 86Dre, 90Sat, 95Sak, 01Ham, 04Bec, 04Ham, 06Sad]. Gleichzeitig wird die thermische Ausdehnung reduziert [79Loe].

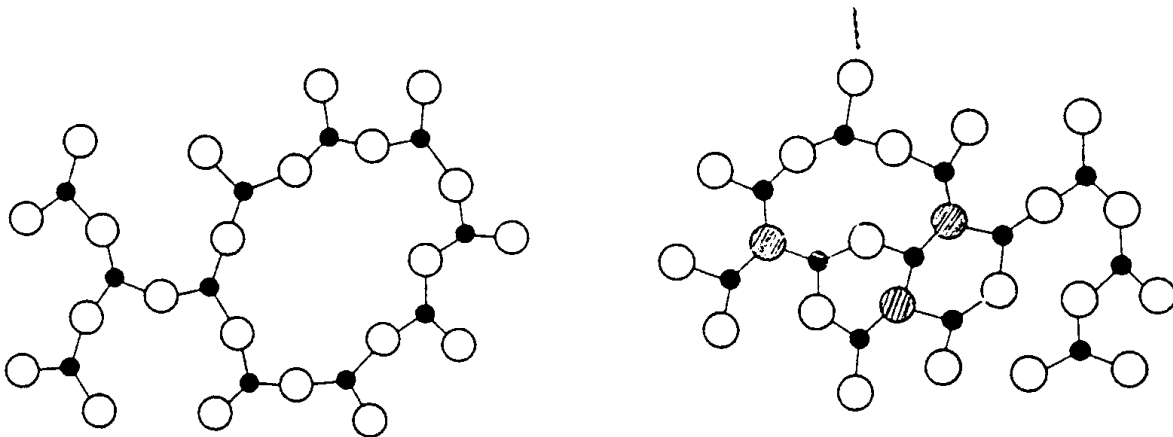


Abbildung 4.22: Netzwerk eines (SiO_2) -Glases (links) im Vergleich zu einem stickstoffhaltigen Glas (rechts) [92Vog].

Nicht nur die strukturellen Gegebenheiten und mechanischen Eigenschaften waren von besonderem Interesse. Auch die Wachstumskinetik [91Krä] und Gefügeentwicklung [94Kan] von Si_3N_4 aus oxinitridischen Gläsern wurde grundlegend untersucht, wobei auch die Abhängigkeit des β - Si_3N_4 -Ausscheidungs- und Wachstumsprozesses aus dem stickstoffhaltigen Glas für unterschiedliche Selten Erd-Kationen interessierte [94Kan]. In Bezug auf das Kristallisationsvermögen der amorphen Sekundärphasen in der Keramik, die wie schon erwähnt, die Eigenschaften erheblich beeinflussen können, wurde systematisch versucht, das Kristallisationsverhalten dieser Gläser zu verstehen. Es musste aber festgestellt werden, dass sehr komplexe Reaktionen ablaufen, die je nach Herstellungsbedingungen und experimenteller Durchführung keine reproduzierbaren Ergebnisse hervorbrachten [68Sew, 79Lew, 85Len, 86Dre, 89Bob, 91O'Me, 92Ari, 94Ham, 95Vom, 96Vom, 97Lid, 98Ram, 98Seb, 01Ham, 01Mac]. Dinger et al. [88Din] konnte außerdem bei einigen Gläsern im System Y_2O_3 - SiO_2 - AlN eine Phasenseparation bei Zusammensetzungen nahe der SiO_2 -reichen Seite mit etwas höheren Al_2O_3 -Anteilen feststellen. Er führte diese Erscheinung auf

eine Ausweitung der Mischungslücke des binären Randsystems Y_2O_3 - SiO_2 zurück. Im quasiternären System Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 zeigt die Mischungslücke ebenfalls eine Ausweitung in den ternären Bereich [64Bon, 94Grö].

Des Weiteren wurde das Oxidationsverhalten dieser Gläser untersucht. Ein korrosiver Angriff entlang den Korngrenzen, in denen die Gläser als Grenzflächenphase vorliegen, würde ein katastrophales Versagen der Keramik zur Folge haben [85Wus, 95Seb]. [95Man] untersuchte die Oxidationsbeständigkeit von Melilith und Melilithmischkristallen mit Aluminium. Der Einbau von Al erhöht die Oxidationsbeständigkeit wesentlich und erzeugt ein refraktäreres Produkt. [92Vey] untersuchte das Oxidationsverhalten der Stickstoffapatitphase. Als Oxidationsendprodukte treten Yttrium-Mono- und Yttrium-Disilikat mit dem O-Apatit als Zwischenprodukt auf. [76Wil2] untersuchte die Stabilität der Oxinitride Apatit, Melilith und Wöhlerit und stellte die entsprechenden Reaktionsgleichungen auf. [92Eks] ermittelte die Abhängigkeit unterschiedlicher Si_3N_4 -Keramiken von den Sinteradditiven in Bezug auf das Oxidationsverhalten. Lange et al. [77Lan] kam nach Oxidationsuntersuchungen an den 4 Oxinitriden zum Ergebnis, dass keine der Phasen eine gute Beständigkeit aufwies, insbesondere nicht Y-N-Melilith. Im Gegensatz dazu zeigte Polyphasenmaterial teilweise eine recht gute Oxidationsbeständigkeit bis $1375^\circ C$.

5 Experimentelle Durchführung

5.1 Probenherstellung

5.1.1 Ausgangssubstanzen

Für die Synthese der Verbindungen wurden folgende handelsübliche Ausgangsverbindungen verwendet: Al_2O_3 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 , SiO_2 und Si_3N_4 . Es wurde darauf geachtet, dass möglichst reine Pulver eingesetzt wurden. Die Mindestreinheit lag bei 99,99 %. In Ausnahmefällen wurden aufgrund der Verfügbarkeit oder den spezifischen Anforderungen an das Ausgangspulver geringere Reinheiten eingesetzt. Tabelle 5.1 enthält alle verwendeten Ausgangsprodukte mit Herstellerspezifikationen.

Tabelle 5.1: Ausgangssubstanzen

Substanz	Hersteller	Reinheit
Al_2O_3	Heraeus	99,99 %
Al_2O_3 AKP-20	Sumitomo	99,99+ %
Y_2O_3	Auer-Remy	99,99 %
Yb_2O_3	Auer-Remy	99,99 %
SiO_2 Aerosil 200	Degussa, Hanau	> 99,8 % amorph
Si_3N_4 GP 14/11	H.C.Starck	> 98% Sauerstoffgehalt 1,32 %

5.1.2 Herstellung der Pulvermischungen

Die oxidischen Ausgangspulver wurden zuerst im Kammerofen 12 Stunden getrocknet und im Normalfall gleich entsprechend den Zusammensetzungen eingewogen. Die Trocknung erfolgte bei 1000°C mit Ausnahme von SiO_2 , das bei 800°C gegläht wurde. Aufbewahrt wurden die Pulver in Schnappdeckelgläsern im Exsikkator. Der Sauerstoffgehalt des Siliziumnitrids wurden bei der Berechnung der Zusammensetzungen berücksichtigt. Eingewogen wurde die Pulver mit einer Analysenwaage der Firma Mettler, Genauigkeit

$\pm 0,1$ mg. Nach dem Einwiegen wurden die Pulver in einem Achatmörser mit Isopropanol zur Homogenisierung mindestens eine Stunde lang gemischt und gemahlen. Anschließend wurde das Isopropanol in einem Trockenschrank bei etwa 100°C verdampft. Zur Herstellung von Grünkörpern wurden die getrockneten Mischungen in zylinderförmige Kautschukformen eingefüllt und kaltisostatisch bei 625 MPa gepresst, wobei der Maximaldruck für 60 Sekunden aufrecht erhalten wurde. Von diesem Verfahren abweichende Schritte sind in den folgenden Kapiteln dargelegt. Die Wärmebehandlung der einzelnen Mischungen ist ebenfalls in den folgenden Kapiteln festgehalten.

5.1.3 Yttriumsilikate und -aluminat

Die Yttriumsilikat- und -aluminat-Proben wurden aus stöchiometrischen Mischungen von Y_2O_3 , SiO_2 und Al_2O_3 (AKP-20, Sumitomo) hergestellt. Für das Tempern der Proben wurde ein Hochtemperatur-Kammerofen der Firma Gero mit MoSi_2 -Heizelementen (Super-Kantal-Heizelemente) und einer Maximaltemperatur von 1850°C eingesetzt.

Für die Herstellung von phasenreinem D-Typ Yttrium-Disilikat $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ wurde der Grünling bei 1600°C gesintert und anschließend einem stufenförmigen Abkühlprozess unterworfen, um von der E-Typ Hochtemperaturmodifikation zur D-Typ-Modifikation zu gelangen. Die Probe wurde dann bei 1500°C ausgelagert, bis reinphasiges D-Yttriumdisilikat vorlag.

Das Yttriumaluminat $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM) wurde bei 1700°C für 12 Stunden an Luft gesintert. Die Proben wurden mehrmals zwischendurch aufgemahlen, gepresst und getempert, bis reinphasiges Yttriumaluminat vorlag.

5.1.4 Das System Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2

Die Herstellung der quasiternären Pulvermischungen erfolgte wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben. Die Presslinge wurden in verschiedenen Öfen einer Wärmebehandlung unterzogen. Zum Einsatz kamen ein Kammerofen, Fa. Nabertherm mit der maximalen Temperatur 1800°C und MoSi_2 -Heizelementen und ein Hochtemperatur-Kammerofen der Firma Gero mit Hebevorrichtung zur Abschreckung von Proben mit der Maximaltemperatur 1800°C und MoSi_2 -Heizelementen. Die Proben wurden bei 1450°C aufgeschmolzen und anschließend bei 1340°C für 50 und 100h ausgelagert. Die üblichen Zeiten für das Aufschmelzen lagen bei zwei bis vier Stunden. Für die Wärmebehandlung wurden die Proben in abgedeckte Al_2O_3 -Tiegel eingebracht. Zur Vermeidung des Kontaktes zwischen Probe und Tiegel wurde eine dünne Platinfolie zwischen Tiegelboden und Probe gelegt. In Tabelle 5.2 sind die relevanten Daten der Proben aufgelistet, die letztendlich für die

Hochtemperaturkalorimetrie eingesetzt wurden. Versuche, eutektische Proben herzustellen ohne sie aufzuschmelzen erbrachten selbst nach einer Auslagerungszeit von 1000h keine brauchbaren Ergebnisse und wurden deswegen nicht weiter verfolgt.

Tabelle 5.2: Zusammensetzung und Wärmebehandlung der Proben für die Bestimmung der eutektischen Temperatur und der Schmelzenthalpie.

Probe	Zusammensetzung (Mol%) und Wärmebehandlung
P1	12,18 Y ₂ O ₃ ; 22,0 Al ₂ O ₃ ; 65,82 SiO ₂ [64Bon] aufgeschmolzen bei 1450°C, abgekühlt auf 1350°C und 50 h ausgelagert
P1-100	Probe P1 wurde weitere 100 h bei 1350°C ausgelagert

5.1.5 Oxinitridphasen im System Si₃N₄-Y₂O₃-SiO₂

Die Oxinitrid-Phasen Apatit, Melilith und Wöhlerit wurden aus entsprechenden stöchiometrischen Pulvermischungen aus Y₂O₃, SiO₂ und Si₃N₄ hergestellt. Die Vorbereitung der Ausgangspulver von Y₂O₃ und Al₂O₃ erfolgte entsprechend Kapitel 5.1.2. Siliziumnitrid wurde hingegen folgendermaßen behandelt: Da Siliziumnitrid normalerweise oberflächlich mit Sauerstoff verunreinigt ist, muss bei der Berechnung der Einwaage der Sauerstoffgehalt mit einbezogen und entsprechende Korrekturen durchgeführt werden. Für die Wärmebehandlung wurde ein Hochtemperaturofen der Firma Gero eingesetzt, mit Graphit-Heizelementen (maximale Temperatur 2100°C) und Inertgasatmosphäre (maximaler Druck 5 bar). Als Inertgas wurde Stickstoff verwendet. Zur Vermeidung einer Kohlenstoffkontamination wurden die Proben in Bornitrid-Tiegeln mit BN-Pulverbett bei 3,3 bar Stickstoffdruck gesintert. Die Maximaltemperaturen lagen im Bereich zwischen 1560 und 1625°C; die Haltezeiten betragen zwischen zwei und vier Stunden.

Für Y-N-Melilith wurde ein abweichendes Herstellungsverfahren angewendet, da hier der Sauerstoffgehalt des Siliziumnitrid-Ausgangspulvers in der Berechnung der Einwaage nicht berücksichtigt werden konnte. Zur Reduzierung des Sauerstoffgehalts wurde das Siliziumnitrid-Ausgangspulver (UBE SN ESP S91032) zuerst für 12 Stunden bei 120°C im Graphitofen unter Stickstoff ausgeheizt. Nach dem Mischen und Homogenisieren der Pulvermischung im Achatmörser mit Isopropanol wurde die Mischung im Trockenschrank bei ca. 100°C getrocknet und kaltisostatisch bei 625 MPa zu Grünkörpern verpresst.

Für die Wärmebehandlung wurde ein 2-Stufen-Prozess gewählt. In der ersten Stufe wurden die Proben in Si_3N_4 eingebettet, welches noch von Graphitkugelchen umgeben war. Als Tiegelmaterial wurde Graphit eingesetzt. Die Proben wurden dann mit 10 K/min auf 1725°C aufgeheizt und für 10 Stunden bei dieser Temperatur gehalten, mit anschließender schneller Abkühlung. Als Gasatmosphäre wurde Stickstoff mit einem Überdruck von 3 bar eingesetzt. Im zweiten nachfolgenden Auslagerungsschritt wurde derselbe Aufbau verwendet mit der Ausnahme, dass kein reines Si_3N_4 -Pulverbett eingesetzt wurde, sondern eine Mischung aus Si_3N_4 und Y_2O_3 .

5.1.6 Yttrium-SiAlON-Gläser (System Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2)

Für die Untersuchung des Kristallisationsverhaltens von Gläsern mit zunehmenden Anteilen an Stickstoff wurden Pulvermischungen aus Y_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 (Sumitomo, AKP-20) und Si_3N_4 eingesetzt (Tabelle 5.3). Die Präparation der Ausgangspulver erfolgte entsprechend dem in Kapitel 5.1.2 angegebenen Verfahren. Die stickstofffreie Probe wurde anschließend bei 1450°C an Luft in einem Hochtemperatur-Kammerofen der Firma Gero mit MoSi_2 -Heizelementen geschmolzen und für vier Stunden homogenisiert. Danach wurde die Probe in Wasser abgeschreckt. Die stickstoffhaltigen Proben wurden bei 1600°C für vier Stunden unter 3,3 bar Stickstoffdruck im Gero-Hochtemperatur-Ofen mit einem Graphit-Heizelement aufgeschmolzen. Ein Abschrecken war hier nicht möglich. Aufgrund des wassergekühlten Ofenmantels war aber eine ausreichend hohe Abkühlgeschwindigkeit möglich.

Tabelle 5.3: Ausgangszusammensetzungen der Glasproben

Probe	Y_2O_3 [Mol%]	Al_2O_3 [Mol%]	SiO_2 [Mol%]	Si_3N_4 [Mol%]
P2	12,18	22,00	65,82	--
P3	15,55	23,48	60,97	--
P4	24,00	60,00	12,00	4,00
P5	29,16	12,50	50,00	8,33

5.2 Probenpräparation

Zur Bestimmung der Wärmekapazität mit Hilfe des Hochtemperaturkalorimeters wurden die Proben in einem Mörser in Isopropanol pulverisiert. Für die Einwurf-lösungskalorimetrischen Messungen wurden ebenfalls pulverisierte Proben benötigt. Messungen zur Ermittlung von

Umwandlungsenthalpien und -temperaturen wurden an Festkörperproben durchgeführt. Für die Elektronenmikroskopie und Mikrosonden-Messungen wurden die Proben in einem Graphit-haltigen Medium heiß eingebettet, geschliffen und poliert. Kristallisationsexperimente mit Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie wurden an zuvor pulverisierten Proben durchgeführt.

5.3 Probencharakterisierung

Für die Charakterisierung wurden verschiedene Verfahren angewendet. Die qualitative Phasenanalyse wurde mit Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt. Gefügeuntersuchungen und quantitative Phasenanalysen erfolgten mit Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Analytik (EDS) und mit Mikrosondenuntersuchungen (EPMA). Für die Ermittlung des thermischen Verhaltens und der thermodynamischen und thermochemischen Daten wurden die Proben mit simultaner thermischer Analyse und Hochtemperatur-Kalorimetrie untersucht. Das Kristallisationsverhalten der Gläser wurde in situ mit Hochtemperatur-Röntgen-Pulverdiffraktometrie verfolgt. Die Verfahren sind im Einzelnen in den folgenden Unterkapiteln erläutert.

5.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Für die qualitative Phasenanalyse der Proben wurde ein Diffraktometer der Firma Siemens (D5000 Kristalloflex mit ortsempfindlichen Detektor (OED) und Cu $K\alpha$ -Strahlung (Wellenlänge $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) eingesetzt. Die Untersuchungen wurden mit einer Röntgenspannung von 40 kV und einem Strom von 30 mA unter Verwendung eines Goniometers mit $\theta/2\theta$ -Anordnung (Bragg-Brentano-Geometrie) durchgeführt. Gemessen wurde im Winkelbereich von 6° bis 80° (2θ), bzw. 10° bis 80° (2θ) bei einer Schrittweite von $0,02^\circ$ und einer Zählzeit von 10, 20 oder 40 Sekunden, um auch relativ geringe Anteile einer Fremdphase erkennen zu können.

Steuerung und Auswertung erfolgte mit der Standard-Software von Siemens (Diffrac-AT). Die Phasenanalyse wurde qualitativ unter Verwendung des im Programm integrierten Powder Diffraction File (PDF) durchgeführt.

Für die Korrektur der Reflexlagen wurde den pulverförmigen Proben Silizium (Reinheit 99,999%) beigemischt. Zur Verfeinerung der Gitterkonstanten wurde das Programm X-Ray und für die Berechnung von theoretischen Pulverdiffraktogrammen das Programm Lazy Pulverix angewandt.

5.3.2 Rasterelektronenmikroskopie mit EDS und Mikrosonde

Für die Gefügeuntersuchungen wurden die Proben entweder in einem Graphit-haltigen Medium heiß eingebettet oder direkt geschliffen und poliert. Zur Ableitung der elektrostatischen Aufladung wurden die Schliffe mit Platin oder Graphit bedampft. Für die Untersuchungen standen zwei Geräte zur Verfügung, ein Rasterelektronenmikroskop (REM) der Fa. Cambridge Instruments, Modell Stereoscan 200 mit BSE-Detektor, energiedispersiver Analytik (EDS) Link Pentalet AN 10000 und wellenlängedispersiver Analytik (WDS) WDX PC3A der Firma Spectra. Das zweite Gerät ist ein hochauflösendes REM der Firma ZEISS, Modell DSM 985 Gemini mit thermischem Schottky-Feldemitter, BSE-Detektor (LINK TETRA). und einem EDS-System der Firma Link, Modell ISIS 300 mit Germanium-Detektor.

Für die Mikrosondenanalysen wurden die Proben in Graphit eingebettet und nach der Präparation mit Graphit bedampft. Die Analysen wurden mit einem Gerät der Firma JEOL mit Jeol-WDS-System durchgeführt. Einige der Proben wurden an der Universität von Kalifornien in Davis, USA untersucht. Hierfür wurden pulverförmige Proben eingesetzt. Die Pulver wurden mit einer Mikrosonde der Firma Cameca analysiert. Dazu wurden diese mit Epoxydharz vermischt und ausgehärtet, dann geschliffen und poliert und schließlich mit Graphit bedampft.

5.3.3 Hochtemperatur-Wärmeflusskalorimetrie

Der Aufbau des Multi-Detektor-Hochtemperaturkalorimeters ist in Kapitel 4.3.1 dargestellt.

5.3.3.1 Messung der Wärmekapazität

Die Messung der Wärmekapazität erfolgte mit der Methode des kontinuierlichen Aufheizens in drei Schritten. Als Standard wurde reines Aluminiumoxid verwendet. Gemessen wurde im Temperaturbereich von 500°C bis 1400°C mit einer Aufheizrate von 1 K pro Minute. Normale Messzeiten betragen 18 Stunden. Als Trägergas wurde Argon eingesetzt (Reinheit 5.0) mit einer Durchflussrate von 0,7 Liter pro Stunde. Reine Platintiegel wurden hier nicht eingesetzt, da die stickstoffhaltigen Proben mit Platin reagieren konnten. Zum Schutz des Platins wurden deshalb Aluminiumoxid-Innentiegel benutzt. Als Referenz wurde die gleiche Kombination eingesetzt.

Die Proben wurden vor den Messungen pulverisiert und gut getrocknet. Nach dem Einfüllen in den Tiegel wurden die Pulver mit einem Aluminiumoxidstab in den Tiegel eingepresst, um

einen guten Kontakt zwischen Tiegel und Probe zu gewährleisten. Gewogen wurden die Tiegel jeweils vor und nach dem Einfüllen des Pulvers mit einer Feinwaage (Sartorius, Genauigkeit $\pm 0,08$ mg). Um Massenänderungen feststellen zu können, wurden die Tiegel auch nach jeder Messung noch einmal gewogen.

Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit der Spezial-Software des Geräteherstellers zur Bestimmung von Cp. Jede Probe wurde mehrmals untersucht und aus den Einzelmessungen dann ein Mittelwert berechnet.

5.3.3.2 Messung der Umwandlungstemperaturen und -wärmern

Für die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen und -enthalpien wurden Festkörperproben eingesetzt. Die Messung erfolgte mit einer konstanten Heizrate von 1 K/min im Temperaturbereich zwischen 700 und 1400°C und einem Argonfluss von 0,7 Liter pro Stunde. Vor jeder Messung wurde die Messkammer zweimal evakuiert und mit Argon gespült. Steuerung und spätere Auswertung der Messungen wurden mit der mitgelieferten Basis-Software des Geräteherstellers durchgeführt. Diese ermöglichte die komplette automatische Durchführung des Temperaturprogrammes, wie auch die nachfolgende Bestimmung der Onset-Temperaturen und die Integration der Peaks zur Berechnung der Enthalpiewerte.

5.3.3.3 Kristallisationsuntersuchungen der Gläser

Für die Messung der Glasübergangstemperaturen und Kristallisationsenthalpien wurden verschiedene Proben in Platin- oder Bornitridtiegeln im Temperaturbereich zwischen 700 und 1400°C mit einer Heizrate von 5 K/min aufgeheizt. Als Trägergas wurde Argon mit einem Durchfluss von 0,7 Liter pro Stunde verwendet.

5.3.4 Hochtemperatur-Einwurf-Lösungskalorimetrie

Die Bestimmung der Standard-Bildungsenthalpie erfolgte mit einem Hochtemperatur-Einwurfkalorimeter im Rahmen eines Gastaufenthaltes an der Universität von Kalifornien, Davis, USA. Das Kalorimeter ist eine Eigenentwicklung von A. Navrotsky et al. [77Nav]. Der Aufbau des Kalorimeters ist in Kapitel 4.3.2 erklärt.

5.3.4.1 Kalibrierung

Zu Beginn der Experimente musste das Kalorimeter sorgfältig kalibriert werden. Dazu wurde zunächst die Arbeitstemperaturstabilität über mehrere Tage hinweg kontrolliert. Dies geschah

durch Einbringen von Thermoelementen anstatt der Probenhalter und mit einer exakten Temperaturmessung beider Messsysteme. Im Anschluss daran erfolgte die Kalibrierung. Als Kalibriersubstanzen wurde Platin und Aluminiumoxid, beides mit hoher Reinheit, eingesetzt. Genau abgewogene Mengen an Platinstücken oder zu Tabletten gepresstes Aluminiumoxidpulver wurden abwechselnd in den linken und rechten Ast (Messsystem) des Kalorimeters unter Verwendung von leeren Probentiegeln eingeworfen und die Temperaturänderung in Abhängigkeit der Zeit registriert. Aus den genau bekannten Wärmekapazitäten der Kalibriersubstanzen [85Jan, 95Rob] lässt sich der Wärmeinhalt der Substanzen bei 800°C berechnen, mit dem gemessenen Wärmeinhalt vergleichen und daraus ein Kalibrierfaktor bestimmen. Dieser Kalibrierfaktor wird benötigt, um spätere Messwerte von Proben zu korrigieren. Der Kalibrierfaktor berücksichtigt gerätespezifische Parameter. Die Kalibrierung mit Platin wurde auch in mit dem Lösungsmittel (Alkaliborat) gefüllten Tiegeln durchgeführt.

5.3.4.2 Probenmessungen

Für die Messung der Proben wurden in jeden Tiegel ca. 11 g Alkaliborat eingebracht und in einem kleinen vertikalen Rohrofen bei 800°C aufgeschmolzen. Nach dem Abkühlen wurden die präparierten Tiegel in die Probenträger eingeführt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Glasprobenträger nur mit Handschuhen oder Papiertüchern berührt wurden, um Fettablagerungen der Haut auf dem Glas zu vermeiden. Dies hätte zu verfälschten Messergebnissen geführt. Die Probenträger wurden dann in das Kalorimeter eingeführt und das Messsystem für mehrere Stunden ins thermische Gleichgewicht gebracht. Ein solcher Aufbau musste alle drei Tage gewechselt werden, da die Dämpfe der Alkaliboratschmelze äußerst korrosiv sind und das Quarzglas angreifen.

Es wurden nun Tabletten mit Massen zwischen 3 und 40 mg gepresst und abwechselnd in den rechten und linken Tiegel eingeworfen. Die daraus resultierende Temperaturänderung (Messsignal in μV) wurde in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen und nach einem standardisierten Verfahren ausgewertet. Zusätzlich wurden noch die Lösungswärmen der Ausgangsverbindungen kalorimetrisch erfasst.

Ließ sich eine Verbindung nicht innerhalb einer vorgegebenen Zeit in der Alkaliboratschmelze lösen, wurde pulverisiertes Alkaliborat zugegeben.

5.3.5 Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie

Für die Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie wurde ein Diffraktometer der Firma Siemens verwendet, Modell D 500 Kristalloflex mit ortsempfindlichen Detektor, MBraun Modell OED-50-M mit Vielkanalanalysator MCA (MBraun). Das Goniometer ($\theta/2\theta$ -Anordnung) wird über den Regeleinschub DACO-MP von Siemens angesteuert. Die Heizkammer wurde von der Firma A. PAAR entwickelt, Modell HTK 10 mit direkter Probenheizung. Als Heizung wird ein Band aus reinem Platin eingesetzt. Das Thermoelement (Pt-Pt10Rh) ist auf der Unterseite des Heizbandes angepunktet. Zur Reduzierung der Aufwölbung des Heizbandes, aufgrund der thermischen Ausdehnung bei höheren Temperaturen, lässt sich eine Vorspannung auf das Heizband aufbringen. In Abbildung 4.13 ist ein Querschnitt der Heizkammer zu sehen. Die Temperatursteuerung der Heizkammer erfolgt über den Steuereinschub TC 3 der Firma Halder. Die Spannungsversorgung gewährleistet die Leistungseinheit LET 2401 von E.Buehler.

Für die Verwendung verschiedener Atmosphären in der Heizkammer steht ein Vakuumsystem mit Vorpumpe, Modell TRIVAC D1-6B9 (Leybold), sowie eine Turbomolekularpumpe, Modell Turbovac 50 mit Steuerung Turbotronic NT 50 (Leybold) zur Verfügung. Die Experimente können unter Argon oder im Vakuum ($p = 10^{-8}$ bar) durchgeführt werden.

5.3.6 Simultane Thermische Analyse

Als weitere Untersuchungsmethode wurde die Simultane Thermische Analyse (STA) eingesetzt. Es handelt sich hierbei um ein Verfahren, bei dem gleichzeitig Masseänderungen und thermische Effekte erfasst werden. Eingesetzt wurden die Geräte Modell STA 409 (Fa. Netzsch, Selb, Deutschland)) und zwei Modelle STA 501 (Fa. Bähr) mit unterschiedlicher Maximaltemperatur.

Das Gerät STA 409 lässt Messungen bis 1500°C zu, bei freier Wahl der einzusetzenden Gasatmosphäre. Der Aufbau besteht aus einem Probenträger aus Al_2O_3 für zwei Al_2O_3 -Tiegel. Die Tiegel sind in Differenz geschaltet. Der Probenträger befindet sich in einem dichten Al_2O_3 -Schutzrohr, das von einem SiC-Heizer umgeben ist. Die Masseänderung wird mit einer Kombination aus Balkenwaage und Magnetkompensationswaage erfasst. Die Probenmenge ist durch das Tiegelvolumen limitiert. Die Auswertung erfolgt mit einer Standardsoftware von Netzsch. Für die Messung der Wärmeeffekte steht unter jedem Tiegel jeweils ein Thermoelement aus Pt-Pt10Rh zu Verfügung. Mit einer angeschlossenen Drehschieberpumpe lässt sich die Apparatur komplett evakuieren.

Das Gerät STA 501 existiert in zwei Ausfertigungen, für Temperaturen bis 1700°C und bis 2300°C. Der Probenträger besteht im ersten Fall aus Al₂O₃ und Platin. Das Platin bildet hierbei gleichzeitig die Tiegelauflage und einen Ast der beiden Pt-Pt10Rh-Thermoelemente. Die Heizung ist in die poröse Al₂O₃-Isolierung eingebaut. Die Gewichtsmessung erfolgt über eine Glasfeder. Dieses Verfahren beschränkt das maximale Proben- und Referenzprobengewicht zusammen auf weniger als 1 Gramm. Im Hochtemperaturmodell sind die Heizung und Isolierung aus Graphit aufgebaut. Die Temperaturmessung erfolgt mit Thermoelementen aus Borkarbid/Graphit. Beide Modelle sind evakuierbar und mit Drehschieberpumpen ausgerüstet.

Die Versuche, die Schmelztemperaturen der Oxinitridphasen zu bestimmen, wurden mit dem Hochtemperaturmodell der STA 501 durchgeführt. Die Heizraten betragen 2 K/Min. Zur Ermittlung des Gewichtsverlustes der kristallinen Oxinitridphasen mit der STA 409 und STA 501 wurden vergleichbare Parameter wie bei den kalorimetrischen Messungen gewählt, d.h. Heizraten von 2 K/Min. Für die Untersuchungen der Glasphasen, ebenfalls mit der STA 409, kamen Heizraten von 5 K/Min. zur Anwendung. Als Atmosphäre wurde Stickstoff oder Argon eingesetzt.

6 Ergebnisse

Im Nachfolgenden sind die Ergebnisse, gegliedert nach den Systemen, aufgeführt. Messresultate, die mit den speziellen Hochtemperaturmethoden ermittelt wurden, sind in den entsprechenden Unterkapiteln angegeben.

6.1 Das System $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$

6.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die für die Bestimmung der eutektischen Temperatur und der Schmelzenthalpie hergestellten Proben (P1 und P1-100) enthielten nach einer Wärmebehandlung von 50 h bei 1350°C (P1) und nach weiteren 100 h bei 1350°C (P1-100) die erwarteten Phasen Mullit, Siliziumdioxid (Cristobalit) und Yttriumdisilikat (C-Modifikation) (siehe Tabelle 6.1) entsprechend der Lage im Dreiphasengebiet Mullit, SiO_2 und Yttriumdisilikat (siehe Abbildung 6.1). Die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Weitere Phasen wurden nicht gefunden.

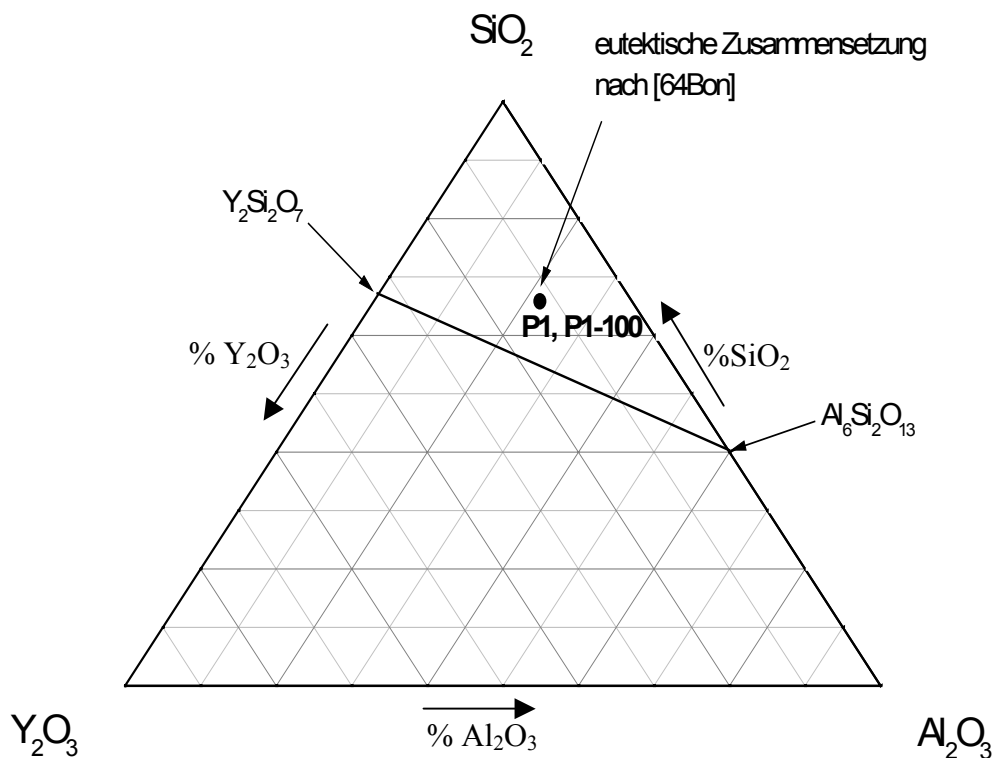


Abbildung 6.1: Zusammensetzung des Eutektikums nach [64Bon] (Proben P1 und P1-100) im Dreiphasengebiet Y-Disilikat-Mullit- SiO_2 .

Tabelle 6.1: Ergebnis der qualitativen Phasenanalyse durch Röntgendiffraktometrie.

Probe	Phasen
P1	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (Mullit), SiO_2 (Cristobalit), $\text{C-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
P1-100	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (Mullit), SiO_2 (Cristobalit), $\text{C-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

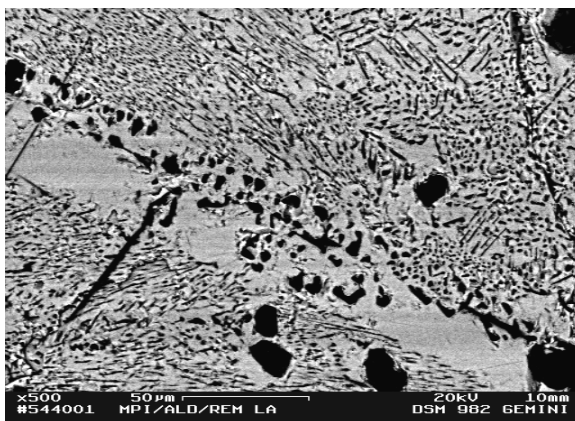
6.1.2 Rasterelektronenmikroskopie mit EDS und Mikrosonde

Tabelle 6.2 zeigt die Ergebnisse der Mikrosondenuntersuchung der Probe P1-100. In Übereinstimmung mit den Resultaten der Röntgenpulverdiffraktometrie wurden nur die Phasen Mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), Siliziumdioxid (SiO_2) und Yttriumdisilikat ($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) gefunden.

Tabelle 6.2: Ergebnis der Mikrosondenanalyse der Probe P1-100.

Y [At.%]	Si [At.%]	Al [At.%]	O [At.%]	Phasen
0,26	11,95	28,10	59,70	Mullit, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, Al:Si = 3:1
0,00	33,10	0,09	66,81	SiO_2 , Si:O = 1:2
17,76	19,40	0,33	62,51	YDS, $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Y:Si = 1:1

Die Abbildung 6.2 zeigt typische Gefüge der Proben P1 und P1-100. Es liegen in beiden Fällen feinkörnige eutektische Gefüge vor. Vereinzelt zu finden sind Bereiche mit größeren Körnern aus SiO_2 .



a)



b)

Abbildung 6.2: Gefügebilder der Proben P1 (a) und P1-100 (b).

6.1.3 Hochtemperatur-Wärmeflusskalorimetrie

Die eutektische Temperatur und die Schmelzwärme wurden mittels Hochtemperatur-Wärmefluss-Kalorimetrie bei einer konstanten Heizrate von 1 K/min in Argon bestimmt. Abbildung 6.3 zeigt eine Hochtemperatur-DSC-Messung der Probe P1-100. Die Messung erfolgte unter Argon mit einer Heizrate von 1 K/min. Die Starttemperatur der Reaktion wird durch Anlegen zweier Tangenten an die Messkurve extrapoliert. Die erste Gerade beschreibt die Basislinie, die man erwartet, wenn keine Reaktion stattfinden würde. Die zweite Gerade wird als Tangente an die Flanke des Peaks angelegt. Der Schnittpunkt ist die extrapolierte Starttemperatur. Die durch den Peak und die Basislinie eingeschlossene Fläche A entspricht der bei der Reaktion ausgetauschten Wärmemenge. Durch eine geeignete Kalibration kann die Starttemperatur auf die wahre Temperatur korrigiert und die ausgetauschte Wärmemenge auf die Reaktionsenthalpie umgerechnet werden.

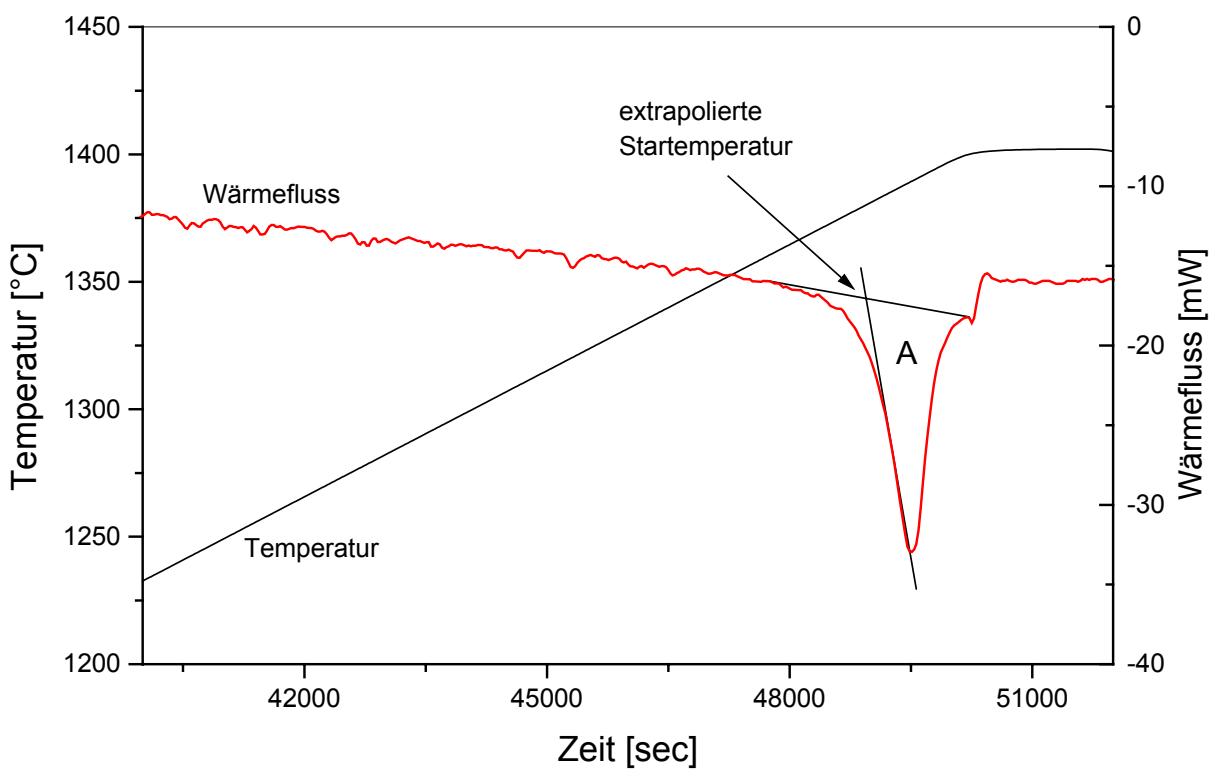


Abbildung 6.3: Hochtemperatur-Kalorimetrie der Probe P1-100. Die Extrapolation der Starttemperatur ist eingezeichnet.

Die Auswertung der endothermen Schmelzpeaks von zwei Messungen zeigte eine sehr gute Wiederholbarkeit bei der Schmelz-Starttemperatur und eine Abweichung von nur 2% bei der Berechnung der Schmelzwärme. In

Tabelle 6.3 wurden die Ergebnisse der Auswertung zusammengefasst.

Tabelle 6.3: Eutektische Temperatur und Schmelzenthalpie im System $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$.

Probe	T_E [°C]	ΔH_E [J/g]
P1	1371 ± 25	$262,7 \pm 5$
P1-100	1371 ± 25	$259,2 \pm 5$

6.1.4 Eine neue Phase im System $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$

Bei den DSC-Messungen der Proben P1 und P1-100 wurde bei wiederholter Durchführung neben dem endothermen Schmelzeffekt noch ein weiterer endothermer Effekt registriert (siehe Abbildung 6.4).

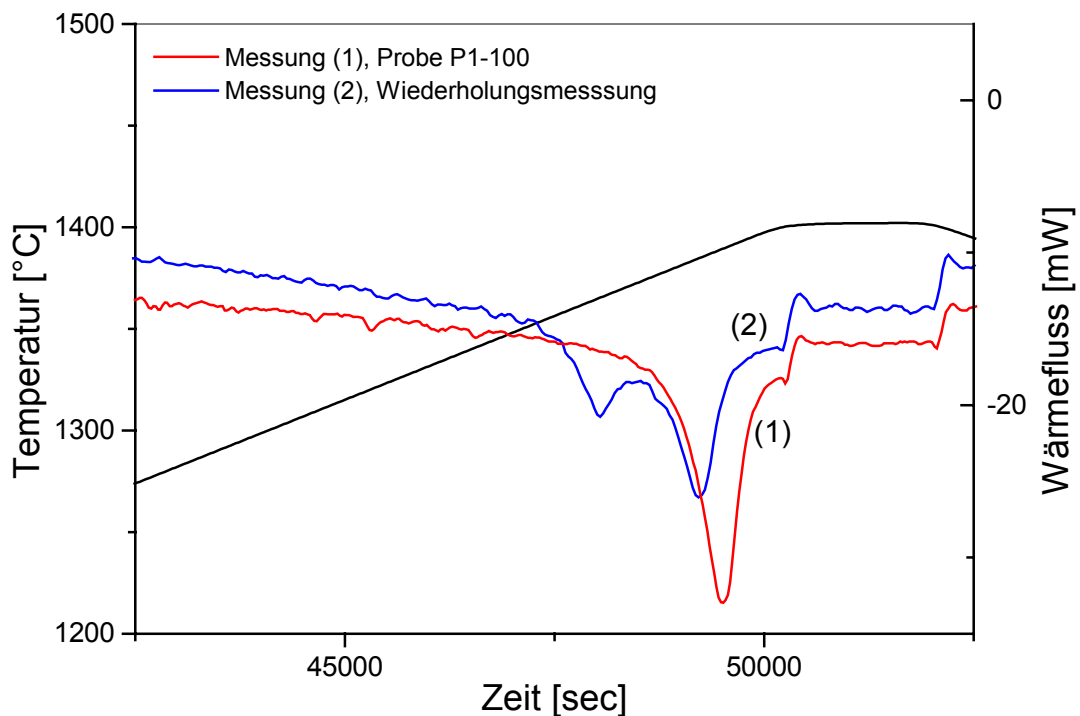


Abbildung 6.4: Hochtemperatur-DSC-Messung (1) der Probe P1-100. Die Wiederholungsmessung (2) zeigt einen zweiten endothermen Effekt auf.

Da die Abkühlung nach dem ersten Messdurchlauf im Kalorimeter mit 99 K/min erfolgte, kann davon ausgegangen werden, dass die Probe größtenteils amorph erstarrt war. Der endotherme Effekt wurde als ein Hinweis auf eine aus der Glasphase auskristallisierte neue Phase gedeutet oder als eine Phasenseparation in der Glasphase.

Um diese Frage zu klären, wurde eine weitere Probe mit der Zusammensetzung wie P1 hergestellt, direkt nach dem Aufschmelzen mit 150 K/min abgekühlt und anschließend 100, 200 und 500 Stunden bei 1350°C ausgelagert. Entsprechend diesen Probenbehandlungen wurde diese Probenreihe mit P2, P2-100, P2-200 und P2-500 bezeichnet.

Mikrosondenuntersuchungen der Proben P2-100, P2-200 und P2-500 ergeben eine neue Phase mit der Zusammensetzung 8,54 At.-% Y, 13,18 At.-% Al, 16,6 At.-% Si und 61,62 At.-% O (Tabelle 6.7). Die neue Phase wurde mit X bezeichnet und eine weitere Probenreihe mit deren Zusammensetzung hergestellt (Bezeichnung P3). Für die Herstellung dieser Probenreihe wurde ein hochreines Al_2O_3 -Ausgangspulver verwendet, in dem weder Verunreinigungen aus Alkali- noch Erdalkalielelementen nachweisbar waren. Dies erschien notwendig, da in der Probenreihe P2 nach dem Auskristallisieren Alkalielemente im Restglas nachgewiesen werden konnten, die sich offensichtlich in der Glasphase anreichern (Tabelle 6.7).

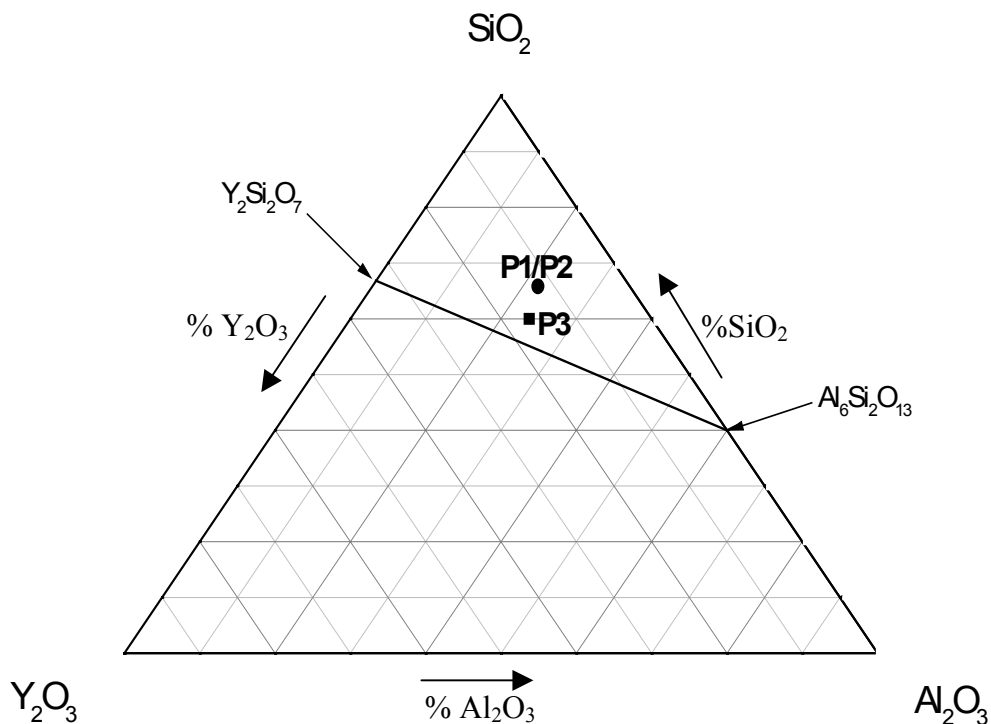


Abbildung 6.5: Lage der Proben P1 und P3 im Phasenfeld SiO_2 -Y-Disilikat ($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)-Mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$).

Alle Proben der Reihen P2 und P3 wurden mit Röntgenpulverdiffraktometrie zur Feststellung der auftretenden Phasen untersucht. Die Zusammensetzungen der auftretenden Phasen wurde mit REM-EDS und Mikrosonde ermittelt. Die amorphe Probe P2 wurde außerdem noch mit DSC bezüglich des Glasübergangs und des Kristallisationsverhaltens untersucht.

6.1.4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie-Ergebnisse der Probenreihe P2 zeigt Tabelle 6.4. Die Tabelle enthält die Analysen der Ausgangsprobe, der unterschiedlich lang auslagerten Proben und der nach den Untersuchungen im Kalorimeter.

Tabelle 6.4: Phasenanteile der Probenreihe P2 mit Röntgen-Pulverdiffraktometrie bestimmt.

Probe	Phasen
P2 (mit 150K/min abgekühlt)	amorph (Glas)
P2-100	Mullit, Cristobalit, X-Phase
P2-200	Mullit, Cristobalit, X-Phase
P2-500	Mullit, Cristobalit, X-Phase
P2-nach HTC	Mullit, Cristobalit, C-Y-Disilikat,

Nach 100 h Auslagerung bei 1350°C zeigten sich Reflexe im Diffraktogramm, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden konnten. Diese Reflexe waren auch nach 500 h Auslagerung im Diffraktogramm vorherrschend (Abbildung 6.6). Neben der neuen Phase (mit X markiert) ließen sich Cristobalit und Mullit identifizieren. Das zu erwartende Yttriumdisilikat kam in dieser Probenreihe nur in der Probe vor, die im Kalorimeter untersucht wurde.

Um die Phasenentwicklung während des Kalorimeterexperiments untersuchen zu können, wurden P2-Proben in einem Rohrofen mit vergleichbaren Heizraten auf 1145, 1320, 1370 oder 1400°C aufgeheizt und dann sofort durch Herausziehen aus dem Ofen schnell abgekühlt (Probenreihe P2-Sim). Das Ergebnis dieser Simulation des Kalorimeterexperiments ist in Tabelle 6.5 aufgelistet.

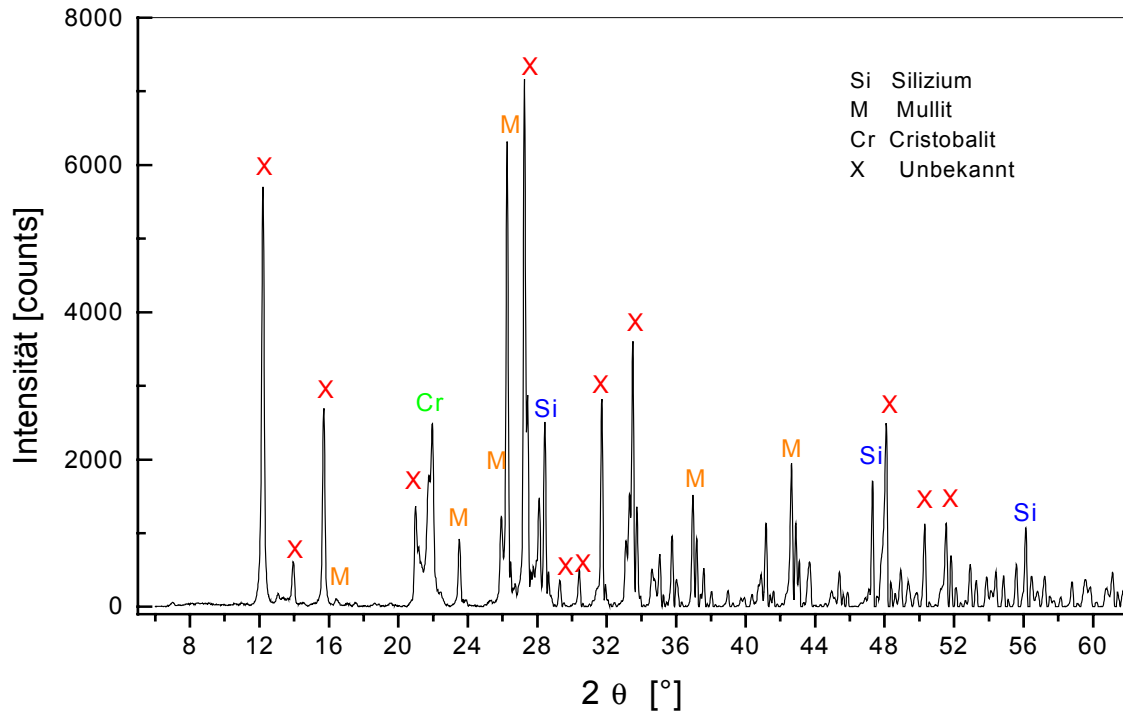


Abbildung 6.6: Diffraktogramm der Probe P2 nach 500 h Auslagerung bei 1340°C. Die unbekannte Phase ist mit X markiert.

Es zeigte sich, dass neben den zu erwartenden Phasen die neue X-Phase und eine weitere Yttriumdisilikat-Modifikation (γ -Modifikation) auftritt. Die Intensitäten der zur X-Phase gehörenden Reflexe nahmen mit steigender Temperatur zu, während die Intensitäten der γ -Modifikation des Disilikats gleichermaßen abnahmen.

Tabelle 6.5: Qualitative Phasenanalyse der im Rohofen getemperten Probenreihe P2-Sim (Heraeus).

Probe	Phasen
P2-Sim-1145	amorph
P2-Sim-1320	Mullit, Cristobalit, C-Y-Disilikat, γ -Y-Disilikat (s), X-Phase (w)
P2-Sim-1370	Mullit, Cristobalit, C-Y-Disilikat, γ -Y-Disilikat (m), X-Phase (m)
P2-Sim-1400	Mullit, Cristobalit, C-Y-Disilikat, X-Phase (s)

Abbildung 6.7 zeigt das Diffraktogramm der Probe P3 nach 100 Stunden Auslagerung bei 1300°C. Die XRD-Ergebnisse der Probenreihe P3 sind in Tabelle 6.6 aufgelistet.

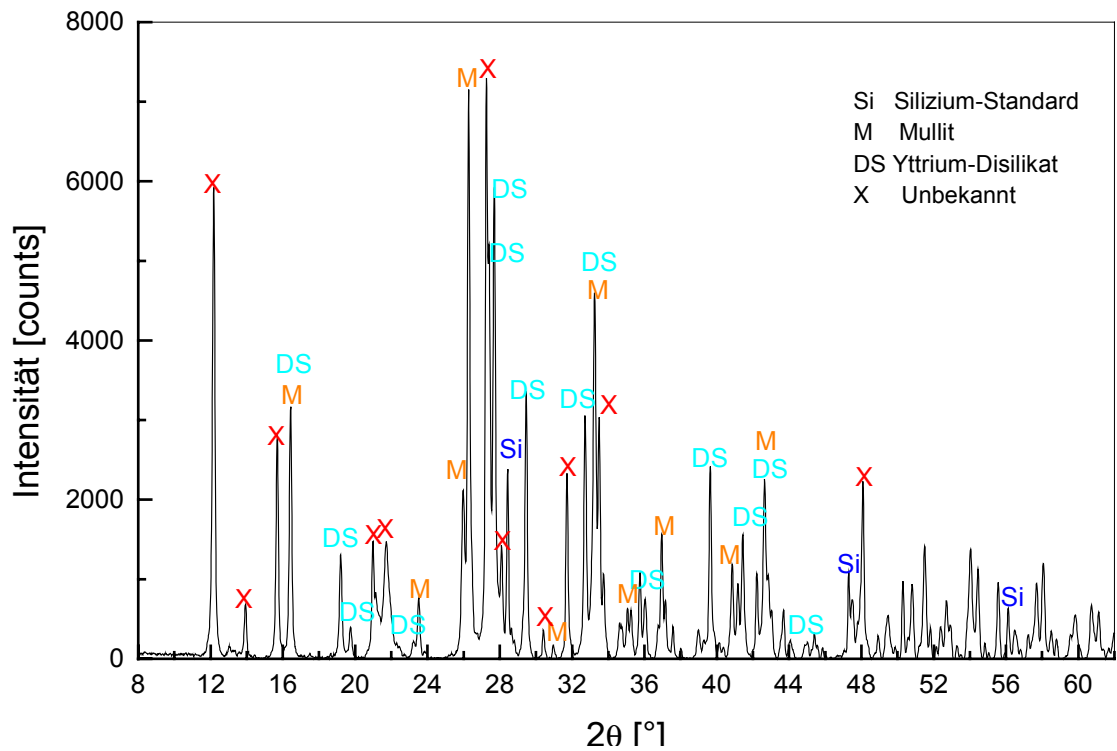


Abbildung 6.7: Diffraktogramm der Probe P3 nach 100 Stunden Auslagerung bei 1300°C. Die unbekannte Phase ist mit X markiert.

Tabelle 6.6: Ergebnisse der qualitativen Phasenanalyse der Probenreihe P3.

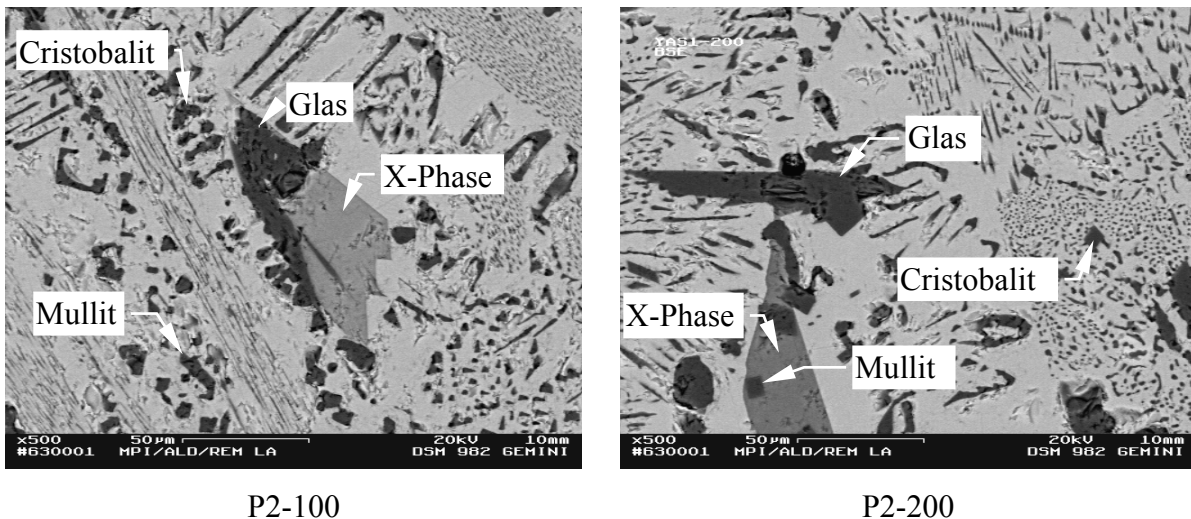
Probe	Phasen
P3	amorph
P3-100	Mullit, C-Y-Disilikat, X-Phase
P3-200	Mullit, C-Y-Disilikat, X-Phase
P3-300	Mullit, C-Y-Disilikat, X-Phase
P3-nach HTC	Mullit, C-Y-Disilikat, X-Phase

Alle wärmebehandelte Proben enthalten Mullit, Yttriumdisilikat (C-Modifikation) und die X-Phase. Cristobalit trat hingegen in dieser Probenreihe nicht auf. Obwohl die Ausgangszusammensetzung der Probe P3 entsprechend der Zusammensetzung der X-Phase gewählt wurde ergab die hier gewählte Synthesemethode keine einphasige Probe.

Ausgehend von den Ergebnissen von gängigen Indizierungsprogrammen (DICVOL, TREOR) könnte bei der neuen Phase eine trikline Symmetrie vorliegen. Die Symmetrie der neuen Phase konnte aber nicht eindeutig bestimmt und die Gitterparameter nicht berechnet werden, da die Ergebnisse nicht stimmig waren.

6.1.4.2 Rasterelektronenmikroskopie mit EDX und Mikrosonde

In Abbildung 6.8 sind Gefüge der Proben P2-100 und P2-200 dargestellt. Neben einem sehr feinkörnigen eutektischen Gefüge treten in diesen Proben vier verschiedene Phasen auf: Mullit, Cristobalit, die X-Phase und Restglas. Die Phasenbestandteile im feinkörnigen Bereich sind zu klein für eine Analyse.



P2-100

P2-200

Abbildung 6.8: P2 nach 100h (P2-100) und 200h (P2-200) Auslagerung bei 1340°C.

Die Ergebnisse der Mikrosondenuntersuchungen der einzelnen Phasen sind in Tabelle 6.7 festgehalten. In Abbildung 6.9 ist das Gefüge der Probe P3 nach 100 Stunden Auslagerung zu sehen. Man kann neben einem sehr feinem Phasengemisch einen sehr großen Bereich mit stengelförmigem Habitus erkennen. Dieser Bereich entspricht in seiner Zusammensetzung der X-Phase, die in der Probenreihe P2 identifiziert wurde. Neben der X-Phase traten Yttriumdisilikat und Mullit auf. Cristobalit wurde nicht gefunden. Tabelle 6.8 fasst die Ergebnisse der Mikrosondenanalysen an den P3-Proben zusammen. Neben der X-Phase wurde in den P3-Proben auch ein Bereich entdeckt, der auf eine Phasenseparation in der Glasphase schließen lässt (Abbildung 6.10). Die Körner der separierten Phasen waren aber zu klein, um deren Zusammensetzung mittels REM-EDS oder Mikrosonde zu ermitteln.

Tabelle 6.7: Ergebnisse der Mikrosondenuntersuchungen der Proben P2-100 und P2-200, Angaben in At.-%.

a) P2-100 (nach 100h Auslagerung)

Phase	Y	Al	Si	O	Na	K
Mullit; $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	--	31,23	10,00	58,62	--	--
Cristobalit; SiO_2	--	--	33,62	66,20	--	--
X-Phase	8,54	13,18	16,62	61,62	--	--
Glasphase	4,00	9,00	22,00	63,00	0,39	0,57

b) P2-200 (nach 200h Auslagerung)

Phase	Y	Al	Si	O	Na	K
Mullit; $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	--	29,96	10,09	59,93	--	--
Cristobalit ; SiO_2	--	--	34,43	65,45	--	--
Y-Disilikat; $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	17,30	--	18,73	63,87	--	--
X-Phase	8,61	12,88	16,86	61,65	--	--
Glasphase	2,82	7,48	25,46	63,32	0,43	0,49

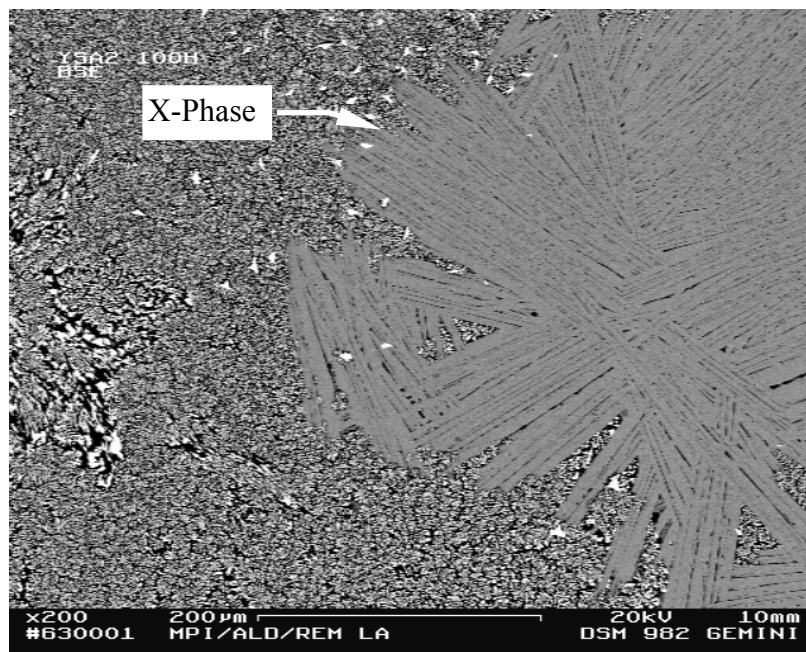


Abbildung 6.9: Gefügebild der Probe P3 nach 100h Auslagerung bei 1300°C.

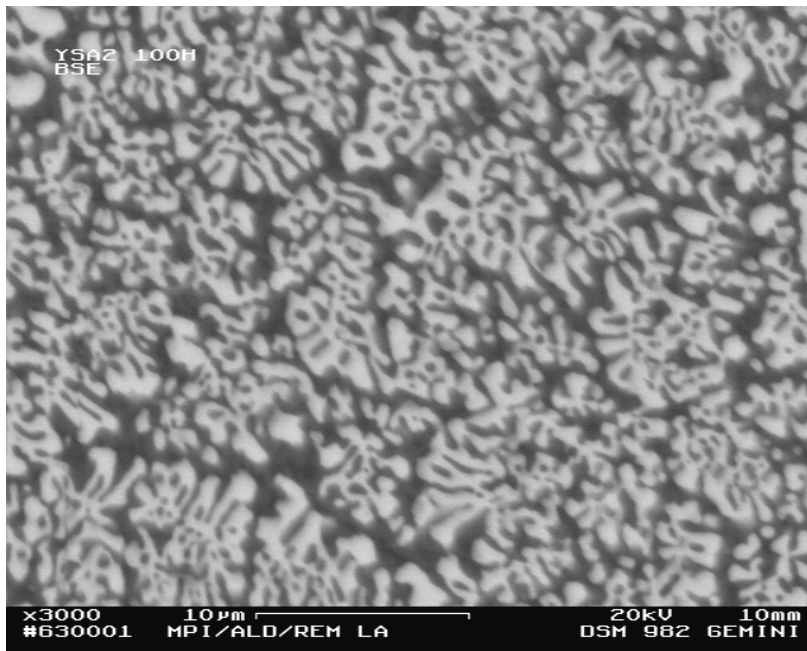


Abbildung 6.10: Phasentrennung in der Probe P3.

Tabelle 6.8: Mikrosondenanalyse der Probe P3 nach 100h Auslagerung bei 1300°C.

Phase	Y [At.-%]	Al [At.-%]	Si [At.-%]	O [At.-%] diff
$Y_2Si_2O_7$	17,32	0,285	17,7	64,71
Mullit	0,22	25,96	7,265	66,56
X-Phase	8,201	12,41	15,86	63,519

6.2 Oxinitridphasen im System Si_3N_4 - Y_2O_3 - SiO_2

In den folgenden Unterkapiteln sind die Ergebnisse der Charakterisierung der Proben der Oxinitridphasen Y-N-Apatit, Y-N-Melilith und Y-N-Wöhlerit aufgeführt. Die Proben wurden mit Röntgenpulverdiffraktometrie, simultaner thermischer Analyse und Hochtemperatur-Kalorimetrie (Wärmefluss- und Einwurflösungskalorimetrie) untersucht.

6.2.1 Phasenanalyse

In Tabelle 6.9 sind die Ergebnisse der qualitativen Phasenanalyse der drei Probenarten aufgeführt. In der Y-N-Apatitprobe konnte keine weitere Zweitphase nachgewiesen werden. In Abbildung 6.11 ist das Röntgendiffraktogramm wiedergegeben. Die nicht mit der PDF-Kartei (JCPDS 33-1459 und 30-1462) übereinstimmenden Reflexe wurden, nachdem ein

theoretisches Pulverdiffraktogramm des Apatits simuliert wurde (ebenfalls in Abbildung 6.11 dargestellt), als weitere Reflexe der Apatitphase zugeordnet.

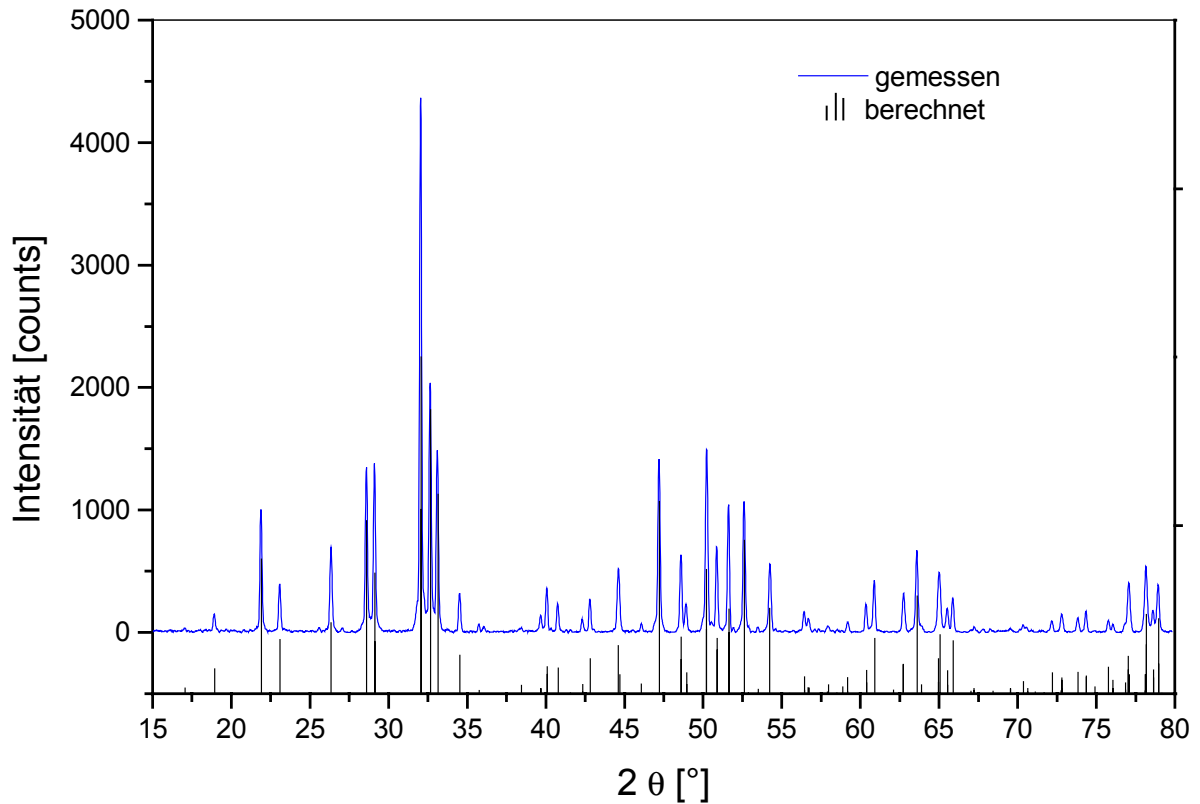


Abbildung 6.11: Berechnetes und gemessenes Diffraktogramm von Y-N-Apatit.

Die Y-N-Melilith- und Y-N-Wöhlerit-Probe zeigten jeweils geringfügige Mengen einer Zweitphase. Im Falle des Y-N-Meliliths handelt es sich dabei um Y-N-Wöhlerit und im Falle des Y-N-Wöhlerits um Y_2O_3 bestimmt. Die Reflexe beider Zweitphasen waren gerade noch erkennbar, was auf Phasenanteile von unter 10 % schließen lässt.

Tabelle 6.9: Qualitative Phasenanalyse der Oxinitride.

Verbindung	gefundene Phasen
Y-N-Apatit, $Y_{10}(SiO_4)N_2$	Y-N-Apatit
Y-N-Melilith, $Y_2Si_3O_3N_4$	Melilith, Y-N-Wöhlerit (sehr schwach)
Y-N-Wöhlerit, $Y_4Si_2O_7N_2$	Y-N-Wöhlerit, Y_2O_3 (schwach)

6.2.2 Kalorimetrie

Die Proben wurden mit Hochtemperatur-Wärmefluss- und mit Einwurflösungskalorimetrie untersucht.

6.2.2.1 Hochtemperatur-Wärmeflusskalorimetrie

Die Wärmekapazitäten wurden im Temperaturbereich von 773 bis 1673 K mit einer Heizrate von 1 K/min in Argonatmosphäre gemessen. Die ermittelten Daten sind in Abbildung 6.12 bis Abbildung 6.14 dargestellt. Die Fehlerbereiche sind für einzelne Punkte der kontinuierlich aufgezeichneten Messkurve eingetragen. Zusätzlich sind die nach der Neumann-Kopp-Regel aus den oxidischen und nitridischen Verbindungen ermittelten Wärmekapazitäten mit aufgetragen. Die Verunreinigungen in Melilith und Wöhlerit wurden berücksichtigt. Für die Korrektur der Wärmekapazitätsdaten des Wöhlerits wurden für Y_2O_3 die Daten von [89Bar] eingesetzt. Die Daten des Meliliths wurden mit den gemessenen und korrigierten Daten des Wöhlerits korrigiert. In Tabelle 6.10 sind die gemessenen Wärmekapazitätsdaten der drei Proben im untersuchten Temperaturbereich aufgelistet.

Tabelle 6.10: Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität in J/Kmol von Y-N-Apatit, $Y_{10}(SiO_4)_6N_2$, Y-N-Melilith, $Y_2Si_3O_3N_4$ und Y-N-Woehlerit, $Y_4Si_2O_7N_2$.

T [K]	$Y_{10}(SiO_4)_6N_2$	$Y_2Si_3O_3N_4$	$Y_4Si_2O_7N_2$
773,15	572,08	229,65	405,65
873,25	587,30	231,25	414,19
973,35	599,78	237,25	422,39
1073,35	609,77	240,93	428,03
1173,35	618,50	244,96	432,08
1273,35	626,74	248,44	436,74
1373,25	634,48	253,01	442,65
1473,25	641,96	258,20	448,94

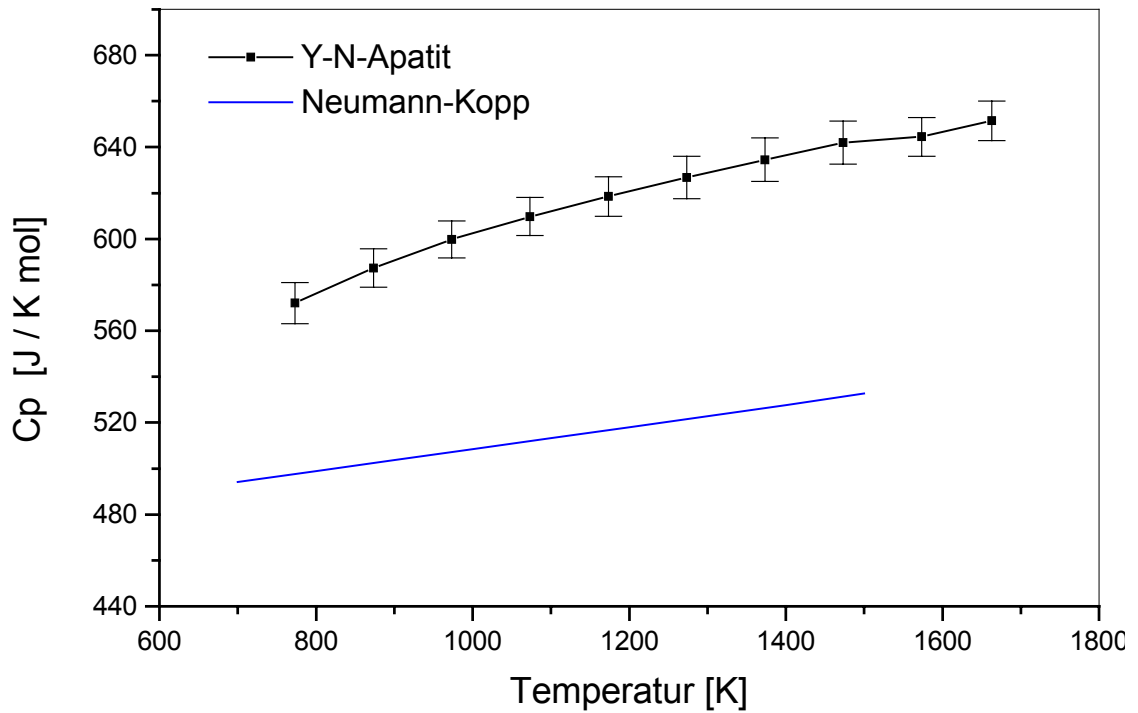


Abbildung 6.12: Wärmekapazität von Y-N-Apatit ($Y_{10}(SiO_4)_6N_2$), zwischen 773 bis 1673 K.

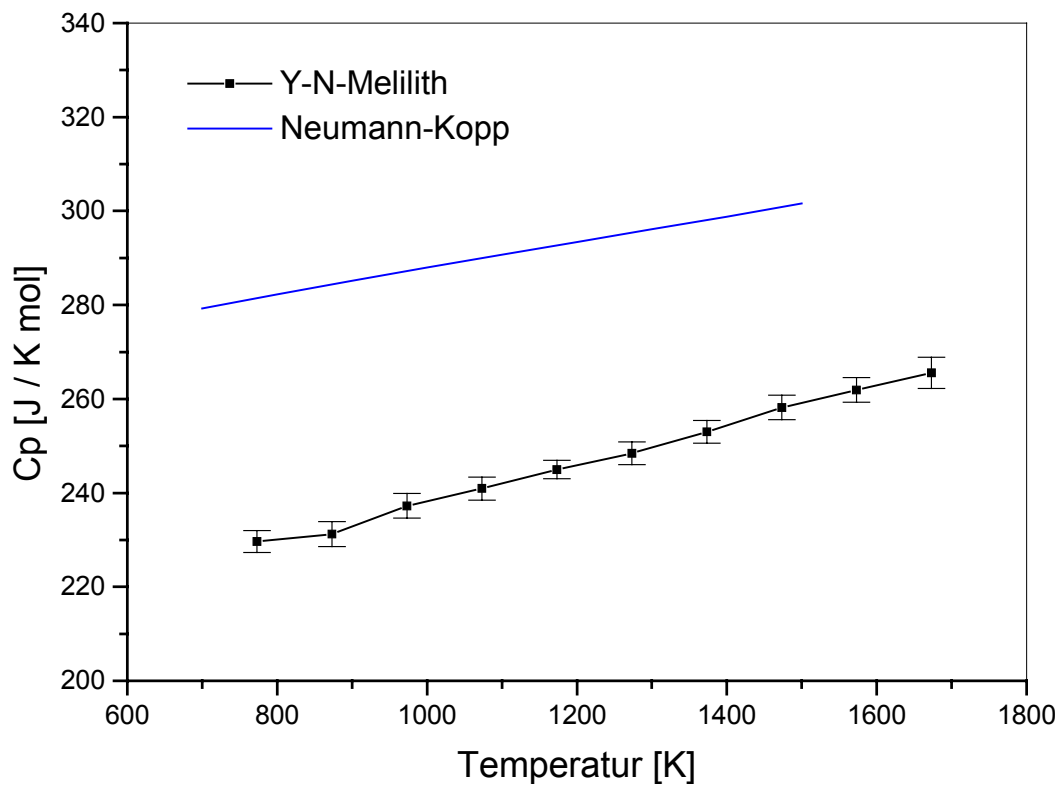


Abbildung 6.13: Wärmekapazität von Y-N-Melilith ($Y_2Si_3O_3N_4$), zwischen 773 bis 1673 K.

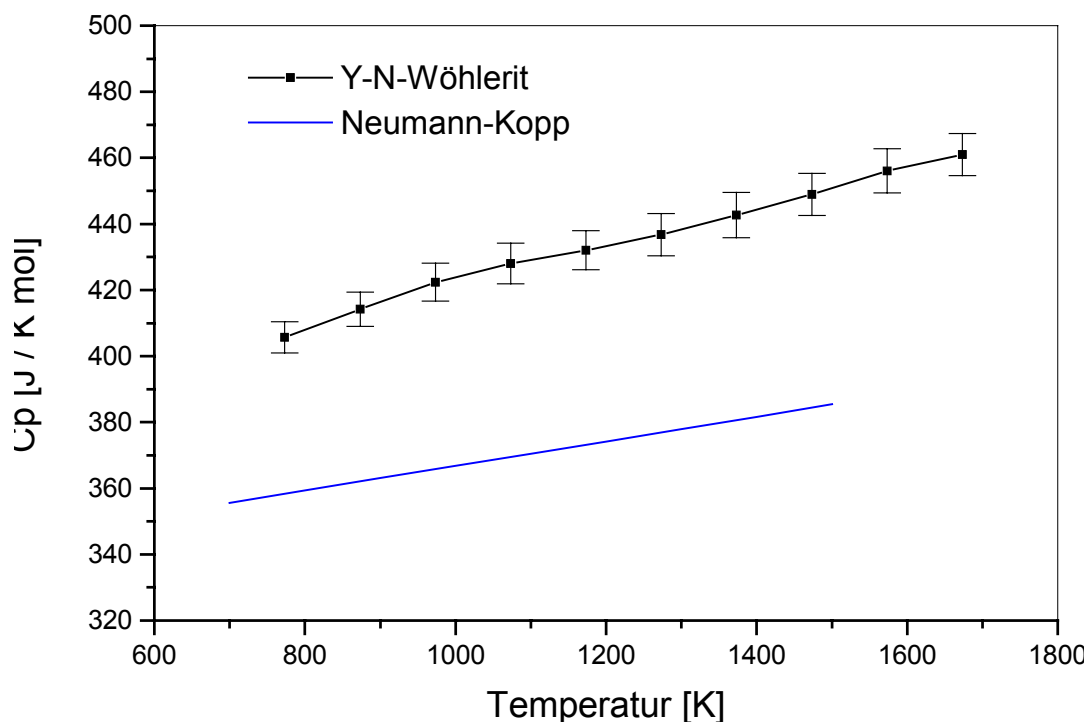


Abbildung 6.14: Wärmekapazität von Y-N-Wöhlerit ($Y_4Si_2O_7N_2$), im Temperaturbereich 773 bis 1673 K.

6.2.2.2 Einwurflösungskalorimetrie

Für die Bestimmung der Bildungsenthalpie von ausgewählten Verbindungen (Y_2SiO_5 , Yb_2SiO_5 , $Y_{10}(SiO_4)_4N_2$, $Y_4Al_2O_9$ und $Y_4Si_2O_7N_2$) im Einwurflösungskalorimeter wurde eine Schmelze einer Lithium- Natriumboratsmischung (48 : 52 in Gew.-%) verwendet. Die Ergebnisse der Messung der Lösungswärme ΔH_1 bei 800°C sind in Tabelle 6.11 aufgelistet. Die aufgelisteten Daten sind Mittelwerte aus im Normalfall 10 bis 14 Einzelmessungen. Die angegebenen Fehler sind die Standardabweichungen der Einzelmessungen.

Da die Wärmekapazitätsdaten der gemessenen Verbindungen von Raumtemperatur bis zur Arbeitstemperatur des Kalorimeters teilweise nur unzureichend bekannt sind, muss die Bildungsenthalpie über einen Kreisprozess aus den Lösungswärmen ΔH_1 berechnet werden. Dies setzt voraus, dass die Lösungswärmen der Ausgangsoxide und -nitride für das entsprechende Lösungsmittel und bei der Arbeitstemperatur bekannt sind. Da die Lösungswärmen nicht vorlagen, mussten diese Daten ebenfalls experimentell ermittelt werden. Die Daten für Siliziumnitrid wurden aus [97Lia] entnommen. Die für die Berechnung notwendigen thermodynamischen Daten der Elemente sind tabelliert [85Jan, 95Rob].

Um die Bildungswärme der gesuchten Phase über diesen Kreisprozess bestimmen zu können, muss zunächst - wie bereits erwähnt - die Lösungswärme aller beteiligten Verbindungen gemessen werden. Der gemessene Wert enthält die Energiemenge, die benötigt wird, um die Probe von Raumtemperatur auf die Kalorimetertemperatur zu erwärmen und im Anschluss daran im Lösungsmittel zu lösen. Der zweite Beitrag kann je nach Art der Probe positiv oder negativ zur gesamten Einwurflösungswärme beitragen. Da alle Proben bis auf die Kalorimetertemperatur erwärmt werden müssen, entfällt dieser Energiebeitrag in der Endrechnung, so dass sich die reine Lösungswärme direkt ergibt. Die Einwurflösungswärmen werden dann entsprechend des gegebenen Bildungsgleichgewichtes verrechnet und man erhält die Bildungsenthalpie bezüglich der Bildung aus den Verbindungen. Die Berechnung der Bildungsenthalpie aus den Elementen verläuft im Prinzip gleich, nur mit dem Unterschied, dass bei der Berechnung der gesuchten Bildungsenthalpie noch die Bildungsenthalpien der einzelnen gemessenen (Ausgangs-)Verbindungen aus den Elementen berücksichtigt werden muss und so auf die Bildung der gesuchten Phase aus den Elementen zurückgerechnet werden kann (siehe Tabelle 6.13).

Die Tabellen 6.12 bis 6.19 enthalten die für die Berechnungen verwendeten Bildungsenthalpien der einzelnen Ausgangsverbindungen. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 6.20 zusammengefasst. Der angegebene Fehler ergibt sich aus der Fehlerfortpflanzung aller für die Berechnung notwendigen Lösungswärmen und wurde entsprechend der Bildungsgleichung der untersuchten Verbindung kalkuliert.

Tabelle 6.11: Einwurflösungsenthalpien der untersuchten Verbindungen in einer Alkaliboratschmelze bei 800°C.

Phase	ΔH_f [kJ/Mol]
Y ₂ SiO ₅ B-Modifikation	198,26 ± 4,25
Yb ₂ SiO ₅ B-Modifikation	223,48 ± 6,45
Y ₁₀ (SiO ₄) ₄ N ₂	-92,60 ± 2,35
Y ₄ Al ₂ O ₉	366,05 ± 4,03
Y ₄ Si ₂ O ₇ N ₂	-592,53 ± 12,58

Tabelle 6.12: Thermochemische Daten und Zyklen zur Berechnung der Bildungsenthalpien der Silikate Y_2SiO_5 und Yb_2SiO_5 aus den Oxiden.

	Reaktion	ΔH (kJ/mol)
(1)	SE_2SiO_5 (krist., 25 °C) \rightarrow SiO_2 (gelöst, 800 °C) + SE_2O_3 (gelöst, 800 °C)	198,26 \pm 4,25 (a) 223,48 \pm 6,45 (b)
(2)	SiO_2 (krist., 25 °C) \rightarrow SiO_2 (gelöst, 800 °C)	38,26 \pm 0,72
(3)	SE_2O_3 (krist., 25 °C) \rightarrow SE_2O_3 (gelöst, 800 °C)	107,47 \pm 2,19 (a) 135,77 \pm 4,70 (b)
	SiO_2 (krist., 25 °C) + SE_2O_3 (krist., 25 °C) \rightarrow RE_2SiO_5 (krist., 25 °C) $\Delta H_f = -\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$	-52,53 \pm 4,83 (a) -49,45 \pm 8,17 (b)

Anmerkung: a) Y_2SiO_5 , b) Yb_2SiO_5 .

Tabelle 6.13: Thermochemische Daten und Zyklen zur Berechnung der Bildungsenthalpien der Silikate Y_2SiO_5 und Yb_2SiO_5 aus den Elementen.

	Reaktion	ΔH (kJ/mol)
(1)	SE_2SiO_5 (krist., 25 °C) \rightarrow SiO_2 (gelöst, 800 °C) + SE_2O_3 (gelöst, 800 °C)	198,26 \pm 4,25 (a) 223,48 \pm 6,45 (b)
(2)	SiO_2 (krist., 25 °C) \rightarrow SiO_2 (gelöst, 800 °C)	38,26 \pm 0,72
(3)	SE_2O_3 (krist., 25 °C) \rightarrow SE_2O_3 (gelöst, 800 °C)	107,47 \pm 2,19 (a) 135,77 \pm 4,70 (b)
(4)	$2 SE$ (krist., 25 °C) + $3/2 O_2$ (Gas, 25 °C) \rightarrow SE_2O_3 (krist., 25 °C)	-1905,31 (a) [95Rob] -1814,60 (b) [95Rob]
(5)	Si (krist., 25 °C) + O_2 (Gas, 25 °C) \rightarrow SiO_2 (krist., 25 °C)	-910,70 [95Rob]
	$2 SE$ (krist., 25 °C) + Si (krist., 25 °C) + $5/2 O_2$ (Gas, 25 °C) \rightarrow SE_2SiO_5 (krist., 25 °C) $\Delta H_f^\circ = -\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$	-2868,54 \pm 5,34 (a) -2774,75 \pm 8,21 (b)

Anmerkung: a) Y_2SiO_5 , b) Yb_2SiO_5 .

Tabelle 6.14: Thermochemische Daten und Zyklen zur Berechnung der Bildungsenthalpie von $Y_{10}(SiO_4)_6N_2$ aus den Oxiden und Nitriden.

	Reaktion	ΔH (kJ/mol)
(1)	$Y_{10}(SiO_4)_6N_2$ (krist., 25 °C) + $3/2 O_2$ (800 °C) → 6 SiO_2 (gelöst, 800 °C) + 5 Y_2O_3 (gelöst, 800 °C) + N_2 (800 °C)	$-92,60 \pm 2,35$
(2)	Y_2O_3 (krist., 25 °C) → Y_2O_3 (gelöst, 800 °C)	$107,47 \pm 2,19$
(3)	SiO_2 (krist., 25 °C) → SiO_2 (gelöst, 800 °C)	$38,26 \pm 0,72$
(4)	Si_3N_4 (krist., 25 °C) + 3 O_2 (800 °C) → SiO_2 (gelöst, 800 °C) + N_2 (800 °C)	$-1793,31 \pm 10,9$ [97Lia]
	$9/2 SiO_2$ (krist., 25 °C) + 5 Y_2O_3 (krist., 25 °C) + $1/2 Si_3N_4$ (krist., 25 °C) → $Y_{10}(SiO_4)_6N_2$ (krist., 25 °C) $\Delta H_f = -\Delta H_1 + 5 \Delta H_2 + 9/2 \Delta H_3 + 1/2 \Delta H_4$	$-94,53 \pm 11,66$

Tabelle 6.15 Thermochemische Daten und Zyklen zur Berechnung der Bildungsenthalpie von $Y_{10}(SiO_4)_6N_2$ aus den Elementen.

	Reaktion	ΔH (kJ/mol)
(1)	$Y_{10}(SiO_4)_6N_2$ (krist., 25 °C) + $3/2 O_2$ (800 °C) → 6 SiO_2 (gelöst, 800 °C) + 5 Y_2O_3 (gelöst, 800 °C) + N_2 (800 °C)	$-92,60 \pm 2,35$
(2)	Y_2O_3 (krist., 25 °C) → Y_2O_3 (gelöst, 800 °C)	$107,47 \pm 2,19$
(3)	2 Y (krist., 25 °C) + $3/2 O_2$ (Gas, 25 °C) → Y_2O_3 (krist., 25 °C)	$-1905,31$ [95Rob]
(4)	Si (krist., 25 °C) + O_2 (Gas, 25 °C) → SiO_2 (krist., 25 °C)	$-910,70$ [95Rob]
(5)	SiO_2 (krist., 25 °C) → SiO_2 (gelöst, 800 °C)	$38,26 \pm 0,72$
(6)	O_2 (Gas, 25 °C) → O_2 (Gas, 800 °C)	$25,25$ [95Rob]
(7)	N_2 (Gas, 25 °C) → N_2 (Gas, 800 °C)	$23,87$ [95Rob]
	10 Y (krist., 25 °C) + 6 Si (krist., 25 °C) + N_2 (Gas, 25 °C) + 12 O_2 (Gas, 25 °C) → $Y_{10}(SiO_4)_6N_2$ (krist., 25 °C) $\Delta H_f^\circ = -\Delta H_1 + 5 \Delta H_2 + 5 \Delta H_3 + 6 \Delta H_4 + 6 \Delta H_5$ $- 3/2 \Delta H_6 + \Delta H_7$	$-14154,5 \pm 16,48$

Tabelle 6.16: Thermochemische Daten und Zyklen zur Berechnung der Bildungsenthalpie des Aluminats $Y_4Al_2O_9$ aus den Oxiden.

	Reaktion	ΔH (kJ/mol)
(1)	$Y_4Al_2O_9$ (krist., 25 °C) \rightarrow Al_2O_3 (gelöst, 800 °C) + 2 Y_2O_3 (gelöst, 800 °C)	$366,05 \pm 4,03$
(2)	Al_2O_3 (krist., 25 °C) \rightarrow Al_2O_3 (gelöst, 800 °C)	$144,87 \pm 1,78$
(3)	Y_2O_3 (krist., 25 °C) \rightarrow Y_2O_3 (gelöst, 800 °C)	$107,47 \pm 2,19$
	Al_2O_3 (krist., 25 °C) + 2 Y_2O_3 (krist., 25 °C) \rightarrow $Y_4Al_2O_9$ (krist., 25 °C) $\Delta H_f = -\Delta H_1 + \Delta H_2 + 2 \Delta H_3$	$-6,24 \pm 6,21$

Tabelle 6.17: Thermochemische Daten und Zyklen zur Berechnung der Bildungsenthalpie des Aluminats $Y_4Al_2O_9$ aus den Elementen.

	Reaktion	ΔH (kJ/mol)
(1)	$Y_4Al_2O_9$ (krist., 25 °C) \rightarrow Al_2O_3 (gelöst, 800 °C) + 2 Y_2O_3 (gelöst, 800 °C)	$366,05 \pm 4,03$
(2)	Al_2O_3 (krist., 25 °C) \rightarrow Al_2O_3 (gelöst, 800 °C)	$144,87 \pm 1,78$
(3)	Y_2O_3 (krist., 25 °C) \rightarrow Y_2O_3 (gelöst, 800 °C)	$107,47 \pm 2,19$
(4)	$2 Y$ (krist., 25 °C) + $3/2 O_2$ (Gas, 25 °C) \rightarrow Y_2O_3 (krist., 25 °C)	$-1905,31$ [95Rob]
(5)	$2 Al$ (krist., 25 °C) + $3/2 O_2$ (Gas, 25 °C) \rightarrow Al_2O_3 (krist., 25 °C)	$-1675,70$ [95Rob]
	$4 Y$ (krist., 25 °C) + $2 Al$ (krist., 25 °C) + $9/2 O_2$ (Gas, 25 °C) \rightarrow $Y_4Al_2O_9$ (krist., 25 °C) $\Delta H_f^\circ = -\Delta H_1 + \Delta H_2 + 2 \Delta H_3 + 2 \Delta H_4 + \Delta H_5$	$-5492,56 \pm 7,79$

Tabelle 6.18: Thermochemische Daten und Zyklen zur Berechnung der Bildungsenthalpie von $Y_4Si_2O_7N_2$ aus den Oxiden und Nitriden.

	Reaktion	ΔH (kJ/mol)
(1)	$Y_4Si_2O_7N_2$ (krist., 25 °C) + $3/2 O_2$ (800 °C) → 2 SiO_2 (gelöst, 800 °C) + 2 Y_2O_3 (gelöst, 800 °C) + N_2 (800 °C)	-592,53 ± 12,58
(2)	Y_2O_3 (gelöst, 25 °C) → Y_2O_3 (gelöst, 800 °C)	107,47 ± 2,19
(3)	SiO_2 (gelöst, 25 °C) → SiO_2 (gelöst, 800 °C)	38,26 ± 0,72
(4)	Si_3N_4 (krist., 25 °C) + 3 O_2 (800 °C) → SiO_2 (gelöst, 800 °C) + N_2 (800 °C)	-1793,31 ± 10,9 [97Lia]
	$1/2 SiO_2$ (krist., 25 °C) + 2 Y_2O_3 (krist., 25 °C) + $1/2 Si_3N_4$ (krist., 25 °C) → $Y_4Si_2O_7N_2$ (krist., 25 °C) $\Delta H_f = -\Delta H_1 + 2 \Delta H_2 + 1/2 \Delta H_3 + 1/2 \Delta H_4$	-70,05 ± 14,40

Tabelle 6.19 Thermochemische Daten und Zyklen zur Berechnung der Bildungsenthalpie von $Y_4Si_2O_7N_2$ aus den Elementen.

	Reaktion	ΔH (kJ/mol)
(1)	$Y_4Si_2O_7N_2$ (krist., 25 °C) + $3/2 O_2$ (800 °C) → 2 SiO_2 (gelöst, 800 °C) + 2 Y_2O_3 (gelöst, 800 °C) + N_2 (800 °C)	-592,53 ± 12,58
(2)	Y_2O_3 (krist., 25 °C) → Y_2O_3 (gelöst, 800 °C)	107,47 ± 2,19
(3)	2 Y (krist., 25 °C) + $3/2 O_2$ (Gas, 25 °C) → Y_2O_3 (krist., 25 °C)	-1905,31 [95Rob]
(4)	Si (krist., 25 °C) + O_2 (Gas, 25 °C) → SiO_2 (krist., 25 °C)	-910,70 [95Rob]
(5)	SiO_2 (krist., 25 °C) → SiO_2 (gelöst, 800 °C)	38,26 ± 0,72
(6)	O_2 (Gas, 25 °C) → O_2 (Gas, 800 °C)	25,25 [95Rob]
(7)	N_2 (Gas, 25 °C) → N_2 (Gas, 800 °C)	23,87 [95Rob]
	4 Y (krist., 25 °C) + 2 Si (krist., 25 °C) + N_2 (Gas, 25 °C) + $7/2 O_2$ (Gas, 25 °C) → $Y_4Si_2O_7N_2$ (krist., 25 °C) $\Delta H_f^\circ = -\Delta H_1 + 2 \Delta H_2 + 2 \Delta H_3 + 2 \Delta H_4 + 2 \Delta H_5$ - $7/2 \Delta H_6 + \Delta H_7$	-4812,53 ± 14,74

Tabelle 6.20: Bildungsenthalpien der Verbindungen, ausgehend von den Verbindungen und den Elementen.

Phase	ΔH_f [kJ/Mol] Verbindung	ΔH_f^0 [kJ/Mol] Elementen
Y ₂ SiO ₅ B-Typ	-52,53 ± 4,83	-2868,54 ± 5,34
Yb ₂ SiO ₅ B-Typ	-49,45 ± 8,17	-2774,75 ± 8,21
Y ₁₀ (SiO ₄) ₄ N ₂	-94,53 ± 11,66	-14142,20 ± 16,48
Y ₄ Al ₂ O ₉	-6,24 ± 6,21	-5492,56 ± 7,79
Y ₄ Si ₂ O ₇ N ₂	-70,05 ± 10,90	-4812,53 ± 14,74

6.2.3 Simultane Thermische Analyse

Um zu überprüfen, ob es während der Messung der Wärmekapazität zu einem Stickstoffverlust in den Proben kommt, wurden thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt. Zuerst wurden Messungen mit der Anlage STA 501 (Fa. Bähr) durchgeführt. Dabei waren alle Proben nach den Messungen vollständig oxidiert. Da unter Argon gemessen wurde, hätte dies eigentlich nicht passieren dürfen. Der Grund für diese Reaktion lag in der sehr porösen Al₂O₃-Wärmeisolierung der Anlage, in der Feuchtigkeit und Luft und damit Sauerstoff adsorbiert werden kann, der sich nur mit sehr hohem Aufwand entfernen lässt. Für sauerstoffempfindliche Proben ist diese Messanordnung daher nicht zu verwenden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen in der Anlage STA 409 (Fa. Netzsch) sind in Abbildung 6.15 dargestellt. Es treten keine Masseänderungen auf, die auf die Abgabe von Stickstoff hinweisen würden. Auch das DTA-Signal ließ keine solche Reaktion erkennen. Die Massezunahme, die in der Auftragung (Abbildung 6.15) sichtbar ist, kann auf einen Auftriebseffekt bei der thermischen Analyse zurückgeführt werden. Ein Vergleich der Massen vor und nach dem Versuch ließ ebenfalls keine Masseänderung erkennen.

Des Weiteren wurde mit der Hochtemperatur-Anlage STA 501 (Fa. Bähr) versucht, die Schmelzpunkte der Oxinitride zu ermitteln. Da die Messkurven aber sehr hohe Schwankungen aufwiesen war eine Bestimmung der Starttemperaturen der Reaktion auch nach einer durchgeführten Glättung der Daten nicht möglich. Nach mehreren Versuchen wurden diese Experimente daher abgebrochen.

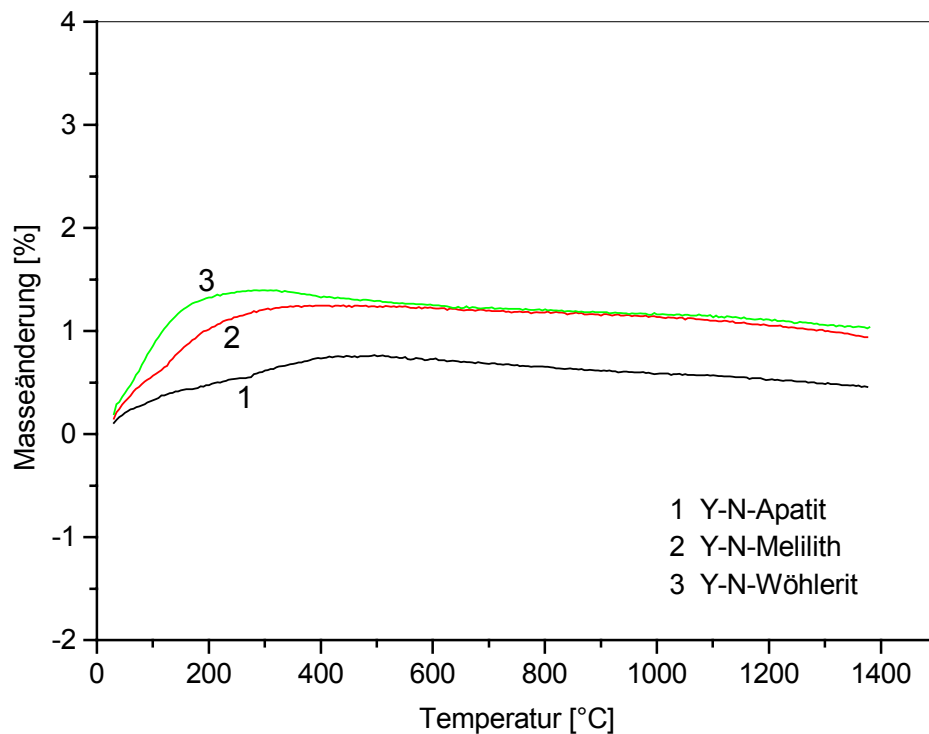


Abbildung 6.15: Stickstoffverlust der Oxinitride in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen in Argon.

6.3 Yttrium-SiAlON-Gläser (System $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)

Es wurden mehrere Glasproben mit unterschiedlichen Stickstoffanteilen synthetisiert. Die Proben P2 und P3 entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Proben P2 und P3 aus Kapitel 6.1 (siehe auch Tabelle 5.3) Diese beiden Proben enthalten demzufolge keinen Stickstoff. Die Proben P4 mit 9 Eq.-% und P5 mit 17 Eq.-% Stickstoff liegen wie die stickstofffreien Glasproben in etwa der Mitte des Glasbildungsbereichs für die entsprechenden Stickstoffkonzentration und waren deshalb einfach mit den gegebenen Mitteln herzustellen (siehe auch Abbildung 4.21). Eine Probe am Rand des Glasbildungsbereichs mit etwa 9 Eq.-% N konnte nur teilkristallin erzeugt werden und wurde deshalb nicht weiter untersucht. Die stickstoffhaltigen Proben wurden neben den Untersuchungen im Wärmeflusskalorimeter und den Experimenten mit Hochtemperaturdiffraktometrie auch noch im Ofen bei 1100 und 1200°C in Stickstoff und in Vakuum ausgelagert. Diese Auslagerungstemperaturen wurden gewählt, weil sie oberhalb der Glasübergangstemperatur und innerhalb des zur Verfügung stehenden Temperaturintervall des Kalorimeters und des Hochtemperaturdiffraktometers liegen.

6.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Aus den Röntgendiffraktogrammen der Glasproben P2, P3, P4 und P5 konnten keine Hinweise auf kristalline Anteile gewonnen werden.

Die Ergebnisse der qualitativen Phasenanalyse der bei unterschiedlichen Temperaturen in Stickstoff und im Vakuum ausgelagerten Glasproben P4 sind in der Tabelle 6.21 aufgelistet. Die Zahl nach dem Probenamen bezeichnet die Auslagerungstemperatur; der nachfolgende Buchstabe gibt die Ofenraumatmosfera an (V: Vakuum, N: Stickstoff). Die Proben der Reihe P4 wiesen nach der Auslagerung eine weiße Oberfläche auf, die vorsichtig abgetragen wurde und anschließend getrennt vom Rest der Probe geröntgt wurde.

Der Randbereich wies in erster Linie Yttriumdisilikat auf, wobei unterschiedliche Modifikationen in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur auftraten. Im Inneren der Proben trat ebenfalls Disilikat auf. Hier jedoch ist eher die γ -Modifikation vorherrschend, die im Randbereich nur sehr schwach im Röntgendiffraktogramm auftritt. Neben den Disilikaten ließen sich keine weiteren Phasen identifizieren.

Tabelle 6.21: Ergebnisse der qualitativen Phasenanalyse der Probenreihe P4 nach Auslagerung bei unterschiedlichen Temperaturen.

Probe	Phasen
P4-1100-N bei 1100°C in N ₂ ausgelagert	<i>Rand:</i> γ -Yttriumdisilikat (Y ₂ Si ₂ O ₇), B-Y-Disilikat <i>Mitte:</i> γ -Y-Disilikat, B-Y-Disilikat (vw)
P4-1200-N bei 1200°C in N ₂ ausgelagert	<i>Rand:</i> γ -Yttriumdisilikat (Y ₂ Si ₂ O ₇) (vw), B-Y-Disilikat, C-Y-Disilikat <i>Mitte:</i> γ -Y-Disilikat
P4-1200-V bei 1200°C in Vakuum ausgelagert	γ -Yttriumdisilikat (Y ₂ Si ₂ O ₇),

Stärke der Linien: vw - sehr schwach

In Tabelle 6.22 sind die Ergebnisse der Glasprobenreihe P4 aufgelistet, die mit Hochtemperaturkalorimetrie (HTC) und -diffraktometrie (HTK) untersucht wurden. Weiterhin sind in Tabelle 6.23 die Ergebnisse für die Proben aufgeführt, die mit STA untersucht wurden. Stickstoffhaltige Phasen werden mit XRD nach diesen Experimenten nicht nachgewiesen.

Tabelle 6.22: Ergebnisse der qualitativen Phasenanalyse der Glasprobe P4 nach den Untersuchungen mit HTK und HTC.

Probe	Phasen
P4 nach HTK-Untersuchung	Mullit, C-Y-Disilikat
P4 nach HTC-Untersuchung	Cristobalit, C-Y-Disilikat, γ -Y-Disilikat

Tabelle 6.23: Phasenanteile der Probenreihe P4 nach den Kristallisationsuntersuchungen mit STA in unterschiedlichen Atmosphären

Probe	Phasen
P4 nach STA in Stickstoff	γ -Y-Disilikat, C-Y-Disilikat
P4 nach STA in Argon	γ -Y-Disilikat, C-Y-Disilikat

Tabelle 6.24 zeigt die Phasenanteile der Probenreihe P5. Auch hier wurde die weiße Beschichtung am Probenrand gefunden und ebenfalls getrennt untersucht. Die Auslagerungsexperimente wurden im Gegensatz zur Probenreihe P4 bis zu einer Temperatur von 1350°C durchgeführt. Dies geschah zur näheren Untersuchung eines exothermen Effektes, der zusätzlich zum Kristallisationseffekt bei den DSC-Untersuchungen auftrat.

Neben den wie auch schon bei der Probenreihe P4 beobachteten Modifikationen des Yttriumdisilikats tritt hier zusätzlich noch eine Yttrium-SiAlON-Phase auf, die nach Liddell als D-Phase bezeichnet wird. Auch hier ließen sich Unterschiede im Auftreten der einzelnen Disilikatmodifikationen feststellen. Im Randbereich traten bevorzugt die stabileren Modifikationen (C- und E-Modifikationen) auf, während in der Mitte bevorzugt die γ -Modifikation neben geringeren Anteilen der übrigen Modifikationen zu finden ist.

Tabelle 6.24: Ergebnisse der qualitativen Phasenanalyse der Glasprobe P5 nach Auslagerung bei unterschiedlichen Temperaturen.

Probe	Phasen
P5-1100-N bei 1100°C in N ₂ ausgelagert	<i>Rand:</i> y-YDS, C-YDS (vw) <i>Mitte:</i> y-YDS
P5-1200-N bei 1200°C in N ₂ ausgelagert	<i>Rand:</i> y-YDS (w), C-YDS, E-YDS, D-Phase (YSi ₂ AlO ₄ N ₂) <i>Mitte:</i> y-YDS, C-YDS (w), E-YDS, D-Phase (YSi ₂ AlO ₄ N ₂)
P5-1200-V bei 1200°C in Vakuum ausgelagert	y-YDS, C-Y-Disilikat, E-Y-Disilikat, D-Phase (YSi ₂ AlO ₄ N ₂)
P5-1250-N bei 1250°C in N ₂ ausgelagert	y-YDS (s), B-YDS (w), E-YDS, YSiO ₂ N (Wollastonit), D-Phase,
P5-1300-N bei 1300°C in N ₂ ausgelagert	y-YDS (m), B-YDS (w), E-YDS, D-Phase
P5-1350-N bei 1350°C in N ₂ ausgelagert	y-YDS (vw), B-YDS (m), E-YDS, D-Phase

YDS - Yttrium-Disilikat; Stärke der Linien: s - stark, m - medium, w - schwach, vw - sehr schwach.

In Tabelle 6.25 sind die Phasen aufgeführt, die in den Proben nach den Untersuchungen mittels Hochtemperatur-Kalorimetrie (HTC) und -diffraktometrie (HTK) auftraten. Nach beiden Untersuchungsverfahren konnten keine stickstoffhaltigen Phasen nachgewiesen werden. Im Unterschied zur Probenreihe P4 trat aber zusätzlich die Yttrium-Granat-Phase (YAG, Y₃Al₅O₁₂) auf.

In Tabelle 6.26 sind die Phasen zu finden, die nach den Kristallisationsuntersuchungen mit thermischer Analyse (STA) in Abhängigkeit von der Atmosphäre in den Proben der Reihe P5 auftraten. Hier fehlt die YAG-Phase, welche nach den Auslagerungsexperimenten mit HTC und HTK in den Proben auftrat.

Tabelle 6.25: Ergebnisse der qualitativen Phasenanalyse der Glasprobe P5 nach den Untersuchungen mit HTC und HTK.

Probe	Phasen
P5 nach HTK-Untersuchungen	C-YDS, YAG ($Y_3Al_5O_{12}$)
P5 nach HTC-Untersuchungen	B-YDS, C-YDS, YAG ($Y_3Al_5O_{12}$)

Tabelle 6.26: Ergebnisse der qualitativen Phasenanalyse der Glasprobe P5 nach den Untersuchungen mit Simultaner Thermischer Analyse (STA).

Probe	Phasen
P5 nach STA in Stickstoff	E-Y-Disilikat, C-Y-Disilikat
P5 nach STA in Argon	E-Y-Disilikat, C-Y-Disilikat

6.3.2 Rasterelektronenmikroskopie mit EDS und Mikrosonde

Die Zusammensetzung der einzelnen Phasen der im Ofen ausgelagerten Glasproben P4 und P5 wurde mit energiedispersiver Analytik (EDS) ermittelt. Da die Abmessungen der einzelnen Phasen sehr klein waren, konnte deren Zusammensetzung nur abgeschätzt werden, weil bei der Analyse auch Randbereiche mitgemessen wurden.

In Abbildung 6.16 sind zwei Gefügeaufnahmen der Probe P4 nach der Auslagerung bei 1100°C in Stickstoff zu sehen. Abbildung 6.16a zeigt den Randbereich der Probe und in Abbildung 6.16b ist ein Ausschnitt aus der Mitte zu sehen. Man kann erkennen, dass am Rand eine gerichtete Kristallisation auftritt, die mit einer erhöhten Porosität einher geht. In der Mitte der Probe kann keine gerichtete Kristallisation beobachtet werden. Die vorliegenden Kristalle sind in einer Restglasmatrix eingebettet und gleichmäßig in alle Richtungen gewachsen. Sie besitzen ein dendritisches Aussehen.

In Abbildung 6.17 sind die Gefüge einer Probe der Reihe P4 nach einer Auslagerung bei 1200°C in Stickstoff zu sehen. Man kann hier keinen Restglasanteil erkennen. Alle Bereiche zeigen dendritisches Aussehen, wobei auch hier am Probenrand ein gerichtet kristallisierter Bereich mit Porenbildung zu erkennen ist. Es lässt sich ebenfalls feststellen, dass der gerichtete Bereich durch Risse vom Rest der Probe abgegrenzt ist.

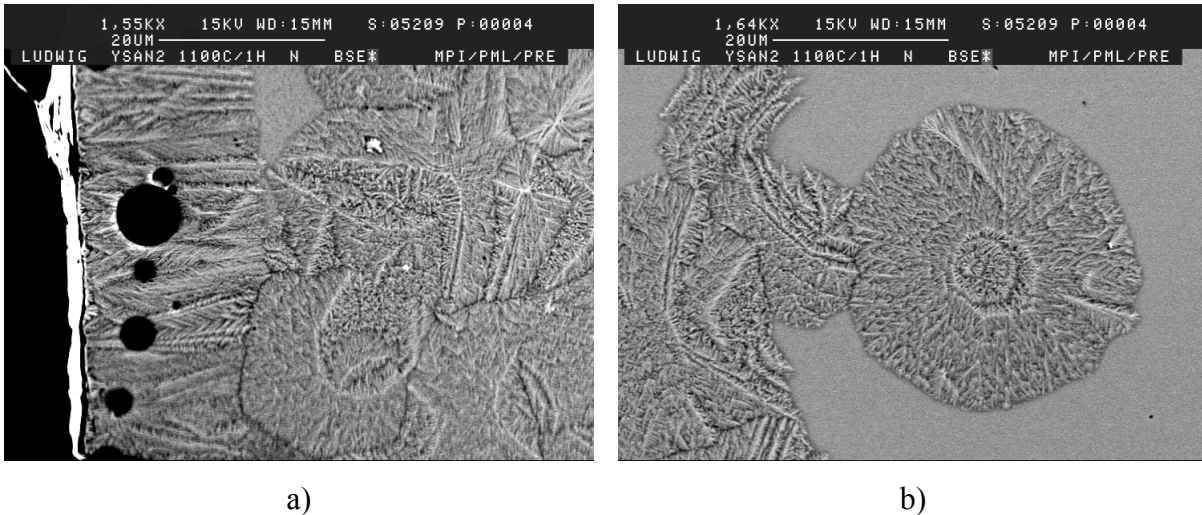


Abbildung 6.16: REM-Aufnahmen der Glasprobe P4 nach der Auslagerung bei 1100°C in N₂.

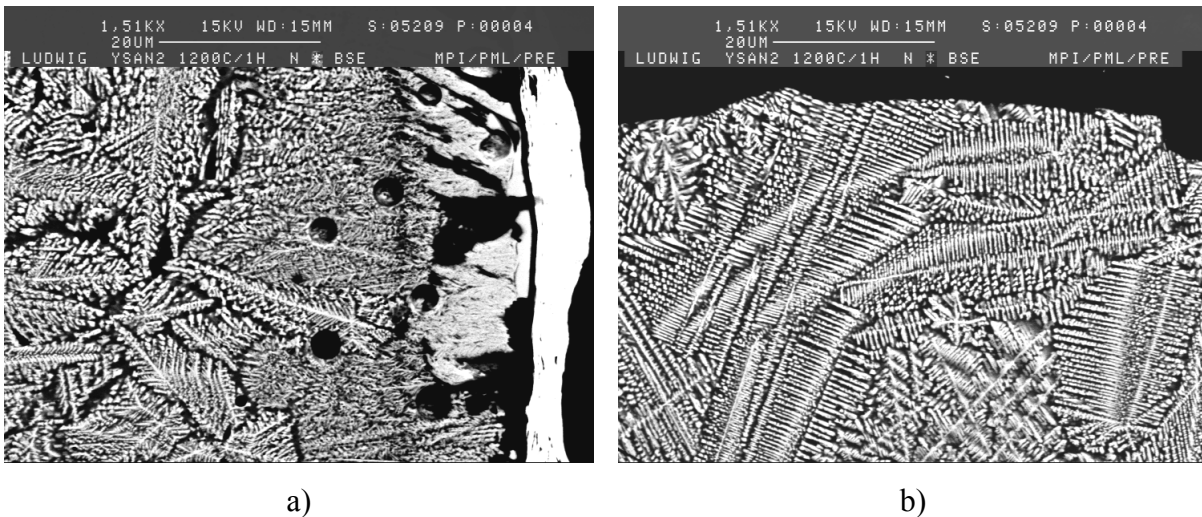


Abbildung 6.17: REM-Aufnahmen der Glasprobe P4 nach der Auslagerung bei 1200°C in N₂.

Auch die Probe der Reihe P4 (Abbildung 6.18), die im Vakuum bei 1200°C ausgelagert wurde, lässt keinerlei Restglasanteil erkennen. Das Gefüge ist dendritisch und auch hier liegt ein gerichtet kristallisierter und durch Risse abgegrenzter Bereich vor. Im Gegensatz zu der bei gleicher Temperatur in Stickstoff ausgelagerten Probe ist dieser Bereich weiter ausgedehnt und die Porosität tritt nur an den äußersten Randbereichen auf.

Die Abbildungen 6.19 bis 6.21 zeigen Gefügaufnahmen der Probenreihe P5 nach unterschiedlichen Auslagerungsbedingungen.

Abbildung 6.19 zeigt das Gefüge nach einer Auslagerung bei 1100°C in Stickstoff. Es sind nur vereinzelt kleine Keime erkennbar, von denen ein dendritisches Wachstum ausgeht. Im

Randbereich lässt sich nur eine verstärkt auftretende Porosität feststellen, aber keine Kristalle. Im Probeninneren liegen keine Poren vor.

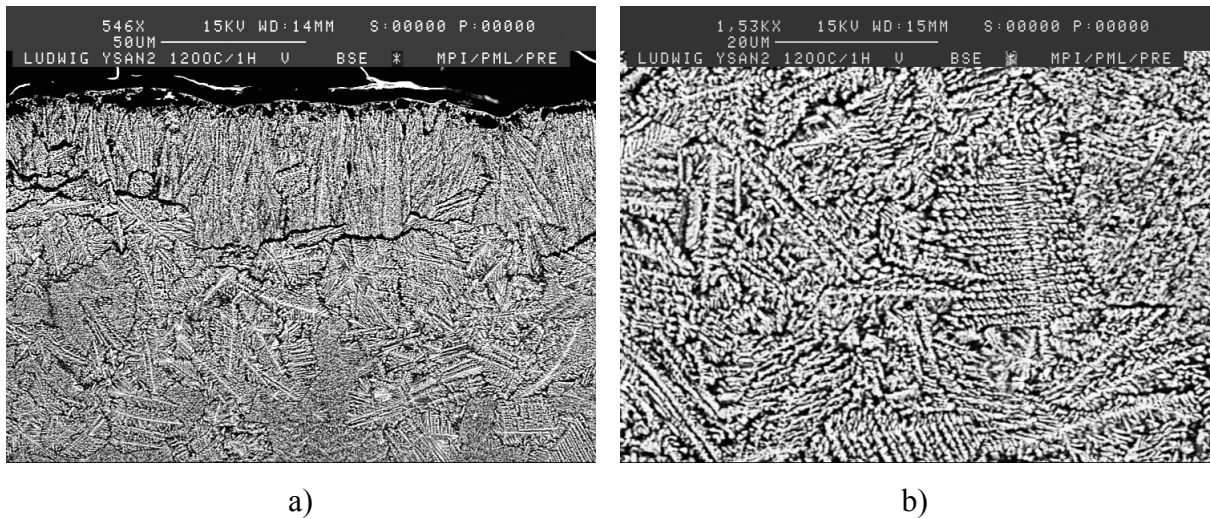


Abbildung 6.18: REM-Aufnahmen der Glasprobe P4 nach der Auslagerung bei 1200°C in Vakuum.

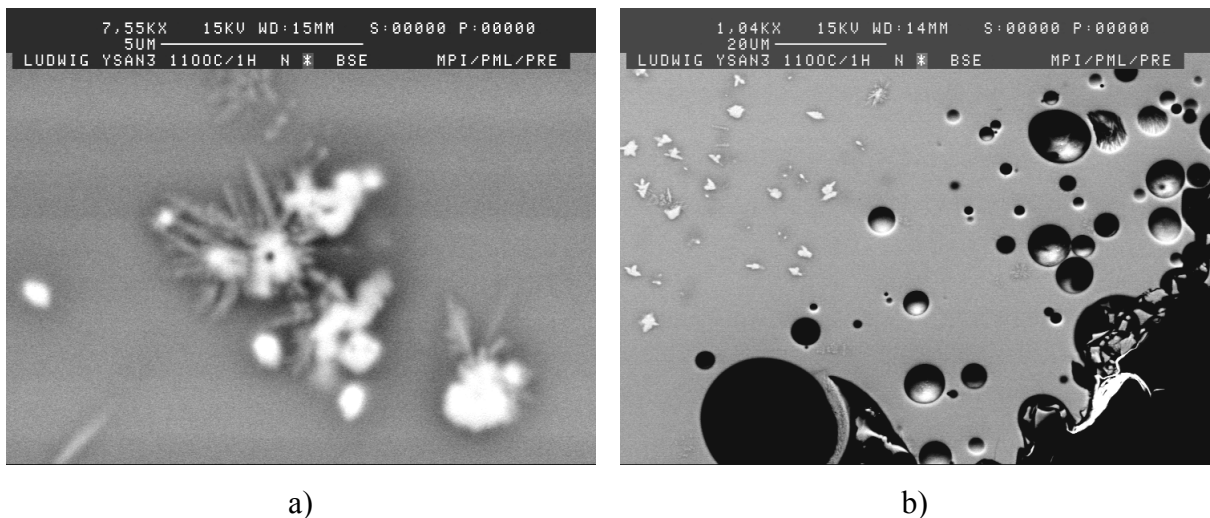


Abbildung 6.19: REM-Aufnahmen der Glasprobe P5 nach der Auslagerung bei 1100°C in N₂

In Abbildung 6.20 ist das Gefüge nach einer Auslagerung bei 1200°C in Stickstoff dargestellt. Die Probe ist größtenteils auskristallisiert und zeigt einen gerichtet kristallisierten dendritischen Randbereich mit starker Poren- und Löcherbildung zwischen den Dendritenästen. Im Probeninneren liegt ebenfalls ein dendritisches Gefüge vor, das aber keine erkennbare Wachstumsrichtung oder Poren aufweist.

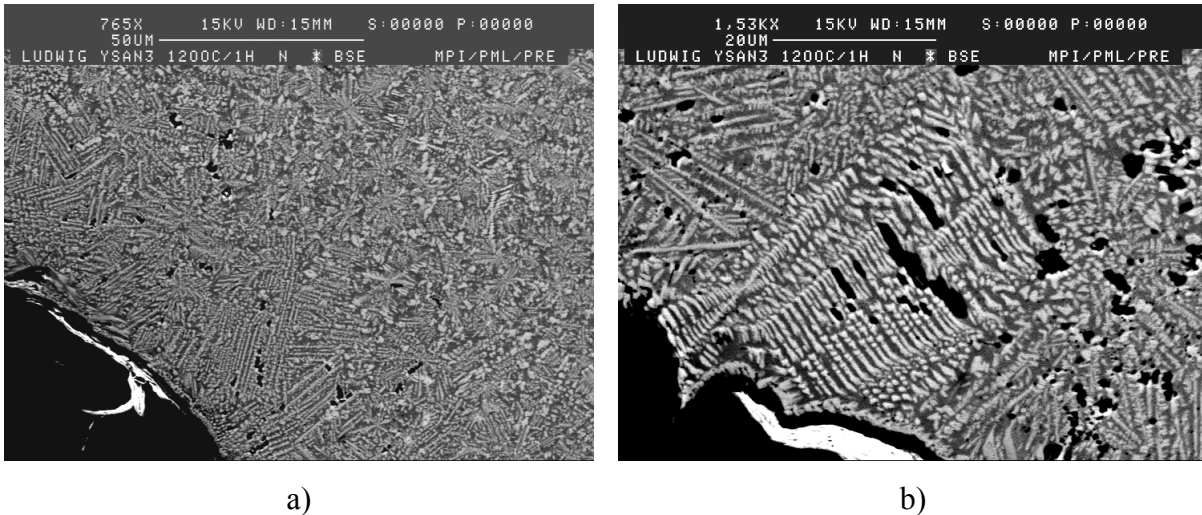


Abbildung 6.20: REM-Aufnahmen der Glasprobe P5 nach der Auslagerung bei 1200°C in N₂.

Abbildung 6.21 zeigt schließlich das Gefüge nach der Auslagerung bei 1200°C in Vakuum. Der Randbereich weist ein äußerst poröses Gefüge mit noch erkennbaren Dendritenästen auf. Im dichten Probeninneren liegt ein sehr feines Gefüge vor mit einzelnen yttriumreicheren und dadurch helleren Bereichen. Dendriten sind hier nicht mehr erkennbar.

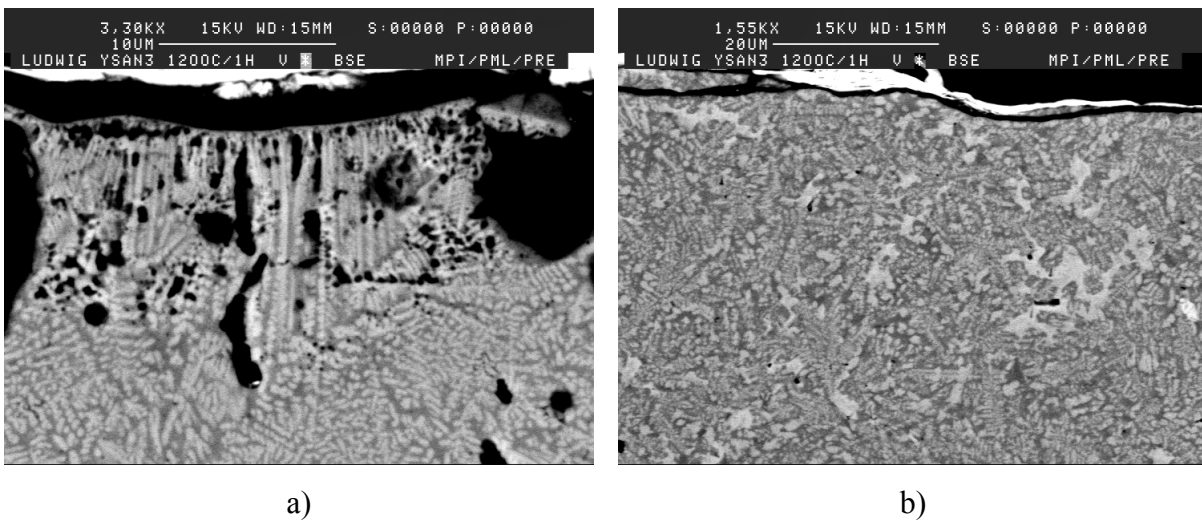


Abbildung 6.21: REM-Aufnahmen der Glasprobe P5 nach der Auslagerung bei 1200°C in Vakuum.

In der nachfolgenden Tabelle 6.27 sind die Ergebnisse der EDS- und Mikrosondenanalyse der Gläser nach der Synthese aufgelistet.

Tabelle 6.27: Ergebnisse der Mikrosondenanalyse der Y-Si-Al-O-N-Gläser nach der Herstellung.

Phase	Y [At-%]	Al [At-%]	Si [At-%]	O [At-%]	N [At-%]
P2	7,04	10,84	18,10	64,02	
P4	11,99	6,05	18,26	59,56	4,10
P5	13,55	5,48	17,43	55,55	7,84

6.3.3 Hochtemperatur-Wärmeflusskalorimetrie

Aus den kalorimetrischen Untersuchungen der Gläser P2, P3, P4 und P5 wurden die Glasübergangstemperaturen, Kristallisationstemperaturen und Enthalpien ermittelt. Abbildung 6.22 zeigt die DSC-Messkurven.

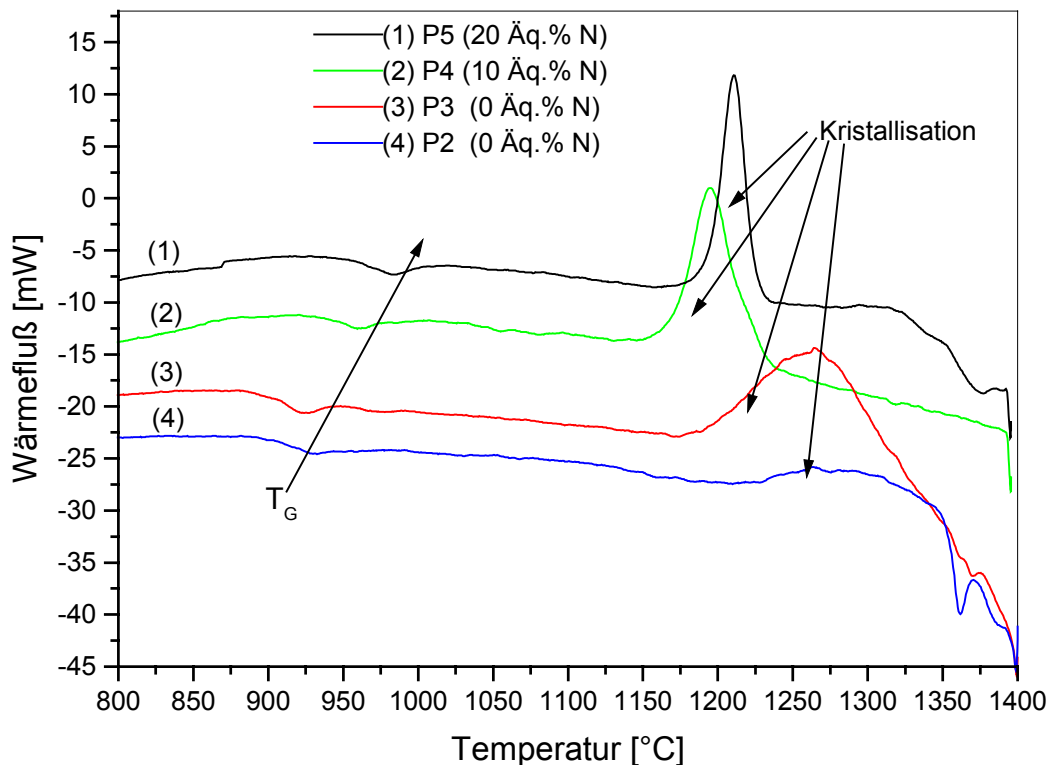


Abbildung 6.22: DSC-Messung in Argon-Atmosphäre von zwei Y-Si-Al-O-N-Gläsern mit unterschiedlichem N-Gehalt und zwei Stickstoff-freien Silikatgläsern.

Der Glasübergang ist als endotherme Stufe zu erkennen. Die Kristallisation erfolgt, wie erwartet, exotherm. Man erkennt, dass mit zunehmendem Stickstoffgehalt die Glasübergangstemperatur T_g zunimmt. Den gleichen Gang zeigt die

Kristallisationstemperatur T_c . Ein abweichendes Verhalten liegt bei den stickstofffreien Gläsern vor. Die Kristallisation beginnt bei diesen erst bei höheren Temperaturen.

Die Oxidgläser zeigen bei höherer Temperatur zwei endotherme Effekte. Der Effekt, der bei der höheren Temperatur auftritt, lässt sich dem Schmelzpunkt des Eutektikums zuordnen, der zweite Effekt steht vermutlich im Zusammenhang mit der in diesen Proben auftretenden X-Phase. In Tabelle 6.28 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 6.28: Glasübergang und Kristallisation in den Gläsern

Probe	T_g [°C]	T_c [°C]	ΔH_c [J/g]
P2	905	1156	-
P3	902	1169	-
P4	938	1161	-128,835
P5	963	1185	-93,761

6.3.4 Simultane thermische Analyse

Neben den kalorimetrischen Untersuchungen wurden noch Experimente mit der Simultanen Thermischen Analyse durchgeführt. Die Glasproben P4 und P5 wurden in Argon und Stickstoff gemessen, um den Einfluss der Atmosphäre auf das Kristallisationsverhalten zu ermitteln. Abbildung 6.23 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung.

Man kann beobachten, dass die Proben in Abhängigkeit vom eingesetzten Gas ein unterschiedliches Verhalten aufweisen. Die Probe P4 zeigt in Argon einen exothermen Effekt bei 1130°C. In Stickstoff wird diese Reaktion von einem zweiten exothermen Effekt bei etwa 1184°C überlagert. Bei der Probe P5 treten in beiden Fällen zwei exotherme Reaktionen auf. Die zweite Reaktion ist in Stickstoffatmosphäre wesentlich ausgeprägter zu beobachten. Es liegt hier aber keine Abhängigkeit der Reaktionsstarttemperaturen von der eingesetzten Gasart vor. Neben den exothermen Reaktionen findet man bei Probe P5 noch eine endotherme Reaktion bei höherer Temperatur (1346/47°C). Diese Reaktion könnte auf einen Schmelzprozess hindeuten, da die Probe bei visueller Begutachtung nach dem Experiment aufgeschmolzen aussah. Im Vergleich zu den DSC-Messungen unter Argon ist eine gute Übereinstimmung festzustellen.

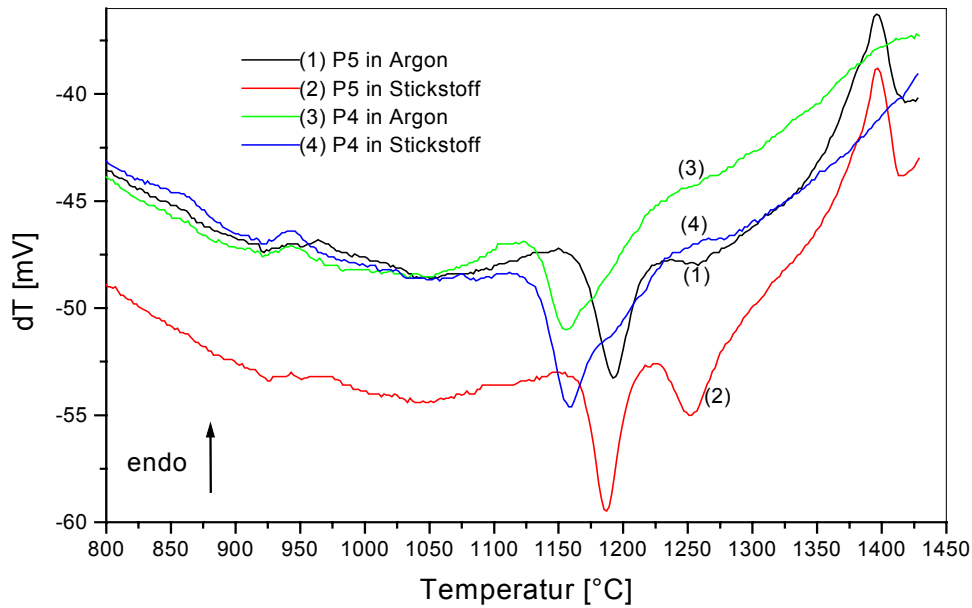


Abbildung 6.23: STA-Diagramm der Glasproben P4 und P5 bis 1450°C in den Atmosphären Stickstoff und Argon.

Die Ergebnisse der Simultanen Thermischen Analyse sind in Tabelle 6.29 zusammengefasst.

Tabelle 6.29: Auswertung der Glasuntersuchungen mit simultaner thermischer Analyse

Probe	Peak 1 [°C]	Peak 2 [°C]	Peak 3 [°C]
P4 in Argon	1132 exo	--	--
P4 in Stickstoff	1130 exo	1184 exo ?	--
P5 in Argon	1166 exo	1237 exo	1347 endo
P5 in Stickstoff	1168 exo	1229 exo	1346 endo

6.3.5 Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Glasproben wurden mittels Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Gemessen wurde im Temperaturbereich von 800 bis 1300°C in Vakuum. Festzustellen war, dass die Kristallisation mit steigendem Stickstoffgehalt zu höheren Temperaturen verschoben wird (Abbildung 6.24 bis 6.27). Als erste Phase kristallisierte immer Yttriumdisilikat in der bei der entsprechenden Temperatur stabilen Modifikation (B-Typ) aus, gefolgt von Mullit (P2, P4) (Abbildung 6.24 und 6.26) und YAG (P5) (Abbildung 6.27). Eine Ausnahme tritt bei

Probe P3 auf (Abbildung 6.25). Die Reflexe, die man bei Probe P3 als zuerst kristallisierende Phase identifizieren kann, sind der neuen X-Phase zuzuordnen. Daneben treten noch weitere Reflexe auf, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten.

Im weiteren Verlauf der Kristallisation erfolgt eine Phasenumwandlung des Yttriumdisilikats in die C-Modifikation. Die Umwandlung erfolgt in einem Temperaturbereich, in welchem laut Literatur die Transformation erfolgen müsste (siehe Tabelle 6.30). Die Phasenumwandlung konnte bei Probe P3 nicht beobachtet werden, tritt aber bei den anderen Proben auf. Diese Phasenumwandlung konnte damit zum erstenmal in situ gemessen werden. Bisher wurden in der Literatur nur indirekte Angaben aus Auslagerungsexperimenten dokumentiert.

Im Anschluss daran kristallisieren je nach Zusammensetzung Mullit, YAG und Cristobalit aus. Mullit tritt vor allem in den Proben P2, P3 und P4 auf, während die Granatphase nur in der Probe P5 festgestellt werden konnte. Diese Probe wies keinen Mullit auf.

Tabelle 6.30: Kristallisationsbeginn der untersuchten Glasproben und Phasenumwandlung der B-Modifikation des Yttriumdisilikats in die C-Modifikation.

Probe	Kristallisationsbeginn [°C]	Phasenumwandlung [°C]
P2	1000-1050	1150-1200
P3	1000-1050	
P4	1050-1100	1150-1200
P5	1100-1150	1150-1200

Die Abbildungen 6.24 bis 6.27 zeigen die temperatur- und winkelabhängigen Röntgendiffraktogramme der untersuchten Proben P2, P3, P4 und P5 im Temperaturbereich 1000 bis 1300°C und einem Winkelbereich von 25 bis 45° 2 θ .

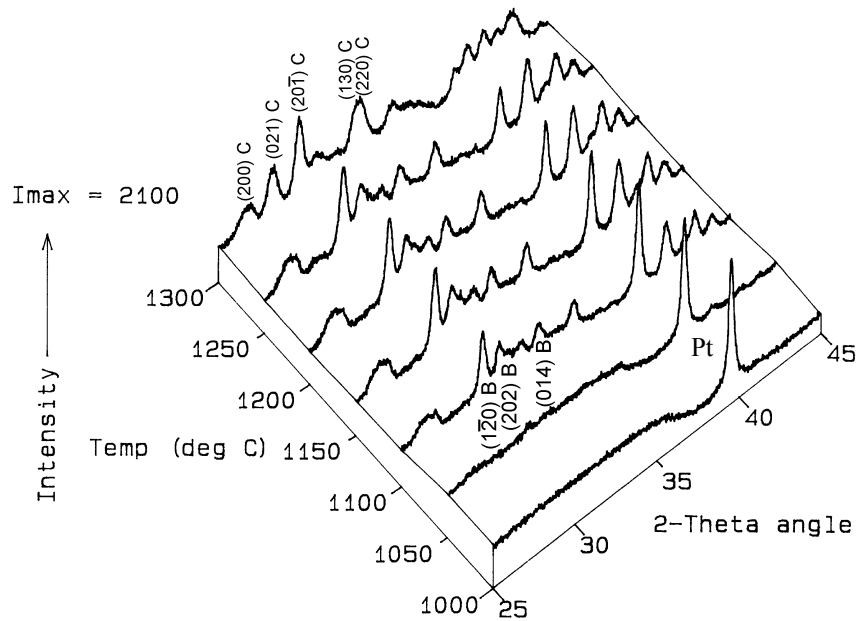


Abbildung 6.24: Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie der Probe P2. Gemessen im Temperaturbereich von 1000 bis 1300°C in 50 K Schritten.

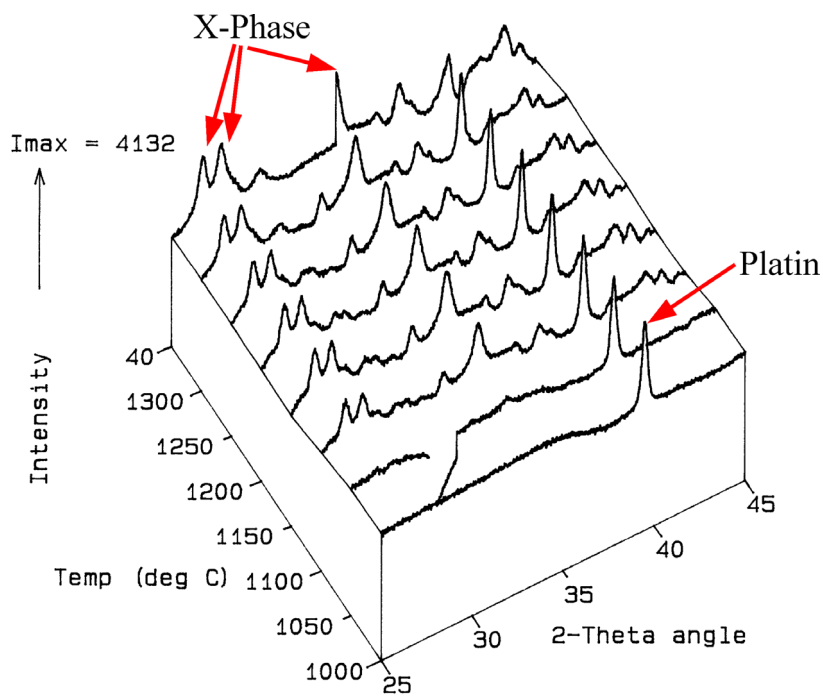


Abbildung 6.25: Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie der Probe P3. Dargestellt im Temperaturbereich von 1000 bis 1350°C in 50 K Schritten. Die letzte Messung wurde an einer kalten Probe (40°C) durchgeführt. Die unbekannte Phase ist mit X markiert.

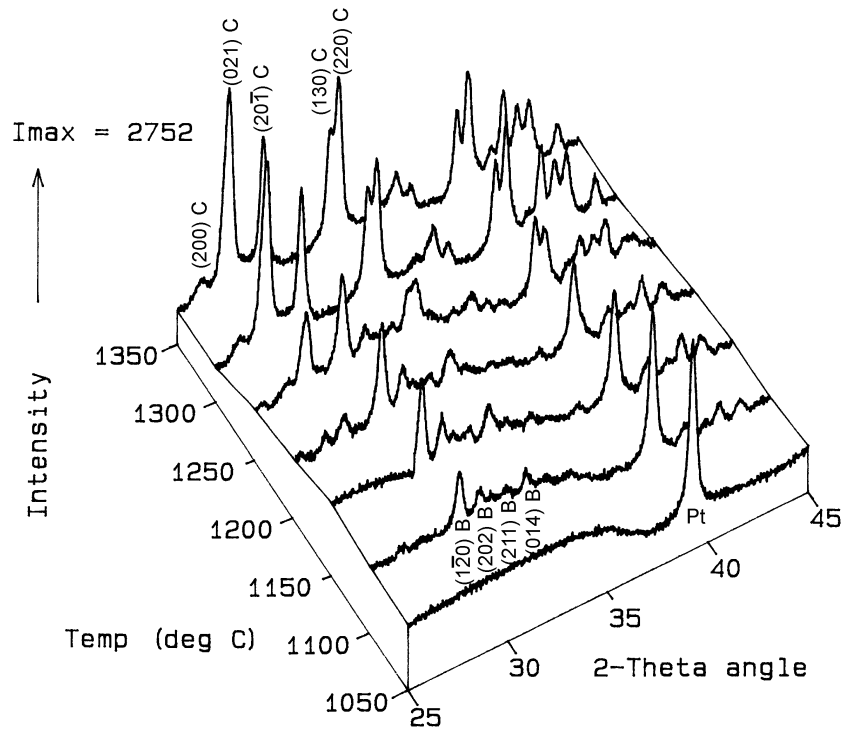


Abbildung 6.26: Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie der Probe P4. Dargestellt im Temperaturbereich von 1050 bis 1350°C in 50 K Schritten.

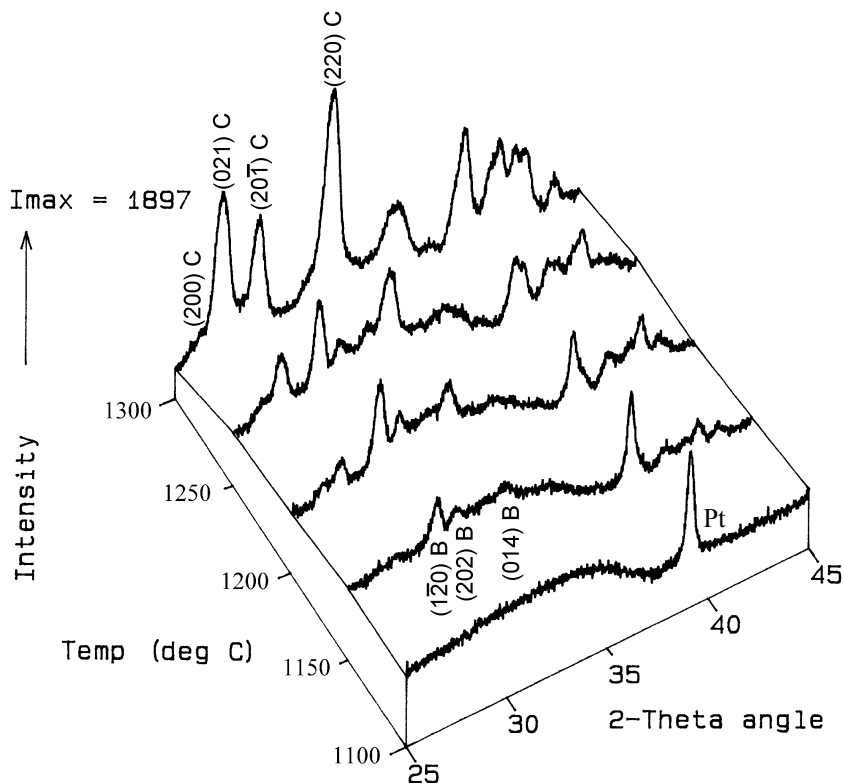


Abbildung 6.27: Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie der Probe P5. Dargestellt im Temperaturbereich von 1100 bis 1300°C in 50 K Schritten..

7 Diskussion

7.1 Das System Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2

7.1.1 Eutektische Temperatur und Schmelzenthalpie des Eutektikums auf der SiO_2 -reichen Seite

Experimentelle Daten für diese Umwandlung sind in der Literatur nur für die eutektische Temperatur zu finden, Werte für die Schmelzwärme liegen keine vor. Die gemessene eutektische Temperatur beträgt 1371 ± 5 °C. In dieser Arbeit wurden alle das Ergebnis beeinflussenden Parameter genau bestimmt und somit die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Experimente gewährleistet. Die gemessene eutektische Temperatur stimmt gut mit der von Kolitsch [95Kol] ermittelten überein. Kolitsch ermittelte die Temperatur anhand von Proben, deren Zusammensetzung im Dreiphasengebiet SiO_2 , Yttriumdisilikat und Mullit lagen. Der von [94Grö] berechnete Wert liegt bei 1387°C.

In den Literaturstellen sind oft keine Angaben über die Reinheit oder die Vorbehandlung der für die Messungen eingesetzten Proben verzeichnet. Auch fehlen Angaben zu den Messparametern. Inwieweit die eingesetzten thermischen Analysengeräte kalibriert waren, lässt sich aus der Literatur ebenfalls nicht bestimmen. Man kann aber davon ausgehen, dass verunreinigte Proben zum Einsatz kamen, oder sich die Proben nicht im Gleichgewicht befanden. Auch aus zu hohen Heizraten können falsche Daten resultiert haben.

Die Schmelzenthalpie wurde zu $24,73 \pm 5$ kJ/mol bestimmt. Der Fehler wurde mit 20% relativ hoch angenommen, da für diesen Temperaturbereich keine empfohlenen Standards für die Temperatur und Wärmekalibrierung vorliegen und eine Kalibrierung besonders für den Wärmehalt der Reaktion nur schwer durchführbar ist.

7.1.2 Die neue Phase im System Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2

Beim Auskristallisieren von Gläsern in diesem System wurde eine neue Phase gefunden. Die neue Phase mit der Bezeichnung X-Phase hat laut Mikrosondenanalysen eine Zusammensetzung von Y = 8,20 At.%, Si = 15,86 At.%, Al = 12,41 At.% und O = 63,52 At.%. In der Literatur ist bisher nichts über eine ternäre Phasen in diesem System verzeichnet. Lediglich in einer Arbeit [92Ari] sind Hinweise über intermediäre metastabile Phasen enthalten, die aber nicht näher charakterisiert werden konnten.

Die Frage, ob die X-Phase stabil oder metastabil vorliegt, konnte bisher nicht eindeutig beantwortet werden. Ausgehend von Auslagerungsexperimenten scheint die Phase stabil vorzuliegen, da sie selbst nach einer Auslagerung von 500 Stunden bei 1300°C noch mit gleichem Volumengehalt, abgeschätzt aus Röntgenbeugungsexperimenten, vorlag. Weshalb die Phase in dem relativ viel untersuchten Stoffsystem bisher nicht gefunden wurde, kann daran liegen, dass unter Umständen für die direkte Herstellung aus den Ausgangspulvern eine kinetische Schwelle vorliegt, die nicht zu überwinden ist. Bei der Auskristallisation aus dem Glas könnte eine optimale Zusammensetzung vorliegen, die die Bildung der Phase erleichtert. Ein Grund für das Auftreten einer geeigneten Ausgangszusammensetzung scheint in einer Phasenseparation zu liegen, die beobachtet werden konnte. Die energetischen und konstitutionellen Gegebenheiten der Separation würden eine Vereinfachung der Keimbildung und des Keimwachstums begünstigen. Leider ließ sich die Zusammensetzung der einzelnen separierten Phasen aufgrund ihrer geringen Größe nicht analytisch bestimmen. Eine so große Ausdehnung der Mischungslücke war bisher nicht bekannt.

Die Bildungskinetik der X-Phase wurde mit Ofenauslagerungen bei unterschiedlichen Temperaturen in Argonatmosphäre untersucht. Die Auswertung der Proben mit Röntgenbeugung zeigte, dass zuerst die fremdionenstabilisierte γ -Modifikation des Yttriumdisilikats auskristallisiert und nur sehr wenig X-Phase vorliegt. Im weiteren Verlauf der Auslagerung bei Erhöhung der Temperatur nimmt der γ -Phasenanteil ab und der X-Phasenanteil steigt. Dies könnte bedeuten, dass die X-Phase aus der γ -Phase entsteht. Beide Phasen besitzen einen Sauerstoffgehalt von ca. 63 At.%. Nimmt man an, dass der Sauerstoffgehalt sich nicht ändert, würde dies, ausgehend von dem oben angegebenen Analyseergebnis der X-Phase, bedeuten, dass ein Austausch von Yttrium durch Aluminium vorliegt. Mit einer Normierung des Sauerstoffanteils auf 7 (normierte Zusammensetzung: $Y=0,9$; $Si=1,7$; $Al=1,3$; $O=7$) erhält man bei vollständigem Austausch die Stöchiometrie $YAlSi_2O_7$. Diese Zusammensetzung berücksichtigt auch die Elektroneutralitätsbedingung. Das heißt also, dass *ein* Yttrium-Ion durch *ein* Aluminium-Ion substituiert wird. Der Sauerstoffgehalt bleibt hierbei konstant. Auf- bzw. abgerundet ergibt die ermittelte normierte Zusammensetzung die oben genannte Stöchiometrie.

Im Widerspruch dazu steht, dass sich die Ionenradien von Y^{3+} und Al^{3+} sehr stark unterscheiden ($r_i Al^{3+} = 0,6 \text{ \AA}$, $r_i Y^{3+}$ ca. $1,0 \text{ \AA}$). Inwieweit trotz der Radiendifferenz die Substitution kristallchemisch zulässig ist, ist ohne Kenntnis der Struktur nicht zu entscheiden.

Die Struktur dieser Verbindung lässt sich nicht aus den vorliegenden Röntgendiffraktogrammen bestimmen. Die Strukturanalyse mit DICVOL oder TREOR ergab kein Ergebnis oder ein Gitter mit trikliner Symmetrie. Vielleicht ist der Grund, weshalb es nicht möglich ist, eine Strukturlösung zu erhalten, in der von der „idealen“ Zusammensetzung abweichenden Stöchiometrie zu suchen. Man hat hier ein komplett verzerrtes Gitter vorliegen, das eine triklone Symmetrie aufweist.

Eine weitere denkbare Möglichkeit ist, dass die X-Phase die Zusammensetzung der im Lanthansystem gefundenen quasiternären U-Phase (LaAlSiO_5 [96Jür]) hat. Der Sauerstoffgehalt dieser Phase ist etwa ein Prozent niedriger als der gemessene Gehalt in der X-Phase. Auch liegen keine größeren Abweichungen in den Anteilen von Yttrium, Aluminium und Silizium vor. Diese Anteile sind um etwa 0,3 bis 0,4 At.% niedriger. Dagegen spricht, dass die Zusammensetzung entsprechend der U-Phase zu weit abseits des Dreiphasengebiets $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ liegen würde.

7.2 Die Bildungsenthalpie von Oxinitridphasen im System $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Die Wärmekapazitäten der Oxinitride zeigen eine große Abweichung von der Neumann-Kopp-Regel. Dabei läßt sich feststellen, dass bei Y-N-Apatit und Y-N-Wöhlerit die Abweichung in positiver und bei Y-N-Melilith in negativer Richtung vorliegt. Die Abweichungen lassen sich nicht auf messtechnisch bedingte Ursachen zurückführen. Vielmehr spielen für diese Ergebnisse strukturelle Einflüsse eine tragende Rolle.

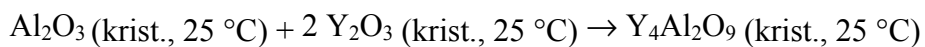
Geht man von der Theorie der Wärmekapazität nach Debye oder Einstein aus, so schwingen die Atome um ihre Ruhelage mit einer bestimmten Frequenz (Einstein) oder mit einer Frequenzverteilung (Debye). Bei positiver Abweichung von der Neumann-Kopp-Regel bedeutet dies, dass eine erweiterte Schwingungsverteilung vorliegt oder besser, dass mehr Schwingungsfrequenzen angeregt werden können bzw. müssen, um die für die entsprechende Temperatur notwendige Wärmekapazität zu erzielen. Man müsste also mehr Energie einbringen, um das System zu „sättigen“. Entsprechend wird bei einer negativen Abweichung diese *Sättigung* schon wesentlich früher erreicht. Strukturell bedeutet dies, dass durch den Einbau von Stickstoff in die Struktur das Schwingungsverhalten geändert wird, man also dadurch eine Änderung der Schwingungsfrequenz oder der Frequenzverteilung erhält. Es liegen allerdings nicht genügend Wärmekapazitätsdaten der Verbindungen vor, von denen die Strukturen der Oxinitridphasen abgeleitet wurden, so dass eine Überprüfung von der

Neumann-Kopp-Regel für diese Verbindungen nicht systematisch möglich ist. Nur für Fluorapatit $\text{Ca}_5(\text{F,U,OH})(\text{PO}_4)_3$ und Pseudowollastonit CaSiO_3 konnten Wärmekapazitätsdaten gefunden werden. Für Fluorapatit lässt sich eine Abschätzung nicht durchführen, da die Ausgangsverbindungen oder Elemente meist nicht bis zu den interessanten Temperaturen stabil sind. Pseudowollastonit ist nicht relevant, da der Y-N-Wollastonit nicht rein genug hergestellt werden konnte, um die Wärmekapazität sinnvoll zu bestimmen.

Da mittels Thermogravimetrie in einer Argonatmosphäre keine Masseänderung festgestellt wurde, die auf einen Stickstoffverlust hindeuten könnte, scheinen die Oxinitridphasen zumindest bis 1400°C in Argonatmosphäre, also bei einem sehr niedrigen Stickstoff-Partialdruck, stabil zu sein. Die Stabilität in Sauerstoff wurde, wie im Kapitel 4.3.6 geschildert, untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass die Proben nach den STA-Untersuchungen vollständig oxidiert vorlagen. Eine definierte Aussage über den Oxidationsprozess lässt sich aus den Untersuchungen nicht ableiten, da keine definierte Sauerstoffatmosphäre vorlag. Es kann aber festgestellt werden, dass diese Oxinitridphasen sehr empfindlich auf Sauerstoff reagieren und schon geringe Sauerstoffpartialdrücke ausreichen, um eine Oxidation und damit auch eine Zersetzung einzuleiten.

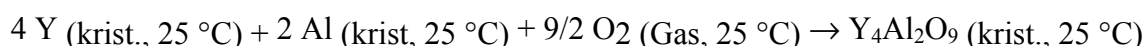
7.2.1 Yttrium-Aluminate

Die Standard-Bildungsenthalpie (25°C) des monoklinen Yttrium-Aluminats $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM) bei der Bildung aus den binären Oxiden entsprechend der Reaktionsgleichung



beträgt $-6,24 \pm 6,21$ kJ/Mol.

Die Standard-Bildungsenthalpie aus den Elementen wurde zu $-5492 \pm 7,79$ kJ/Mol bestimmt. Hierfür gilt die folgende Reaktionsgleichung:



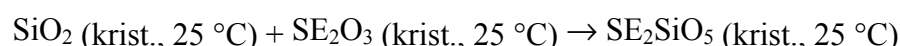
Kanke et al. [98Kan] untersuchten die Aluminate YAlO_3 (YAP) und $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) mit Einwurflösungskalorimetrie und bestimmten die Bildungsenthalpie bezüglich der binären

Oxide dieser Verbindungen. Vergleicht man diese Ergebnisse (YAP $-23,62 \pm 1,8$ kJ/mol; YAG $-115,44 \pm 4$ kJ/mol) mit der Bildungsenthalpie von YAM, so stellt man fest, dass bei der Bildung aus den binären Oxiden die Bildungsenthalpie mit zunehmenden Al_2O_3 -Gehalt ansteigt. Das bedeutet, dass die Stabilität der Phasen in dieser Richtung zunimmt. Kanke et al. untersuchten eine ganze Reihe von SE-Perowskiten und -Granaten [98Kan]. Sie fanden heraus, dass eine Korrelation zwischen dem SE-O-Bindungsabstand und damit der Ionenbindungsstärke und der Bildungsenthalpie besteht. Die Größe des SE-Kations bestimmt gleichzeitig auch die Größe der Verzerrung der Struktur. Über die Verzerrung lässt sich auch die Abnahme der Bildungsenthalpie von YAG nach YAP erklären, da in dieser Richtung die Verzerrung zunimmt bei gleicher Kationengröße und Koordination des Al^{3+} -Kations (6-fach koordiniert).

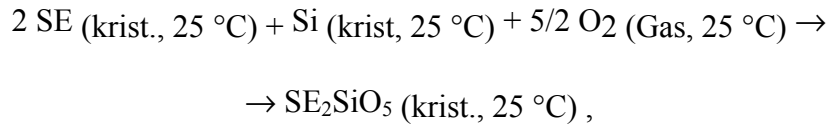
Es fällt auf, dass die Bildungsenthalpie der YAM-Phase klein ist im Vergleich zu den Bildungsenthalpien der beiden anderen Aluminaten. Die Koordinationszahl des Al^{3+} -Kations beträgt hier 4 (tetraedrisch), während sie im YAP und YAG 6 (oktaedrisch) ist. Es ist bekannt, dass die YAM-Phase eine ausgedehnte Löslichkeit für SiO_2 aufweist [98Kol, 99Kol]. Die Löslichkeit lässt sich über die tetraedrische Koordination des Al^{3+} -Kations erklären, das durch das etwas kleinere Si^{4+} -Kation (in bevorzugter tetraedrischer Koordination) substituiert werden kann. Die tetraedrische Koordination erklärt auch die geringere Bildungsenthalpie, wenn man davon ausgeht, dass diese Anordnung als $[\text{AlO}_4]^{-5}$ eine geringere Stabilität besitzt als die oktaedrische Koordination in der YAG- und YAP-Phase. Eine Entropiestabilisierung wäre denkbar. Über eine Metastabilität dieser Phase ist bisher nichts bekannt.

7.2.2 Seltenerd-Silikate

Die Standard-Bildungsenthalpie (25°C) aus den binären Oxiden beträgt für B- Y_2SiO_5 $-52,53 \pm 4,83$ und für B- Yb_2SiO_5 $-49,45 \pm 8,17$ kJ/Mol entsprechend der Reaktionsgleichung:



mit SE = Y, Yb. Die Standard-Bildungsenthalpien für die Entstehung aus den Elementen nach der Reaktionsgleichung



betragen für Y_2SiO_5 $-2868,54 \pm 5,34$ kJ/Mol und für Yb_2SiO_5 $-2774,75 \pm 8,21$ kJ/Mol.

Die exotherme Bildungsenthalpie zeigt, dass die Silikate thermodynamisch stabil in Bezug auf die binären Ausgangsverbindungen sind. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den Bildungsenthalpien früherer Messungen der Arbeitsgruppe von A. Navrotsky zeigt auf einen linearen Zusammenhang zwischen dem Ionenpotenzial (Z/r) und der Bildungsenthalpie bezüglich der binären Oxide. Z beschreibt hier die Ladung des Kations und r steht für den Ionenradius des Kations. Das Ionenpotenzial beschreibt die Polarisierbarkeit eines Anions durch ein Kation. Damit lässt sich eine verallgemeinerte Säure-Base-Theorie formulieren [88Huh], mit der Aussagen über die Stabilität gemacht werden können. Dies kann angewandt werden auf die Stabilität von silikatischen Verbindungen. Die Basizität des Metalloxids steigt mit sinkendem (Z/r)-Verhältnis. Aus der Säure-Base-Theorie ist bekannt, dass starke Basen und starke Säuren sehr stabile Verbindungen bilden. Aus dem Vergleich der verschiedenen Silikate, die alle SiO_2 als Säure gemeinsam haben, zeigt sich nun eine abnehmende Stabilität mit steigendem (Z/r)-Verhältnis.

7.2.3 Oxinitridphasen

Die Bildungsenthalpie der Oxinitridphasen wurde mit Einwurf-Lösungskalorimetrie ermittelt. Die experimentelle Durchführung und die Berechnung der Bildungsenthalpie aus den Einwurflösungswärmen ist in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben.

Die Bildungsenthalpien für die Bildung der einzelnen Phasen aus den binären Oxiden und Nitriden bei 25°C ist eindeutig exotherm (Y-N-Apatit: $-94,53 \pm 11,66$ kJ/Mol; Y-N-Wöhlerit: $-70,05 \pm 10,90$ kJ/Mol). Diese Verbindungen sind bezüglich der Bildung aus den binären Ausgangsverbindungen thermodynamisch stabil. Die Stabilität nimmt von Apatit nach Wöhlerit ab. Der gleiche Gang liegt bei den berechneten Standard-Bildungsenthalpien aus den Elementen vor (Y-N-Apatit: $-14142,20 \pm 16,48$ kJ/Mol; Y-N-Wöhlerit: $-4812,53 \pm 14,74$ kJ/Mol).

Eine Aussage, inwieweit der Einbau des trivalenten Stickstoffes in das Netzwerk einen Einfluss auf die Stabilität hat, lässt sich mit den wenigen bisher vorliegenden Daten nicht

machen. Insbesondere wäre es interessant zu wissen, wie sich der Stickstoffgehalt auf die Bildungsenthalpie auswirkt.

7.3 Gläser im System $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

7.3.1 Hochtemperaturkalorimetrie

Die Auswertung der DSC-Kurven (Abb. 6.22, Tab. 6.28) ergab, dass die Glasübergangstemperatur und der Kristallisationsbeginn mit steigendem Stickstoffgehalt zu höheren Temperaturen verschoben werden. Beides ist auf den Einbau des Stickstoffs in das Glasnetzwerk zurückzuführen. Im Gegensatz zu Sauerstoff ist Stickstoff in der Lage, drei Bindungen aufzubauen und bewirkt dadurch zusätzliche Verknüpfungen der einzelnen Baugruppen des Netzwerkes. Infolge der stärkeren Vernetzung wird die Viskosität des Glases stark erhöht und damit die Beweglichkeit erniedrigt. Dadurch wird der Glasübergang zu höheren Temperaturen verschoben. Auch die Kristallisation wird dadurch beeinflusst, da die Beweglichkeit der einzelnen Ionen eine entscheidende Rolle in der Kristallisation von Gläsern spielt.

Die Glasübergangstemperatur der stickstofffreien Glasproben weist das erwartete Verhalten auf. Aufgrund von zusätzlichen Bindungen durch die höhere Wertigkeit des Stickstoffes liegen im Vergleich zu den stickstofffreien Gläsern höhere Glasübergangstemperaturen vor, was das oben Angesprochene bestätigt. Die Glastransformationstemperatur scheint keine wesentlichen Änderung durch die unterschiedlichen Glaszusammensetzungen zu erfahren. Abweichend ist allerdings der Kristallisationsbeginn, der eigentlich bei einer Temperatur unterhalb der Kristallisationstemperaturen der stickstoffhaltigen Gläsern liegen müsste. Im Experiment wurden aber höhere Temperaturen gemessen. Das Auftreten der neuen Phase (X-Phase) könnte das Kristallisationsverhalten beeinflusst haben. Die Sauerstoffgläser weisen einen sehr breiten und flachen exothermen Kristallisationseffekt auf, der direkt in eine endotherme Reaktion übergeht.

Die endotherme Reaktion scheint in mehreren Stufen abzulaufen. Die Temperatur der letzten Stufe ist übereinstimmend mit der ermittelten eutektischen Temperatur in diesem System. Wie im Kapitel 6.2.2 beschrieben, zeigten die im Ofen durchgeführten Auslagerungsexperimente, dass zuerst eine Primärkristallisation des γ -Yttriumdisilikats auftritt, welches sich dann in die X-Phase umwandeln könnte.

Die endothermen Reaktionen könnten einer monotektischen Reaktion zugeordnet werden. Vomacka et al. [95Vom] untersuchte Yttriumoxid-Aluminiumoxid-Siliziumoxid-Gläser mit Zugabe von Zirkoniumoxid und fand in den DTA-Messkurven eine Änderung des Kristallisationsverhaltens (Form des Kristallisationspeaks) und zwei endotherme Effekte, die er einer monotektischen Reaktion zuschrieb. Diese Art der Reaktion könnte auf die beobachtete Phasenseparation zurückzuführen sein. Die separierten Phasen zeigen dann ein unterschiedliches Kristallisationsverhalten in Bezug auf die entstehenden Phasen. Beim weiteren Aufheizen läuft dann eine monotektische Reaktion gemäß $V_1+V_2+\dots\rightarrow S_1+V_3\rightarrow S_2$ (V: Verbindung, S: Schmelze) ab. Dies setzt aber voraus, dass sich die Mischungslücke des binären Systems weit in das ternäre ausdehnt. Darüber gibt es aber in der Literatur keine Hinweise.

Die zweite mögliche Variante ist eine peritektische Reaktion, die etwa 30 bis 40°C unterhalb der ternären eutektischen Ebene vorliegt und zur Bildung der X-Phase führt. Dies würde erklären, weshalb in Probe P2 neben der X-Phase die Phasen Mullit und Cristobalit detektiert worden sind, in der Probe P3, die in ihrer Zusammensetzung etwas SiO₂-ärmer war, die Phasen Mullit und Y-Disilikat, aber kein Cristobalit. Man kann also oberhalb der peritektischen Ebene ein Dreiphasengleichgewicht aus Mullit, Yttrium-Disilikat und Cristobalit und unterhalb drei Dreiphasengleichgewichte formulieren, d.h. 1. Yttrium-Disilikat - Mullit - X-Phase, 2. Yttrium-Disilikat - Cristobalit - X-Phase und 3. Mullit - Cristobalit - X-Phase.

Neben dem Kristallisationspeak trat bei der Probe P5 ein weiterer schwach ausgeprägter exothermer Effekt auf, der in der Messkurve von P4 nicht zu finden war. Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen zeigten, dass in der Probe P4 nach dem DSC-Experiment die Phasen Cristobalit und Yttrium-Disilikat in den Modifikationen *y* und *C* vorlagen, während die Probe P5 Yttrium-Disilikat in den Modifikationen *B* und *C* und Yttriumaluminat YAG (Y₃Al₅O₁₂) aufwies. Denkbar für die exotherme Reaktion wäre die Kristallisation des YAG aus dem Glas oder die Phasenumwandlung der fremdionenstabilisierten *y*-Modifikation in die *B*- oder *C*-Modifikation des Yttrium-Disilikats, vorausgesetzt, man kann diese Reaktion als eine metastabile und damit irreversible Phasentransformation beschreiben. Von der Peakform ausgehend ist der zweite Fall eher wahrscheinlich, da dieser Peak sehr langgestreckt erscheint und nicht die für Kristallisationen typische Geometrie aufweist.

In der Messkurve der Probe P5 finden sich zwei überlappende endotherme Effekte bei etwa 1300°C. Dies kann auf zwei mögliche Reaktionen hindeuten: Zum Einen ist eine Phasenumwandlung der primär auskristallisierten stabilen Yttrium-Disilikatmodifikation denkbar; oder dieser Effekt lässt sich der Bildung oder Umwandlung einer stickstoffhaltigen Phase zuordnen. Stickstoffhaltige Phasen konnten röntgenographisch nicht nachgewiesen werden. Hierfür können drei mögliche Ursachen in Betracht gezogen werden. Erstens kann die Probe während des Experiments Stickstoff verloren haben. Da aber durch Wiegen der Proben vor und nach den Messungen keine Massenänderungen festgestellt werden konnten, kann diese Möglichkeit ausgeschlossen werden. Zweitens kann die Bildung von N-haltigen Phasen aus kinetischen Gründen aufgrund des dynamischen Experiments behindert sein und es liegt eine stickstoffreiche Restglasphase vor. Die dritte Möglichkeit ist, dass zwar stickstoffhaltige Phasen während der Kristallisation auftreten, diese aber einen eingeschränkten Homogenitätsbereich aufweisen und sich im weiteren Verlauf der Untersuchung bei höherer Temperatur unter Energieaufnahme in eine andere Phase umwandeln.

Um eine Beurteilung der einzelnen zu beobachteten Reaktionen zu ermöglichen, wurden zusätzlich Simultane Thermische Analysen und klassische Kristallisationsexperimente durchgeführt.

7.3.2 Simultane thermische Analyse der stickstoffhaltigen Glasproben

Die Ergebnisse aus den STA-Experimenten stimmen mit den Ergebnissen aus den DSC-Untersuchungen grundsätzlich überein. Aus den STA-Messkurven war es zwar nicht möglich, die Glasübergangstemperaturen exakt zu ermitteln. Die Effekte waren aber zu beobachten und deren Temperaturen lagen im Bereich der von den durch DSC bestimmten Werten. Die Messkurven der Probenreihe P4 wiesen nur einen exothermen Effekt auf. Es ist festzustellen, dass die Atmosphärenart (Argon, Stickstoff) keinen Einfluss auf den Beginn der Kristallisation hat. Dieser exotherme Effekt überlappt offensichtlich mit einer weiteren unter Energiefreisetzung verbundenen Reaktion. Aufgrund der Röntgenbeugungsexperimente scheinen nur silikatische Phasen bei der Kristallisation zu entstehen, so dass die Wärmeeffekte vermutlich auf die Kristallisation der beobachteten Disilikatmodifikationen (γ und C) zurückzuführen sind [98Ram]. γ -Disilikat wird durch Fremdionen stabilisiert und C-Disilikat ist bis 1445°C stabil.

Die Probe P5 wies zwei exotherme Effekte auf. Die erste Reaktion zeigt die Kristallisation des Glases an. Die Starttemperatur der Kristallisation erwies sich als unabhängig von der eingesetzten Gasatmosphäre. Der zweite Effekt war in Argon nur schwach ausgeprägt, trat in Stickstoff aber stark hervor. Des weiteren zeigte diese Probe unabhängig von der Gasart noch einen endothermen Effekt bei etwa 1347°C. Die Röntgenanalysen der Proben nach den Messungen wiesen nur Yttrium-Disilikat in den Modifikationen *C* und *E* auf. Denkbar ist hier für den zusätzlichen exothermen Effekt eine Umwandlung der γ -Modifikation des Disilikats in die *C*- oder *E*-Modifikation oder es kristallisierte eine Oxinitridphase aus.

Der endotherme Effekt könnte auf ein mehr oder weniger vollständiges Aufschmelzen der Probe zurückzuführen sein, für das es mit dem Auge erkennbare Hinweise an der Probenoberfläche gab. Nach [93Fel] besteht ein Zusammenhang zwischen der Glasübergangstemperatur T_g und der Schmelztemperatur T_m . Das Verhältnis der beiden Temperaturen soll etwa 2/3 betragen. Im Fall von P5 ist dieses Verhältnis 0,71, wenn man die extrapolierte Starttemperatur des endothermen Effektes ansetzt. Dieser Wert scheint zu hoch zu sein. Außerdem tritt ein solcher Effekt nicht bei der Probe P4 auf. Daher ist zu vermuten, dass der Wärmeeffekt nicht auf eine Schmelztemperatur, sondern durch eine Fest-Fest-Phasentransformation verursacht wurde. In vielen Kristallisationsuntersuchungen wurde die *E*-Modifikation als eines der ersten kristallinen Produkte in den Proben gefunden (z.B. [90Lee]), obwohl der Stabilitätsbereich dieser Modifikation bei höheren Temperaturen liegt. Des weiteren wurden weitere Yttrium-Disilikat-Modifikationen nachgewiesen, die zusätzlich noch neben der *E*-Modifikation vorlagen.

Man kann hier also ausgehend von den Messkurven und der röntgenographischen Untersuchung der Proben P5 nach dem Experiment mehrere mögliche Reaktionswege beschreiben. Der erste exotherme Wärmeeffekt kann, unabhängig vom Reaktionsweg, der Primärkristallisation silikatischer Verbindungen zugeordnet werden. Die Starttemperatur ist dabei nur vom Stickstoffgehalt, aber nicht von der Gasart abhängig. Für den weiteren Verlauf gibt es nun, wie schon erwähnt, zwei vorstellbare Reaktionsabfolgen. Erstens erfolgt nach der Kristallisation der γ -Modifikation des Disilikats die Transformation in eine bei der Temperatur stabile Modifikation. In diesem Fall wäre das die *C*-Modifikation. Das bedeutet, dass die endotherme Reaktion einer weiteren Phasenumwandlung zuzuordnen ist, falls keine stickstoffhaltige Phase während der Kristallisation entsteht. Zweitens kristallisiert eine stickstoffhaltige Phase aus und erzeugt dabei den zweiten exothermen Peak. Der Unterschied in der Größe des Wärmehaltes der Reaktion bezüglich der unterschiedlichen Atmosphären

kann damit erklärt werden. Diese Phase ist dann aber nicht stabil über den gesamten Temperaturbereich und wandelt sich endotherm unter Abgabe von Stickstoff in eine weitere Phase um. Im Widerspruch zu dieser Erklärung der Reaktion steht aber, dass kein Stickstoffverlust mittels Thermogravimetrie nachweisbar war und auch nur zwei unterschiedliche Disilikat-Modifikationen gefunden wurden.

7.3.3 Kristallisationsexperimente an stickstoffhaltigen Gläsern

Die Untersuchungen der im Ofen ausgelagerten Proben zeigten, dass die Kristallisationstemperaturen in Abhängigkeit von deren Stickstoffgehalt anstiegen. Während die Probe P4 nach einer Auslagerung bei 1100°C schon eine starke Kristallisation aufwies, lagen in der Probe P5 nur einige wenige sehr kleine Kristallisationszentren vor.

Nach einer Auslagerung bei 1200°C schienen beide Proben vollständig kristallin vorzuliegen. Es ist aber nicht auszuschließen, dass noch Restglasanteile vorhanden sind. Eine Analyse der einzelnen Phasen war aufgrund der geringen Größe der Phasen nicht möglich.

Auffällig war, dass alle Proben dendritische Kristalle aufwiesen. Anhand der XRD-Untersuchungen und Abschätzungen aus den BSE-REM-Aufnahmen wurden diese dendritischen Phasen als Yttrium-Disilikat identifiziert. Das Yttrium-Disilikat trat in der γ -Modifikation auf, welche nur durch den Einbau von Fremdionen stabilisiert werden kann. Der Anteil dieser Modifikation nimmt aber im Randbereich stark ab. Dort findet man in erster Linie die B- oder die C-Modifikation des Disilikats. Außerdem wies der Randbereich eine Strukturierung auf, die auf eine gerichtete Kristallisation hindeutet. Dies wurde vermutlich durch eine heterogene Keimbildung an der Oberfläche der Proben, kombiniert mit einem vorliegenden Temperaturgradienten durch abnehmende Temperatur vom Probenrand zur Probenmitte hin, ausgelöst. Der Grund für das Vorliegen eines Temperaturgradienten ist in der Wärmeleitung innerhalb der Probe während des Aufheizens und der anschließenden Haltezeit zu finden.

Im Gegensatz zur Probe P4 wies die Probe P5 eine stickstoffhaltige Phase auf. Die Phase konnte anhand der Daten von [97Lid] als D-Phase mit der Stöchiometrie $YSi_2AlO_4N_2$ identifiziert werden. Einen direkten Nachweis aus dem Gefüge war nicht möglich, da die Größe der einzelnen Phasenbereiche zu gering war. Abgeschätzt aus den REM-BSE-Ansichten kann aber angenommen werden, dass diese Phase in den Bereichen zwischen den Yttriumdisilikat-Dendriten vorliegt. Diese Phase wurde in allen Proben ab der Auslagerungstemperatur 1200°C sowohl in der Probenmitte wie auch im Randbereich

gefunden. Die bei 1100°C behandelte Probe wies diese Phase dagegen nicht auf. Der Stickstoffgehalt dieser Phase übersteigt den in der Ausgangszusammensetzung um mehr als die Hälfte. Dies führt zu dem Schluss, dass, nach der Primärkristallisation, eine Anreicherung des Stickstoffs im Restglas stattfand.

Im Randbereich trat im Gegensatz zur Probenmitte eine starke Porosität auf. Besonders deutlich war dies in den Proben der Fall, die unter Vakuum ausgelagert wurden. Die Dendriten lagen hier im Randbereich teilweise frei vor ohne umgebende Matrix. Dies kann auf einen Stickstoffverlust im Randbereich zurückgeführt werden. Nachweisen ließ sich diese Vermutung nicht, da nicht auf Stickstoff analysiert werden konnte. Die Vermutung liegt nahe, da in diesen Bereichen die γ -Modifikation des Disilikats nicht auftrat.

Die Auslagerungsexperimente an massiven Proben der stickstofffreien Gläser lieferte die Erkenntnis, dass im System $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ eine quasiternäre Phase (X-Phase) vorliegt. Es war nicht möglich, diese Phase für eine Strukturbestimmung reinphasig herzustellen. Neben der X-Phase fanden sich noch Anzeichen von Phasenseparationen. Aufgrund der geringen Größe der entmischten Bereiche ($<2\mu\text{m}$) war es aber nicht möglich, deren Zusammensetzung zu analysieren.

7.3.4 Kristallisationsuntersuchungen mit Hochtemperatur-Röntgenpulver-diffraktometrie

Das Kristallisationsverhalten der Gläser wurde mittels Hochtemperatur-Röntgenpulver-diffraktometrie in situ untersucht. Dies ermöglicht eine Aussage über die Kristallisationsabfolge der einzelnen Phasen, die mit Hilfe der thermischen Analyse oder nach Ofen-Auslagerungsexperimenten nicht möglich ist.

Die stickstofffreien Oxidgläser P2 und P3 zeigten die niedrigsten Kristallisationstemperaturen, die im Temperaturbereich von 1000 bis 1050°C liegen. Eine genauere Angabe ist nicht möglich, da die Diffraktogramme in Abständen von 50°C aufgenommen wurden. Da die Nachweisgrenze für XRD-Untersuchungen begrenzt ist und auch nanokristalline Ausscheidungen nicht erfasst werden können, ist es möglich, dass eine Kristallisation vielleicht schon vorher einsetzte, aber nicht sofort erfasst werden konnte. Deshalb ist dieser Wert nur als eine Abschätzung anzusehen. Genauere Daten lieferte die thermische Analyse.

Beide Proben (P2 und P3) bilden bei der Kristallisation unterschiedliche Phasen, obwohl sich ihre Zusammensetzung nur wenig unterscheidet. Außerdem sind die

Probenzusammensetzungen im Dreiphasengebiet SiO_2 -Yttrium-Disilikat-Mullit angesiedelt. Die Probe P2 bildet zuerst Yttrium-Disilikat, gefolgt von Mullit und Cristobalit. Die X-Phase konnte nicht nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu kristallisiert in der Probe P3 zuerst die X-Phase und dann die Phasen Mullit und Cristobalit aus. Da, wie oben erwähnt, die Untersuchungen in 50°C -Schritten durchgeführt wurden, kann keine eindeutige Aussage darüber gemacht werden, ob nun das Yttrium-Disilikat der Probe P2 oder die X-Phase der Probe P3 zuerst gebildet wird.

Der Unterschied zu den ausgelagerten Proben ist, dass für die Diffraktometrie pulverisierte Proben eingesetzt werden mussten. Dies bedeutet, dass die heterogene Keimbildung, ausgehend von der Oberfläche, hier mit Sicherheit der bestimmende Mechanismus ist. Da die Zusammensetzung der Probe P3 der ermittelten Zusammensetzung der X-Phase entspricht oder ihr zumindest sehr nahe kommt, ist die Kristallisation dieser Phase wahrscheinlicher.

Zusätzlich konnte noch die Phasenumwandlung der primärkristallisierten B-Modifikation des Yttrium-Disilikats in die C-Modifikation beobachtet werden. Die Umwandlungstemperatur liegt im Temperaturbereich 1150 bis 1200°C . Dieser Wert ist übereinstimmend mit der von Felsche [70Fel] angegebenen Transformationstemperatur von $1190 \pm 50^\circ\text{C}$.

Die Kristallisationstemperaturen der stickstoffhaltigen Gläser liegen höher als bei den reinen Oxidgläsern. Dabei ist ebenfalls festzustellen, dass sich die Starttemperatur mit steigendem Stickstoffgehalt zu höheren Temperaturen verschiebt. So kristallisiert P4 im Temperaturbereich 1050 bis 1100°C und P5 zwischen 1100 und 1150°C . Die Auswertung der Ergebnisse erbrachte ein gegenüber der klassischen Auslagerung völlig anderes Resultat bezüglich der kristallisierten Phasen. Es konnte keine einzige stickstoffhaltige Phase festgestellt werden. Betrachtet man die Gefügebilder der klassisch ausgelagerten Proben und gezielt deren poröse Randzone, so lässt sich vermuten, dass sich der Stickstoffgehalt der einzelnen Pulverpartikel während der Kristallisationsversuche geändert hat, wobei Stickstoff an die Umgebung abgegeben wurde. Die Dicke des porösen Randbereichs betrug bis zu $50 \mu\text{m}$, die Pulverpartikelgröße aber nur zwischen 1 und $10 \mu\text{m}$. Der Stickstoffpartialdruck in der Umgebung war äußerst niedrig, da die Experimente in Vakuum durchgeführt wurden.

Auch hier wurde die Phasenumwandlung der primärkristallisierten B-Modifikation des Yttrium-Disilikats in die C-Modifikation beobachtet. Die Umwandlungstemperatur liegt ebenfalls im Temperaturbereich 1150 bis 1200°C , übereinstimmend mit der Glasprobe P2.

8 Literaturverzeichnis

- [03Tam] G. Tammann, *Kristallisieren und Schmelzen*, Leipzig, Barth, 1903.
- [07Jän] E. Jänecke, *Über eine neue Darstellungsform der van't Hoff'schen Untersuchung über ozeanische Salzablagerungen*, Z.anorg.Chem. 53 (1907) 319-26.
- [33Tam] G. Tammann, *Der Glaszustand*, Leipzig, Voss, 1933.
- [60Kle] O.J. Kleppa, *A New Twin High-Temperature Reaction Calorimeter. The Heats of Mixing in Liquid Sodium-Potassium Nitrides*, J.Phys.Chem. 64 (1960) 1937-1940.
- [64Bon] A. Bondar / F.Ya. Galakhov, *Phase Equilibria in the System $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$* , Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser. Khim. 7 (1964) 1325-1326.
- [68Bab] C.L. Babcock, *Substructures in Silicate Glasses*, J.Am.Ceram.Soc. 51 (1968) 163-169.
- [68Sew] T.P. Seward III / D.R. Uhlmann / D. Turnbull, *Development of Two-Phase Structure in Glasses with Special Reference to the System $BaO-SiO_2$* , J.Am.Ceram.Soc. 51 (1968) 634-643.
- [70Fel] J. Felsche, *Crystal Data on the Polymorphic Disilicate $Y_2Si_2O_7$* , Naturwiss. 57 (1970) 127-128.
- [70Kar] K. Karlsson, *The System $La_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$. Part II. The Lanthanum Aluminium Silicate $La_4Al_4Si_5O_{22}$, and Lanthanum Trisilicate, $La_2Si_3O_9$* , Suomen Kemistilehti, 43 (1970) 302-05.
- [72Bat] N.G. Batalieva / Y.A. Pyatenko, *Artificial Yttrialite („y-Phase“) - A Representative of a New Structure Type in the Rare Earth Diorthosilicate Series*, Soviet Physics - Crystallography 16 (1972) 786-789.
- [73Fel] J. Felsche, *The Crystal Chemistry of Rare-Earth Silicates*, Structure and Bonding 13 (1973) 99-197.
- [74Sak] B.A. Sakharov, *$Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$* , Nauchn.Tr.Gos.Nauchno.Issled.Protektn.Inst. Redkomet.Prom.Sti. 52 (1974) 83-85.
- [75Gau1] J. Gaudé / P. L'Haridon / C. Hamon / R. Marchand / Y. Laurent, *Composés à structures apatite. I. Structure de l'oxinitrure $Sm_{10}Si_6N_2O_{24}$* , Bull.Soc.fr.Minéral.Cristallogr. 98 (1975) 214-217.
- [75Gau2] L.J. Gauckler / H.L. Lukas / G. Petzow, *Contribution to the Phase Diagram $Si_3N_4-AlN-Al_2O_3-SiO_2$* , J.Am.Ceram.Soc. 58 [7-8] 346-47 (1975).

- [75McN] **J.L. McNaughton / C.T. Mortimer**, *Differential Scanning Calorimetry*, Reprinted from IRS, Physical Chemistry Series 2, Vol.10, Butterworths, London 1975, 1-44.
- [75Sed] **T.S. Sedykh**, *Refraktive indices in the system $Y_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ in the vitrification region*, *Izv.Akad.Nauk. SSSR* **11** (1975) 1153-1154.
- [75Wil] **R.R. Wills**, *Reaction of Si_3N_4 with Al_2O_3 and Y_2O_3* , *J.Am.Ceram.Soc.*, **58** [7-8] 335 (1975).
- [76Jac1] **K.H. Jack**, *Review: Sialons and Related Nitrogen Ceramics*, *J.Mater.Sci.* **11** (1976) 1135-58.
- [76Jac2] **K.H. Jack**, *Sialons and Related Nitrogen Ceramics: their Crystal Chemistry, Phase Relationships, Properties and Industrial Potential*, *High Temperature Chemistry of Inorganic and Ceramic Materials*, F.P.Glasser, P.E.Potter (Eds.) 1976, pp 204-228.
- [76Mar] **R. Marchand / A. Yayaweera / P. Verdier / J. Lang**, *Préparation et caractérisation de nouveaux oxynitrides dans le système Ln-Si-O-N. Les mélilites $Ln_2Si_3O_3N_4$ et les cuspidines $Ln_4Si_2O_7N_2$* , *C.R.Acad.Sc.Paris*, t.283 (8 décembre 1976).
- [76Wil1] **R.R. Wills / S. Holmquist / J.-M. Wimmer / J.A. Cunningham**, *Phase Relationships in the System $Si_3N_4-Y_2O_3-SiO$* , *J.Mater.Sci.* **11** (1976) 1305-09.
- [76Wil2] **R.R. Wills / J.A. Cunningham / J.-M. Wimmer / R.W. Stewart**, *Stability of the Silicon Yttrium Oxynitride*, *J.Am.Ceram.Soc.* **59** [5-6] 269-70 (1976).
- [77Gau] **L.J. Gauckler / G. Petzow**, *Representation of Multicomponent Silicon Nitride Based Systems*, *Nitrogen Ceramics, Serie E: Applied Science* **23**, Ed. F.L.Riley, Noordhof-Leyden, 1977.
- [77Jac] **K.H. Jack**, *The crystal Chemistry of the Sialons and Related Nitrogen Ceramics*, *Nitrogen Ceramics, Series E: Applied Science* **23**, Ed. F.L.Riley, Noordhof-Leyden, 1977.
- [77Jac2] **K.H. Jack**, *Sialon Glasses*, *Nitrogen Ceramics, Serie E: Applied Science* **23**, Ed. F.L.Riley, Noordhof-Leyden, 1977.
- [77Lan] **F.F. Lange / S.C. Singhal / R.C. Kuznicki**, *Phase Relationships and Stability Studies in the $Si_3N_4-SiO_2-Y_2O_3$ Pseudoternary System*, *J.Am.Ceram.Soc.* **60** (1977) 249-52.
- [77Mor] **P. E. D. Morgan / P. J. Carroll / F. F. Lange**, *Crystal Structure of $YSiO_2N$ and a Reappraisal of the „Vaterite“ Type, YBO_3* , *Mat. Res. Bull.* **12** (1977) 251-260.
- [77Nav] **A.Navrotsky**, *Progress and new directions in high temperature calorimetry*, *Phys.Chem.Minerals* **2** (1977) 89-104.

- [78Jac] **K.H. Jack**, *The Relationship of phase diagrams to research and development of sialons*; in „Phase Diagrams, Materials Science and Technology“, Vol. 5, A.M. Alper (Ed.), Academic Press Inc. 1978.
- [78Mak] **A. Makishima / Y. Tamura / T. Sakaino**, *Elastic Moduli and Refractive Indices of Aluminosilicate Glasses Containing Y_2O_3 , La_2O_3 and TiO_2* , J.Am.Ceram.Soc. **61** (1978) 247-249.
- [78Nai] **I.K. Naik / L.J. Gauckler / T.Y. Tien**, *Solid-Liquid Equilibrium in the System Si_3N_4 - AlN - SiO_2 - Al_2O_3* , J.Am.Ceram.Soc. **61** (1978) 332-35.
- [78Pre] **B. Predel / I. Arpshofen / M.J. Pool**, *Calorimetric Methods in Metallurgy*, Thermochemica Acta **22** (1978) 211-236.
- [78Roy] **D. M. Roy / L. E. Drafall / R. Roy**, *Crystal Chemistry, Crystal Growth, and Phase Equilibria of Apatites*, in „Phase Diagrams, Materials Science and Technology“, Vol. 5, A.M. Alper (Ed.), Academic Press Inc. 1978.
- [78Shi] **K.R. Shillito / R.R. Wills / R.B. Bennett**, *Silicon Metal Oxynitride Glasses*, J.Am.Ceram.Soc. **61** (1978) 537
- [79Hor] **S. Horiuchi / M. Mitomo**, *Crystal structure of $Si_3N_4 \cdot Y_2O_3$ examined by a 1 MV high-resolution electron microscope*, J.Mat.Sci. **14** (1979) 2543-2546.
- [79Lew] **M.H. Lewis / J. Metcalf-Johansen / P.S.Bell**, *Crystallisation Mechanisms in Glass-Ceramics*, J.Am.Ceram.Soc. **62** (1979) 278-288
- [79Loe] **R.E. Loehman**, *Preparation and Properties of Yttrium-Silicon-Aluminum Oxynitride Glasses*, J.Am.Ceram.Soc. **62** (1979) 491-494
- [79Mel] **M. Mellini / S. Merlino**, *Refinement of the Crystal Structure of Wöhlerite*, Tschermaks Min.Petr.Mitt. **26** (1979) 109-123.
- [79Mor] **P.E.D. Morgan**, *Comment on the Structures of $Ce_4Si_2O_7N_2$, $La_4Si_2O_7N_2$, " $Ce_2O_3 \cdot 2Si_3N_4$ ", and " $La_2O_3 \cdot 2Si_3N_4$ "*, J.Am.Ceram.Soc., **62** (1979) 636.
- [79Nai] **I.K. Naik / T.Y. Tien**, *Subsolidus Phase Relations in Part of the System Si, Al, Y/N, O*, J.Am.Ceram.Soc. **62** (1979) 642-43.
- [79Park] **H.K. Park / D.P. Thompson / K.H. Jack**, *α' -Sialon Ceramics*, Science of Ceramics **10** (1980) 251-56 DKG.
- [79Vis] **J.W. Visser / G.G. Johnson, Jr. / R. Ruh**, *Reply to" Comment on the Structures of $Ce_4Si_2O_7N_2$, $La_4Si_2O_7N_2$, " $Ce_2O_3 \cdot 2Si_3N_4$ ", and " $La_2O_3 \cdot 2Si_3N_4$ "*, J.Am.Ceram.Soc., **62** (1979) 636-37.

- [80Gau] L.J. Gauckler / H. Hohnke / T.Y. Tien, *The System Si_3N_4 - SiO_2 - Y_2O_3* , J.Am.Ceram.Soc. **63** (1980) 35-37.
- [80Lan] F.F. Lange, *Silicon nitride polyphase systems: fabrication, microstructure, and properties*, Int.Met.Rev. **1** (1980)1-20.
- [80Loe1] R.E. Loehman / D.J. Rowcliffe, *Sintering of Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3* , J.Am.Ceram.Soc. **63** (1980) 144-48.
- [80Loe2] R.E. Loehman, *Oxynitride Glasses*, J.Non-Crys.Sol. **42** (1980) 433-446
- [81Dre] R.A.L. Drew / S. Hampshire / K.H. Jack, *Nitrogen Glasses*, Proc.Brit.Ceram.Soc., **31** (1981) 119-132, Special Ceramics 7.
- [81Raj] R. Raj / F.F. Lange, *Crystallisation of small quantities of glass (or a liquid) segregated in grain boundaries*, Acta Metallurgica **29** (1981) 1993-2000.
- [82Pre] B. Predel, *Heterogene Gleichgewichte, Grundlagen und Anwendung*, Steinkopff Verlag, Darmstadt 1982.
- [82Tho] G. Thomas / C. Ahn, *Characterization and Crystallization of Y-Si-Al-O-N Glass*, J.Am.Ceram.Soc.Com. (1982) C-185-C-188.
- [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** (1983) 14-17.
- [83Dre] R.A.L. Drew / S. Hampshire / K.H. Jack, *The Preparation and Properties of Oxynitride Glasses*, Progress in Nitrogen Ceramics, F.L.Riley (Ed.), Martinus Nijhoff Publishers, Boston/The Hague/Dordrecht/Lancaster, 1983.
- [83Lan] J. Lang, *Silicate Structures and Atomic Substitution*, Progress in Nitrogen Ceramics, Serie E: Applied Science **65**, F.Riley (ed.) 1983.
- [83Tie] T.Y. Tien / G. Petzow / L.J. Gauckler / J. Weiss, *Phase Equilibrim Studies in Si_3N_4 -Metal Oxides Systems*, Progress in Nitrogen Ceramics, F.L.Riley (Ed.), Martinus Nijhoff Publishers, Boston/The Hague/Dordrecht/Lancaster, 1983.
- [84Bro] R.K. Brow / C.G. Pantano, *Nitrogen Coordination in Oxynitride Glasses*, J.Am.Ceram.Soc. **67** (1984) C-72-C-74.
- [84Ham] S. Hampshire / R.A.L. Drew / K.H. Jack, *Viscosities, Glass Transition Temperatures, and Microhardness of Y-Si-Al-O-N Glasses*, J.Am.Ceram.Soc. **67** (1984) C-46.

- [84Ric] **M.J. Richardson**, *Application of Differential Scanning Calorimetry to the Measurement of Specific Heat*, Compendium of the Thermophysical Property Measurement Methods: 1. Survey of Measurement Techniques, Eds. K.D.Maglic', A.Cezairliyan, V.E.Poletsky, Chap.17, pp 669-85, Plenum Press, New York.
- [84Suz] **H. Suzuki / B. Wunderlich**, *The measurement of high quality heat capacity by differential scanning calorimetry*, J.Therm.Anal. **29** (1984) 1369-1377.
- [85Bal] **R.K. Ball / M.H. Lewis / A. Sweda / E. Butler**, *Ceramics and Glasses in the Sc-Si-Al-O-N System*, Mat.Sci.Eng. **71** (1985) 137-145.
- [85Jan] **JANAF Thermochemical tables**, M.W.Chase [et al.], J.Phys.Chem.Ref.Data, Vol.14, Suppl. 1,1985.
- [85Len] **G. Leng-Ward / M.H. Lewis**, *Crystallization in Y-Al-O-N Glasses*, Materials Science and Engineering **71** (1985) 101-111.
- [85Neg] **K. Negita**, *Effective Sintering Aids for Si₃N₄ Ceramics*, J.Mater.Sci.Lett. **4** (1985) 755-758.
- [85Tre] **W.K. Tredway / R.E. Loehman**, *Scandium-Containing Oxynitride Glasses*, J.Am.Ceram.Soc. **68** (1985) C-131-C133.
- [85Wus] **R.R. Wusirika**, *Oxidation Behavior of Oxynitride Glasses*, J.Am.Ceram.Soc. **68** (1985) C-294-C-297.
- [86Dre] **R.A.L. Drew**, *Nitrogen Glass*, Research Reports in Materials Science **Series One**, P.E. Evans (Ed.), The Parthenon Press 1986.
- [86Lid] **K. Liddel / D.P. Thompson**, *X-Ray Diffraction Data for Yttrium Silicates*, Br.Ceram.Trans.J. **85** (1986) 17-22.
- [87Neu] **O.-A. Neumüller**, *Römpps Chemie-Lexikon*, Band 5, S. 3918, 8. Auflage Franckh'sche Verlagshandlung, W.Keller & Co., Stuttgart, 1987.
- [87O'Me] **C. O'Meara / G.L. Dunlop / R. Pompe**, *Phase Relationships in the System SiO₂-Y₂O₃-Al₂O₃*, High Tech Ceramics, ed. P.Vincenzini, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1987.
- [88Din] **T.R. Dinger / R.S. Rai / G. Thomas**, *Crystallisation behaviour of a glass in the Y₂O₃-SiO₂-AlN-system*, J.Am.Ceram.Soc. **71**[4] 236-44 (1988).
- [88Dru] **C.H. Drummond / W.E.Lee / W.A Sanders / J.D. Kiser**, *Crystallisation and Characterisation of Y₂O₃-SiO₂ Glasses*, Ceram.Eng.Sci.Proc. **9** (1988) 1343-1354.
- [88Dup] **R. Dubree / M.H. Lewis / M.E. Smith**, *High Resolution Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance in the Y-Si-O-N System*, J.Am.Chem.Soc. **110** (1988) 1083-87.

- [88Hir] N. Hirosaki / A. Okadi / K. Natoba, *Sintering of Si_3N_4 -with the Addition of Rare Earth Oxides*, J.Am.Ceram.Soc.Com. **71** (1988) C144-47.
- [88Huh] J.E. Huheey, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, de Gruyter Verlag, 1988.
- [88O'Br] H. O'Bryan / P.K. Gallagher / G.W. Bergstresser, *Thermal Expansion of Y_2SiO_5 Single Crystals*, J.Am.Ceram.Soc. **71** (1988) C42-C43.
- [88Pat] J.K. Patel / D.P. Thompson, *The Low Temperature Oxidation Problem in Ytria-densified Silicon Nitride Ceramics*, Br.Ceram.Trans.J. **87** (1988) 70-73.
- [89Bar] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH Weinheim, 1989.
- [89Bob] C. Boberski./ M. Peukert / P. Selgert, *Crystallization of the Intergranular Phase in Silicon Nitride Ceramics with Rare Earth Oxide Sintering Additions*, Euro-Ceramics, Vol.1, Processing of Ceramics, Ed. by G.de With, R.A.Terpstar and R.Metzelaar, 1989.
- [89Har] R.K. Harris / M.J. Leach / D.P. Thompson, *Silicon-29 Magic-Angel Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of some Lanthanum and Yttrium Silicon Oxynitride Phases*, Chemistry of Materials **1** (1989) 336-338.
- [89Hem] W.F. Hemminger / H.K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer Verlag, Berlin 1989.
- [89Pat] J.K. Patel / D.P. Thompson, *Further Studies of the Low-Temperature Oxidation Problem in Ytria-Densified silicon Nitride Ceramics*, 3rd Int.Sym.'Ceramic Materials and Components for Engines', V.J.Tennery (Ed.), The American Ceramic Society, 1989.
- [89Tho] D.P. Thompson, *The Crystal Chemistry of Nitrogen Ceramics*, Materials Science Forum **47** (1989) 21-42.
- [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** (1990) 1606-12.
- [90Erb] E.M. Erbe / D.E. Day; *Properties of Sm_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 Glasses for In Vivo Applications*, J.Am.Ceram.Soc. **73** (1990) 2708-2713.
- [90Höh] G. W. H. Höhne / H. K. Cammenga / W. Eysel / E. Gmelin / W. Hemminger, *Die Temperaturkalibrierung dynamischer Kalorimeter, Teil I*, PTB-Mitteilungen 100 1/90.

- [90Lee] W.E. Lee / C.H. Drummond III / G.E. Hilmas / S. Kumar, *Microstructural Evolution in Near-Eutectic Yttrium Silicate Compositions Fabricated from a Bulk Melt and as an Intergranular Phase in Silicon Nitride*, J.Am.Ceram.Soc. **73** (1990) 3575-79.
- [90Pre] H. Preston-Thomas, *The International Temperature Scale of 1990 (IST-90)*, *Metrologia* **27** (1990) 3-10.
- [90Sat] R.K. Sato / J. Bolvin / P.F. McMillan, *Synthesis and Characterisation of a SiAlON Glass*, J.Am.Ceram.Soc. **73** (1990) 2494-2497.
- [90She] J.E. Shelby / J.T. Kohli, *Rare-Earth Aluminosilicate Glasses*, J.Am.Ceram.Soc. **73** (1990) 39-42.
- [91Dub] J.V. Dubrawski, *Differential Scanning Calorimetry and its Application to Mineralogy and the Geosciences*, in W. Smykatz-Kloss und S. St. J. Warne (Eds.), *Thermal Analysis in Geosciences, Lecture Notes in Earth Sciences, Vol.38*, 16-59, Springer Verlag, Berlin 1991.
- [91Höh] G.W.H. Höhne, *Remarks on the calibration of differential scanning calorimeters*, J.Therm.Analysis **37** (1991) 1987-2000.
- [91Koh] J.T. Kohli / J.E. Shelby, *Formation and Properties of Rare Earth Aluminosilicate Glasses*, Phys. Chem. Glasses, **32** (1991) 67-71.
- [91Krä] M. Krämer, *Untersuchungen zur Wachstumskinetik von β -Si₃N₄ in Keramiken und Oxinitridgläsern*, Dissertation Universität Stuttgart 1991.
- [91LeP] P. LeParlouer, *Selection of an optimum calorimetry method for measuring specific heat of ceramics at high temperature*, Thermochemica Acta **192** (1991) 55-63.
- [91Mar] R. Marchand / Y. Laurent / J. Guyader / P. L'Haridon / P. Verdier, *Nitrides and Oxynitrides: Preparation, Crystal Chemistry and Properties*, Journal of the European Ceramic Society **8** (1991) 197-213.
- [91Mur1] Y. Murakami / H. Yamamoto, *Phase equilibria in Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂ oxides system and phase separation and crystallisation behaviour of glass*, J.Ceram.Soc. of Japan **99** (1991) 215-221.
- [91Mur2] Y. Murakami / H. Yamamoto, *Phase diagram of Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂ oxides system and its application to ceramics*, Mitsubishi Juko Gino **28** (1991) 552-556.
- [91Nau] R. Naumann, *Neue Möglichkeiten der Anwendung des Tian-Calvet-Prinzips in der thermischen Analyse*, Teil 1 und 2, CLB **42** (1991) 613-617 und 666-673.

- [91O'Me] C.O'Meara / G.L. Dunlop / R. Pompe, *Formation, crystallisation and oxidation of selected glasses in the Y-Si-Al-O-N system*, J.Eur.Ceram.Soc. **8** (1991) 161-170.
- [91Sun] W.-Y. Sun / T.-Y. Tien / T.-S. Yen, *Subsolidus Phase Relationships in Part of the System Si, Al, Y/N,O: The System Si₃N₄-AlN-YN Al₂O₃-Y₂O₃*, J.Am.Ceram.Soc. **74** (1991) 2753-58.
- [92Ari] I.H.Arita / D.S.Wilkinson / G.R.Purdy, *Crystallisation of Ytria-Alumina-Silica Glasses*, J.Am.Ceram.Soc. **75** (1992) 3315-20.
- [92Cam] H. K. Cammenga, W. Eysel, E. Gmelin, W. Hemminger, G. W. H. Höhne, S. M. Sarge, *Die Temperaturkalibrierung dynamischer Kalorimeter, Teil 2: Kalibriersubstanzen*, PTB-Mitteilungen 102 1/92.
- [92Cin1] M.K. Cinibulk / G. Thomas, *Fabrication and Secondary-Phase-Crystallisation of Rare-Earth Disilicon Nitride Ceramics*, J.Am.Ceram.Soc. **75** (1992) 2037-43.
- [92Cin2] M.K. Cinibulk / G. Thomas, *Oxidation Behaviour of Rare-earth Disilicate-Sialon Nitride Ceramics*, J.Am.Ceram.Soc. **75** (1992) 2044-49.
- [92Eks] T. Ekström / M. Nygren, *SiAlON Ceramics*, J.Am.Ceram.Soc. **75** (1992) 259-276.
- [92Gri] V.J. Griffin / P.G. Laye; *Differential Thermal Analysis and Differential Scanning Calorimetry*, in Thermal Analysis-Techniques and Applications, E.L Charsley und S.B. Warrington (Eds.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge,UK 1992.
- [92Har] R.K. Harris / M.J. Leach / D.P. Thompson, *Nitrogen-15 and Oxygen-17 NMR Spectroscopy of Silicates and Nitrogen Ceramics*, Chem.Mater. **4** (1992) 260-267.
- [92Koh] J.T. Kohli / J.E. Shelby / J.S. Frye, *A Structural Investigation of Yttrium Aluminosilicate Glasses using ²⁹Si and ²⁷Al Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance*, Phys. Chem. Glasses **33** (1992) 73-78.
- [92Kol] U. Kolitsch, *Über die Konstitution der Systeme von Seltenerd-Oxiden, Yttriumoxid und Scandiumoxid mit SiO₂, Al₂O₃ und MgO*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1992.
- [92Kum] S. Kumar / C.H. Drummond III, *Crystallisation of various compositions in the Y₂O₃-SiO₂ system*, J.Mater.Res. **7** (1992) 997-1003.
- [92Vey] J.-B. Veyret / M. Van de Voorde, *Oxidation behavior of silicon yttrium oxynitride*, J.Am.Ceram.Soc. **75** (1992) 3289-3292.
- [92Vog] W. Vogel, *Glas Chemie*, 3. Auflage, Springer Verlag 1992.

- [92Wu] P. Wu / A.D. Pelton, *Coupled thermodynamic-phase diagram assessment of the rare earth oxide-aluminium oxide binary systems*, Journal of Alloys and Compounds **179** (1992) 259-287.
- [93Ald] F. Aldinger / H.J. Seifert, *Konstitution als Schlüssel zur Werkstoffentwicklung*, Z.Metallkd. **84** (1993) 2-11.
- [93Cam1] H.K. Cammenga / W. Eysel / E. Gmelin / W. Hemminger / G.W.H. Höhne / S.M. Sarge, *The temperature calibration of scanning calorimeters. Part 2. Calibration substances*, Thermochemica Acta **219** (1993) 333-342.
- [93Cam2] H.K. Cammenga / A.G. Steer, *Experimental investigations of factors influencing the calibration of heat flux calorimeters*, Thermochemica Acta **229** (1993) 15-25.
- [93Fel] A. Feltz, *Amorphous Inorganic Materials and Glasses*, VCH Weinheim, 1993.
- [93Hof] M.J. Hoffmann / G. Petzow, *Microstructural Design of Si₃N₄ Based Ceramics*, Mat.Res.Soc.Symp.Proc. **287** (1993) 3-14.
- [93Jue] M. Juez-Lorenzo / V. Kolarik / N. Eisenreich / W. Engel / A.J. Criado, *In-situ study of high temperature corrosion kinetics of iron using a fast X-ray diffraction method*, Journal de Physique IV, C9, supplément au Journal de Physique III, Volume 3 (1993) 461-467.
- [93Koh] J.T. Kohli / R.A. Condrate / J.E. Shelby, *Raman and infrared spectra of rare earth aluminosilicate glasses*, Phys. Chem. Glasses **34** (1993) 81-87.
- [93Kua] S. Kuang, *Experimentelle und Thermodynamisch-Rechnerische Untersuchung des Quasiternären Systems MgO-Y₂O₃-SiO₂ und seiner Randsysteme*, Dissertation Universität Stuttgart, 1993.
- [93Mur] Y. Murakami / H. Yamamoto, *Phase Equilibria and Properties of Glasses in the Al₂O₃-Yb₂O₃-SiO₂ System*, J.Ceram.Soc.Japan **101** (1993) 1101-1106.
- [93Sar] S.M. Sarge / E. Gmelin / G.W.H. Höhne / H.K. Cammenga / W. Hemminger / W. Eysel, *Die kalorische Kalibrierung dynamischer Kalorimeter*, PTB-Mitteilungen **103** (1993) 491-512.
- [93Yam] H. Yamane / M. Omori / A. Okubo / T. Hirai, *High-Temperature Phase Transition of Y₄Al₂O₉*, J.Am.Ceram.Soc. **76** (1993) 2382-2384.
- [94Ash] A. Ashkin / D. Ashkin / O. Babushkin, *Investigation of α -Sialon Formation by High Temperature X-Ray Diffraction*, Key Engineering Materials **89-91** (1994) 373-77.

- [94Che1] K.S. Chee / Y.-B. Cheng / M.E. Smith / T.J. Bastow, *The solubility of aluminium in yttrium nitrogen melilite phases*, Proc.Int.Ceram.Conf. Austceram 94, eds C.C. Sorell / A.J. Ruys, the Australian Ceramic Society, Sydney (1994) 1031-1036.
- [94Che2] Y.-B. Cheng / D.P. Thompson, *Aluminium-Containing Nitrogen Melilite Phases*, J.Am.Ceram.Soc. 77 (1994) 143-48.
- [94Cor] E.H.P. Cordfunke, *Thermochemische Eigenschaften van $M_2Si_2O_7$ ($M = Y, Ce$ en Dy)*, ECN Report, Series C, 94-007 (1994) 1-23.
- [94Grö] J. Gröbner, *Konstitutionsberechnungen im System Y-Al-Si-C-O*, Dissertation, Universität Stuttgart (1994).
- [94Ham] S.Hampshire / E.Nestor / R.Flynn / J.L.Besson / T.Ruxell / H.Lemercier / P.Gousat / M.Sebai / D.P.Thompson / K.Liddell, *Yttrium Oxynitride Glasses: Properties and Potential for Crystallisation to Glass-Ceramics.*, J.Eur.Ceram.Soc. 14 (1994) 261-273
- [94Jha] A. Jha / S.J. Yoon, *Aspects of stability of amorphous grain boundary phase in silicon nitride ceramics*, Key Engineering Materials 89-91 (1994) 361-366.
- [94Kan] M. Kanamaru, *Untersuchungen zur Gefügeentwicklung von Si_3N_4 -Keramiken mit Seltenen Erden*, Dissertation Universität Stuttgart 1994
- [94Mur] Y. Murakami / H. Yamamoto, *Properties of Oxynitride Glasses in the Ln-Si-Al-O-N Systems (Ln=Rare-Earth)*, J.Ceram.Soc.Japan 102 (1994) 231-236.
- [94Pfe] R.A. Pferner, *Phasengleichgewichte von quasiternären Systemen mit Seltenerden, Al_2O_3 und SiO_2* , Diplomarbeit Universität Stuttgart, 1994.
- [94Sar] S.M. Sarge / E. Gmelin / G.W.H. Höhne / H.K. Cammenga / W. Hemminger / W. Eysel, *The caloric calibration of scanning calorimeters*, Thermochemica Acta 247 (1994) 129-68.
- [94She1] J.E. Shelby, *Rare Earths as Major Components in Oxide Glasses*, Key Eng. Mater. 94-95 (1994) 1-42.
- [94She2] J.E. Shelby, *Scandium, Yttrium and Indium in Oxide Glasses*, Key Eng. Mater. 94-95 (1994) 345-62.
- [94Whi] J.E. White / D.E. Day, *Rare earth aluminosilicate glasses for in vivo radiation delivery*, Key Engineering Materials 94-95 (1994) 181-208.
- [95Ash] A. Ashkin./ D. Ashkin. / O. Babushkin, *At-Temperature Observation of Phase Development in Yttrium α -Sialon*, J.Eur.Ceram.Soc. 15 (1995) 1101-1109.

- [95Che1] **K.S. Chee / Y.-B. Cheng / M.E. Smith**, *NMR investigation of the structure of aluminium-containing nitrogen melilite(M'ss)*, Chem.Mater. 7 (1995) 982-988.
- [95Che2] **K.S. Chee / Y.-B. Cheng / M.E. Smith**, *The Solubility of Aluminium in Rare Earth Nitrogen Melilite Phases*, J.Europ.Ceram.Soc. **15** (1995) 1213-1220.
- [95Hav] **M. Havarsson / V. Langer / S. Vuorien**, *Determination of the thermal expansion of κ -Al₂O₃ by high temperature XRD*, Surface and Coatings Technology **76-77** (1995) 358-362.
- [95Jin] **Z. Jin / Q. Chen**, *An assessment of the AlO_{1.5}-YO_{1.5} system*, CALPHAD **19** (1995) 69-79.
- [95Kol] **U. Kolitsch**, *Hochtemperaturkalorimetrie und Phasenanalytik in SE₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-Systemen*, Dissertation, Universität Stuttgart 1995.
- [95Man] **H. Mandal / Y.-B. Cheng / D.P. Thompson**, *α -Sialon ceramics with a crystalline melilite grain-boundary phase*, 5th Int.Symp.“Ceramic Materials and Components for Engines“, Shanghai 1994, eds. D.S.Yan, X.R.Fu and S.X.Shi, publ. World Scientific, Singapore, 1995.
- [95Rob] **R.A.Robie / B.S.Hemmingway**, *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ pascals) pressure and high temperatures*, U.S.Geol.Survey Bull., 1995.
- [95Sak] **S. Sakka**, *Structure, Properties and Application of Oxynitride Glasses*, J.Non-Crys.Solids **181** (1995) 215-224.
- [95Seb] **M. Sebai / J. Sjöberg / P. Goursat / E. Nestor / R. Flynn / R. Ramesh / S. Hampshire**, *Oxidation Behavior of Yttrium and Neodymium Oxynitride Glasses*, J.Europ.Ceram.Soc. **15** (1995) 1015-1024.
- [95Vom] **P. Vomacka / O. Babushkin**, *Ytria-Alumina-Silica Glasses with Addition of Zirconia*, J.Europ.Ceram.Soc. **15** (1995) 921-928.
- [95Wan] **P.L.Wang / H.Y.Tu / W.Y.Sun / D.S.Yan / M.Nydren / T.Ekström**, *Study on the Solid Solubility of Al in the Melilite System R₂Si_{3-x}Al_xO₃+xN_{4-x} with R = Nd, Sm, Gd and Y*, J.Eur.Ceram.Soc. **15** (1995) 689-95.
- [95Yam] **H. Yamane / M. Omori / T. Hirai**, *Thermogravimetry and Rietveld analysis for the high-temperature X-ray powder diffraction pattern of Y₄Al₂O₉*, J.Mater.Sci.Letters **14** (1995) 470-473.

- [96Bol] M. Bolech / F.J.J.G. Janssen / A.S. Booij / E.H.P. Cordfunke, *The standard molar enthalpies of formation of β -La₂Si₂O₇ and β -Ce₂Si₂O₇*, J.Chem.Thermodynamics, **28** (1996) 1319-1324.
- [96Höh] G. Höhne / W. Hemminger / H. -J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry -An Introduction for Practitioners*, Springer Verlag Berlin, 1996.
- [96Hua] Z.-H. Huang / I.-W. Chen, *Rare-Earth Melilite Solid Solution and Its Phase Relations with Neighboring Phases*, J.Am.Ceram.Soc. **79** (1996) 2091-97.
- [96Jür] C. Jürges, *Die Kristallstruktur des LaAlSiO₅, ein neuer Siklikatstrukturtyp mit gemischten Anionen, Doppelschicht- und Inselsilikat*, Z.Kristallogr. **11** (1996) 83.
- [96Kol] V. Kolarik / H. Fietzek / W. Engel / B. Eltester / H.J. Grabke, *High temperature oxidation of Fe-Al alloys studied by in situ X-ray diffraction*, 4th Int.Symp.High. Temp.Corr., Les Embiez 1996.
- [96Lem] H. Lemerrier / T. Rouxel / D. Fargeot / J.-L. Besson / B. Piriou, *Yttrium SiAlON glasses: structure and mechanical properties – elasticity and viscosity*, J.Non-Crystalline Solids **201** (1996) 128-145.
- [96Mac] K. J. D. MacKenzie / G. J. Gainsford / M. J. Ryan, *Rietveld Refinement of the Crystal Structures of the Yttrium Silicon Oxynitrides Y₂Si₃N₄O₃ (N-Melilite) and Y₄Si₂O₇N₂ (J-Phase)*, J.Europ.Ceram.Soc. **16** (1996) 553-560.
- [96Vom] P. Vomacka / O. Babushkin, *Crystallization of Y₃Al₅O₁₂ from an Oxynitride Glass Monitored by High-Temperature X-Ray Diffractometry*, J.Europ.Ceram.Soc. **16** (1996) 1263-1269.
- [97Bes] J.-L. Besson / H. Lemerrier / T. Rouxel / G. Trolliard, *Yttrium sialon glasses: Nucleation and crystallisation of Y₃₅Si₄₅Al₂₀O₃₈N₁₇*, Journal of Non-Crystalline Solids **211** (1997) 1-21.
- [97Gro] M. Groß / V. Kolarik / M. Juez-Lorenzo / L. Singheiser / H.-P. Boßmann, *In situ X-Ray diffraction studies on high temperature oxidation of the turbine blade alloy DS CM247 LC*, to be published.
- [97Kol] U. Kolitsch / V. Ijevskii / H.J. Seifert / I. Wiedmann / F. Aldinger, *Formation and general characterization of a previously unknown ytterbium silicate (A-type Yb₂SiO₅)*, J.Mat.Sci. **32** (1997) 6135-6139.
- [97Lia] J.-J. Liang / A. Navrotsky, *Progress report on: Heat of Formation of α - and β -Si₃N₄ Measured Using High Temperature Oxidative Drop Solution Calorimetry*, 1997.

- [97Lid] **K. Liddell / H. Mandar / D.P. Thompson**, *X-Ray Data for New Y-Si-Al-O-N- Glass Ceramics*, J.Europ.Ceram.Soc. **17** (1997) 781-787.
- [97Mah] **T.-I. Mah / K.A. Keller / S. Sambasivan / R.J. Kerans**, *High-temperature stability of the compounds in the Al_2O_3 - Y_2O_3 system*, J.Am.Ceram.Soc. **80** (1997) 874-878.
- [97Nav] **A. Navrotsky**, *Progress and new directions in high temperature calorimetry revisited*, Phys.Chem.Minerals **24** (1997) 222-241.
- [97Sar] **S.M. Sarge / W. Hemminger / E. Gmelin / G.W.H. Höhne / H.K. Cammenga / W. Eysel**, *Metrologically based procedures for the temperature, heat and heat flow rate calibration of DSC*, J.Therm.Analysis **49** (1997) 1125-1134.
- [97Wan] **P. L. Wang / P. -E. Werner**, *Study on the structures of N-containing melilite $Y_2Si_3O_3N_4$ and $Nd_2Si_{2.5}Al_{0.5}O_{3.5}N_{3.5}$* , Journal of Materials Science **32** (1997) 1925-1929.
- [98Cor] **E.H.P. Cordfunke / A.S. Booij / R.R. van der Laan**, *The thermochemical properties of $Y_2Si_2O_7$ and $Dy_2Si_2O_7$* , J.Chem.Thermodynamics, **30** (1998) 199-205.
- [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.Europ.Ceram.Soc., **18** (1998) 543-552.
- [98Kan] **Y. Kanke / A. Navrotsky**, *A Calorimetric Study of the Lanthanide Aluminum Oxides and the Lanthanide Gallium Oxides: Stability of the Perovskites and the Garnets*, Journal of Solid State Chemistry **141** (1998) 424-436.
- [98Ker] **A. Kern**, *Hochtemperatur-Rietveldanalysen: Möglichkeiten und Grenzen*, Dissertation Universität Heidelberg, 1998.
- [98Kol] **U. Kolitsch / H.J. Seifert / F. Aldinger**, *Phase relationships in the systems RE_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 ($RE =$ Rare earth elements, Y, and Sc)*, J. Phase Equilibria **19** (1998) 426-433.
- [98Kon] **R.J.M. Konings / R.R. van der Laan / A.C.G. van Gendren / J.C. van Miltenburg**, *The heat capacity of $Y_3Al_5O_{12}$ from 0 to 900 K*, Thermochemica Acta **313** (1998) 201-206.
- [98Lid] **K. Liddell / 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.Europ.Ceram.Soc. **18** (1998) 1479-1492.

- [98Mar] **R. Marchand**, *Ternary and higher order nitride materials*, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 25, Eds. K. A. Gschneidner / L. Eyring, Elsevier Science 1998.
- [98Ram] **R. Ramesh / E. Nestor / M.J. Pomeroy / S. Hampshire**, *Classical and Differential Thermal Analysis Studies of the Glass-Ceramic Transformation in a YSiAlON Glass*, J.Am.Ceram.Soc. **81** (1998) 1285-97.
- [98Seb] **M. Sebai / C. Penot / K. Liddell / D.P. Thompson / E. Nestor / R. Ramesh / S. Hampshire**, *Oxidation Resistance of Nd-Si-Al-O-N Glasses and Glass-Ceramics*, J.Europ.Ceram.Soc. **18** (1998) 169-182.
- [98Wak] **N. Wakiya / S.-Y. Chun / A. Saiki / O. Sakurai / K. Shinozaki / N. Mizutani**, *Influence of atmosphere on phase transition of praseodymium oxide at high temperature using high temperature X-ray diffraction and thermogravimetry*, Thermochemica Acta **313** (1998) 55-61.
- [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.Mater.Res. **14** (1999).
- [01Mac] **I. MacLaren / L.K.L. Falk / A. Diaz / S. Hampshire**, *Effect of composition and crystallisation temperature on microstructure of Y- and Er-Sialon Glasses*, J.Am.Ceram.Soc. **84** (2001).
- [01Ham] **S. Hampshire**, *Oxynitride glasses, their properties and crystallisation – a review*, J.NON-Crystalline Solids **316** (2003) 64-73.
- [04Bec] **P.F. Becher / M.K. Ferber**, *Temperature-dependent viscosity of SiREAl-based glasses as a function of N:O ratios (RE=La, Gd, Y, and Lu)*, J.Am.Ceram.Soc. **87** (2004) 1274-1279.
- [04Ham] **S. Hampshire / M.J. Pomeroy**, *Effect of composition on viscosity of rare earth oxynitride glasses*, J.Non-Crystalline Solids **344** (2004) 1-7.
- [06Sad] **N. Sadiki / J.P. Coutures / C.Fillet / J.L. Dussossoy**, *Crystallization of lanthanum and yttrium aluminosilicate glasses*, J.Non-Crystalline Solids **348** (2006) 70-78.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Thomas Ludwig
Geburtstag: 12. Juni 1968
Geburtsort: Balingen

Schulbildung

1974 - 1978 Grund- und Hauptschule in Balingen-Frommern
1978 - 1984 Gymnasium Balingen
1984 - 1987 Technisches Gymnasium in Balingen

Studium

1989 - 1995 Studium der Metallkunde an der
Universität Stuttgart

Wissenschaftliche Tätigkeit

1996 - 1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für
Metallforschung, Abt. Aldinger / Pulvermetallurgisches
Laboratorium (PML) in Stuttgart-Büsnau
1999 - 2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Stuttgart am
Institut für Nichtmetallische Anorganische Materialien

Berufliche Tätigkeit

Seit 2001 MAHLE Motorkomponenten GmbH, Stuttgart.
Forschung und Entwicklung Motorkomponenten.