

Thermodynamische Analysen und Modellierungen im quaternären System Al-Nb-O-Ta

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
angenommene

DISSERTATION

von

M.Sc. Julian Gebauer

Tag der mündlichen Prüfung:

13.07.2026

Hauptreferent:

Prof. Dr. rer. nat. Hans Jürgen Seifert

Korreferentin:

Prof. Dr.-Ing. Maren Lepple

Danksagung

Diese Dissertation wurde im Zeitraum meiner Beschäftigung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte Materialien–Angewandte Werkstoffphysik (IAM–AWP) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) angefertigt. Die gezeigten Untersuchungen sind im Rahmen der Forschungsgruppe FOR 3010 „Multifunktionale, grobkörnige, refraktäre Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde für großvolumige Schlüssel-Bauteile in Hochtemperaturprozessen“ (kurz: Refrabund) angefertigt worden. Die Forschungsgruppe ist von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert (Projekt-nummer 416817512).

Allen voran möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Projekt- und Institutsleiter Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert für die Möglichkeit bedanken, am KIT IAM–AWP meine Dissertation zu verfassen. Danke für die gute Betreuung und das mir entgegengebrachte Vertrauen. Die geschaffenen Betreuungs- und Arbeitsbedingungen, sowie die Finanzierung eines herausragend ausgestatteten thermophysikalischen Labors ermöglichten die vielseitigen Untersuchungen für diese Dissertation. Prof. Dr.-Ing. Maren Lepple danke ich herzlichst für die Übernahme des Korreferats.

Bei Dr. Peter Franke bedanke ich mich für die akribische Diskussion von Ergebnissen und Publikationsentwürfen sowie für die Betreuung als Projektleiter des Refrabund Projekts. Ohne die zahlreichen Stunden der Thermo-Calc Einführung wären meine CALPHAD-Optimierungen um einiges langwieriger geworden.

Dr. Vincent Ott danke ich für die sehr angenehme Betreuung der Röntgendiffraktometrieversuche und die anschließenden Diskussionen zu Analysemöglichkeiten und zu Interpretationen der Ergebnisse. Ein weiterer großer Dank gilt Judith Jung und Christoph Gebert für ihre tägliche Arbeit, um die Labore in perfektem Zustand zu halten und für die äußerst gewissenhafte Versuchsdurchführung.

Für die konstruktiven Diskussionen im Büro, in der Mittagspause und nach Feierabend möchte ich besonders meinen Kollegen Wenhao Ma, Philipp Finster, Ulrike Stegmaier, Aycan Kutlu und Karsten Geuder danken. Den nicht bereits namentlich genannten Mitarbeitern der Arbeitsgruppen *Thermophysik und Thermodynamik* und *Hochtemperatur-Werkstoffchemie* möchte ich an dieser Stelle für die hilfreichen Diskussionen und für das Nutzen der Labore und Geräte danken.

Weiterhin gilt meiner Familie und meinen Freunden ein großer Dank für die liebevolle Unterstützung und das große Interesse an meiner Arbeit. Abschließend möchte ich mich bei meiner Frau Verena für die Unterstützung und für das „Rücken freihalten“ bedanken.

Kurzfassung

Werkstoffe aus dem Zusammensetzungsbereich des quaternären Systems Al-Nb-O-Ta sind für die Entwicklung neuartiger refraktärer Verbundwerkstoffe sowie Wärmedämmschichten von Interesse. Die Kombination aus Refraktärmetall und Aluminiumoxid wird für die Verwendung eines elektrisch heizbaren Kernmaterials für keramische Bauteile mit Hochtemperaturanwendungen erforscht. Die beiden ternären Oxide NbAlO₄ und TaAlO₄ sind vielversprechende Materialien zum Einsatz als sogenannte *thermal barrier coating*.

Für die binären Randsysteme Al-O, Al-Nb, Al-Ta und O-Ta sind experimentelle Daten und CALPHAD-Modellierungen in ausreichender Qualität in der Literatur vorhanden. Für das binäre System Nb-O werden die vorhandenen experimentellen Daten in einer Neumodellierung des bisher publizierten CALPHAD-Datensatzes erfasst. Die korrekte Berechnung der Liquiduslinie im sauerstoffreichen Teil des Phasendiagramms ist die größte Verbesserung des neuen Datensatzes. Die analytische Beschreibung der Gibbs-Energie-Funktion des Niobdioxids wurde um die Phasenumwandlung bei 1080 K erweitert.

Für das ternäre System Al-Nb-O liegen einige widersprüchliche experimentelle Arbeiten zum quasibinären Schnitt Al₂O₃-Nb₂O₅ in der Literatur vor. Nach Wärmebehandlungszeiten von bis zu 300 h wird mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) die Stabilität der ternären Oxide bestimmt. Die einzigen thermodynamisch stabilen ternären Oxide sind NbAlO₄ und Nb₂₅AlO₆₄. Die thermophysikalischen Größen Wärmekapazität, Temperaturleitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit für NbAlO₄ werden bestimmt. Die thermodynamische Modellierung des ternären Systems Al-Nb-O nach der CALPHAD-Methode wird vorgestellt und diskutiert.

Durch detaillierte Analysen der Röntgendiffraktogramme werden die Homogenitätsbereiche der beiden Ta₂O₅-Modifikationen bestimmt. Die Tieftemperaturmodifikation wird bei der Lösung von Aluminiumoxid stärker stabilisiert als die Hochtemperaturmodifikation. TaAlO₄ besitzt eine praktisch stöchiometrische Zusammensetzung und ist das einzige ternäre Oxid im quasibinären Schnitt Al₂O₃-Ta₂O₅. Die Ergebnisse von thermischen Analysen zur Bestimmung des Schmelzpunkts, der Wärmekapazität, der Temperaturleitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit von TaAlO₄ werden gezeigt. Die thermodynamischen Parameter für das ternäre System als Folge der CALPHAD-Optimierung werden gezeigt.

Die Mischkristallreihe zwischen NbAlO₄ und TaAlO₄ ist durchgehend. Die Gitterparameter a, b und c folgen dabei der Vegard'schen Regel. Der berechnete isotherme Schnitt bei 1300°C des Systems Al₂O₃-Nb₂O₅-Ta₂O₅ wird gezeigt.

Abstract

Materials with a composition within the quaternary system Al-Nb-O-Ta are investigated as a new generation of refractory composites and as thermal barrier coatings. The combination of refractory metal and alumina provides an electrically heatable core material for high temperature applications. Both ternary oxides, NbAlO₄ and TaAlO₄ are promising candidates for new thermal barrier coating materials.

For the binary subsystems Al-O, Al-Nb, Al-Ta and O-Ta, experimental data and thermodynamic assessments with the CALPHAD method are available in sufficient quality in the literature. For the system Nb-O, the existing CALPHAD dataset is re-assessed with new experimental data. The NbO₂ phase transition at 1080 K is added. The re-assessment was necessary to improve the calculation of the melting point of Nb₂O₅.

The literature data on experimentally derived phase diagrams of the quasibinary section Al₂O₃-Nb₂O₅ in the ternary system Al-Nb-O are ambiguous. The thermodynamic stabilities of the ternary oxides have been determined in this work with annealing times up to 300 h and subsequent X-ray powder diffraction. The only stable ternary oxides are NbAlO₄ and Nb₂₅AlO₆₄. Experiments were carried out to determine the thermophysical property data for the heat capacity, thermal diffusivity, and thermal conductivity of NbAlO₄. A CALPHAD-type assessment is presented and discussed.

The homogeneity ranges of both stable Ta₂O₅ modifications are determined with XRD analysis. The low temperature modification is strongly stabilized by the addition of alumina. The high temperature modification is stabilized as well, but less than β -Ta₂O₅. TaAlO₄ is the only stable ternary oxide in the quasibinary section Al₂O₃-Ta₂O₅ and has a practically stoichiometric composition. The heat capacity, thermal diffusivity, and thermal conductivity of the ternary oxide were determined by thermal analysis. Thermodynamic parameters for the CALPHAD dataset have been optimized, and the calculated phase diagrams are discussed.

The solid solution between NbAlO₄ and TaAlO₄ is stable and continuous. The lattice parameters a, b, and c of Ta_{1-x}Nb_xAlO₄ follow the Vegard law. The calculated isothermal section of the quasiternary system Al₂O₃-Nb₂O₅-Ta₂O₅ at 1300°C is presented.

Erklärung zu publizierten Daten

Ein Teil der Ergebnisse dieser Dissertation sind in den nachstehenden Publikationen veröffentlicht. Bereits publizierte Ergebnisse sind in den folgenden Kapiteln mit den entsprechenden Quellenangaben gekennzeichnet. Die genannten Publikationen sind unter der *Creative Common*-Lizenz als *Open Access* veröffentlicht. Sind Abbildungen oder Daten daraus vollständig, teilweise oder in veränderter Form in dieser Arbeit gezeigt werden, ist dies jeweils entsprechend gekennzeichnet.

[GFS22] J. Gebauer, P. Franke, und H. J. Seifert. “Thermodynamic Evaluation of the system Ta–O and Preliminary Assessment of the Systems Al–Nb–O and Al–Ta–O”. *Adv. Eng. Mater.*, 24(8):2200162, 2022.

[GRFS25] J. Gebauer, M. Rohde, P. Franke, und H. J. Seifert. “Thermophysical Properties of NbAlO₄ and TaAlO₄”. *Int. J. Thermophys.*, 46(3):41, 2025.

Die numerischen Werte für die Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit von NbAlO₄ und TaAlO₄ aus [GRFS25] wurden vom US-amerikanischen National Institute of Standards and Technology (NIST) für die Aufnahme in zwei Datenbanken für Standardreferenzmaterialien akzeptiert. Zum Abgabezeitpunkt dieser Arbeit sind die Werte bereits in die Datenbank aufgenommen, aber die Datenbankupdates noch nicht veröffentlicht.

Die Bezeichnungen der aktuell verfügbaren Datenbanken sind: *NIST Standard Reference Database 103b: ThermoData Engine* und *ThermoData Engine free public version*.

Die aktuellen Versionen sind unter <https://www.nist.gov/mml/acmd/trc/thermodata-engine> und <https://doi.org/10.18434/mds2-3179> aufrufbar.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	iii
Abstract	v
Abkürzungen und Symbole	xi
1 Einleitung und Motivation	1
2 Materialien und Methoden	3
2.1 Ausgangsmaterialien	3
2.2 Experimentelle Methoden	3
2.2.1 Probensynthese und Wärmebehandlung	4
2.2.2 Röntgenografische Methoden	7
2.2.3 Thermische Analysen	17
2.3 Die CALPHAD-Methode	29
2.3.1 Gibbs-Energie-Funktionen	30
2.3.2 Zusammenhang thermodynamischer Funktionen und der Wärmekapazität	34
2.3.3 Extrapolation in höherkomponentige Systeme	35
2.3.4 Thermodynamische Parameter- und Koeffizientenoptimierung	36
3 Materialsystem Nb-O	39
3.1 Literaturübersicht	39
3.2 Experimentelle Ergebnisse für Nb ₂ O ₅ und Diskussion	43
3.3 CALPHAD-Neumodellierung der thermodynamischen Phasenbeschreibungen	45
3.4 Zusammenfassung	56
4 Materialsystem Al-Nb-O	57
4.1 Literaturübersicht	57
4.1.1 Binäre Subsysteme	57
4.1.2 Ternäres System Al-Nb-O	60
4.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	67
4.2.1 Röntgendiffraktometrie	67
4.2.2 Thermophysikalische Eigenschaften	76
4.2.3 Oxidationsverhalten	82
4.3 CALPHAD-Modellierung des Systems Al-Nb-O	87
4.4 Zusammenfassung	97

5	Materialsystem Al-O-Ta	99
5.1	Literaturübersicht	99
5.1.1	Binäre Subsysteme	99
5.1.2	Ternäres System Al-O-Ta	102
5.2	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	106
5.2.1	Der quasibinäre Schnitt $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$	106
5.2.2	Weitere Phasengleichgewichte	128
5.3	CALPHAD-Modellierung des Systems Al-O-Ta	130
5.4	Zusammenfassung	143
6	Materialsystem Al-Nb-O-Ta	145
6.1	Literaturübersicht	145
6.2	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	147
6.2.1	Röntgendiffraktometrie	148
6.2.2	Rasterelektronenmikroskopie	154
6.3	Zusammenfassung	162
7	Zusammenfassung und Ausblick	163
A	Anhang	167
A.1	Methoden	167
A.2	Literatur	171
A.3	CALPHAD	174
A.3.1	Nb-O	174
A.3.2	Al-Nb-O	176
A.3.3	Al-O-Ta	177
A.4	Experimentelles	182
A.4.1	DTA	182
A.4.2	TG	185
A.4.3	DSC	186
A.4.4	XRD	187
	Abbildungsverzeichnis	191
	Tabellenverzeichnis	199
	Eigene Veröffentlichungen	201
	Literaturverzeichnis	203

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

IAM-AWP	Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
a.u.	arbitrary unit, Deutsch: willkürliche Einheit
BSE	Backscattered electrons, Deutsch: zurückgestreute Elektronen
CAD	Computer-aided design, Deutsch: rechnerunterstütztes Konstruieren
DSC	Differential scanning calorimetry, Deutsch: dynamische Differenzkalorimetrie
DTA	Differential thermal analysis, Deutsch: Differenz-Thermoanalyse
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy, Deutsch: Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EMK	Elektromotorische Kraft
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Deutsch: Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
LFA	Laser-Flash-Analyse
n.d.	nicht definiert
ppm	parts per milion, Deutsch: ein Millionstel-Anteil
REM	Rasterelektronenmikroskop
SE	Sekundärelektronen
SGTE	Scientific Group Thermodata Europe
STA	Simultaneous thermal analysis, Deutsch: Simultane thermische Analyse
XRD	X-ray diffraction, Deutsch: Röntgendiffraktometrie

Symbole für Materialeigenschaften

α	thermischer Ausdehnungskoeffizient und Temperaturleitfähigkeit
C_p	Wärmekapazität bei konstantem Druck
λ	Wellenlänge und Wärmeleitfähigkeit
ρ	Dichte
θ	Winkel des ein- und ausfallenden Strahls im Röntgendiffraktometer

1 Einleitung und Motivation

Unter dem ökonomischen und politischen Druck, Hochtemperaturprozesse effizienter und mit geringerer Umweltbelastung zu betreiben, werden Materialien gesucht, die höheren Temperaturen standhalten können, eine längere Einsatzdauer besitzen und nach Nutzungsende recyclebar sind. Eine neuartige Generation an Verbundwerkstoffen wird im Rahmen der DFG Forschungsgruppe 3010 erforscht und entwickelt und soll heutzutage verwendete Bauteile aus reinem Aluminiumoxid ablösen [1, 2]. Ein beispielhaftes Bauteil ist ein Stopfen in der Stahlherstellung, der Auslassöffnungen für flüssigen Stahl öffnet und schließt. Die Temperaturunterschiede zwischen Umgebungsatmosphäre und Stahlschmelze führen zu einer signifikanten Schädigung der rein keramischen Bauteile durch das zyklisch wiederholte Eintauchen in die Schmelze. Neben den Kosten für die Stopfen selbst, sind vor allem Maschinenstillstände Antriebspunkte zur Weiterentwicklung des Materials.

Die neue Generation refraktärer Verbundwerkstoffe besteht zum einen Teil aus Aluminiumoxid und zum zweiten Teil aus einem Refraktärmetall (Niob oder Tantal). Im Verbund ergänzen sich die beiden Materialien: die Keramik bietet Korrosionsschutz und Kriechbeständigkeit bei hohen Temperaturen und das Metall führt zu einer erhöhten Duktilität und veränderten Rissausbreitungsmechanismen [3]. Die Werkstoffe werden in einem zweistufigen Sinterprozess hergestellt und bieten dadurch im finalen Sinterverfahren eine nahezu schwindungsfreie Bauteilsynthese [4]. Ein metallischer Volumenanteil oberhalb der Perkulationsgrenze für elektrische Leitfähigkeit sorgt dafür, die Bauteile elektrisch heizbar zu machen und so zur Reduktion der Nutzung fossiler Brennstoffe beizutragen [3]. Aktuell genutzte rein keramische Bauteile werden in der Stahlindustrie mitunter energetisch nachteilig über offenen Gasbrennerflammen vorgeheizt, um die Thermoschockbelastung zu reduzieren.

In ersten Untersuchungen dieser Verbundwerkstoffe wurde nach der Synthese jeweils eine weitere, dritte Phase entdeckt [5]. Diese ungeklärte Oxidbildung gilt es aufzuklären und mögliche Gegenmaßnahmen sind zu identifizieren. Reines Refraktärmetall sollte eigentlich laut der damaligen Literaturrecherche mit Aluminiumoxid im thermodynamischen Gleichgewicht stehen und kein Reaktionsprodukt entstehen. Weidner et al. [5] präsentiert Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie: In der Nb-Al₂O₃-Probe bildet sich ein binäres Nioboxid, in der Ta-Al₂O₃-Probe bildet sich ein ternäres Tantalaluminat. Diese Phasenbildungen werden von Eusterholz et al. [EBG⁺22, EBO⁺23] durch Atomsondentomographie und energiedispersive Röntgenspektroskopie im Transmissionselektronenmikroskop bestätigt. Die Bewertung, ob die Phasen sich thermodynamisch stabil

zwischen reinem Metall und Al_2O_3 bilden, oder ob die Phasen durch Verunreinigungen gebildet werden, wird in dieser Arbeit gegeben. Die Resultate aus der dafür notwendigen Durchführung der Phasendiagrammaufklärung werden in den folgenden Kapiteln gezeigt und diskutiert.

Ebenso sind die ternären Oxide NbAlO_4 und TaAlO_4 für einen Einsatz als funktionelle Schutzschichten, sogenannte *environmental barrier coatings (EBC)* oder *thermal barrier coatings (TBC)*, für keramische Verbundwerkstoffe und Superlegierungen interessant [6]. Sie sind chemisch stabil gegenüber den thermisch gebildeten Al_2O_3 - und SiO_2 -Schichten der Werkstoffe [6]. Für EBC- und TBC-Schichten sind, neben der Grundvoraussetzung der chemischen Beständigkeit, die thermophysikalischen Eigenschaften Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit und thermische Ausdehnung relevante Eignungskriterien. Die Resultate der thermischen Analyse zur Bestimmung dieser Eigenschaften werden in dieser Arbeit gezeigt.

Sowohl für die Synthese als auch für die Auslegung der oben genannten Werkstoffe bei Betriebstemperatur ist es zwingend notwendig, die thermodynamischen Gleichgewichte und Phasenreaktionen zu kennen. In der Literatur finden sich hierfür jedoch keine CALPHAD-Datensätze, mithilfe derer die notwendigen Berechnungen durchgeführt werden können. In dieser Arbeit werden daher die beiden ternären Systeme Al–Nb–O und Al–O–Ta mit der CALPHAD-Methode modelliert und der Wissenschaft zur Verfügung gestellt. Die CALPHAD-Methode (englisch: „**CAL**culat**ion** of **PH**ase **D**iagrams“) bietet die Möglichkeit, thermodynamische Gleichgewichte zu berechnen und daraus Diagramme erster, zweiter und dritter Art nach Schmalzried und Pelton [7] sowie thermochemische Größen abzuleiten.

Bestandteil dieser Arbeit ist es, binäre thermodynamische Datensätze in der Literatur zu finden, ihre Nutzbarkeit zu evaluieren und zu ternären Datensätzen als Grundlage für die Beschreibung der ternären Gleichgewichte zusammenzufügen. Darauf aufbauend werden Schlüsselexperimente durchgeführt, um Informationen über thermodynamische und thermophysikalische Eigenschaften als Eingabe für die Modellierung der Phasen und die Optimierung der ternären Parameter zu erhalten. Wichtige Informationen sind beispielsweise thermodynamische Stabilitäten, Homogenitätsbereiche, Kristallstrukturen und spezifische Wärmekapazitäten der zu modellierenden Phasen. Hierfür werden experimentelle Methoden der Kalorimetrie, der Röntgendiffraktometrie, der Mikroskopie und weitere Analysen verwendet. Die für die Charakterisierung notwendigen Proben werden eigens aus hochreinen Ausgangsmaterialien synthetisiert und wärmebehandelt.

2 Materialien und Methoden

Die verwendeten Materialien und Methoden werden nachfolgend vorgestellt. Dabei wird jeweils auf Sachbücher verwiesen, die tiefergehende Erläuterungen der Methoden darstellen. In diesem Kapitel werden relevante Zusammenhänge erläutert, Fehlerbetrachtungen durchgeführt und die genaue Vorgehensweise beschrieben.

2.1 Ausgangsmaterialien

Für die Probensynthesen und anschließende thermodynamische, thermophysikalische und chemische Analysen werden als Ausgangsmaterialien die in Tabelle 2.1 aufgeführten Pulver verwendet. Mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) werden die Pentoxide hinsichtlich der Verunreinigungen durch Eisen, Silizium und Niob beziehungsweise Tantal überprüft. Die Fremdanteile der überprüften Elemente liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze der jeweiligen Elemente. Das verwendete Aluminiumoxidpulver wird hinsichtlich der Verunreinigung durch Calcium, Silizium und Eisen überprüft. Für alle Elemente liegt der Anteil der Fremdatome unterhalb der Bestimmungsgrenzen. Jedes Ausgangspulver ist mindestens dreifach analysiert.

Tabelle 2.1: Ausgangsmaterialien und deren Reinheit.

Material	Hersteller & Standort	Reinheit (Masseanteil)
Al	Alfa Aesar, Karlsruhe/Haverhill	99,99 %
Nb	Haines & Maasen GmbH, Bonn	99 %
Ta	Haines & Maasen GmbH, Bonn	99,9 %
Al ₂ O ₃	Taimei Chemicals Co., Nagano	99,99 %
Nb ₂ O ₅	Carl Roth GmbH, Karlsruhe	99,9 %
Nb ₂ O ₅	Thermo Fisher, Waltham	99,995 %
Ta ₂ O ₅	Alfa Aesar, Karlsruhe/Haverhill	99,995 %

2.2 Experimentelle Methoden

Das Vorgehen bei der Probenherstellung und die angewandten Analyse- und Charakterisierungsmethoden werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

2.2.1 Probensynthese und Wärmebehandlung

Für die Probensynthesen werden die Ausgangspulver mit einer Mikrowaage des Typs XPR2 (Mettler-Toledo GmbH) eingewogen. Anschließend werden mechanische Mischungen der Pulver in einem Hauschild Speedmixer DAC 150 SP hergestellt. Die verwendeten Mischtiegel sind aus Polypropylen gefertigt. Das Ablaufprogramm für das Homogenisieren in der dualen asymmetrischen Zentrifuge ist wie folgt: 1500 U/min, 2500 U/min, 2000 U/min, 2500 U/min und 1500 U/min. Jeder dieser Schritte wird zwei Minuten lang durchgeführt, womit sich eine Gesamtdauer von zehn Minuten ergibt. Die Pulvermischungen werden anschließend in einer KIP 300 E kaltsostatischen Presse (Paul-Otto Weber GmbH) drei Minuten lang bei 500 MPa zu Pellets verpresst. Hierzu werden die Pulvermischungen in Silikon-Pressmatrizen (bestehend aus Tiegel und Deckel mit Stempel) gefüllt und für die sogenannte „wet-bag“ Methode doppelt unter Vakuum eingeschweißt. Die Silikonmatrizen werden in Messingformen durch Gießen hergestellt und sind für Pellets mit einem Durchmesser von 3 mm, 6 mm, 12 mm, und 15 mm vorhanden. Diese Matrizen sind elastisch und lassen somit ein isostatisches Pressen der Pulverproben zu. Die Gussformen sind als Teil dieser Arbeit konstruiert worden und sind für ein leichtes Entformen der Matrizen zweiteilig mit Formschrägen gefertigt. Das rechnerunterstützt konstruierte Modell (CAD-Modell) der zweiteiligen 6 mm Gussform ist in Abbildung A.1 (Anhang) gezeigt.

Je nach experimentellem Ablaufplan ist es notwendig, die Proben erneut zu Pulver zu mörsern und zu pressen. Zum Zerkleinern wird ein Achat-Mörser verwendet, in welchem das zerstoßene Pellet mit Ethanol (AnalaR NORMAPUR ACS von VWR International GmbH) nass gemahlen und anschließend an Luft getrocknet wird. Erste Mahlversuche mit vergälltem Isopropanol führten zu einer Graufärbung der Pulver. Diese ist auch nach ausgiebigem Trocknen der Pulver noch vorhanden. Wird der identische Prozessablauf mit reinem Ethanol durchgeführt, ist dabei keine Graufärbung festzustellen. Fortan wird reines Ethanol verwendet. Eine potenzielle Verunreinigung durch das Mörsern wird untersucht, indem zuerst metallisches Niob-Pulver im Achat-Mörser zerrieben wird. Das metallische Pulver hinterlässt nach der Reinigung des Mörsers mit Isopropanol einen sichtbaren grauen Schleier. Anschließend wird Aluminiumoxidpulver für mehrere Minuten im verunreinigten Mörser mit Ethanol gemahlen, sodass der „Grauschleier“ abgetragen wird. Die daran anschließende chemische Analyse des Pulvers mittels ICP-OES zeigt einen Anteil von 0,0212 Masseprozent Niob. Für die Versuche im Rahmen dieser Dissertation wird der Achat-Mörser deshalb nach der Verwendung von metallischen Pulvern durch das Mörsern mit Aluminiumoxid gereinigt.

Keramische Proben werden als gepresste Pulverpellets in einem Muffelofen (LHT 08/18 von Nabertherm GmbH) geheizt und die Synthese mittels Festphasenreaktionen an Luft durchgeführt, um die Proben ins thermodynamische Gleichgewicht zu bringen. Der Ofenaufbau ist schematisch in Abbildung 2.1 gezeigt. Als inerte Unterlage dienen 0,025 mm dicke Platin-Rhodium-Folien (Pt80Rh20) oder Platin-Iridium-Folien (Pt90Ir10) (beide

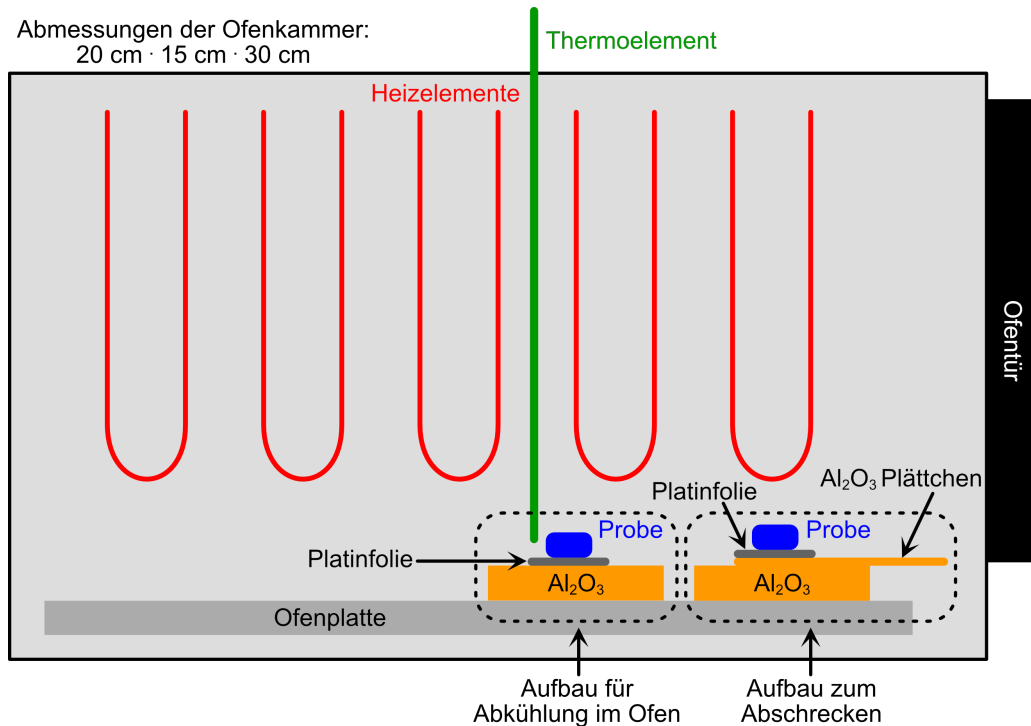


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Muffelofens LHT 08/18 mit den zwei verwendeten Aufbauten zur Probensynthese.

Alfa Aesar). Oberhalb von 1550°C wird eine vollständige Verflüchtigung der freiliegenden Stellen der Platinfolien beobachtet. An den Kontaktstellen von Proben und Unterlagen bleiben die Folien jedoch intakt und die chemische Analyse einer dreifach wärmebehandelten Probe mittels ICP-OES zeigt keinen nachweisbaren Platinanteil über der Bestimmungsgrenze (0,0004 Masseprozent), sodass eine Reaktion der Proben mit der Unterlage ausgeschlossen werden kann. Die Temperatur im Ofen wird über ein zusätzlich eingebautes Thermoelement des Typs B direkt neben den Proben erfasst und mit einem GMH 3251 Datenlogger von Greisinger GHM Messtechnik GmbH aufgezeichnet. Die angegebenen Wärmebehandlungstemperaturen sind allesamt die aufgezeichneten Temperaturen dieses Thermoelements. Die Temperaturgenauigkeit des Ofens und des Thermoelements wird mittels des Schmelzens von reinem Palladium überprüft. Der Pd Schmelzpunkt ist im Temperaturintervall 1550°C bis 1560°C beobachtet worden. Dies stimmt sehr gut mit dem Literaturwert von 1555°C [8] überein.

Das Abschrecken keramischer Proben erfolgt nach einer Wärmebehandlung vom oben genannten Muffelofen in Wasser bei Raumtemperatur. Hierzu werden die Proben auf 10 x 25 mm großen und 1 mm dicken Aluminiumoxid-Plättchen in den Ofen gelegt. Als inerte Unterlage diente Platin-Iridiumfolie oder für Temperaturen oberhalb von 1600°C Platin-Rhodiumfolie. Der schematische Aufbau zum Abschrecken ist in Abbildung 2.1 gezeigt. Zum Abschrecken wird der Ofen im laufenden Betrieb geöffnet, ein Plättchen mit einer Zange herausgeholt und direkt in einen mit vollentsalztem Wasser gefüllten Behälter fallen gelassen. Während der Wärmebehandlung, zum Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichts, wird die Temperatur ca. 2 cm neben den Proben erfasst und aufgezeichnet. Durch das Öffnen der Ofentür war ein leichtes Absinken der Temperatur

im Ofenraum von ca. 10 K bis 15 K zu erkennen. Nach Schließen der Tür dauert es ein bis zwei Minuten bis der Ofen wieder stabil die eingestellte Temperatur hält. Anschließend werden die Proben in einem Vakuum-Trockenschrank (VT 6060 P von Thermo Scientific) über Nacht getrocknet.

Metallische Pulver und Proben, für die eine inerte Gasatmosphäre zur Synthese erforderlich ist, werden als gepresste Pellets in einem MAM-1 Lichtbogenofen (Edmund Bühler GmbH) mehrfach geschmolzen. Zwischen den einzelnen Schmelzschritten werden die Proben gewendet. Anschließend werden die Proben entweder direkt analysiert oder in einem Rohrofen (inerte Argon-Atmosphäre) wärmebehandelt. Der hierzu verwendete LORA-G 1800-50-300-1 Rohrofen (HTM Reetz GmbH) besteht aus einem einseitig geschlossenen Rohrofenaufbau, mit Molybdän-Heizdraht und zusätzlich eingeschobener Aluminiumoxid-Ampulle. Die schematische Darstellung des Ofenaufbaus ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Dieser Aufbau ermöglicht es, zwei voneinander getrennte Gasräume zu schaffen: den Heizleiter-Gasraum und den Proben-Gasraum. Beide Gasräume werden mit 6N-Argon durchströmt.

Für den Probenraum wird das Argon zusätzlich von Sauerstoff befreit. Hierfür wird das Gas durch auf 450°C geheizte Magnesiumspäne geleitet. Für diesen Reinigungsprozess ist im Rahmen dieser Arbeit ein Goldbrunn 1000 (expondo GmbH) Schmelzofen mit einer Aluminiumoxid-Ampulle ausgerüstet. In der Ampulle befinden sich die Magnesiumspäne in einem Drahtkorb aus Edelstahl. Die Gasleitungen sind über eine KF40AZRV Durchführung (VACOM Vakuum Komponenten & Messtechnik GmbH) angeschlossen, die an einen Dichtflansch montiert ist. Der Flansch (Edelstahl) dichtet einerseits die Durchführung (Edelstahl) und andererseits die Ampulle (Al_2O_3) mithilfe von O-Ringen ab. Die Konstruktionszeichnung des Dichtflansches ist in Abbildung A.2 (siehe Anhang) abgebildet. Die Sauerstoffkonzentration im Gasauslass des Probenraums wird mit einer SS27.15V1A-75 Sauerstoffmesssonde gemessen und mit der Auswerteelektronik E2010.B0 (beide von ZIROX Sensoren und Elektronik GmbH) ausgewertet. Eine spezielle Messkammer für den Sensor wird von der ZIROX Sensoren und Elektronik GmbH verbaut, um einen Totraum an der Sensorspitze zu vermeiden und valide Messergebnisse zu erhalten. Bei ausgeschalteter Gasreinigung werden im Auslass-Gasstrom ca. 80 ppm O_2 gemessen. Mit eingeschalteter Gasreinigung wird eine Sauerstoffkonzentration von ca. 10^{-14} ppm O_2 angezeigt. Im Rohrofen wird das Gas durch ein Aluminiumoxid-Rohr geleitet, an dessen Ende ein Tantal-Rohrstück als zusätzlicher Sauerstoffgetter aufgesteckt ist. Der Tantalgetter reduziert im Ofenbetrieb ab ca. 500°C die Sauerstoffkonzentration zusätzlich von ca. 10^{-14} ppm O_2 auf ca. 10^{-16} ppm O_2 .

Die angezeigten Sauerstoffkonzentrationen liegen außerhalb des Eichungsbereichs des Sensors (1 ppm bis 200 ppm O_2) und sind deshalb nicht für eine quantitative Auswertung belastbar. Der sich einstellende Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} im Gleichgewicht mit Aluminiumoxid bei 1500°C kann über die Berechnung der Sauerstoffaktivität in der Gasphase mittels der Software Thermo-Calc und der SSUB6-Datenbank (SGTE Scientific Group Thermodata Europe) bestimmt werden. Die Berechnung ergibt $a_{\text{O}_2} \approx 1,8 \cdot 10^{-22}$. Unter der Annahme idealen Gasverhaltens ergibt sich damit eine Sauerstoffkonzentration von ca.

$1,8 \cdot 10^{-16}$ ppm O_2 . Aus dem Ellingham-Diagramm von Birks et al. [9] ist ein Partialdruck von circa 10^{-22} bar ablesbar. Durch die Berechnung und den Literaturwert kann gezeigt werden, dass die Gasatmosphäre während des Ofenbetriebs in etwa den Partialdruck von Sauerstoff im Gleichgewicht mit Aluminiumoxid aufweist.

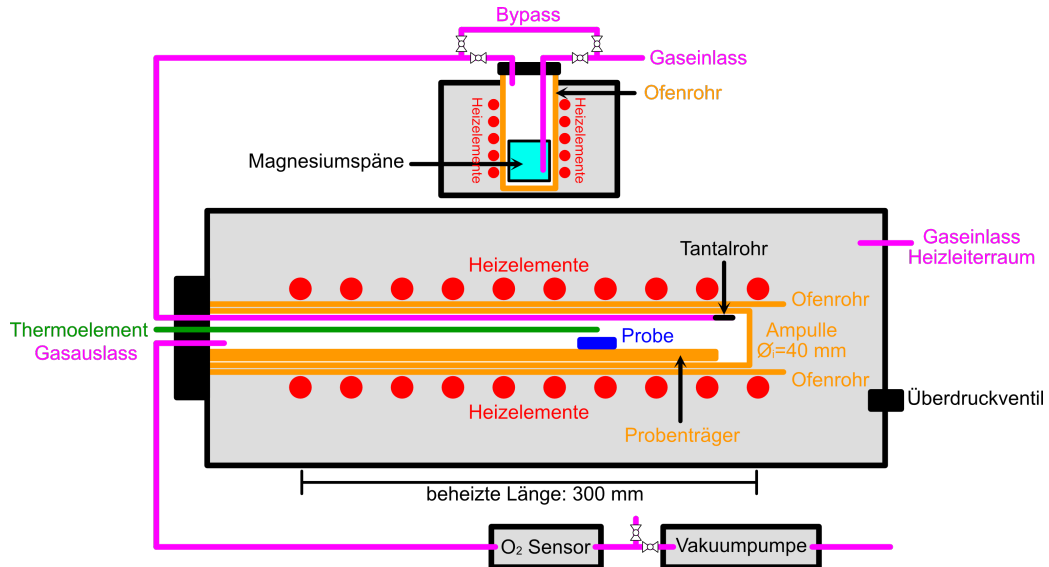


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des LORA-G Rohrofens mit der vorgeschalteten Gasreinigung.

2.2.2 Röntgenografische Methoden

Im nachfolgenden Kapitel werden die Grundlagen und experimentell genutzten Aufbauten der röntgenografischen Methoden erläutert. Hierunter fallen die Röntgendiffraktometrie (XRD) und die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX).

2.2.2.1 Röntgendiffraktometrie

Grundlagen

Die Röntgendiffraktometrie stellt aufgrund der unterschiedlichen Streuverhalten von Kristallstrukturen eine sinnvolle Möglichkeit zur Phasenanalyse dar. Detaillierte Darstellungen der Funktionsweise von Röntgendiffraktometern sind im Buch *Moderne Röntgenbeugung* von Spieß et al. [10] gegeben, woraus in diesem Unterkapitel die relevanten Grundlagen komprimiert dargestellt werden. Ein solches Gerät besteht aus den folgenden Komponenten: Strahlenquelle, Monochromatoren, Strahloptiken, Strahlformer, Strahlungsdetektoren, Goniometer, Probenhalter und gegebenenfalls Bauteilen zur Nachbildung von Umgebungsbedingungen. Im Folgenden werden die für diese Arbeit relevanten Aspekte erläutert und diskutiert.

Entstehung von Röntgendiffraktogrammen

Als Anodenmaterial in der Strahlenquelle wird am häufigsten Kupfer eingesetzt, aber auch Molybdän und Chrom können genutzt werden. In einer solchen Quelle wird aus dem Anodenmaterial Röntgenstrahlung als Emission aus Energieniveauübergängen von Elektronen gewonnen. Die drei relevanten Übergangsenergien führen zu der sogenannten $K_{\alpha 1}$ -, $K_{\alpha 2}$ - und $K_{\beta 1}$ -Strahlung. $K_{\alpha 1}$ - und $K_{\alpha 2}$ -Strahlung treten dabei immer zusammen auf und bezeichnen Strahlung, die aus dem Übergang eines Elektrons von der L-Schale in die K-Schale emittiert wird. Dabei bezeichnet $K_{\alpha 1}$ die Strahlung aus der Emission vom Übergang mit der inneren Quantenzahl 0,5 und $K_{\alpha 2}$ die Strahlung aus der Emission vom Übergang mit der inneren Quantenzahl 1,5. Dahingegen beschreibt $K_{\beta 1}$ die Strahlung, die aus dem Übergang eines Elektrons von der M-Schale in die K-Schale emittiert wird. Diese drei Strahlungsbezeichnungen haben ihren Ursprung damit in unterschiedlichen Energieniveaus, von denen Elektronen in die K-Schale übergehen. Folglich besitzen $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ und $K_{\beta 1}$ unterschiedliche charakteristische Wellenlängen.

Die $K_{\alpha 1}$ -Strahlung soll für die Messungen verwendet werden. Die Kupfer- $K_{\beta 1}$ -Strahlung kann durch eine Nickelfolie gefiltert werden, da Nickel für diese Wellenlänge einen hohen Absorptionsgrad besitzt. 99,8 % der $K_{\beta 1}$ Strahlung kann mit einer 23 μm dicken Nickelfolie gefiltert werden. Dabei geht allerdings auch ca. 60 % der K_{α} Strahlung verloren. Mit einem zusätzlichen Monochromator kann auch die $K_{\alpha 2}$ Strahlung gefiltert werden. Für die gezeigten Untersuchungen wird mit einem Nickel-Filter gearbeitet, um die Strahlungsintensität hochzuhalten. Es sind keine relevanten Überlagerungen von $K_{\alpha 1}$ - und $K_{\alpha 2}$ -Reflexen in den Diffraktogrammen dieser Arbeit zu beobachten. Deshalb wird auf einen zusätzlichen Monochromator verzichtet, um die Strahlungsintensität nicht weiter zu reduzieren.

Die Strahlführung wird durch Optiken und Former gestaltet. Hierbei wird unterschieden, ob die Strahlgröße konstant (konstante Schlitzöffnung) bleibt, oder ob die bestrahlte Fläche der Probe konstant (variable Schlitzöffnung) gehalten wird. Ersteres ist mit einer starren Optik umzusetzen, führt jedoch zu einer geringeren Intensität bei höheren Winkeln. Die verwendeten Datenbanken für Pulverdiffraktometriearten (ICDD [11] und ICSD [12]) beinhalten Daten für eine konstante Schlitzöffnung. Für höhere Intensitäten bei großen 2θ -Winkeln kann die bestrahlte Fläche konstant gehalten werden, indem die Schlitzöffnung sukzessive vergrößert wird. In dieser Arbeit wird die variable Schlitzöffnung verwendet. Die Auswertesoftware HighScore Plus (Malvern Panalytical GmbH) kann die Datenbankeinträge für konstante Schlitzöffnung entsprechend umrechnen und verwenden.

Die Strahlungsquelle und der Detektor werden so auf dem Goniometerkreis bewegt, dass folgende zwei Winkel identisch sind: der Winkel zwischen Probenoberfläche und aus der Quelle kommendem Strahl und der Winkel zwischen der Probenoberfläche und dem Richtung Detektor gebeugtem Strahl. Zusätzlich muss die Entfernung zur Probe von Quelle und Detektor identisch sein. Daraus ergibt sich die Bragg-Brentano-Anordnung. Die mechanische Präzision dieser Apparatur ist maßgeblich für die Qualität der Messung

ausschlaggebend und wird mittels der Kalibriersubstanz Lanthanhexaborid überprüft. Detektoren können grundsätzlich entsprechend der jeweiligen Abmessungen in Punktdetektor, linearer Detektor und Flächendetektor unterschieden werden. Für die gezeigten Untersuchungen kam ein Flächendetektor zum Einsatz. Dieser kann mithilfe geometrischer Korrelationen einen Winkelbereich von $3,347^\circ$ auf einmal erfassen und kann rechnerisch die Signale einer Winkellage zuordnen. Messungen können hiermit schneller und mit einer besseren Statistik durchgeführt werden.

Ein kristallines Material besitzt eine charakteristische Kristallstruktur, die sich aus dem Gitter und der Basis zusammensetzt. Daraus ergeben sich die Materialinformationen Raumgruppe, Gitterabstände und Winkel zwischen den Gitterachsen. Die schematische Darstellung einiger Netzebenen ist in Abbildung 2.3a) gegeben. Darin zu erkennen ist auch, dass parallele Scharen dieser Netzebenen einen bestimmten Netzebenenabstand besitzen. An diesen parallelen Scharen von Netzebenen kann unter bestimmten Bedingungen Strahlung gebeugt werden [13]. Die hierfür als Bragg-Bedingung oder Bragg-Gleichung [14] bekannte Beziehung, zwischen Netzebenenabstand und Wellenlänge, ist schematisch in Abbildung 2.3b) dargestellt. Teilstrahl 1 führt direkt an der obersten Atomlage mit Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel zum Detektor. Die Röntgenstrahlung dringt auch in die darunterliegenden Atomlagen vor und wird auch an weiteren Atomlagen gebeugt. Teilstrahl 2 wird an der zweiten Netzebene gebeugt und legt eine weitere Strecke zum Detektor zurück als Teilstrahl 1. Dieser Wegunterschied $\overline{ADC}$ ist abhängig vom Netzebenenabstand und damit auch vom Kristallgitter. Durch diesen Wegunterschied trifft Teilstrahl 2 mit einer Phasenverschiebung auf den Detektor. Ist nun $\overline{ADC}$ gleich der Wellenlänge, oder einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge, tritt konstruktive Interferenz auf. Da die Wellenlänge konstant ist, tritt diese konstruktive Interferenz nur bei bestimmten, für den Netzebenenabstand d_{hkl} charakteristischen, Winkeln θ auf. Der Wegunterschied $\overline{ADC}$ hängt nur von d_{hkl} und θ ab. Damit lässt sich die Bragg-Beziehung (Gleichung 2.1) aufstellen. Die beschriebene geometrische Voraussetzung erfüllen nur solche Kristallite, deren Netzebenennormale senkrecht zur bestrahlten Oberfläche liegt.

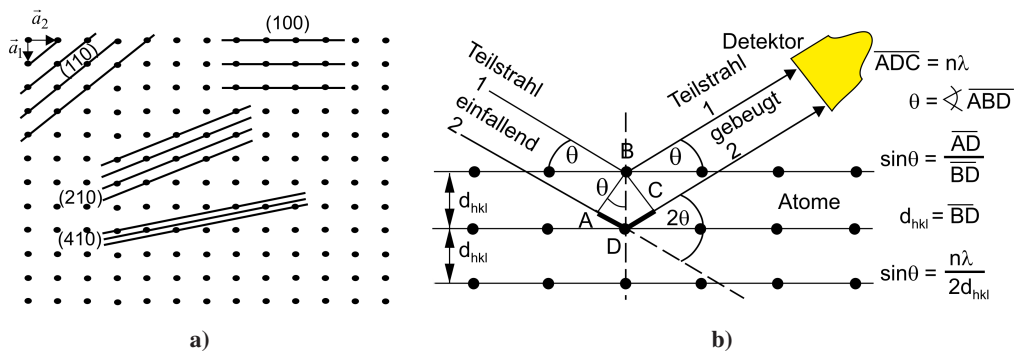


Abbildung 2.3: Netzebenen und Bragg-Bedingung; a) Schematische Darstellung von parallelen Scharen von Netzebenen [10]; b) Schematische Darstellung der Reflexion von Röntgenstrahlung an Netzebenen und Herleitung der Bragg Gleichung [10].

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad [14] \quad (2.1)$$

Statistische Betrachtungen zu Pulverdiffraktogrammen

In dieser Arbeit werden Phasenbestimmungen durch Röntgendiffraktometrie an Pulverproben durchgeführt. Die statistische Betrachtung der zur Beugung beitragenden Kristallite in einem Polykristall oder in einer Pulverprobe ist nach Smith [15] folgendermaßen zusammengefasst: In einem bestrahlten Volumen von 20 mm^3 und einer Partikelgröße von $40 \text{ }\mu\text{m}$ sind nur 12 Kristallite an der Beugung beteiligt (1 von 50000 Kristalliten). Die in dieser Arbeit verwendeten Probenhalter besitzen eine Kavität mit ca. 15 mm^3 Volumen (10 mm Durchmesser und $0,2 \text{ mm}$ Höhe). Zusätzlich muss die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in die Probe beachtet werden, die in der Regel wenige μm beträgt. Insofern wird erwartet, dass das Diffraktogramm nur Informationen aus den obersten Kristallit-Lagen abbilden kann. Angenommen, ein sphärischer Kristallit habe den Durchmesser $10 \text{ }\mu\text{m}$, so wären bei der verwendeten Kavität ca. 700.000 bis 900.000 Kristallite an der Oberfläche (perfekte Kugelpackung angenommen). Unter der statistischen Betrachtung nach Smith [15] tragen in den durchgeführten Experimenten dieser Arbeit durchschnittlich 14 bis 18 Kristallite zur Beugung bei.

Die bestrahlte Fläche ist im Allgemeinen ein Rechteck. Wird der Probenhalter rotiert, so ergibt sich die bestrahlte Fläche, als Fläche des Umkreises des Rechtecks. Im Falle einer ursprünglich bestrahlten quadratischen Fläche mit Kantenlänge a ergibt sich die Fläche $A = a^2$ und der Umkreisradius $r = \sqrt{a^2/2}$ und die Umkreisfläche $A = \pi a^2/2$. Damit ist die bestrahlte Fläche durch die Rotation in etwa 57 % größer als ohne Rotation. Handelt es sich um ein Rechteck mit $a \neq b$ ist der Effekt noch größer. Der Vorteil einer rotierenden Probe ist damit gegeben, sobald die ursprünglich bestrahlte Fläche kleiner als die Probenoberfläche ist.

Quantitative Phasenanalyse

Weiterhin wird für eine quantitative Phasenanalyse die Reproduzierbarkeit der Reflexintensitäten besser als 2 % gefordert [15]. Diese Reproduzierbarkeit wurde bei Quarz in Abhängigkeit der Kristallitgröße ermittelt und dabei festgestellt, dass eine Größe kleiner als $5 \text{ }\mu\text{m}$ notwendig ist [15]. Die Kristallitgröße der Proben werden in dieser Arbeit nicht analytisch bestimmt. Für eine hochpräzise quantitative Analyse der Phasen ist die gewählte, einfache Präparationsmethode nicht geeignet. Besser geeignet wäre hierfür die Analyse eines Einkristalls anstatt von Pulvern. Für Analysen, wie die Bestimmung der Gitterkonstanten, kann die gewählte Messmethode und eine anschließende Rietveld-Verfeinerung [16] angewandt werden. Die Rietveld-Verfeinerung basiert auf der mathematischen Beschreibung der Reflexe des Diffraktogramms als Funktion des Beugungswinkels [17]. Die Funktion ist ebenso abhängig von den Atompositionen und den Miller'schen Indizes [17]. Durch diese Funktion entsteht die Verknüpfung zwischen Reflexen und der Kristallstruktur. Durch die Minimierung der Fehlerquadratsumme zwischen berechnetem und gemessenem Profil werden die Parameter der Funktion verbessert [17].

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten sind ausschließlich die Reflexlagen und nicht die Reflexintensitäten relevant. Die Reflexlagen werden mit der Software HighScore Plus (Malvern Panalytical GmbH) auf Grundlage der Pseudo-Voigt-Funktion ermittelt. Für

Lanthanhexaborid ergibt sich aus zehn Messungen, die über den Zeitraum aller Versuche dieser Dissertation durchgeführt werden, ein Mittelwert von $4,156445 \text{ \AA}$, mit einer erweiterten Unsicherheit ($k=2$) von $0,000059 \text{ \AA}$. Es handelt sich dabei stets um dieselbe Probe. Einflüsse der Probenpräparation sind somit nur im Mittelwert, jedoch nicht in der Unsicherheit enthalten. Vom Literaturwert (PDF-5+ 00-059-0332 [11]) ergibt sich damit eine mittlere Abweichung von $0,0085 \%$. Dieser Wert beinhaltet die Einflüsse aus der Wiederholbarkeit der Messungen und mögliche Einflüsse der Auswertesoftware. Einschränkend sei hier erwähnt, dass inkommensurabel modulierte Strukturen aufgrund ihrer Komplexität nicht quantitativ ausgewertet werden. Fazit: die gewählte Präparationsmethode ist sehr gut für die in dieser Arbeit durchgeführte qualitative Phasenanalyse und die Gitterparameterbestimmung bei Phasen ohne modulierte Kristallstruktur geeignet.

Präparationseinfluss

Der Einfluss der Präparation ist einerseits in Form eines Ausrichtungseffekts und andererseits durch die Höhe der Probenoberfläche bemerkbar. Der Ausrichtungseffekt kann durch die Probenrotation minimiert werden. Eine maschinenseitige Korrektur der Höhe ist in dem gegebenen Messaufbau nicht möglich. Das Pulver wird in die Kavität gedrückt und dabei könnten sich noch Partikel auf der Halterungsoberfläche befinden, die ein Andrücken auf die Halterungsoberfläche verhindern. Damit würde ein Höhenversatz in der Größenordnung der Partikelgröße entstehen. Ist zu wenig Pulver in der Kavität und die Presse kann ihre Wirkung nicht entfalten, dann könnte die Pulveroberfläche tiefer liegen als die Halterungsoberfläche. Die Maschine ist aber auf die Halterungsoberfläche kalibriert. Eine solche Höhenabweichung, bedingt durch die Probenpräparation, hat Auswirkungen auf den Strahlenweg zum Detektor. In Tabelle 2.2 sind die Einflüsse der numerischen Auswertung für $10 \text{ }\mu\text{m}$, $50 \text{ }\mu\text{m}$ und $100 \text{ }\mu\text{m}$ Höhenversatz gegeben. Angenommen der von der Quelle kommende Strahl trifft unter dem Einfallswinkel θ auf die Probe bei kalibrierter Höhe (Halterungsoberfläche), so würde keine Abweichung im detektierten Strahl festgestellt werden. Wird nun bei fixierter Quellen- und Detektorposition die Probe um die Höhenabweichung Δh angehoben/abgesenkt, so verändert sich der Winkel für den Strahlenweg folgendermaßen: Die Höhe h der Quelle/des Detektors über der Probe ist ursprünglich $h_0 = r \cdot \sin \theta_0$ und verändert sich zu $h_1 = h_0 \pm \Delta h$, wobei Δh die Höhenabweichung ist. Der Goniometerradius r des in dieser Arbeit verwendeten Diffraktometers beträgt $0,24 \text{ m}$. Nachfolgend wird bei immer noch konstanter Position der Quelle und des Detektors mit der neuen Höhe h_1 der Winkel θ neu ermittelt: $\theta_1 = \arctan(h_1/a)$, wobei a der horizontale Abstand zwischen Probe und Quelle/Detektor (unabhängig von der Höhenabweichung) ist. Bei $\theta_0 = 90^\circ$ ist die Abweichung $\theta_1 - \theta_0 = 0^\circ$, weil der Höhenunterschied keinen Einfluss auf den Fokuspunkt hat. Die errechneten Abweichungen sind in Tabelle 2.2 gegeben. Zu erkennen ist, dass eine Abweichung von $50 \text{ }\mu\text{m}$ zu einer θ -Abweichung führt, die unterhalb der gewählten Schrittweite von $0,013^\circ$ liegt. Angenommen die Reflexlagen sind in den Messungen dieser Arbeit nur auf $\pm 0,013^\circ$ exakt bestimmbar, dann ergeben sich daraus für den d-Wert bei 15° (2θ) eine mögliche Abweichung von $\pm 0,01 \text{ \AA}$. Für größere Winkelwerte verringert sich die Abweichung auf $\pm 0,006 \text{ \AA}$ bei 20° (2θ) und $\pm 0,0002 \text{ \AA}$ bei 90° (2θ). Die Einflüsse des Geräts

und der Auswertung sind im vorangegangenen Absatz dargestellt worden und sind im Vergleich zu den hier gezeigten Werten vernachlässigbar. Die allgemeine Unsicherheit für die in dieser Arbeit bestimmten Gitterparameter wird mit $\pm 0,01 \text{ \AA}$ angenommen. Da viele Reflexe zur Bestimmung der Gitterparameter verwendet werden und bei größeren Winkeln Präparationseffekte weniger Auswirkung haben, könnte die Unsicherheit auch kleiner sein. Dies wird im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht quantitativ ausgewertet.

Tabelle 2.2: Einfluss der Präparationshöhe auf den θ -Wert in der Bragg-Brentano Geometrie.

Ursprünglicher Einfallswinkel	Höhenabweichung durch Präparation		
	$\pm 10 \mu\text{m}$	$\pm 50 \mu\text{m}$	$\pm 100 \mu\text{m}$
θ_0	Abweichung $\theta_1 - \theta_0$ durch Höhenunterschied		
5°	$\pm 0,0024^\circ$	$\pm 0,0119^\circ$	$\pm 0,0238^\circ$
10°	$\pm 0,0024^\circ$	$\pm 0,0118^\circ$	$\pm 0,0235^\circ$
20°	$\pm 0,0022^\circ$	$\pm 0,0112^\circ$	$\pm 0,0224^\circ$
30°	$\pm 0,0021^\circ$	$\pm 0,0103^\circ$	$\pm 0,0207^\circ$
45°	$\pm 0,0017^\circ$	$\pm 0,0084^\circ$	$\pm 0,0169^\circ$

Nachweisgrenze von Zweitphasen

In dieser Arbeit werden neben den zusammensetzungsabhängigen Reflexlagenverschiebungen auch der Nachweis von Reflexlagen von Zweitphasen mit geringem Volumenanteil zur Analyse der Phasengleichgewichte genutzt. Zur Bestimmung der Nachweisgrenze von Zweitphasen werden zwei Proben als mechanische Mischung aus $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ - und TaAlO_4 -Pulver hergestellt: eine Probe mit einem Anteil von 1 mol% TaAlO_4 und eine Probe mit einem Anteil von 2 mol% TaAlO_4 . Diese Zusammensetzungen ergeben einen Volumenanteil von 0,8% und 1,6% TaAlO_4 . Zur Berechnung der Volumenanteile werden die Dichtewerte $6,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ für TaAlO_4 [18] und $8,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ für $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ [19] verwendet. Vereinfachend wird eine gleiche Partikelform- und -größe sowie eine perfekt statistische Mischung der Pulver angenommen. Die Proben werden eingewogen und in einem Achatmörser unter Verwendung von Ethanol gemahlen und dabei gemischt. Die Diffraktogramme der beiden Proben sind in Abbildung 2.4 dargestellt. Zusätzlich sind das gemessene Diffraktogramm des reinen $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Pulvers und das berechnete Diffraktogramm für TaAlO_4 (PDF-5+ 04-027-7972 [11]) gezeigt. Im Diffraktogramm der Probe mit einem TaAlO_4 -Anteil von 2 mol% sind die TaAlO_4 -Reflexlagen bei $17,6^\circ$ und $24,8^\circ$ deutlich zu erkennen. Bei einem Anteil von 1 mol% TaAlO_4 lassen sich bei den beiden Winkelwerten sehr schwache Intensitätserhöhungen erkennen. Für einen sicheren Nachweis einer Zweitphase sind diese Erhöhungen jedoch zu schwach. Damit liegt die Nachweisgrenze für Zweitphasen bei der gewählten Präparations- und Messmethode zwischen 0,8 Vol.% und 1,6 Vol.%. Aufgrund der deutlich erkennbaren Reflexlagen bei 1,6 Vol.% wird die Nachweisgrenze im Bereich von 1 Vol.% erwartet.

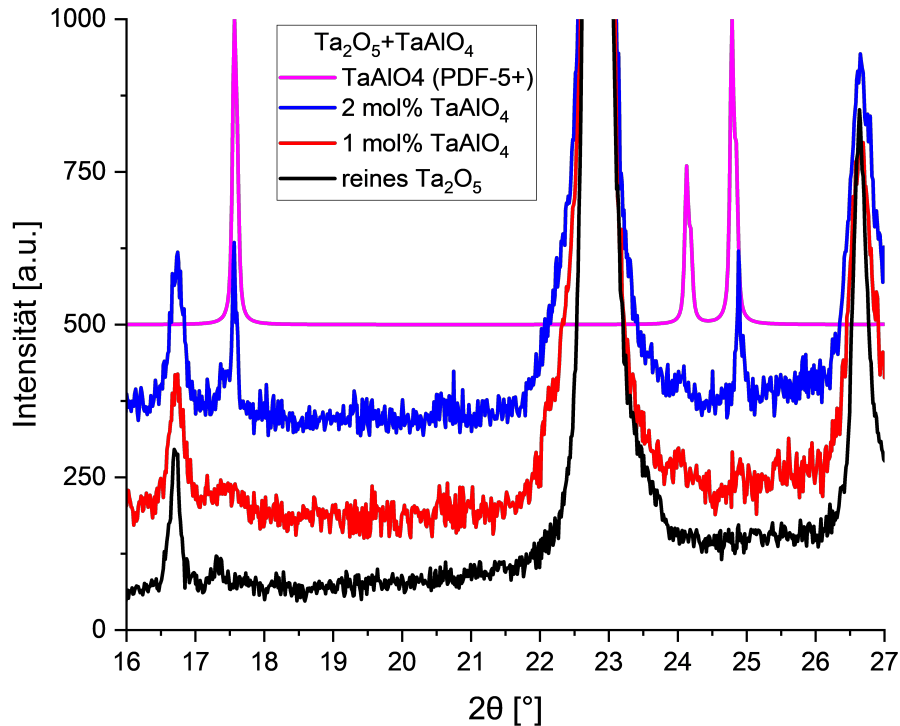


Abbildung 2.4: Röntgendiffraktogramme von mechanischen Mischungen aus Ta₂O₅- und TaAlO₄-Pulver zur Bestimmung der Nachweisgrenze von Zweitphasen. Zusätzlich enthalten: Diffraktogramm von reinem Ta₂O₅ und berechnetes Diffraktogramm für TaAlO₄ (PDF-5+ 04-027-7972 [11]). Dargestellt ist der repräsentative 2θ -Bereich von 16° bis 27°.

Aperiodische Kristalle

Für die meisten Materialien gilt, dass die Elementarzelle strikt periodisch wiederholt wird. Es gibt jedoch auch Festkörper, die eine aperiodische Struktur in einer oder mehreren Kristallorientierungen besitzen. Die folgenden Erläuterungen basieren auf den beiden Büchern *Moderne Röntgenbeugung* [10] und *Anorganische Strukturchemie* [20]. Die Kristallstruktur eines aperiodischen Kristalls hat keine simple, dreidimensionale Translationssymmetrie. Mit Hilfe vier- bis fünfdimensionaler Räume kann die Symmetrie rein formal als Superraumgruppe beschrieben werden. Unterschieden werden die aperiodischen Kristalle in inkommensurabel modulierte Strukturen, inkommensurable Kompositkristalle und Quasikristalle. Für diese Arbeit relevant sind inkommensurabel modulierte Strukturen, die deshalb nachfolgend kurz erläutert werden.

Inkommensurabel modulierte Strukturen können durch eine gemittelte, dreidimensional periodische Elementarzelle (ein Approximativ) beschrieben werden, in dem die realen Atomlagen von der gemittelten Position abweichen. Diese Abweichungen können in ein, zwei oder drei Richtungen auftreten und werden durch Modulationsvektoren beschrieben. Diese Vektoren dienen dazu, eine Projektion des mehrdimensionalen Raums auf drei Dimensionen zu beschreiben. Ein Röntgendiffraktogramm einer inkommensurabel modulierten Struktur zeichnet sich durch Hauptreflexe (entsprechend der Struktur des

Approximatives) und Satellitenreflexe aus. Die Satellitenreflexe lassen sich nicht rational indizieren und ergeben keine Überstruktur.

Experimentelles Vorgehen

Röntgenbeugungsversuche werden in dieser Arbeit mit Pulverproben durchgeführt. Liegt die Probe als Pellet vor, so wird sie in einem Wolframcarbid-Mörser zerstoßen und anschließend in einem Achat-Mörser von Hand zu feinem Pulver gemahlen. Die Pulverproben werden für die Charakterisierung auf Siliziumwafern (Sil'tronix Silicon Technologies) aufgebracht. Die Wafer sind einkristallin, haben eine (510) Orientierung ($\pm 0,5^\circ$) und liefern somit eine untergrundfreie Halterung, da keine Reflexlagen des Siliziums für diese Kristallorientierung im 2θ -Messbereich (5° bis 90°) liegen. Sie besitzen eine Kavität mit 10 mm Durchmesser und 0,2 mm Tiefe. Als Haftvermittler zwischen Pulver und Wafer kann Silikonpaste (hochviskos, Carl Roth GmbH) verwendet werden. Sehr feine Pulver haften durch Anpressen auch ohne Haftvermittler ausreichend in der Kavität. Mit einer handbetriebenen Uniaxialpresse wird das Pulver in die Kavität gepresst, um sicherzustellen, dass sich das Pulver (Messfläche) auf der gleichen Höhe wie die Waferoberfläche befindet. Für die Wafer wurden eigens konstruierte, vernickelte Edelstahlhalterungen gefertigt. Die bereits beschriebene Messreihe mit Lanthanhexaborid zeigt die ausreichend gute Wiederholbarkeit von Messungen mit den konstruierten Halterungen.

Die Charakterisierung wird in einem Empyrean Röntgendiffraktometer (Malvern Panalytical GmbH) mit automatischem Probenwechsler durchgeführt. Gemessen wird unter Verwendung von Kupfer K_α -Strahlung (40 mA und 40 kV) in Bragg-Brentano Geometrie. Sowohl $K_{\alpha 1}$ - als auch $K_{\alpha 2}$ -Strahlung wird vom Dektector erfasst. Die Optiken iCore (Strahlenseite) und dCore (Detektorseite) werden verwendet und die Messungen werden mit variabler Schlitzgröße durchgeführt. Als Detektor kommt der PIXcel3D (Malvern Panalytical GmbH) zum Einsatz. Das Gerät wird mit der verwendeten Konfiguration regelmäßig mit einer Lanthanhexaborid-Probe auf 2θ -Abweichungen kontrolliert, wobei keine korrekturwürdige Reflexlagenabweichung im Vergleich zur Datenbank festgestellt werden konnte. Alle Messungen werden mit sich drehenden Proben durchgeführt, um Ausrichtungseffekte aus der Präparation zu verringern und um die statistische Auswertung zu verbessern. Die Schrittweite beträgt $0,013^\circ$, mit einer Haltedauer von 400 s. Mit diesen Einstellungen können auch schwache Reflexlagen vom Untergrund unterschieden werden. Dadurch muss zum Nachweis einzelner Phasen mit geringem Volumenanteil keine zusätzliche Detailmessung im Bereich der intensitätsstärksten Reflexe dieser Phasen durchgeführt werden. Zur Auswertung der Diffraktogramme wird die kommerzielle Software HighScore Plus (Malvern Panalytical GmbH) verwendet, die auf die kommerzielle Datenbank PDF-5+ [11] (International Centre for Diffraction Data) zugreift.

2.2.2.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Für die Licht- und Elektronenmikroskopieaufnahmen werden Proben im Warmeinbettmittel WEM-REM (Cloeren Technology GmbH) eingebettet und anschließend geschliffen und poliert. Für die Elektronenmikroskopie werden zudem Proben mit Kohlenstoff beschichtet, um Aufladungseffekte im Rasterelektronenmikroskop (REM) zu vermeiden. Durchgeführt werden, neben der Bildgebung, auch Punktmessungen und Flächenanalysen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) mit einer Beschleunigungsspannung von 15 keV. Eine gute Einführung in die Thematik ist in *Kompakte Einführung in die Elektronenmikroskopie* [21] von G. Michler gegeben, woraus nachfolgend die relevanten Zusammenhänge erläutert werden.

Durch die Wechselwirkung der einfallenden Primärelektronen mit der Probe entstehen Rückstreuелеktronen, Sekundärelektronen und Röntgenstrahlung. Je nach Beschleunigungsspannung der Primärelektronenquelle und Ordnungszahl der in der Probe befindlichen Atome, variiert die Größe und Form des Wechselwirkungsvolumens zwischen Primärelektronen und Probe. Eine größere Ordnungszahl führt zu einem kleineren Wechselwirkungsvolumen. Grundsätzlich handelt es sich um eine Oberflächenanalyse der Probe. Die beiden entstehenden Elektronenarten dienen der Bildgebung. Durch den Primärelektronenstrahl können Elektronen in ein höheres Energieniveau gehoben werden. Bei „Zurückfallen“ in eine energetische tieferliegende Elektronenschale entsteht Röntgenstrahlung. Die entstehende Röntgenstrahlung ist für jedes Element charakteristisch und liefert somit Aufschluss über die Zusammensetzung der Probe auf atomarer Ebenen. Die Röntgenbremsstrahlung wird im verwendeten Sensor nicht gefiltert und ist damit Teil der aufgezeichneten Spektren. Der Sensor ist mit einem Polymerfenster ausgerüstet, welches auch für niederenergetische Strahlung $\leq 1\text{keV}$ transparent ist. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie kann die Zusammensetzung in einzelnen Probenpositionen oder in einer Flächenanalyse (sogenanntes *Mapping*) quantifiziert werden.

Eine Zusammenfassung der Wirkweise und zu beachtenden Maschineneinstellungen ist in *Energy-dispersive X-ray spectroscopy* von J. Bernardi [22] gegeben, woraus nachfolgend die relevanten Zusammenhänge komprimiert wiedergegeben werden. Die Ausdehnung des Wechselwirkungsvolumens hängt wie bereits erwähnt bei konstanter Beschleunigungsspannung von der Ordnungszahl der bestrahlten Elemente ab. Aber auch die Beschleunigungsspannung selbst hat maßgeblichen Einfluss auf die Ausdehnung des Wechselwirkungsvolumens: eine Erhöhung von 5 keV auf 20 keV vergrößert das Volumen in Kohlenstoff um ca. das Zehnfache! Die Beschleunigungsspannung sollte um ca. den Faktor 1,5 bis 3,0 größer sein als die größte zu analysierende Ionisierungsenergie. Das Wechselwirkungsvolumen bestimmt maßgeblich die räumliche Auflösung der Röntgenspektroskopie. Die Beschleunigungsspannung sollte somit möglichst niedrig, aber dennoch hoch genug gewählt werden, um die beste Auflösung bei noch ausreichender Anregung aller zur Analyse notwendigen Elemente zu erreichen. Für Tantal ist ein zu analysierendes Signal bei 8,146 keV des L_{α_1} -Übergangs (von Energieniveau M_V zu L_{III}) zu erwarten [23]. Alle weiteren, für diese Arbeit relevanten, Übergangsenergien liegen

bei niedrigeren Werten. Somit sind die gewählten 15 keV Beschleunigungsspannung im notwendigen Überschussbereich des 1,5- bis 3,0-fachen der Übergangsenergie.

Sind die zu untersuchenden Strukturen sehr klein (beispielsweise Phasenbildung an Korngrenzen, fein verteilte Ausscheidungen oder Zweitphasen mit einem geringen Volumenanteil) kann das Wechselwirkungsvolumen des Primärelektronenstrahls die Ausdehnung der Struktur überschreiten. Dadurch erhielte man im Signal einen Anteil aus den umliegenden Körnern. Damit ist eine quantitative Auswertung der Daten nicht mehr möglich. Weiterhin ist zu beachten, dass Übergangsenergien unterschiedlicher Elemente ähnlich groß sein können. Elemente mit höherer Ordnungszahl besitzen eine Vielzahl theoretisch möglicher Elektronenübergänge. In Abbildung 2.5 sind die Übergangsenergien der Elemente Al, Nb, O und Ta [24] gezeigt. Die gezeigte relative Intensität ist dabei innerhalb eines Elements direkt korreliert mit der Wahrscheinlichkeit der Schalenübergänge für ein Element. Die Intensitäten sind jeweils auf die elementspezifisch intensitätsstärkste Übergangsenergie normiert. In einem realen Röntgenspektrum besitzen die Intensitäten eine Halbwertsbreite, die ein zusätzliches Überlappen nah beieinander liegender Übergangsenergien verursacht. Einige relevante Übergangsenergien von Niob- und Tantalelektronen liegen im Bereich 2 keV bis 3 keV energetisch nah beieinander [22–24]. Eine quantitative Auswertung der Signale wird dadurch beeinträchtigt werden, wohingegen qualitative Aussagen hinsichtlich der Hauptbestandteile einer analysierten Phase und deren grob geschätzte Zusammensetzung möglich sind.

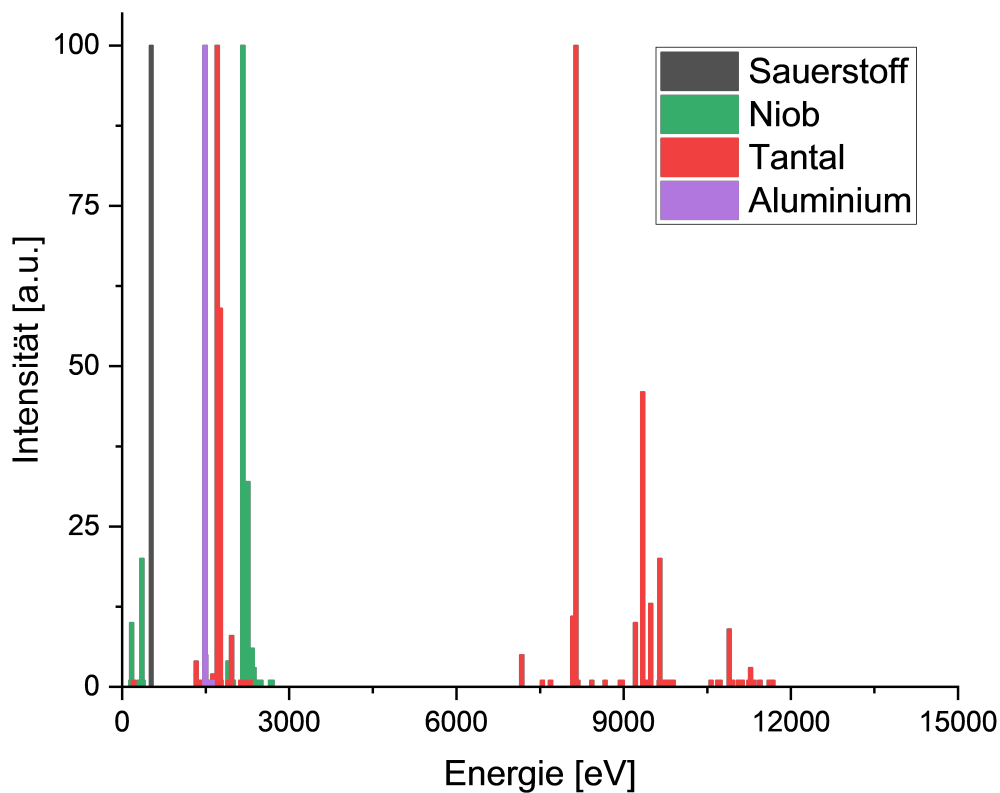


Abbildung 2.5: Übergangsenergien mit zu erwartenden relativen Intensitäten im Röntgenspektrum bis 15 keV mit Werten von Johnson und White [24].

2.2.3 Thermische Analysen

Nach DIN 51005 [25] sind thermische Analysen Messmethoden, bei denen die Analyse der Änderung einer Probeneigenschaft in Abhängigkeit einer aufgezwungenen Temperaturänderung steht. Die für diese Arbeit relevanten Verfahren der thermischen Analyse werden nachfolgend erläutert. Grundsätzlich gilt für alle thermischen Analysen in dieser Arbeit eine Heiz- und Kühlrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Falls bei einzelnen Messungen die Raten anders gewählt sind, ist dies explizit gekennzeichnet.

2.2.3.1 Differenz-Thermoanalyse

Die Differenz-Thermoanalyse (DTA) wird in DIN 51005 [25] als die Analyse der Temperaturdifferenzänderung zwischen Probe und Referenz bezeichnet, wobei Probe und Referenz eine gleichzeitige und gleichartige Temperaturänderung aufgezwungen wird. Die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz wird üblicherweise als Funktion der Zeit gemessen und anschließend, auf die parallel aufgezeichnete, absolute Temperatur bezogen dargestellt [26]. Idealerweise müsste man das Messsignal auf die Proben-temperatur beziehen. Da diese jedoch bei einer Reaktion inhomogen ist, wird die Messung häufig auf die Temperatur des Referenztiegels bezogen [26]. Die Temperatur der Referenzseite ist mit der Temperatur der Probenseite nahezu gleich oder mit einer kleinen konstanten Abweichung versehen [26]. Das Differenz-Signal zeigt durch Reaktionen hervorgerufene Anomalien im Temperatur-Zeit-Profil empfindlicher an als das Temperatur-Zeit-Profil der Probe, da die aufgezwungene Temperaturänderung der Probe durch die Differenz zur Referenzseite im Messsignal eliminiert wird [26].

Im Allgemeinen ist das Differenzsignal, auch ohne stattfindende Reaktionen, ungleich null, da sich die temperaturabhängigen Wärmekapazitäten der Proben- und Referenzseite unterscheiden und die Messaufbauten nie ideal symmetrisch sind. Wird eine Probe aufgeheizt oder abgekühlt und wird dabei eine Phasentransformation erreicht, entsteht im Signal ein endothermer beziehungsweise exothermer Ausschlag. Diese Information kann mit dem Phasendiagramm korreliert werden [26]. Durch Unterkühlungseffekte und mangelnde Diffusion („Einfrieren von Ungleichgewichtszuständen“) können die Ausschläge jedoch bei Temperaturen entstehen, die nicht der Gleichgewichtslage und damit nicht dem Phasendiagramm entsprechen [26].

Für die Hochtemperatur-Differenz-Thermoanalyse wird das Gerät setaram setsys Evolution genutzt. Es ist im Anhang in Abbildung A.3 schematisch und fotografisch dargestellt. Die setsys ist mit einem Graphit-Ofenrohr und Graphit-Heizelementen ausgestattet. Der gleichzeitig als Messsystem fungierende Probenträger besteht aus W5-Thermoelementen (Wolfram-Rhenium). Der Messaufbau lässt Temperaturen bis 2400°C zu und wird mit Argon als Prozessgas betrieben. Das Gerät verfügt zusätzlich über eine Thermowaage, die eine simultane thermische Analyse (STA) ermöglicht. Diese Funktionalität wird in den durchgeführten Experimenten nicht genutzt, da sie aufgrund der verschlossenen Tiegel keine Informationen zur Messung beiträgt.

Die Proben werden in Form von gepressten Pellets (ca. 50–150 mg) in die Tiegel eingelegt. Die Tiegel und Tiegeldeckel bestehen aus Wolfram und zeigen für manche Oxidschmelzen eine so gute Benetzbarkeit, dass die Schmelze an den Tiegelwänden nach oben kriecht und aus dem Tiegel herausläuft. Um die Messungen auswertbar zu halten und das Messsystem zu schützen, werden die Deckel der Wolframtiegel in einem MAM-1 Lichtbogenofen (Edmund Bühler GmbH) in einer Handschuhbox einmalig am Rand geschmolzen. Somit entsteht ein luftdicht verschlossener Tiegel.

In der Basislinie treten bereits bei der Messung mit zwei leeren Tiegeln, im Verlauf des Heizens und Abkühlens, kleine Sprünge und Krümmungen auf. Diese können einerseits auf minimalen Bewegungen der Tiegel oder der Messapparatur, aufgrund der thermischen Ausdehnung oder einem Spannungsabbau, beruhen oder andererseits aus Schwingungen des Messkopfes durch den Argonstrom entstehen. Solche Abweichungen vom idealen Verhalten der Basislinie werden in dieser Arbeit als Artefakte bezeichnet. Kritisch werden diese Artefakte nur, wenn sie in direkter Umgebung eines auszuwertenden Signalbereichs liegen oder in der gleichen Größenordnung der zu untersuchenden endothermen Signalausschläge sind. Die analysierten exothermen Signalausschläge der Kristallisation sind aufgrund von Unterkühlung und damit rascher Erstarrung meist deutlich von Artefakten zu unterscheiden.

Die Kalibrierung des Geräts kann aufgrund der Wolframtiegel nicht mit den von Della Gatta et al. [27] und Hemminger und Cammenga [26] vorgeschlagenen Metallen (Fixpunkte der ITS-90) durchgeführt werden. Stattdessen wird die aufgezeichnete Proben-temperatur mit den Schmelzpunkten der reinen Oxide Aluminiumoxid, Tantalpentoxid und Niobpentoxid überprüft und korrigiert. Zur Auswertung der Temperatur wird nach Della Gatta et al. [27] die Onset-Temperatur beim Aufheizen ausgewertet. Die extrapolierte Onset-Temperatur ist der Schnittpunkt der interpolierten Basislinie mit der linear vom Umkehrpunkt des endothermen Signalausschlags aus extrapolierten Linie. Aluminiumoxid weist keine Unterkühlung auf, wohingegen die beiden Pentoxide Unterkühlungen von bis zu 100 K zeigen. Das Aufheizverhalten war bei allen Oxiden wiederholbar. Abbildung 2.6 zeigt die Signale der Differenz-Thermoanalyse der drei binären Oxide. Die Abbildungen sind im Anhang (Abschnitt A.4.1) nochmals separat und größer dargestellt. Alle gezeigten Signale eines Diagramms stammen aus dem gleichen Experiment. Die Heiz- und Kühlsegmente sind direkt aneinandergereiht.

In Abbildung 2.6a) ist zu erkennen, dass keine signifikante Unterkühlung für Al_2O_3 auftritt und die exothermen Signale beim Abkühlen bei der gleichen Temperatur eintreten, wie die endothermen Signale des Aufheizens. Bei Tantalpentoxid (Abbildung 2.6b)) ist im ersten Abkühlsegment noch keine deutliche Unterkühlung zu verzeichnen. Beim zweiten Abkühlen ist das exotherme Signal jedoch stark zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Eine starke Unterkühlung von circa 100 K ist von Löffler et al. [28] bei Experimenten für Ta_2O_5 mit gelöstem ZrO_2 gezeigt. Eine Erklärung für die schwankende Unterkühlung kann in dieser Arbeit nicht gegeben werden. Die Schmelze wurde demnach stark unterkühlt und aufgrund dessen werden nur die beiden endothermen Signale des Aufheizens für die Bestimmung des Schmelzpunkts ausgewertet. Ein ähnliches Bild zeigt

sich auch für Niobpentoxid in Abbildung 2.6c): Die drei endothermen Signale beim Aufheizen liegen nah beieinander und die exothermen Signale beim Abkühlen zeigen eine deutliche Unterkühlung an. Die rasche Erstarrung führt wegen der freiwerdenden Kristallisationswärme zu einer leichten Temperaturerhöhung der Probe. Die exothermen Signalausschläge haben dabei keine Spitze, sondern zeigen die Form einer Schlaufe. Ein vergrößerter Bildausschnitt dazu ist im Anhang in Abbildung A.22 gezeigt. Es werden ausschließlich die endothermen Signale für die Bestimmung der Schmelztemperatur ausgewertet.

Die gemessenen Schmelzpunkte und zugehörigen Literaturdaten sind in Tabelle 2.3 gegeben. Daraus lässt sich die lineare Korrekturfunktion Gleichung 2.2 ermitteln.

$$T_{\text{korr}} = T_{\text{exp}} + 44\text{ °C} - 0,036 \cdot T_{\text{exp}} \quad (2.2)$$

T_{korr} ist dabei die korrigierte Proben­temperatur und T_{exp} die vom Gerät angezeigte und ausgegebene Proben­temperatur. Die grafische Darstellung der Messpunkte und der linearen Regressionsfunktion sind in Abbildung 2.6d) gezeigt. Obwohl diese Korrektur keine Kalibrierung wie mit den ITS-90 Metallen ersetzen kann, zeigt sie die Temperaturabweichung der angezeigten Temperatur gegenüber der tatsächlichen Temperatur sinnvoll auf. Die von der IUPAC geleitete Arbeitsgruppe [29] zur Bestimmung des Schmelzpunkts von Al_2O_3 führte einen Ringversuch mit demselben Ausgangsmaterial an neun Laboren durch. Der aus den Ergebnissen ermittelte Literaturwert wird mit einer Standardabweichung von 8,4 K angegeben, wobei sechs von neun Laboren Werte von 2054°C oder 2055°C angeben [29]. Daraus leitet die Arbeitsgruppe den anzunehmenden Wert von ± 6 K ab [29]. Der Literaturwert für Ta_2O_5 wird von der Literaturevaluation von Garg et al. [30] verwendet. Die zugehörige Originalliteratur ist die Arbeit von Reisman et al. [19]. Der Wert stammt aus einem Heizversuch mit pyrometrischer Temperaturbestimmung und optischer Schmelzpunkterfassung. Die Kalibrierung des Aufbaus zeigt eine gute Übereinstimmung von Mess- und Literaturwert des Schmelzpunktes der verwendeten Substanzen. Die Autoren geben an, dass in Versuchen unter optimalen Bedingungen Werte im Bereich von ± 10 K um den Mittelwert reproduziert werden können. Für die Bestimmung des Schmelzpunkts von Nb_2O_5 nutzt Elliott [31] einen ähnlichen Aufbau. Die Proben­temperatur in einem Ofen wird über ein Pyrometer erfasst, und optisch das Schmelzverhalten bewertet. Es wird keine Angabe zu Messunsicherheiten, zur Wiederhol- und Reproduzierbarkeit gegeben.

Tabelle 2.3: Temperaturüberprüfung der setaram setsys Evolution: Schmelzpunkte binärer Oxide.

Substanz	diese Arbeit (nicht korrigiert) in °C	Literaturwert in °C
Al_2O_3	2085	2054 $\pm$ 6 [29]
Ta_2O_5	1895	1872 $\pm$ 10 [30]
Nb_2O_5	1505	1495 $\pm$ n.d. [31]

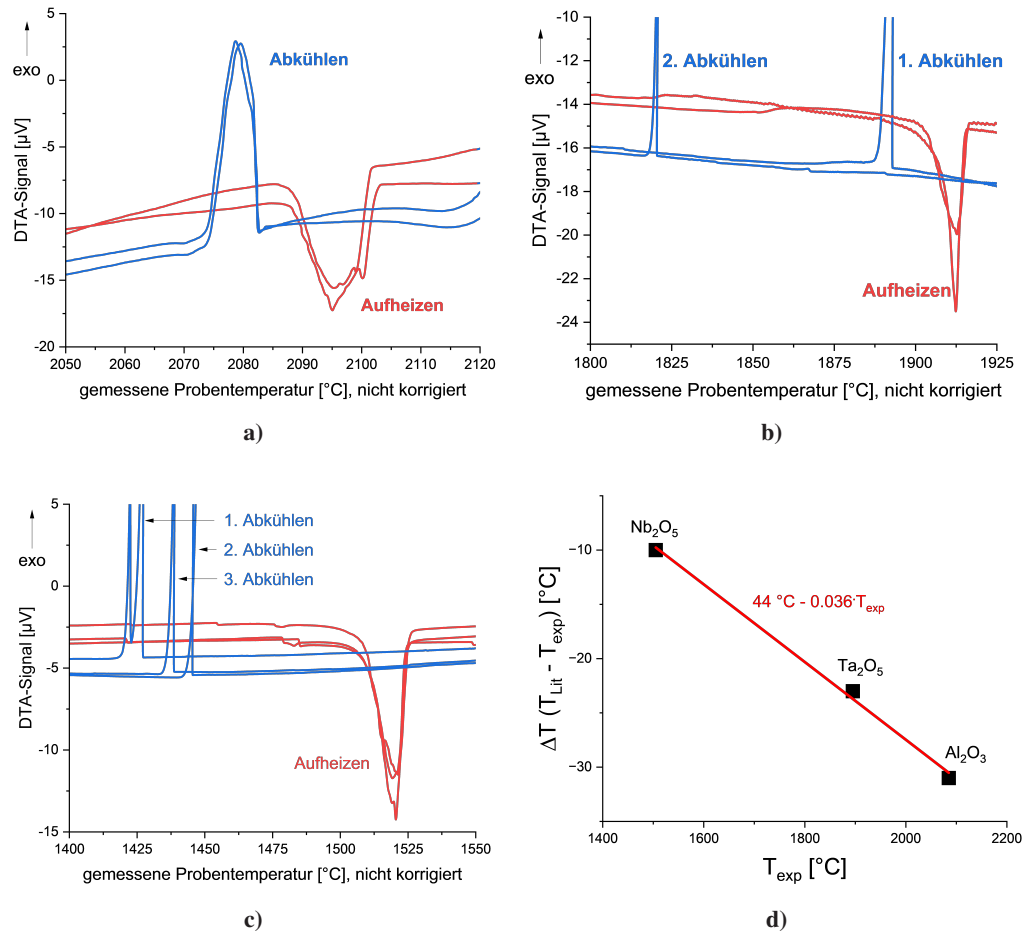


Abbildung 2.6: Signale der Differenz-Thermoanalyse der binären Oxide für die Bestimmung der Temperatur-Korrekturfunktion; a) Al_2O_3 ; b) Ta_2O_5 ; c) Nb_2O_5 ; d) Schmelzpunkte binärer Oxide und die erstellte Regressionsgerade.

2.2.3.2 Simultane thermische Analyse

Nach DIN 51005 [25] ist ein Simultanverfahren ein Verfahren, welches zwei oder mehr Techniken gleichzeitig auf eine Probe anwendet. Die simultane thermische Analyse kombiniert die in Abschnitt 2.2.3.1 beschriebene Messmethode der Differenz-Thermoanalyse mit der thermogravimetrischen Analyse (TG). Bei der Thermogravimetrie wird temperaturabhängig ein Massesignal aufgezeichnet. Somit können Rückschlüsse auf temperaturabhängige Masseänderungen gezogen werden. Der temperaturabhängige Massezuwachs in sauerstoffhaltigen Atmosphären (Luft und Argon-Sauerstoff-Gemische) kann somit analysiert werden.

Das genutzte Gerät STA 449 F3 Jupiter eco (Netzsch-Gerätebau GmbH) ist schematisch im Anhang in Abbildung A.4 abgebildet. Die verbauten Siliziumkarbid-Heizer des Ofens ermöglichen Messungen bis 1550 $^{\circ}\text{C}$. Der Gasraum des Wägesystems wird kontinuierlich mit Argon gespült und entlässt das Schutzgas nach oben in den Probenraum. Am Übergang zum Probenraum lassen sich, mittels der Spülgase 1 und 2, Gasgemische herstellen. Die verwendeten Durchflussregler erlauben Gasströme zwischen 1 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ und

200 ml·min⁻¹. Es wird mit Durchflussraten von 20 ml·min⁻¹ bis 70 ml·min⁻¹ gearbeitet. Am Gasauslass wird das Prozessgas auf dessen enthaltene Sauerstoffkonzentration mit einem SGMT5 Sauerstoffsensoren (ZIROX Sensoren und Elektronik GmbH) überprüft. Der Sensor wird regelmäßig mit der Schmelzpunktbestimmung von Gold in Al₂O₃-Tiegeln überprüft. Die extrapolierten Onset-Temperaturen des endothermen Signalausfalls beim Schmelzen der Goldprobe liegen im Bereich von ± 2 K des Literaturwerts von 1064°C [32].

2.2.3.3 Dynamische Differenzkalorimetrie

Im Gegensatz zur Differenz-Thermoanalyse, bei der die Temperaturdifferenz die Analysengröße ist, beschreibt die DIN 51005 [25] die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) als die Analyse der Wärmestromdifferenzänderung zwischen Probe und Referenz. Probe und Referenz wird durch den geregelten Ofen eine Temperaturänderung aufgezwungen. Es existieren zwei unterschiedliche Verfahren: Dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie und dynamische Leistungskompensations-Differenzkalorimetrie [25, 33–35]. Die Sensoren der Wärmestrom-Kalorimeter werden nach dem Aufbau der Messzelle in Plattensensoren, Turm-ähnliche Sensoren und Calvet-Sensoren unterschieden [35].

Die Sachbücher von Sarge et al. [33], Boettinger et al. [34] und Höhne et al. [35] liefern einen detaillierten Einblick in die Funktionsweise und Ergebnisauswertung für dynamische Differenzkalorimeter. Basierend darauf werden nachfolgend die relevanten Zusammenhänge beschrieben. Die verwendeten Geräte gehören zu den Wärmestrom-Kalorimetern mit Plattensensor. Das primäre Messsignal ist die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz, gemessen in Form einer durch die Thermoelemente erzeugten Spannung. Durch eine definierte wärmeleitende Verbindung der Proben- und Referenzseite, kann die Temperaturdifferenz (ΔT) zu einer Wärmestromdifferenz ($\Delta \Phi$) korreliert werden: $\Delta \Phi = \Phi_{FS} - \Phi_{FR} = f(\Delta T)$. Der schematische Aufbau einer Messzelle ist in Abbildung 2.7a) gegeben. Idealisert dargestellt, ist bei einer identischen Probe und Referenz, sowie einer perfekten Symmetrie der Apparatur, der Wärmestrom vom Ofen zur Probe Φ_{FS} gleich dem Wärmestrom vom Ofen zur Referenz Φ_{FR} . Dann ist das Messsignal gleich null. Tritt nun in der Probe eine Umwandlungsreaktion auf, wird ein Messsignal $\Delta T \neq 0$ gemessen. Da in der Realität weder die Referenz identisch zur Probe ist, noch die Apparatur perfekt symmetrisch ist, wird immer eine Temperaturdifferenz, ohne Umwandlungsreaktion in der Probe, gemessen. Die Asymmetrie des Geräts und die Masseunterschiede der Tiegel werden über eine Basislinienmessung erfasst, die von der Messung abgezogen wird. Inwiefern die ausgegebene Wärmestromdifferenz $\Delta \Phi$ der realen Wärmestromdifferenz entspricht, muss über eine Kalibrierung erfasst und überprüft werden. Dazu liefert die Arbeit von Della Gatta et al. [27] eine Methodenbeschreibung und die Empfehlung für zu verwendende Kalibrierstandards.

Je nach Umgebungsbedingungen (Temperatur und Prozessgas) müssen unterschiedliche Thermoelemente genutzt werden. Sie unterscheiden sich in Oxidationsbeständigkeit, Temperaturbeständigkeit und in ihrer temperaturabhängigen Spannungsänderung. Einen

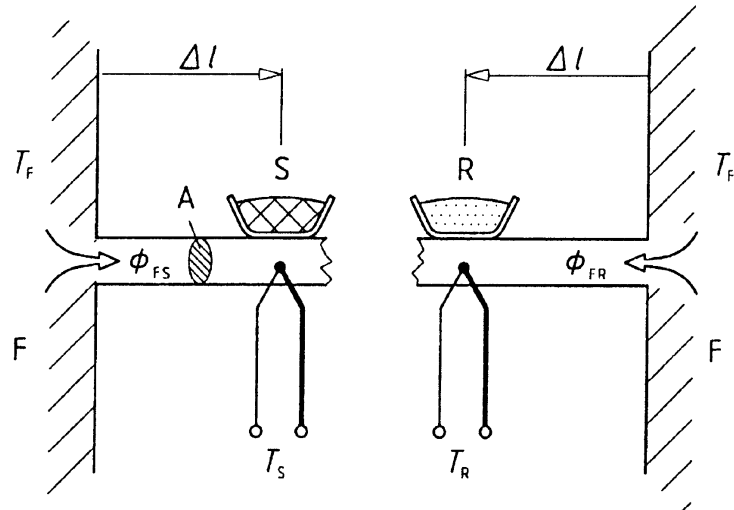
grafischen Überblick über die unterschiedlichen Kennlinien (erzeugte Spannung über Temperatur) ist in Abbildung 2.7b) gegeben [36]. Die verwendeten Geräte sind mit Typ E und Typ S Thermoelementen ausgerüstet. Zu erkennen ist, dass die Kennlinie des Typs E eine in etwa 8-fach größere Steigung als die Kennlinie des Typs S hat. Somit sind mit dem Typ E bessere Messergebnisse zu erzielen, da sich das Signal-Rauschverhältnis weniger auf die Auswertung der Kurve auswirkt als beim Typ S. Mit dem Typ S hingegen können dafür Werte bei höheren Temperaturen gemessen werden. In Abbildung 2.7b) sind die maximalen Einsatztemperaturen ebenfalls zu erkennen. Die genutzten Temperaturbereiche werden bei den nachfolgenden Gerätebeschreibungen und Ergebnissen näher beschrieben und diskutiert.

Zwei Wärmestrom-Kalorimeter werden zur Versuchsdurchführung eingesetzt: Eine Netzsch DSC 204 F1 und eine Netzsch DSC 404 F1. Der Silbersensor der 204 F1 besteht aus Tiegelkontaktflächen aus einer Nickel-Chrom Legierung mit Thermoelementen des Typs E. Die Tiegelkontaktflächen sind im Sensorkopf aus Silber eingefügt. Dahingegen beruht der Platinsensor der 404 F1 auf den oxidationsbeständigen Thermoelementen des Typs S. In der 404 F1 kann somit in inerter und oxidierender Atmosphäre gemessen werden. In beiden Kalorimetern werden die Messungen mit einem Gasstrom von $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ durchgeführt.

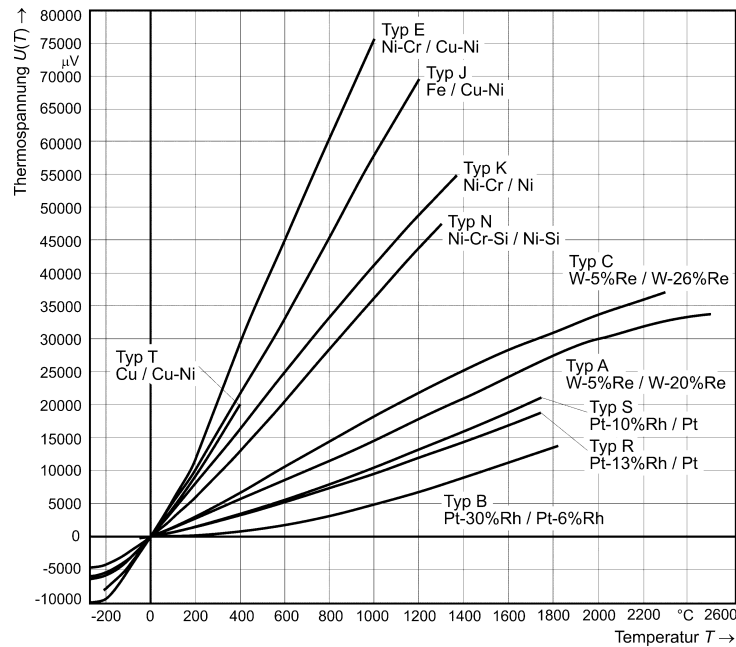
Der Aufbau der 204 F1 ist im Anhang in Abbildung A.5a) gezeigt. Dieses Gerät hat einen automatischen Probenwechsler (Abbildung A.5b)), der bis zu 192 Tiegel aufnehmen kann. Messungen mit der 204 F1 können von -100°C bis 500°C in Aluminiumtiegeln (*concavus* Tiegel, Netzsch-Gerätebau GmbH) durchgeführt werden. Die Kühlung wird mit flüssigem Stickstoff durchgeführt. Das Kalorimeter wird in regelmäßigen Abständen mit den von Della Gatta et al. [27], der DIN 51007 oder NIST empfohlenen Referenzmaterialien Adamantan, Indium, Zinn, Bismut, Zink und Cäsiumchlorid (alle Netzsch-Gerätebau GmbH (Verkäufer), Hersteller nicht angegeben) kalibriert.

Für den Hochtemperaturbereich wird ein Netzsch 404 F1 Kalorimeter verwendet. Dessen schematischer Aufbau ist im Anhang in Abbildung A.6 gezeigt. Die 404 F1 ist mit einem Platinsensor mit Typ S Thermoelementen ausgestattet und es werden Platintiegel mit Platindeckeln (Netzsch-Gerätebau GmbH) verwendet. Damit sind Messungen in inerter und oxidierender Atmosphäre bis 1450°C möglich. Wärmekapazitätsmessungen können im Bereich 300°C bis 950°C ausgewertet werden, da darunter und darüber die Messsignale des Thermoelement-Typs S keine ausreichende Qualität für das Bestimmen der Wärmekapazität besitzen. Oberhalb von circa 950°C kann die Wärmestrahlung, die von der Probe ausgeht nicht mehr vernachlässigt werden. In einem Kalorimeter mit Plattensensor begrenzt dieser Effekt das Auswerten der Wärmekapazität, da die Wärmestrahlung nicht vom Sensor detektiert wird.

Für Wärmekapazitätsmessungen werden Saphirscheiben (Netzsch-Gerätebau GmbH) als Referenzmaterial für die Auswertemethode nach DIN 51007 [37], wie in Della Gatta et al. [27] beschrieben, verwendet. Beispielhafte Wärmeflusskurven zur Veranschaulichung der in der nachfolgenden Methodenbeschreibung verwendeten Begriffe sind in Abbildung 2.8



a)



b)

Abbildung 2.7: a) Skizze zur Veranschaulichung der Wärmeströme in einem dynamischen Differenzkalorimeter mit Plattensensor [35]; b) Kennlinien von Thermoelementen [36].

gezeigt. Für solche Messreihen wird zunächst eine Messung mit leerem Probenziegel durchgeführt, um die sogenannte Basislinie Φ_0 zu bestimmen. Der Referenzziegel bleibt bei allen Messungen leer. Nun wird eine Messung mit dem Referenzmaterial Saphir (Wärmefluss Φ_R) im Probenziegel durchgeführt. Im Anschluss daran wird die Probe (Wärmefluss Φ_P) gemessen. Alle drei Messungen müssen mit dem gleichen Temperaturprofil durchgeführt werden.

Eine eventuell auftretende Differenz zwischen den isothermen Segmenten vor und nach dem Heizsegment wird als lineare Korrektur in allen Messungen berücksichtigt [27].

Gleichung 2.3 zeigt die lineare Korrektur eines Wärmestroms Φ_i zwischen der Startzeit t_{st} und Endzeit t_{end} eines Heizsegments [27]. Daraus ergeben sich die korrigierten Wärmeströme für die Basislinienmessung Φ_0^{korr} , die Referenzmessung Φ_R^{korr} und die Probenmessung Φ_P^{korr} . Anschließend wird die Basislinie Φ_0^{korr} von den Referenz- und Probenmessungen (Φ_R^{korr} und Φ_P^{korr}) subtrahiert. Mit der bekannten Wärmekapazität des Referenzmaterials und der Proben- und Referenzmasse lässt sich aus Gleichung 2.4 die Wärmekapazität der Probe berechnen [35]. Gleichung 2.4 ist unter der Annahme gültig, dass die zur Temperaturerhöhung der Probe und Referenz benötigten Wärmemengen ähnlich sind und damit Gleichung 2.5 gilt [35].

$$\Phi_i^{korr} = \Phi_i - \left(\Phi_{iso,st,i} + \frac{\Phi_{iso,end,i} - \Phi_{iso,st,i}}{t_{end} - t_{st}} \right) (t - t_{st}) \quad (2.3)$$

$$C_{P,Probe} = \frac{\Phi_P^{korr} - \Phi_0^{korr}}{\Phi_R^{korr} - \Phi_0^{korr}} \cdot \frac{m_{Referenz}}{m_{Probe}} \cdot C_{P,Referenz} \quad (2.4)$$

$$m_{Probe} \cdot C_{P,Probe} \approx m_{Referenz} \cdot C_{P,Referenz} \quad (2.5)$$

Die Referenzprobe besitzt einen sehr gut bestimmten und international anerkannten Wert für die Wärmekapazität, mit dem das Messsignal (Spannung) einem Wärmefluss zugeordnet werden kann. Folglich kann dem Messsignal der Probe ein Wärmefluss in die Probe zugeordnet werden. Es handelt sich also um eine Art Wärmeflusskalibrierung, die bei jedem Messdurchlauf durchgeführt wird. Letztlich erhält man über die Massen der Referenz und Probe die Wärmekapazität der Probe. Für ein gutes Ergebnis müssen die benötigten Wärmemengen zum Aufheizen, die sogenannte thermische Masse, der Referenz und Probe ungefähr gleich sein. Hierfür wird die Wärmemenge der Probe zunächst über die Kopp-Neumann-Regel [38] abgeschätzt und eine passende Referenz gewählt.

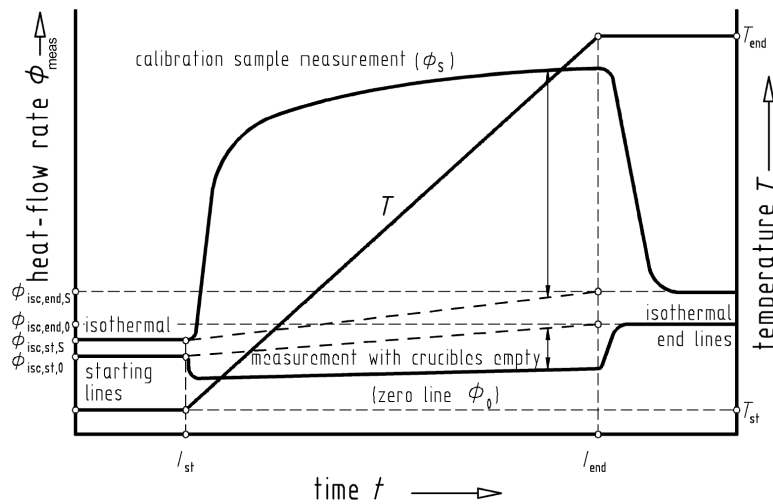


Abbildung 2.8: Beispielhafte Wärmeflusskurven zur Methodenbeschreibung von Wärmekapazitätsmessungen von Della Gatta et al. [27].

Die Messunsicherheit bei der Wärmekapazitätsbestimmung wird von Höhne et al. [35] für Wärmestrom-Kalorimeter mit Plattensensoren grundsätzlich mit $\pm 5 \%$ angegeben.

Diese Einschätzung findet sich auch in den Veröffentlichungen von Paulechka [39] und Finster et al. [40] wieder. Als größter Einflussfaktor wird von Höhne et al. [35] die Unsicherheit aus den gemessenen Wärmeströmen genannt. Weitere, aber weniger relevante, Einflüsse stammen aus dem Wiegen der Proben und Referenzen, aus der Platzierung der Tiegel, den unterschiedlichen Tiegeln (im Falle des automatischen Probenwechslers bei der 204 F1), der Probeninhomogenität und der tatsächlichen Wärmekapazität der verwendeten Referenzen. Ein weiterer Faktor ist die Differenz zwischen der gemessenen Temperatur und der tatsächlichen Probentemperatur. Durch die Kalibrierung mit den extrapolierten Onset-Temperaturen der „Schmelzsignale“ von Metallen, wird versucht, die Messunsicherheit, bezogen auf die Probentemperatur, zu minimieren. Selbst bei sehr sorgfältig durchgeführten Kalibrierungen muss laut Höhne et al. [35] mit mindestens ± 1 K Unsicherheit gerechnet werden.

Die Verwendung von Platintiegeln schließt die Kalibrierung mit Metallen aufgrund von Reaktionen mit den Metallschmelzen aus. Um die Abweichung der aufgezeichneten Temperatur gegenüber der tatsächlichen Probentemperatur abschätzen zu können, wurden Platintiegel mit Aluminiumoxid-Einsätzen ausgerüstet und die „Schmelzsignale“ von Zink und Gold ausgewertet. Die Signale des Aufschmelzens sind im Anhang in Abbildung A.25 und Abbildung A.26 gezeigt. Für Gold ergibt sich eine Abweichung von $-3,9$ K gegenüber dem Literaturwert von $1064,2^\circ\text{C}$ (Preston-Thomas [32]). Für Zink ergibt sich eine Abweichung von $-1,2$ K zum Literaturwert von $419,5^\circ\text{C}$ (Preston-Thomas [32]). Diese Ergebnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung von Mess- und Literaturwert ohne Verwendung einer Temperaturkalibrierung. Da Wärmekapazitäten im Messbereich dieser Arbeit innerhalb kleiner Temperaturintervalle nur gering von der Temperatur abhängen und in dieser Arbeit mit den Geräten keine „Schmelzsignale“ analysiert werden, ist die aus der fehlenden Temperaturkalibrierung stammende Messunsicherheit in der allgemein annehmbaren von Höhne et al. postulierten Unsicherheit von ± 5 % enthalten. Nachfolgend wird detailliert die Unsicherheit analysiert, die aus den Wärmeflüssen stammt.

In Abbildung 2.9 werden die Auswertungen der Unsicherheiten der Wärmefluss-Signale der beiden verwendeten Geräte dargestellt. Die nach Gleichung 2.3 korrigierten Kurven Φ_i^{kor} sind in Abbildung 2.9 gezeigt. Zwischen den beiden Kalorimetern existieren leichte Unterschiede: Bei den Messungen der DSC 204 F1 wurden fünf verschiedene Saphirscheiben gemessen, die alle in eigenen Tiegeln eingelegt waren und vom automatischen Probenwechsler auf dem Messsensor positioniert wurden. Für alle Messungen wird dieselbe Basislinie zur Korrektur angewendet. Bei den Messungen mit der DSC 404 F1 wurden drei verschiedene Saphirscheiben in demselben Tiegelsatz gemessen und jeweils eigene Basislinienkorrekturen verwendet (klassische 3-Schritt-Methode). Die gezeigte Analyse beinhaltet somit auch Einflüsse der Probenpositionierung, der Tiegel (nur 204 F1) und Basislinien (nur 404 F1). Da Saphir als zertifiziertes Standardreferenzmaterial verwendet wird, kann der Einfluss aus der Abweichung zwischen Literaturwert und tatsächlicher Wärmekapazität der Probe laut Höhne et al. [35] vernachlässigt werden. In Abbildung 2.9a) sind die Signalkurven ($n = 20$, normiert auf 1 mg) der DSC 204 F1 und

die ermittelte erweiterte Unsicherheit ($k=2$) dargestellt. Die erweiterte Unsicherheit U ergibt sich aus $U = u \cdot k$ wobei k der Erweiterungsfaktor und u die Standardunsicherheit ist. Die Standardunsicherheit u ergibt sich durch $u = s/\sqrt{n}$ aus der Standardabweichung s und der Anzahl an evaluierten Messungen n . Es ergibt sich eine erweiterte Unsicherheit U von 1,5 % bis 2,5 % des Mittelwerts. Für die in Abbildung 2.9b) gezeigte Auswertung wird in gleicher Weise vorgegangen ($n = 14$). Die Auswertung ergibt eine erweiterte Unsicherheit für den Wärmefluss von 1 % bis 1,5 %.

Für beide Geräte ist eine Messunsicherheit für das Wärmeflussignal erkennbar, die nur geringfügig von der Temperatur abhängig ist. Im Fall der DSC 204 F1 liegt die geringste Unsicherheit bei ca. 205°C und für die 404 F1 zeigt sich eine kontinuierliche Vergrößerung der Unsicherheit mit steigender Temperatur. In den Messsignalen der 404 F1 ist zusätzlich zu erkennen, dass ab ca. 700°C das Rauschen der einzelnen Messsignale größer wird. Die Analysen zeigen, dass die relevanteste Unsicherheit für Wärmekapazitätsmessungen aus den aufgezeichneten Wärmeflüssen kleiner ist als die von Höhne et al. [35] angegebene „5 % Gesamtunsicherheit“. Somit kann die von Höhne et al. angegebene Unsicherheit verwendet werden. Für diese Arbeit werden die ermittelten Wärmekapazitäten grundsätzlich mit der Unsicherheit von 5 % angenommen.

Die experimentell bestimmten Wärmekapazitätswerte werden als Eingangsdaten für eine Regression genutzt, um eine Funktion zu finden, welche die diskreten Datenpunkte möglichst gut wiedergibt. Im Optimalfall ergeben die Daten aus beiden Geräten denselben Mittelwert im überlappenden Temperaturbereich (ca. 200°C bis 500°C). Wie später für die einzelnen Materialsysteme gezeigt, kann dies im Rahmen der Streuung zwischen den Messungen erreicht werden. Somit kann eine Regression über den gesamten Temperaturbereich durchgeführt und eine einzige Funktion für die mathematische Beschreibung der Wärmekapazität angegeben werden. Durchgeführt wird die Regression, die auf der Minimierung der Fehlerquadratsumme basiert, auf Basis aller Messpunkte (ca. 50000 bis 100000 Datenpunkte), mithilfe der Software OriginPro der OriginLab Corporation. Aufgrund der sehr großen Datenpunktanzahl besitzen die Funktionen ein extrem kleines Konfidenzintervall, da die Berechnung der Intervalle und die oben beschriebene Unsicherheit, proportional zu $1/\sqrt{n}$ ist. Visuell wären die 95 %-Konfidenzintervalle in den Abbildungen nicht zu erkennen. Eine sinnvolle Darstellung der Qualität des Datensatzes ist die Darstellung der 95 %-Vorhersageintervalle. 95 % aller Datenpunkte werden innerhalb dieses Intervalls erwartet. Würde ein weiterer Datenpunkt hinzugefügt werden, läge er mit 95 % Wahrscheinlichkeit innerhalb dieses Intervalls. Das Intervall ist nicht proportional zur Datenpunktzahl n .

2.2.3.4 Laser-Flash-Methode

Nach DIN EN ISO 18755 [41] wird die Laser-Flash-Methode (auch Laser-Flash-Analyse (LFA) genannt) verwendet, um die Temperaturleitfähigkeit α von Proben zu bestimmen. Bei der Laser-Flash-Analyse wird eine Probenseite durch einen Laserpuls erwärmt und die zeitabhängige Erwärmung der Probenrückseite detektiert. Aus der gemessenen

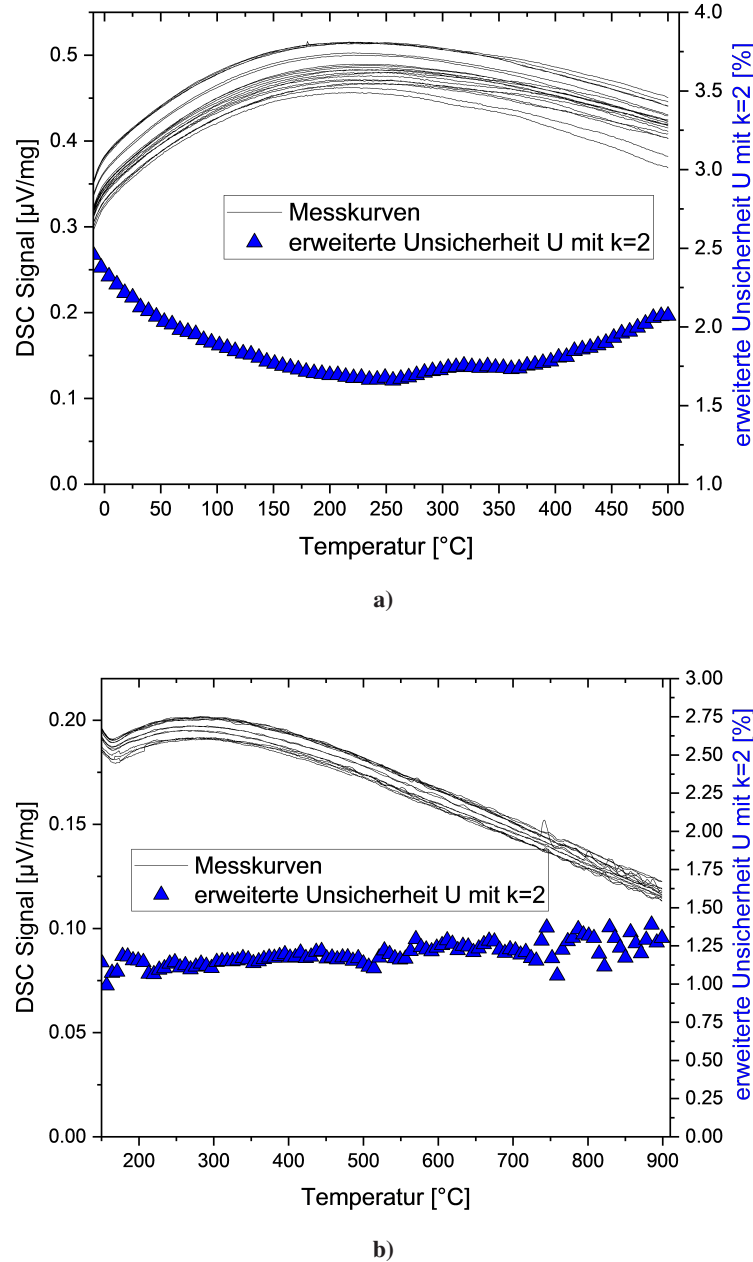


Abbildung 2.9: Signalkurven der dynamischen Differenzkalorimetrie von Saphir Referenzmessungen und die daraus ermittelte Unsicherheit des Wärmefluss-Signals der verwendeten Geräte; a) DSC 204 F1; b) DSC 404 F1.

Temperatur-Zeit-Kurve lässt sich die Temperaturleitfähigkeit durch das Halbanstiegszeitverfahren berechnen [41]. Hierfür wird das Regressionsmodell von Dusza [42] verwendet, welches Wärmeverlusteffekte und die finite Pulsbreite korrigiert. Je größer die Temperaturleitfähigkeit ist, desto schneller erwärmt sich die Probenrückseite. Die Anforderungen an die Probengeometrie sind, gemäß der Norm: Planparallele Oberflächen; eine ausreichende Dicke, sodass die Halbanstiegszeit mindestens das Fünffache der Pulsbreite beträgt; ein Durchmesser-Dicke-Verhältnis von mindestens 5:2 [41]. Um eine gute und vergleichbare Laserpulsabsorption und Emission an der Rückseite zu gewährleisten, werden die Probenoberflächen dünn mit Graphitspray beschichtet. Die verwendeten Proben

haben eine Dicke von ca. 2 mm und einen Durchmesser von ca. 10 mm. Damit ist das Durchmesser-Dicke-Verhältnis der Norm entsprechend. Es ergibt sich durch diese Geometrie eine Halbanstiegszeit von 500 ms bis 1000 ms. Die verwendete Laserpulsbreite der LFA 427 (Netzsch-Gerätebau GmbH) beträgt 1 ms. Die in dieser Arbeit angegebenen Unsicherheiten der Messergebnisse beziehen sich auf eine statistische Analyse der Messdaten von unterschiedlichen Proben und mehreren Messungen pro Probe und Temperatur. Die Überprüfung einer möglichen Abweichung von der aufgezeichneten Temperatur zur tatsächlichen Probentemperatur ist leider bauartbedingt nicht möglich. Das Thermoelement sitzt seitlich am Probenhalter. Somit ist die exakte Probentemperatur nicht zu bestimmen. Ein perfekt geeignetes Kalibriermaterial für die Laser-Flash-Analyse ist nicht erhältlich. Es wurden Graphit und BCR-724 (Pyroceram 9606, Corning Inc., USA) mehrfach in den letzten Jahren mit der verwendeten Anlage analysiert und Werte (im Rahmen der statistischen Streuung) gleich den Literaturwerten gemessen. Die Literaturwerte selbst sind im Fall von BCR-724 mit 6,1 % Unsicherheit (bei $k=2$) angegeben [43].

Zusammen mit der über das Archimedes-Prinzip bestimmten Dichte ρ des Probenkörpers und der mittels dynamischer Differenzkalorimetrie bestimmten Wärmekapazität C_P lässt sich mit Gleichung 2.6 die Wärmeleitfähigkeit λ berechnen.

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot C_P \quad (2.6)$$

Schlichting et al. [44] analysierten den Einfluss der Porosität auf die Wärmeleitfähigkeit von Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumdioxid und schlussfolgerten, dass der Zusammenhang $\lambda_{dense} = \lambda_{porous} \cdot (1 - 1,5\phi)^{-1}$, entsprechend den theoretischen Überlegungen von Maxwell aus dem Ende des 19. Jahrhunderts, eine passende Berechnungsmethode für perfekt dichtes Material widerspiegelt. Dabei ist λ_{dense} die Wärmeleitfähigkeit des perfekt dichten Materials, λ_{porous} die Wärmeleitfähigkeit des porösen Materials (Probe) und ϕ der Volumenanteil der Porosität der Probe. ϕ wird aus der experimentell bestimmten Dichte und der theoretischen Dichte (Literaturwerte) unter der Annahme geschlossener Porosität bestimmt. Diese Korrektur wird angewandt und in den Abbildungen der Wärmeleitfähigkeit als zusätzliches Resultat dargestellt. Die im Text genannten Werte beziehen sich, sofern nicht anders benannt, auf die Messergebnisse der porösen Proben. Die angegebenen Unsicherheiten sind durch Fehlerfortpflanzungsrechnung aus den Standardunsicherheiten der Dichte- und Temperaturleitfähigkeitsmessungen und dem Erweiterungsfaktor $k=2$ ermittelt worden. Die Einflüsse des 95 %-Vorhersagebands aus den C_P -Messungen werden zusätzlich dazu in den entsprechenden Grafiken angezeigt.

2.3 Die CALPHAD-Methode

Die „CALculation of PHase Diagrams“ (CALPHAD) Methode wird verwendet, um Informationen über die Kopplung von thermochemischen Größen und Phasendiagrammen in einer Datenbank aufzunehmen [45]. In einer CALPHAD-Datenbank werden analytische Beschreibungen der Gibbs-Energie-Funktionen aller im System vorhandenen Phasen eingebunden. Mit diesen temperatur-, druck- und zusammensetzungsabhängigen Funktionen können verschiedene thermodynamische und thermophysikalische Eigenschaften wie chemisches Potential, Enthalpie, Entropie und spezifische Wärmekapazität sowie Phasendiagramme berechnet werden. Für die meisten Festkörperanwendungen wird die Druckabhängigkeit nicht benötigt. Somit enthalten die meisten Datensätze nur temperatur- und zusammensetzungsabhängige Funktionen. Alle in dieser Arbeit optimierten thermodynamischen Parameter und Koeffizienten gelten für 1 bar. Alle in dieser Arbeit gezeigten Diagramme sind für einen Druck von 1 bar berechnet worden.

Ein weltweiter Konsens besteht in der Nutzung der Beschreibung von unären Systemen: Für die Beschreibungen der reinen Elemente wird sich auf die Datenbank der Scientific Group Thermodata Europe (SGTE) berufen, die die Beschreibungen von Dinsdale [46] enthält. Neuere Beschreibungen der reinen Elemente in sogenannten Datensätzen der 3. Generation enthalten Funktionen, die physikalisch realistischere Berechnungen bis zum absoluten Nullpunkt ermöglichen. Datensätze für viele binäre Systeme sind bereits in der Literatur vorhanden, wobei für einige Systeme mehrere Datensätze existieren, die zum Teil aufeinander aufbauen, aber manchmal auch widersprüchlich sind. Für viele ternäre Systeme liegen in der Literatur vollständig erfasste, auf Experimenten beruhende, Datensätze vor. Für Systeme mit vier oder mehr Komponenten wird häufig nur noch eine extrapolierende Rechnung mit der CALPHAD-Methode getätigt. Der experimentelle Aufwand für diese Systeme ist zu groß, um sie vollständig zu erfassen. Schlüsselexperimente können mit der CALPHAD-Methode gefunden werden, um die relevanten Phasengebiete analysieren zu können. Dazu müssen die unären, binären und ternären Systeme eine hohe Qualität und Extrapolierfähigkeit besitzen.

Die Sachbücher *Computational Thermodynamics: The Calphad Method* von Lukas et al. [47] und *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide* von Saunders und Miodownik [48] geben eine umfassende und gute Einführung in die CALPHAD-Methode. In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten Punkte komprimiert aufgeführt. Die Methode bietet eine sehr gute Möglichkeit zu extrapolieren. So sind mit gut modellierten binären Systemen häufig nur noch wenige ternäre Parameter zusätzlich notwendig, um die Gibbs-Energien der Phasen zufriedenstellend zu beschreiben. Für Systeme mit vier oder mehr Komponenten werden häufig keine weiteren semi-empirischen Parameter mehr benötigt. Die CALPHAD-Methode kann als Optimierungsmethode für Systeme mit zwei bis drei Komponenten angesehen werden und ist für höherkomponentige Systeme eine „vorhersagende Methode“. Selbstverständlich können, mit dem entsprechenden experimentellen Aufwand und Ab-initio-Berechnungen auch die Parameter eines höherkomponentigen Systems mit der CALPHAD-Methode vollständig

optimiert werden. Dagegen ist die hauptsächliche Limitierung der CALPHAD-Methode die fehlende Möglichkeit, eine Phase vorherzusagen, die nicht schon in den Subsystemen vorhanden ist. Aufgrund dieser Schwäche der Methode werden zunehmend Resultate aus Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen in die CALPHAD-Optimierung aufgenommen.

In Abbildung 2.10 sind die Prozessabläufe innerhalb der CALPHAD-Methode nach Seifert und Aldinger [45] schematisch dargestellt. Der obere Block enthält die Abläufe, die für das Erstellen einer Datenbank – die thermodynamische Optimierung der Parameter – notwendig sind. Aus Literaturdaten experimenteller und berechneter Art und aus Abschätzungen werden Modelle mit anpassbaren Parametern erstellt. Diese Parameter werden auf der Grundlage von experimentellen und berechneten Daten optimiert. Letztendlich wird ein Datensatz an Funktionen definiert, der das System beschreiben kann. Der zweite Block in Abbildung 2.10 enthält die Abläufe für die Anwendung eines Datensatzes: Gleichgewichte werden aus den Gibbs-Energien berechnet und daraus Phasendiagramme erstellt. Zudem können thermodynamische und thermophysikalische Größen, wie beispielsweise die spezifische Wärmekapazität, berechnet werden. Berechnungen zur Kinetik eines Systems setzen eine Erweiterung der Datensätze mit Mobilitätsdaten voraus, um die zeitliche Abhängigkeit von Phasenreaktionen abbilden zu können. Die Grundlage bildet jedoch die dargestellte Erstellung eines thermodynamischen Datensatzes. Für alle Berechnungen, Darstellungen und Optimierungsschritte wird in dieser Arbeit die Software Thermo-Calc verwendet [49]. In dieser Software wird für die Gleichgewichtsrechnung eine Minimierung der Gibbs-Energie bei konstanten Bedingungen (Temperatur, Druck und Zusammensetzung) durchgeführt. Der in Abbildung 2.10 dargestellte Prozess wird für jede Phase eines Systems durchgeführt.

2.3.1 Gibbs-Energie-Funktionen

Eine allgemeine Beschreibung der Gibbs-Energie findet sich in Gleichung 2.7 [47, 48]. Dieses Modell enthält den Referenz-, den idealen Mischungs- und den Exzessterm (Gleichung 2.8, 2.9 und 2.10) [47, 48]. Ein magnetischer Beitrag kann ebenso hinzugefügt werden. Dies ist für die vorliegende Arbeit nicht relevant und wird hier deshalb nur zur Vervollständigung ohne weitere Erklärung genannt.

$$G^\phi = {}^{ref}G^\phi + {}^{id}G^\phi + {}^{ex}G^\phi \quad (2.7)$$

$${}^{ref}G^\phi = \sum_i \sum_j \dots \sum_k y_i^{(1)} y_i^{(2)} \dots y_k^{(s)} G_{i,j,\dots,k}^\phi \quad (2.8)$$

$${}^{id}G^\phi = \frac{1}{\sum_s n^{(s)}} RT \sum_s \sum_i n_i^{(s)} y_i^{(s)} \ln y_i^{(s)} \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} {}^{ex}G^\phi &= {}^{ex2}G^\phi + {}^{ex3}G^\phi + \dots = \\ &\sum_s \sum_i \sum_j y_i^{(s)} y_j^{(s)} \sum_{r \neq s} \sum_k y_k^{(r)} L_{i,j,\dots,k}^\phi(T) + \dots + {}^{ex3}G^\phi + \dots \end{aligned} \quad (2.10)$$

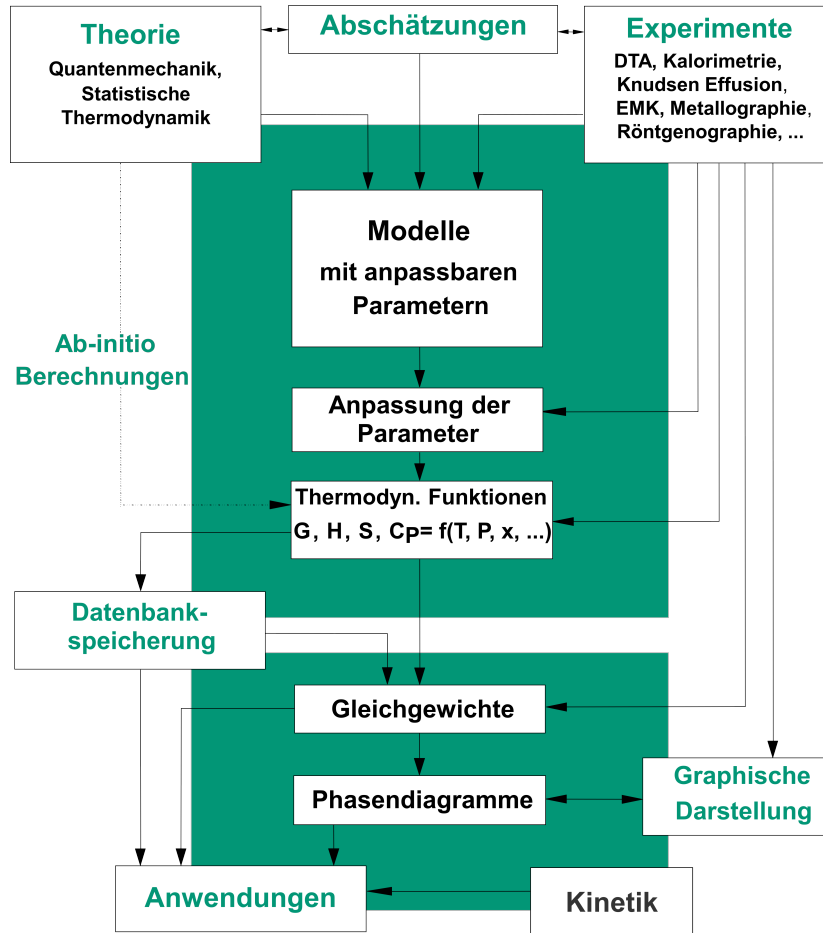


Abbildung 2.10: Prozessabläufe der CALPHAD-Methode nach Seifert und Aldinger [45].

Der Molenbruch der Spezies i im Untergitter s ist durch den Besetzungsanteil $y_i^{(s)}$ (Englisch: „site fraction“) gegeben. Die binären (${}^{\text{ex } 2}G^\varphi$) und ternären (${}^{\text{ex } 3}G^\varphi$) Exzessterme entsprechen den binären und ternären Wechselwirkungen in den Untergittern.

Unäre Systeme

Gleichung 2.7 vereinfacht sich im Fall eines reinen Elements i zu ${}^{\text{ref}}G^\varphi = GHSER_i(T)$. Dieser ist temperaturabhängig und wird mit einer Funktion folgender Art definiert:

$$GHSER_i(T) = A^\varphi + B^\varphi T + C^\varphi T \ln T + D^\varphi T^2 + E^\varphi T^3 + \dots \quad (2.11)$$

Die Gibbs-Energie-Funktion $GHSER_i(T)$ reiner Elemente bezieht sich dabei immer auf den Standardzustand (Englisch: standard element reference state (SER)) bei 298,15 K: $GHSER_i(T) = {}^\circ G_i^\varphi(T) - {}^\circ H_i^{SER}$ [47]. Dabei ist ${}^\circ H_i^{SER}$ die Enthalpie des reinen Elements i in seinem Referenzzustand. Dieser Referenzzustand ist üblicherweise der stabile Zustand bei 298,15 K und 1 bar. Gleichung 2.11 kann in mehrere Temperatursegmente unterteilt sein, wobei die Funktion dabei an den Segmentübergängen stetig und doppelt stetig differenzierbar sein muss. Die Datensammlung von Dinsdale [46] für unäre Phasenbeschreibungen ist weltweiter Konsens für CALPHAD-Modellierungen (in der SGTE-Datenbank enthalten und erweitert) und gibt über die thermodynamisch stabilen Modifikationen

zudem Beschreibungen für Gitterstabilitäten der Elemente in anderen Gittertypen an. Die zu Grunde liegende Idee der Gitterstabilitäten (*lattice stabilities*) ist von L. Kaufman [50] erstmals publiziert worden.

Stöchiometrische Phasen

Für die Modellierung und Berechnung stöchiometrischer Phasen kann eine weitere Vereinfachung angenommen werden: Es gibt n Untergitter und jedes Untergitter ist von einer einzigen Komponente besetzt. Somit existieren keine Beiträge der Mischungsenthalpie und die Gibbs Energie kann durch Gleichung 2.12 beschrieben werden:

$${}^{ref}G^\phi = \sum_i x_i G_i^{HSE}(T) + {}^{form}G^\phi(T) \quad (2.12)$$

In dieser Gleichung sind $G_i^{HSE}(T)$ die Gibbs Energien der reinen Elemente i in ihrem Referenzzustand (Englisch: standard element reference state (SER)). Die freie Bildungsenthalpie ist ${}^{form}G^\phi(T)$. Beide Energie Terme sind temperaturabhängig und folgen der Struktur von Gleichung 2.11.

Ionische Schmelzen

Zur Beschreibung von Oxidschmelzen kann das von Hillert et al. [51] eingeführte und der Idee von M. Temkin [52] für Salzschnmelzen folgende ionische Modell mit zwei Untergittern verwendet werden. In diesem Modell (Gleichung 2.13) sind Kationen (C) auf einem Teilgitter und Anionen (A), neutrale Spezies (B) und Leerstellen (Va) auf dem zweiten Teilgitter verteilt [47]:

$$(C_i^{v_i+})_P (A_j^{v_j-}, Va, B_k^0)_Q \quad (2.13)$$

Die Ladung der Anionen und Kationen wird durch v beschrieben und die Indizes i , j und k beziehen sich auf die Spezies. P und Q sind die Anzahl der Plätze auf den beiden „Untergittern“, die nicht konstant sind, um die Elektroneutralität zu erhalten. Schmelzen besitzen in der Realität keine Untergitter und das von Hillert et al. [51] gewählte Modell dient einzig der mathematischen Beschreibung von Anionen, Kationen und Leerstellen. In der vorliegenden Arbeit wird im Sinne des Modells der Begriff „Untergitter“ verwendet.

Mit diesem Modell kann eine Schmelze beschrieben werden, die ihren Charakter über den Zusammensetzungsbereich von metallisch zu ionisch ändert [51]. Um die Phasenbeschreibung auf ein metallisches System anzuwenden, wird das erste Untergitter mit entsprechenden Kationen gefüllt, während das zweite Untergitter mit negativ geladenen Leerstellen gefüllt wird. Das ionische Schmelzmodell ist dann in der Lage die, im ursprünglichen metallischen System beschriebenen, Wechselwirkungen abzubilden [48].

Die eingeführten hypothetischen Leerstellen auf dem Anionen-Untergitter sind zwingend notwendig, um die Elektroneutralität für metallische Schmelzen zu wahren. Die Ladung der hypothetischen Leerstellen entspricht Q [53]. Demnach ergibt sich für P die Gleichung 2.14 und für Q die Gleichung 2.15 [53]:

$$P = \sum_j (-v_j)y_{A_j} + Qy_{Va} \quad (2.14)$$

$$Q = \sum_i v_i y_{c_i} \quad (2.15)$$

Die Gesamtladung der beiden Untergitter muss entsprechend der Elektroneutralitätsbedingung betragsmäßig gleich sein. Die Gesamtladung der beiden Untergitter ergibt sich nach Gleichung 2.16 und Gleichung 2.17. Betrachtet wird hierbei die Valenz der Anionen v_j und Kationen v_i sowie die Ladung Q der hypothetischen Leerstellen und die Besetzungsanteile der jeweiligen Spezies y [53].

$$Ladung^P = \sum_i P v_i y_i \quad (2.16)$$

$$Ladung^Q = \sum_j Q v_j y_j + Q^2 y_{Va} \quad (2.17)$$

Substitutionsatome in binären Systemen

Für den vereinfachten Fall, dass nur ein einzelnes Untergitter benötigt wird und auf diesem die zwei Elemente eines binären Systems gegeneinander substituiert werden, vereinfachen sich die Gleichungen 2.8 - 2.10 zu den folgenden Gleichungen 2.18 - 2.20. Hierbei ist x_i gleichzeitig der gesamte Molenbruch der Komponente i im System und der Besetzungsanteil y_i auf dem Untergitter. $G_i^\varphi(T)$ beschreibt die Gibbs-Energie der reinen Komponente i in der Phase φ in Gleichung 2.18. Der Anteil der idealen Mischung wird in Gleichung 2.19 beschrieben. Gleichung 2.20 enthält neben den Molenbrüchen x_i und x_j den Term ${}^vL_{ij}^\varphi(T)$, welcher der temperaturabhängige Wechselwirkungsparameter zwischen den Komponenten i und j der v . Ordnung für die Phase φ ist. Das Polynom $\sum_v {}^vL_{ij}^\varphi(T)(x_i - x_j)^v$ in Gleichung 2.20 ist als Redlich-Kister Polynom [54] bekannt.

$${}^{ref}G^\varphi = \sum_i x_i G_i^\varphi(T) \quad (2.18)$$

$${}^{id}G^\varphi = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (2.19)$$

$${}^{ex}G^\varphi = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j \sum_v {}^vL_{ij}^\varphi(T) (x_i - x_j)^v \quad (2.20)$$

In Abbildung 2.11 ist der Einfluss der ersten fünf Terme des Redlich-Kister Polynoms $x_A x_B \sum_v {}^vL_{AB}^\varphi(T)(x_A - x_B)^v$ gezeigt. Die Grafik zeigt die Einflüsse auf die Mischungsenthalpie über den Zusammensetzungsbereich $0 \leq x_B \leq 1$ eines binären Systems mit einem zugrunde liegenden ${}^vL_{AB}^\varphi$ Wert von $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Terme bei denen v ungerade ist können dazu verwendet werden die berechnete Gibbs-Energie einer Phase in einer

Hälfte des Zusammensetzungsbereichs zu stabilisieren und gleichzeitig in der anderen Hälfte zu destabilisieren. Diese Möglichkeit wird in dieser Arbeit beispielsweise bei der Modellierung der Schmelzphase genutzt.

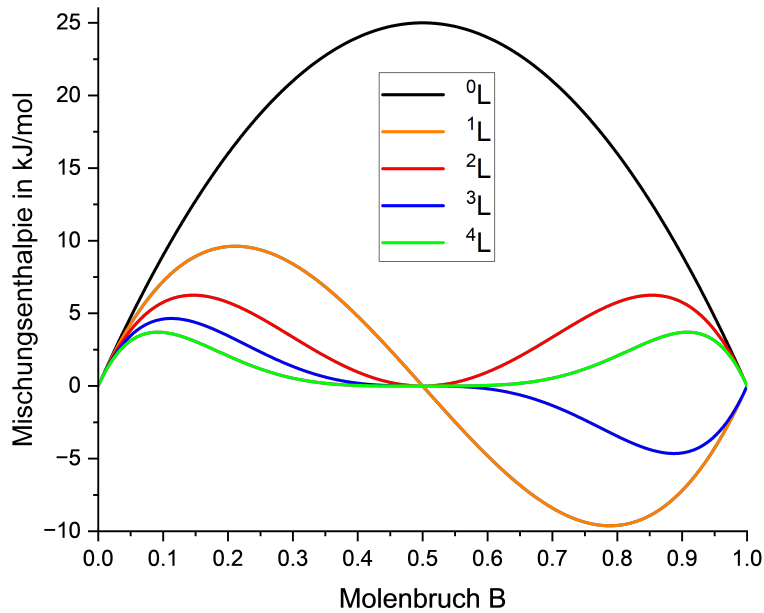


Abbildung 2.11: Einfluss der ersten fünf Redlich-Kister Terme auf die Mischungsenthalpie. Berechnet auf einer Basis von ${}^{\nu}L_{AB}^{\phi} = 100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Die Wechselwirkungen im weit verbreiteten Untergittermodell können durch den „Compound Energy“ Formalismus ausgedrückt werden. Mit diesem Ansatz lassen sich die meisten Phasenbeschreibungen am besten abbilden. Er enthält nachfolgende Annahmen für die jeweiligen Phasen. Verschiedene Untergitter können definiert werden und Spezies können auf dem gleichen Untergitter gegeneinander substituiert werden, aber Spezies aus verschiedenen Untergittern können sich nicht austauschen. Wechselwirkungen zwischen zwei Atomen sind somit nur auf demselben Untergitter zugelassen und können entsprechend dem idealen, regulären und realen Mischungsverhalten modelliert werden. Die Untergitter können dazu genutzt werden, um Anionen und Kationen einer Phase mit ionischer Bindung zu trennen oder in einer metallischen Phase die kristallografischen Atompositionen widerzuspiegeln. So können im letzteren Fall unterschiedliche Gitterplätze und Zwischengitterplätze ins Modell einfließen. [47, 48, 55]

2.3.2 Zusammenhang thermodynamischer Funktionen und der Wärmekapazität

Experimente zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von einphasigen Proben können als relevante Datenquelle für eine CALPHAD-Optimierung durchgeführt werden. Wie diese Daten in Zusammenhang mit den thermodynamischen Funktionen aus Abschnitt 2.3.1 gebracht werden können, wird im Folgenden gezeigt. Die Proben

sind einphasig und die Experimente isobar durchgeführt, sodass die Werte rein temperaturabhängig sind und direkt als Eingabe für die Beschreibung der Gibbs-Energie-Funktionen einer Phase verwendet werden können. Maier und Kelley [56] publizierten 1932 die heute immer noch angewendete empirische Funktion zur Beschreibung der spezifischen Wärmekapazität (Gleichung 2.21). Die darin enthaltenen Koeffizienten c , d und e werden an die Messdaten angepasst, um eine temperaturabhängige Beschreibung der Wärmekapazität zu erhalten.

$$C_P = -c - 2dT - 2eT^{-2} + \dots \quad [48] \quad (2.21)$$

Die Gibbs-Energie $G = H - TS$ enthält einen Enthalpieterm und einen Entropieterm. Jeder dieser beiden Terme kann in Zusammenhang mit der Wärmekapazität ausgedrückt werden. Die Enthalpie hängt über $C_P = (\frac{\partial H}{\partial T})_P$ mit der Wärmekapazität zusammen. Für die Entropie gilt die Abhängigkeit $C_P = T(\frac{\partial S}{\partial T})_P$. Aus diesen beiden Zusammenhängen und Gleichung 2.21 ergeben sich Gleichung 2.22 und Gleichung 2.23. Für die Enthalpie gilt die Konvention, dass sie im Referenzzustand bei 298,15 K für eine reine Komponente Null ist ($H(T_0) = 0$).

$$H = H(T) - H(T_0) = a - cT - dT^2 + 2eT^{-1} + \dots \quad [48] \quad (2.22)$$

$$S = S(T) = -b - c - c\ln(T) + dT + eT^{-2} + \dots \quad [48] \quad (2.23)$$

Die Integrationsvariablen a und b beschreiben die Enthalpie und die Entropie bis zur unteren Integrationsgrenze, der Referenztemperatur T_0 . Über das Zusammenfassen der Gleichungen 2.22 und 2.23 in $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ oder über die Beziehung $C_P = -T(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2})_P$ ergibt sich die Gleichung 2.11 für den Zusammenhang von Gibbs Energie und Wärmekapazität.

2.3.3 Extrapolation in höherkomponentige Systeme

Die vier relevantesten Modelle der Extrapolationsmöglichkeiten von Parametern in höherkomponentige Systeme, stammen von Kohler [57], Toop [58], Colinet [59] und Muggianu et al. [60]. Sie sind grafisch für die Extrapolation in einem ternären System in Abbildung 2.12 dargestellt. Für Systeme mit mehr als drei Elementen können die Extrapolationsmethoden ebenfalls angewandt werden.

Die am weitesten verbreitete und für die in dieser Arbeit gezeigten Berechnungen verwendete Methode ist die von Muggianu et al.. Die Extrapolation nach Muggianu et al. verwendet die Parameter aus den Subsystemen symmetrisch ohne Bevorzugung eines bestimmten Subsystems. Geometrisch gesehen bilden sich in Abbildung 2.12d) zwischen den binären Rändern und der Verbindung zur ternären Zusammensetzung rechte Winkel aus. Dies hat zur Folge, dass bei Zusammensetzungen nahe eines reinen Elements die ${}^vL_{ij}^0(T)$ Parameter für $v > 0$ nur geringen Einfluss auf die Berechnung der Gibbs Energie

bekommen, da $(x_i - x_j)$ sehr klein wird [48] (s. Abbildung 2.11). Dies hat negative Auswirkungen, wenn die ${}^{\nu}L_{ij}^{\phi}(T)$ Parameter für $\nu > 0$ groß im Vergleich zum ${}^0L_{ij}^{\phi}(T)$ Term sind [48]. Dies ist beispielsweise im System Cr-Ni der Fall [48]. Bei den in dieser Arbeit betrachteten Systemen liegt dieser Fall nicht vor und die Extrapolation nach Muggianu et al. wird verwendet.

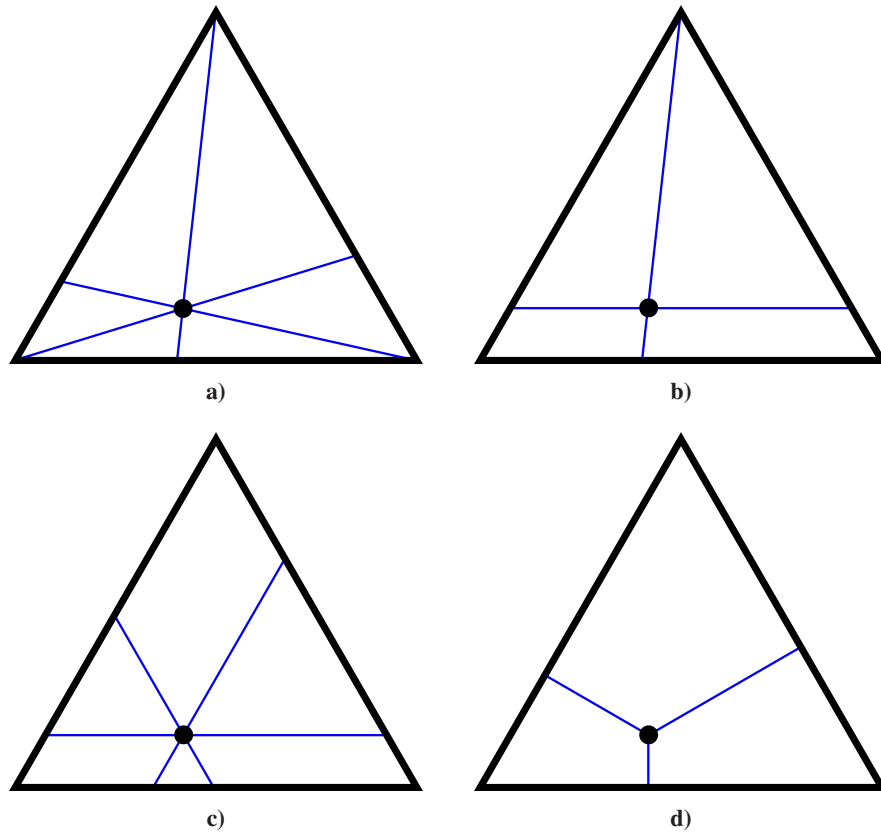


Abbildung 2.12: Grafische Darstellung der Extrapolationsmethoden für CALPHAD-Berechnungen in ternären Systemen; a) Kohler Methode [57]; b) Toop Methode [58]; c) Colinet Methode [59]; d) Muggianu Methode [60].

2.3.4 Thermodynamische Parameter- und Koeffizientenoptimierung

Die Optimierung der in Abschnitt 2.3.1 genannten Parameter und deren Koeffizienten zur Beschreibung der Gibbs-Energie-Funktionen ist ein iterativer Prozess aus Extrapolation, Schlüsselexperimenten und thermodynamischer Optimierung [61]. Der Ablauf ist schematisch in Abbildung 2.13 dargestellt. Der englische Begriff *Assessment* umfasst die kritische Evaluation der Literatur, die Durchführung von Schlüsselexperimenten und das Optimieren der thermodynamischen Parameter. Für die Auswahl der Schlüsselexperimente werden Berechnungen durch Extrapolieren der Parameter mit den in Abschnitt 2.3.3 gezeigten Methoden durchgeführt. Im gleichen Schema ginge es mit quaternären und noch höherkomponentigeren Systemen weiter. Wie bereits zu Beginn von

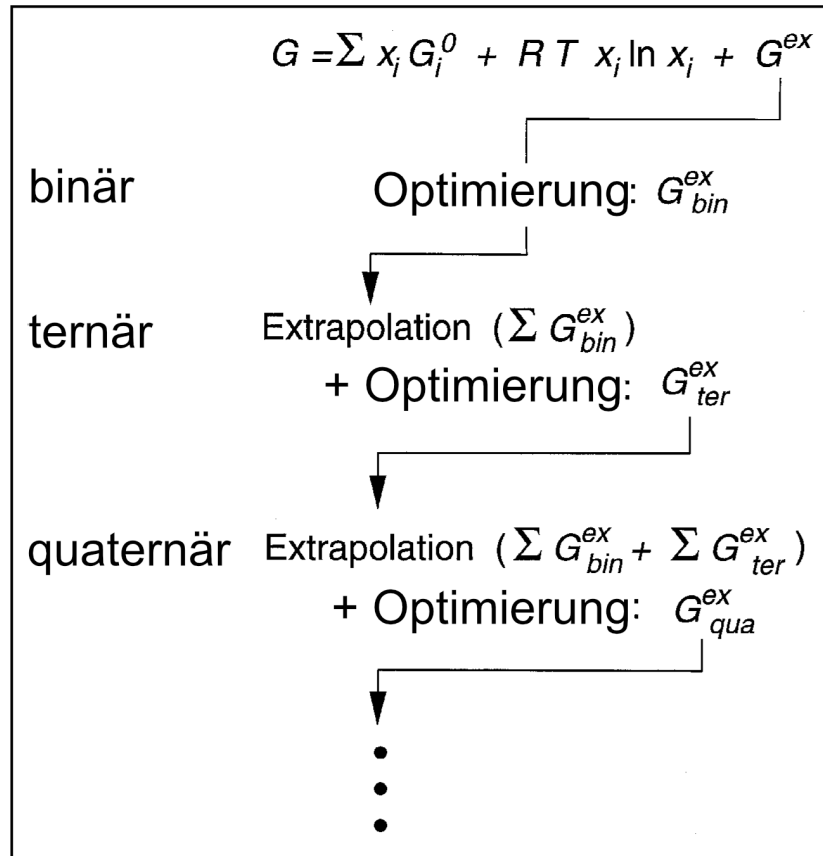


Abbildung 2.13: Schema zur Extrapolation und Optimierung in der CALPHAD-Methode [61] (übersetzt).

Abschnitt 2.3 erwähnt, ist für metallische quaternäre Systeme häufig keine vollständige Optimierung mehr durchführbar, aber auch nicht notwendig, da die Extrapolation der ternären Systeme häufig eine ausreichend gute Qualität bietet [61]. In oxidischen Systemen werden teilweise auch höherkomponentige Systeme noch experimentell untersucht und optimiert.

Schmid-Fetzer et al. [62] hat eine kompakte Handreichung zum Erstellen von Datenbanken publiziert. Nach dem Auswählen von passenden Modellen für alle im System befindlichen Phasen (verschiedene Modelle werden in Abschnitt 2.3.1 vorgestellt) und der kritischen Beurteilung von experimentellen und berechneten Daten aus der Literatur sowie eigenen Daten können die Parameter der Exzess-Gibbs-Energiebeschreibungen computergestützt optimiert werden. In dieser Arbeit wird hierfür das PARROT-Modul der Software Thermo-Calc [49] verwendet.

Zusammengefasst aus Kattner [61] und Schmid-Fetzer et al. [62] lässt sich der Optimierungsprozess folgendermaßen kompakt darstellen: Innerhalb der Parameteroptimierung werden die gegebenen experimentellen Daten mit denen aus der Berechnung verglichen. Eine Gewichtung des Fehlerquadrats zwischen experimentellem und berechnetem Wert jedes Datenpunktes lässt eine Fokussierung auf bestimmte Daten zu, ohne die restlichen gänzlich zu vernachlässigen. Die gewichteten Differenzen zwischen dem berechneten Wert und dem experimentellen Wert werden quadriert und die Summe der Fehlerquadrate

ist letztlich der Wert, den die Software durch Variation der Optimierungsparameter zu minimieren versucht (Methode der kleinsten Fehlerquadrate nach Gauß). Für den Fall, dass die Summe der Fehlerquadrate ungleich null ist, gibt es ein Konvergenzkriterium zum Beenden der Optimierung. Dieses Kriterium ist, dass die Ableitung der Fehlerquadratsumme nach den Optimierungsparametern null ist und die Fehlerquadratsumme damit in einem Minimum ist. Mathematisch gesehen werden in der Software verkürzte Taylor-Reihen für die Abweichungen mit Korrekturtermen für die Optimierungsparameter eingeführt. In einem iterativen Verfahren werden die Gleichungssysteme ausgewertet, um das Konvergenzkriterium zu erreichen.

3 Materialsystem Nb-O

Das System Niob-Sauerstoff ist eines der drei binären Randsysteme des ternären Systems Al-Nb-O. Für die CALPHAD-Modellierung des ternären Systems ist somit ein brauchbarer CALPHAD-Datensatz des binären Systems Nb-O notwendig. Die aktuell in der Literatur vorliegenden Datensätze basieren auf der Modellierung von Dupin und Ansara [63], die im Rahmen der Entwicklung der Datenbank für Zirkoniumlegierungen erstellt wurde [64]. Der Datensatz ist durch die Publikation zugänglich gemacht worden, ist es jedoch zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit leider nicht mehr. Der Nb-O Datensatz bildet den metallreichen Abschnitt des Phasendiagramms sehr gut ab, offenbart jedoch eine größere Diskrepanz zwischen Literaturwert und der Berechnung für den Schmelzpunkt von Nb_2O_5 . Die Autorin Nathalie Dupin bestätigte, dass der Fokus der Modellierungsarbeit auf dem metallreichen Bereich lag und man für den oxidischen Teil eine Überarbeitung machen sollte [65]. Von Massih und Pérez [66] existiert eine Überarbeitung des Datensatzes, der die Phasengleichgewichte im sauerstoffreichen Bereich jedoch nicht wesentlich verbessert. Im folgenden Kapitel sind die notwendigen Literaturstellen, die für die notwendigen Anpassungen relevant sind, enthalten. Die experimentellen Literaturwerte werden genannt, aber auf eine vollständige Literaturevaluation bewusst verzichtet. Die hier gezeigte Überarbeitung stellt keine vollständige Überarbeitung des Nb-O Datensatzes dar. Es werden die Anpassungen durchgeführt, die für die weitere Bearbeitung des ternären Systems Al-Nb-O notwendig sind. Es wird kurz darauf eingegangen, an welchen Stellen eine zukünftige vollständige Überarbeitung anknüpfen kann.

3.1 Literaturübersicht

Für das binäre System Niob-Sauerstoff haben Massih und Pérez [66] im Jahr 2006 eine kritische Evaluierung der bis dahin veröffentlichten Daten durchgeführt und darauf aufbauend einen CALPHAD-Datensatz erstellt. Dieser Datensatz beruht wiederum auf einer Modellierung von Dupin und Ansara [63]. Der Datensatz von Massih und Pérez beinhaltet, wie das konstruierte Phasendiagramme von Elliott [31], die Phasen Nb, NbO, NbO_2 , Nb_2O_5 , Schmelze und Gas. Das Nb-O Phasendiagramm aus *Binary Alloy Phase Diagrams* [67] ist in Abbildung 3.1 abgebildet. Die Darstellung der Topologie des Nb-O-Phasendiagramms beruht auf der Arbeit von Elliott [31], wobei die Diskrepanz der Sauerstofflöslichkeit in Niob zwischen den beiden Zeichnungen nicht näher erläutert wird. Nico et al. [68] präsentiert eine sehr detaillierte Literaturanalyse der festen Phasen in

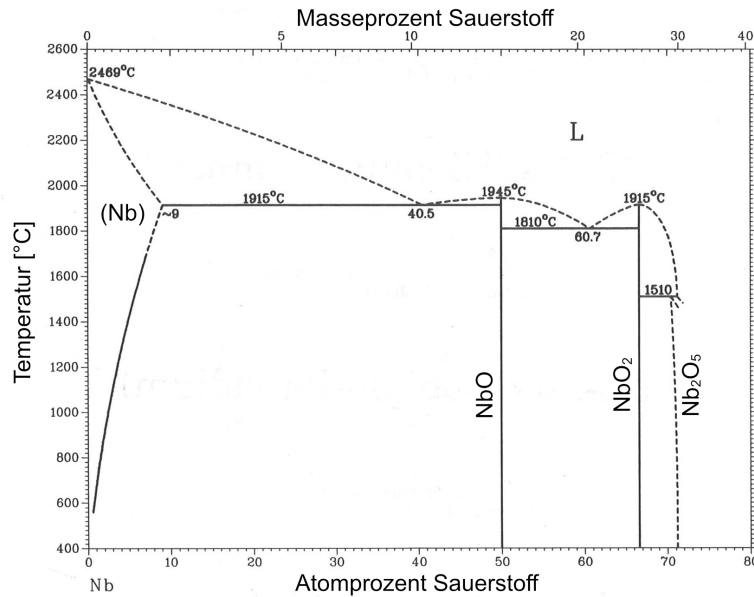


Abbildung 3.1: Nb-O Phasendiagramm [67] (übersetzt). Gestrichelte Linien: geschätzte Daten.

diesem binären System und gibt entsprechend der Notation nach den *International Tables for Crystallography* [69] folgende Daten an: Niob kristallisiert kubisch-raumzentriert ($Im\bar{3}m$, #229) und gelöster Sauerstoff besetzt in dieser Struktur Oktaederlücken; NbO kristallisiert in einer Struktur ähnlich zu NaCl ($Pm\bar{3}m$, #221), weist jedoch nur eine Besetzung von 75 % auf (auf beiden Gitterplätzen sind somit 25 % Leerstellen vorhanden); NbO₂ weist bei Raumtemperatur eine „verzernte Rutilstruktur“ auf ($I4_1/a$, #88) und wandelt bei 1080 K in die unverzernte Rutilstruktur ($P4_2/mnm$, #136) ähnlich zu TiO₂ um; die stabile Nb₂O₅ Modifikation ist monoklin ($P2/m$, #10), wobei einige metastabile Polymorphe bekannt sind [68].

Niob besitzt einen ausgedehnten Sauerstofflöslichkeitsbereich. NbO und NbO₂ können minimale Abweichungen von der Stöchiometrie aufweisen [70]. Niobdioxid weist wie erwähnt eine Phasentransformation zweiter Ordnung bei 1080 K auf [68, 71]. Bei dieser Umwandlungstemperatur wandelt die „verzernte Rutilstruktur“ in die unverzernte Rutilstruktur (Hochtemperaturmodifikation) [68]. Von Jacob et al. [71] wird die Umwandlung als Umwandlung erster Ordnung behandelt und entsprechende Umwandlungsenthalpie- und -entropiewerte angegeben: $\Delta H_{tr} = 3,418 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta S_{tr} = 3,165 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Eine kalorimetrische Untersuchung von NbO₂ von Seta und Naito [72] führt zu Wärmekapazitätswerten im Bereich der Phasenumwandlung. Nach der Landau-Theorie steigt die Wärmekapazität beim Aufheizen im Bereich vor der Phasenumwandlung stark an und springt bei der Phasenumwandlung auf einen niedrigeren Wert zurück [73]. Ein solches Verhalten ist auch bei den Werten von Seta und Naito [72] vorhanden. Nb₂O₅ zeigt einen thermogravimetrisch bestimmten Homogenitätsbereich und wird in diesem Zusammenhang auch als Nb₂O_{5-x} angegeben [68, 71, 74]. Der Schmelzpunkt von Nb₂O₅ ist in Elliott [31] mit 1495°C angegeben. Der Wert ist durch die „Incipient Melting“-Methode und pyrometrischer Temperaturmessung bestimmt worden.

Weitere Oxide im Bereich zwischen NbO_2 und Nb_2O_5 sind experimentell nachgewiesen [68, 71, 74–76]. Solche Phasen sind auch im Titan-Sauerstoff-System als Magnéli-Phasen bekannt und bilden eine bezüglich der Zusammensetzung enge Abfolge aus größtenteils stöchiometrischen Phasen. Die Differenzierung zwischen einer solchen Abfolge an stöchiometrischen Phasen und einem Homogenitätsbereich einer einzelnen Phase ist experimentell schwer zu erfassen. Die Resultate solcher Untersuchungen können von der Materialreinheit abhängen. Die Qualität der in der Literatur vorhandenen Daten reicht nicht aus, um die Phasen in einen CALPHAD-Datensatz aufzunehmen.

Drei Eutektika kennzeichnen das berechnete Nb-O Phasendiagramm von Massih und Pérez [66]: $\text{L} \rightarrow \text{Nb} + \text{NbO}$ (2192 K), $\text{L} \rightarrow \text{NbO} + \text{NbO}_2$ (2099 K) und $\text{L} \rightarrow \text{NbO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ (1782 K). Elliott hat im Gegensatz dazu keinen eutektischen Zerfall der Schmelze in $\text{NbO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ postuliert, sondern eine peritektische Bildung von Nb_2O_5 bei 1783 K (s. Abbildung 3.1) [31]. Die von Massih und Pérez [66] berechneten Schmelzpunkte der drei binären Oxide weichen zum Teil stark von den experimentellen Werten von Elliott ab. Ein Vergleich der beiden Arbeiten ist im Rahmen der Beurteilung der CALPHAD-Neumodellierung in Tabelle 3.3 enthalten. Vor allem für Nb_2O_5 weicht die Berechnung stark ab (circa 140 K Abweichung).

Die berechnete maximale Sauerstofflöslichkeit in Niob wird in der Publikation von Massih und Pérez [66] mit 9,0 at.% angegeben. In den experimentellen Untersuchungen von Elliott [31] wurde eine maximale Löslichkeit von 4 at.% ermittelt. Matsui und Naito ermittelten eine maximale Löslichkeit von 6 bis 7 at.% [77]. Die Extrapolation der Funktionen für die Löslichkeitsgrenze von Sauerstoff aus den Arbeiten von Nickerson und Altstetter, Gebhardt und Rothenbacher sowie Bryant ergeben bei der eutektischen Reaktionstemperatur von 2188 K eine maximale Sauerstofflöslichkeit von 7,8 at.%, 7,7 at.% und 8,3 at.% [78–80]. Im Phasendiagramm in Massalskis Sammlung werden die Daten von Elliott weitestgehend übernommen, jedoch die maximale Sauerstofflöslichkeit mit ~ 9 at.% angegeben [67]. Nickerson und Altstetter [78] führten EMK-Messungen durch. Sie geben für die Solvuslinie folgende Gleichung an: $C_O = 49,4 \cdot e^{\frac{-8000}{RT}}$, wobei C_O die Konzentration von Sauerstoff in Atomprozent ist, R die Gaskonstante (in $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) und T die Temperatur in Kelvin [78]. Gebhardt und Rothenbacher untersuchten wärmebehandelte Niobdrähte mittels Mikrohärtmessungen, Gitterparameterbestimmungen und elektrischer Leitfähigkeitsmessungen [79]. Die Wärmebehandlungszeiten lagen zwischen einem Tag und 175 Tagen [79]. Die Solvuslinie nach Gebhardt und Rothenbacher ist nahezu identisch mit der nach Nickerson und Altstetter. Bryant untersuchte Proben nach bis zu einem Tag Wärmebehandlung durch eine nicht näher beschriebene Sauerstoffanalyse [80]. Eine grafische Darstellung der genannten Literaturdaten ist von Massih und Pérez [66] publiziert. Massih und Pérez schlussfolgern, dass die Daten von Nickerson und Altstetter [78] für die CALPHAD-Optimierung genutzt werden. Die Daten von Nickerson und Altstetter [78] stammen aus EMK-Messungen bei Temperaturen von 850°C bis 1300°C und werden für diese Arbeit ebenfalls akzeptiert.

Für die Oxide NbO, NbO₂ und Nb₂O₅ liegen in der NIST-Datenbank [81] Werte für die Standard-Bildungsenthalpien, Enthalpien, Entropien und spezifischen Wärmekapazitäten vor. Jacob et al. [71] hat für diese Oxide mittels EMK-Messungen Werte neu bestimmt und die Bildungs-Gibbs-Energien mit bestehenden Literaturwerten verglichen. Wie zu Beginn dieses Kapitels erklärt, ist die Modellierungsüberarbeitung im Rahmen dieser Arbeit keine vollständige Neumodellierung. Auf die Evaluation der gesamten vorliegenden Originalliteratur wird deshalb an dieser Stelle bewusst verzichtet. Aufgrund folgender Punkte werden die Werte von Jacob et al. [71] akzeptiert: a) das experimentelle Vorgehen ist sehr gut beschrieben; b) die Reinheiten der Elektrodenmaterialien betragen $\geq 99,99\%$; c) die Thermoelemente wurden mit dem Schmelzpunkt von Gold überprüft; d) die gemessenen Spannungen sind unabhängig von der Flussrate des Inertgases; e) die Messergebnisse sind über mehrere Temperaturzyklen hinweg gleichbleibend; f) für die linearen Regressionen der elektromotorischen Kräfte betragen die zweifachen Standardabweichungen nur 0,09 % bis 1,77 %.

Die Werte für die Standard-Bildungsenthalpie sind in Tabelle 3.1 gegeben. Jacob et al. nennt jedoch einzig die Standard-Bildungsenthalpie für NbO₂ als „belastbar“, da für die anderen Oxide keine ausreichend guten Daten für die Wärmekapazitäten vorliegen und damit nicht in ausreichender Qualität auf 298,15 K zurückgerechnet werden kann [71]. Die berechneten Werte aus dem Datensatz von Massih und Pérez stimmen mit den „NIST-Daten“ überein. Die von NIST aufgeführten Werte für NbO und Nb₂O₅ werden für diese Arbeit akzeptiert, da sie mit den Werten der *SGTE Substance Database* übereinstimmen und keine neueren Daten vorliegen. Für NbO₂ wird der Wert von Jacob et al. akzeptiert. Die in Tabelle 3.1 gezeigten Werte dieser Arbeit sind mit dem CALPHAD-Datensatz dieser Arbeit (Abschnitt 3.3) berechnet und stimmen mit den akzeptierten Literaturwerten sehr gut überein. Die Bildungsenthalpien sind in der NIST-Datenbank [81] und von Jacob et al. [71] mit drei Nachkommastellen angegeben. Die erweiterten Messunsicherheiten ($k=2$) der linearen Regression der EMK-Messdaten bei Jacob et al. [71] betragen 0,1 % bis 1,4 %. Auch wenn diese Unsicherheitswerte die Betrachtung von drei Nachkommastellen hinfällig macht, werden sie zum besseren Vergleich mit der Originalliteratur in Tabelle 3.1 angegeben.

Tabelle 3.1: Vergleich der Standard-Bildungsenthalpien für NbO, NbO₂ und Nb₂O₅.

Phase	NIST [81]	Jacob et al. [71]	Diese Arbeit
NbO	-419,655 kJ/mol	-419,222 kJ/mol	-419,655 kJ/mol
NbO ₂	-794,960 kJ/mol	-796,785 kJ/mol	-796,785 kJ/mol
Nb ₂ O ₅	-1899,536 kJ/mol	-1898,305 kJ/mol	-1899,536 kJ/mol

Für diese Arbeit besonders relevant sind die Informationen zum Schmelzpunkt von Nb₂O₅ und die Phasenumwandlung von NbO₂. Für eine korrekte Darstellung der Liquiduslinie in der CALPHAD-Rechnung muss der Schmelzpunkt von Nb₂O₅ experimentell bestimmt werden und diese Information in die CALPHAD-Optimierung übernommen

werden. Für NbO₂ sind die Informationen aus der Literatur in ausreichender Qualität vorhanden und können ohne eigene Experimente in der CALPHAD-Modellierung berücksichtigt werden. Die Überarbeitung der bisher publizierten CALPHAD-Datensätze für das System Nb-O stellt die notwendige Aufgabe für die CALPHAD-Optimierung für das ternäre System Al-Nb-O dar.

3.2 Experimentelle Ergebnisse für Nb₂O₅ und Diskussion

Für die Neumodellierung der im CALPHAD-Datensatz berücksichtigten Phasen wird die Schmelztemperatur von Niobpentoxid mittels Differenz-Thermoanalyse bestimmt. Für diesen Wert liegt eine große Diskrepanz zwischen der Berechnung mit dem Datensatz von Massih und Pérez [66] (1693°C) und den experimentellen Daten von Elliott [31] (1495°C) vor. Zur Aufklärung wird eine Probe aus Nb₂O₅-Pulver (Carl Roth GmbH) in einer setaram setsys Evolution (simultane thermische Analyse) mit Wolframtiegeln bis 1800°C aufgeheizt. In Abbildung 3.2 sind Ausschnitte der Signale aus den drei Heizsegmenten gezeigt, in denen der mit dem Schmelzen der Probe einhergehende endotherme Signalausschlag zu sehen ist. Die Bestimmung der Onset-Temperaturen ergibt 1505-1510°C, wobei die erste Abweichung von der Basislinie bei circa 1495°C erkennbar ist. Wie in Abschnitt 2.2.3.1 erläutert, ist diese Messung jedoch nicht durch eine Kalibrierung verifiziert und dient lediglich der Überprüfung des experimentellen Literaturwerts gegenüber dem berechneten Wert. Eine Probe desselben Pulvers wird in einem Platintiegel in der Netzsch STA 449 eco im Temperaturbereich bis 1550°C gemessen, wobei aufgrund der starken Abnutzung des Tiegels und des Ofens bei diesen Temperaturen auf mehrere Aufheizzyklen verzichtet werden musste. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Zu erkennen ist im Hauptdiagramm die große Unterkühlung der Schmelze und die dadurch verzögerte Kristallisation. Im Detailausschnitt ist das endotherme Signal des Schmelzens dargestellt, zusammen mit den Tangenten zur Auswertung des extrapolierten Onsets. Die Auswertung ergibt 1487°C als extrapolierte Onset-Schmelztemperatur. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit decken sich mit den Werten der von Elliott [31] ermittelten Werte, weswegen diese Schmelztemperatur für die CALPHAD-Optimierung akzeptiert wird.

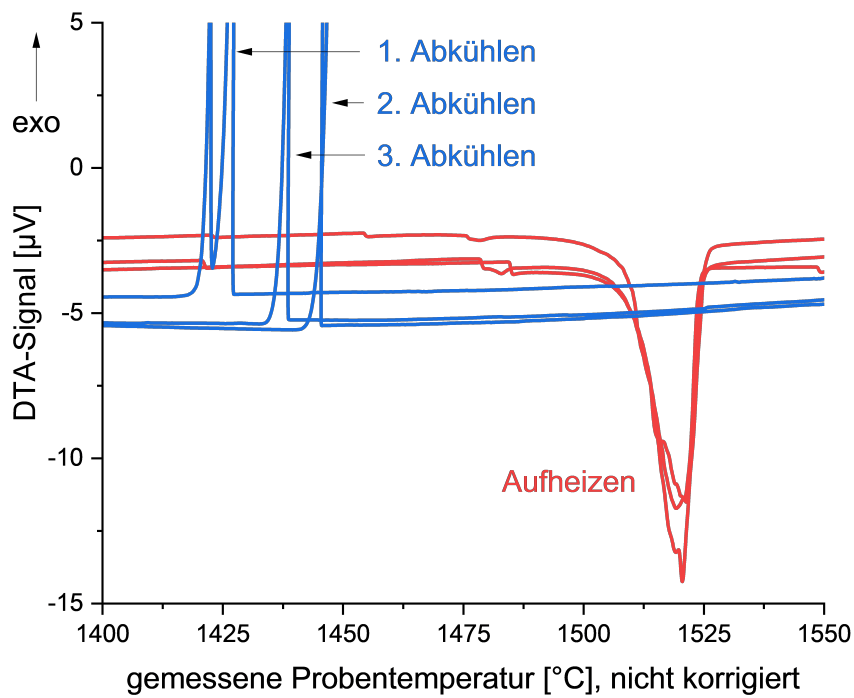


Abbildung 3.2: Signale der Differenz-Thermoanalyse von Nb_2O_5 (setaram setsys Evolution) zur Bestimmung des Schmelzpunktes (identisch zu Abbildung 2.6c)).

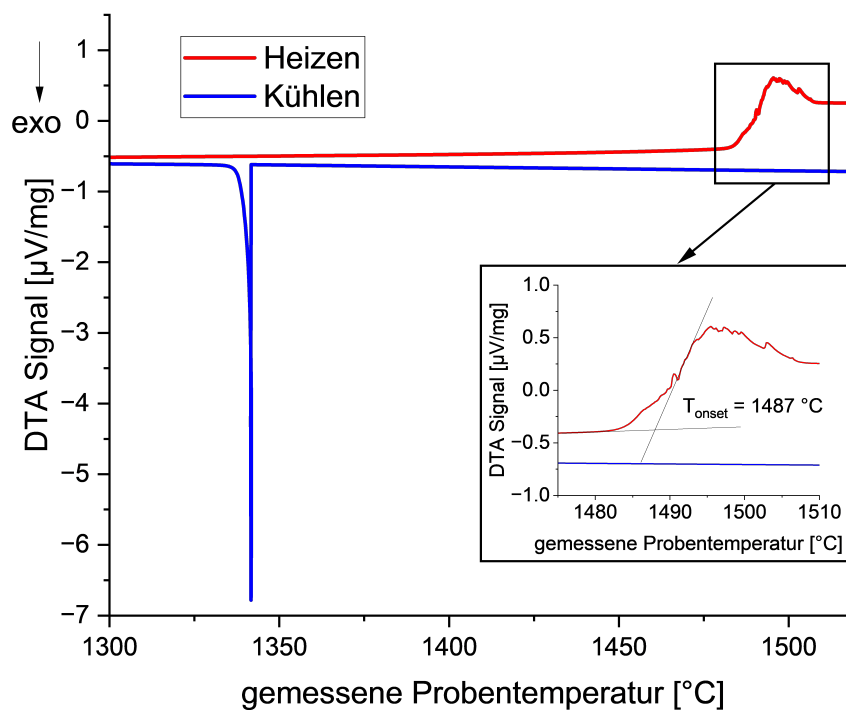


Abbildung 3.3: Signale der Differenz-Thermoanalyse von Nb_2O_5 (Netzsch STA 449 eco) zur Bestimmung des Schmelzpunktes.

3.3 CALPHAD-Neumodellierung der thermodynamischen Phasenbeschreibungen

Für das binäre System Niob-Sauerstoff liegen, wie in Abschnitt 3.1 erläutert, zwei CALPHAD-Datensätze vor: Ein nicht veröffentlichter Datensatz von Dupin und Ansara [63] und ein Datensatz von Massih und Pérez [66], wobei letzterer eine Überarbeitung des Datensatzes von Dupin und Ansara ist. Beide Datensätze offenbaren Diskrepanzen zwischen der Berechnung der Gleichgewichte mit der Flüssigphase im sauerstoffreichen Gebiet bei über 60% Sauerstoff und den experimentellen Literaturdaten. Insbesondere die Schmelztemperatur von Nb_2O_5 liegt in der Berechnung circa 200 K über dem experimentell bestimmten Wert. Die Modellierung der Sauerstofflöslichkeit in Niob wurde von Massih und Pérez [66] überarbeitet. Die berechneten Werte liegen circa 1 mol% über den extrapolierten Werten aus den Untersuchungen von Nickerson und Altstetter [78] und Gebhardt und Rothenbacher [79]. Die Beschreibung der Gibbs-Energie-Funktion für das stöchiometrische Oxid NbO wird in der thermodynamischen Optimierung dieser Arbeit vom Datensatz von Massih und Pérez übernommen, da keine neuen Daten vorliegen und die bestehende Literaturlage gut im Datensatz abgebildet wird.

Die Phasenbeschreibung des stöchiometrischen Oxids NbO_2 wird neu erstellt und deren Parameter und Koeffizienten optimiert. Als Grundlage hierfür dienen die Werte von Jacob et al. [71] für die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität, Entropie und Enthalpie sowie für die Bildungsenthalpie bei 298,15 K. Die Beschreibung für das Oxid Nb_2O_5 wurde erweitert: Auf dem zweiten Untergitter werden, im Gegensatz zum ursprünglichen Datensatz von Massih und Pérez, zusätzlich zu Sauerstoff auch Leerstellen zugelassen. Die wissenschaftliche Grundlage hierfür liefert der experimentelle Nachweis von Sauerstoffleerstellen von Marucco [74] und Kofstad und Anderson [82]. Ein Niob-Überschuss durch interstitiell eingelagerte Niob-Atome findet nicht statt [82]. Ein ^0L Parameter für die Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Leerstellen wurde eingeführt.

Im Bereich zwischen Niobdioxid und Niobpentoxid existiert eine Vielzahl an weiteren Phasen, welche als Magnéli-Phasen beschrieben werden können [74, 76, 83]. In diesem Bereich sind die Phasenstabilitäten jedoch nicht hinreichend für eine CALPHAD-Modellierung bestimmt. Von einer Modellierung dieser Phasen wurde deshalb abgesehen. Die Informationen über die Existenz und Ausdehnung des Nb_2O_5 -Homogenitätsbereichs wurden für die Modellbildung verwendet, um die Gleichgewichte mit der Schmelze im Bereich $x(\text{O}) > 0,7$ sinnvoll berechnen und abbilden zu können.

Die Schmelzphase wird mit dem partiell ionischen Schmelzmodell (Hillert et al. [51]) mit Anionen, Kationen und Leerstellen modelliert – es werden keine neutralen Spezies verwendet. Niob kann die Oxidationszustände Nb^{2+} , Nb^{4+} und Nb^{5+} annehmen. Für die Modellierung wurde zunächst der niedrigste Oxidationszustand Nb^{2+} zusammen mit Leerstellen im Untergittermodell gewählt, um die metallreiche Seite des Systems zu

modellieren. Für den sauerstoffreichen Bereich wurde der höchste Oxidationszustand Nb^{5+} gewählt. Diese beiden Kationen reichen aus, um die Schmelzphase des binären Systems vollständig zu beschreiben. Die zusätzliche Verwendung von Nb^{4+} führt zu keiner signifikanten Reduktion der Fehlerquadratsumme in der thermodynamischen Optimierung und wird deshalb nicht verwendet. In der Literatur liegen keine Hinweise zu möglichen Valenzen vor. Das Untergittermodell für die Schmelze ist

$$(Nb^{2+}, Nb^{5+})_P(O^{2-}, VA)_Q \quad (3.1)$$

Die thermodynamischen Parameter und Koeffizienten für das System Nb-O sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Tabelle 3.2: Thermodynamische Parameter und Koeffizienten für das System Nb-O.
Gültigkeitsbereich: 298 K bis 6000 K.

Phase	Thermodynamische Parameter und Koeffizienten
Niob (Nb) ₁ (O, Va) ₃	$G_{Nb:Va} = GHSENB$ [46] $G_{Nb:O} = G_{Nb_2O_5}^{bcc} - G_{NbO_2}^{bcc} + 200000$ [Diese Arbeit] ${}^0L_{Nb:O, Va} = -241764,45 + 47,61454 \cdot T$ [Diese Arbeit]
NbO stöchiometrisch	$G_{Nb:O} = G_{NbO}$ [66]
NbO ₂ stöchiometrisch	$G_{Nb:O} = G_{NbO_2}$ [Diese Arbeit, A.3.1]
Nb ₂ O ₅ (Nb) ₂ (O, Va) ₅	$G_{Nb:O} = G_{Nb_2O_5}$ [66] ${}^0L_{Nb:O, Va} = -260986,61 + 16,64244 \cdot T$ [Diese Arbeit]
Schmelze (Nb ²⁺ , Nb ⁵⁺) _P (O ²⁻ , VA) _Q	$G_{Nb^{2+}, Va} = GLIQNB$ [46] $G_{Nb^{5+}, Va} = GLIQNB + 300000$ [Diese Arbeit] $G_{Nb^{2+}, O^{2-}} =$ $2 \cdot G_{NbO} + 152942,786 - 65,27576 \cdot T$ [Diese Arbeit] $G_{Nb^{5+}, O^{2-}} =$ $G_{Nb_2O_5} + 118937,73 - 67,27132 \cdot T$ [Diese Arbeit] $L_{Nb^{2+}, O^{2-}, Va} = +201908,61 - 67,54236 \cdot T$ [Diese Arbeit] $L_{Nb^{2+}, Nb^{5+}, O^{2-}} = +440684,46 - 218,2174 \cdot T$ [Diese Arbeit]
Gas	Alle Parameter von [46]

In Abbildung 3.4 sind die Besetzungsanteile der Untergitter der Schmelzphase bei 2500°C gezeigt, also knapp oberhalb der Schmelztemperatur von Niob. Entsprechend des Untergittermodells aus Gleichung 3.1 müssen folgende beide Bedingungen gelten: $y_{Nb^{5+}}^{Schmelze} + y_{Nb^{2+}}^{Schmelze} = 1$ und $y_{O^{2-}}^{Schmelze} + y_{VA}^{Schmelze} = 1$. Dies ist im gezeigten Diagramm 3.4 zu erkennen. Mit abnehmendem Sauerstoffgehalt wird auf dem ersten Untergitter Nb^{5+} durch Nb^{2+} ersetzt. Sauerstoff und Leerstellen verhalten sich auf dem zweiten Untergitter

entsprechend. Die Veränderungen der Besetzungsanteile der Ionen sind bisher nicht untersucht worden und entstammen einzig aus der mathematischen Beschreibung der Schmelzphase. Eine Existenz von Assoziaten könnte möglich sein. Weiterführende Arbeiten im Bereich der Spektroskopie können Daten liefern und auch eventuell auftretende Assoziate nachweisen.

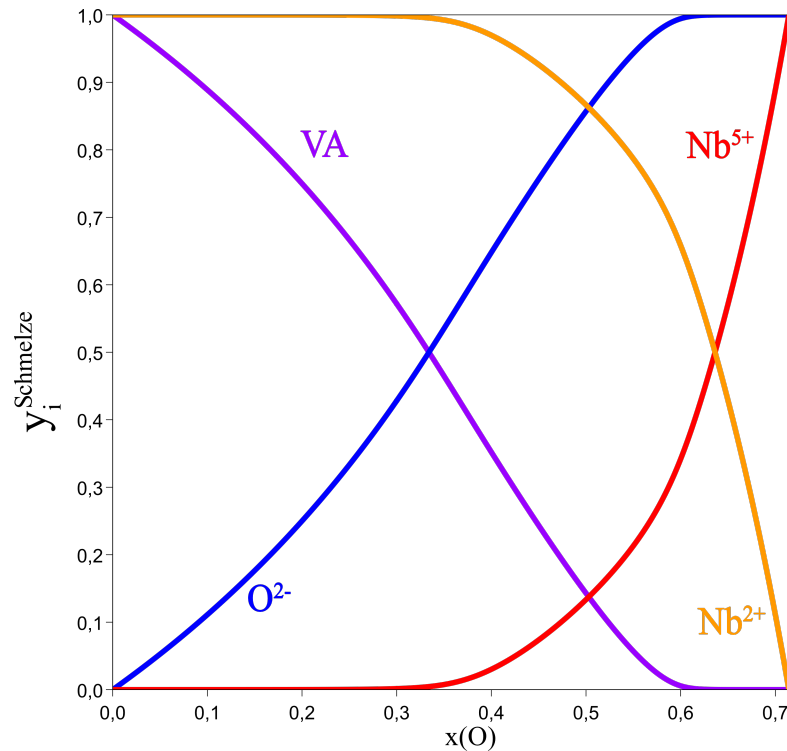


Abbildung 3.4: Untergitterbesetzung der Schmelzphase bei 2500°C.

Abbildung 3.5 zeigt die Anzahl der Untergitterplätze sowie den Betrag der Ladung der Untergitter der Schmelzphase bei 2500°C. Bei $x(O)=0$ haben P und Q den Wert 2. Der Wert von P bleibt über den Sauerstoffgehalt hin nahezu konstant. Einzig bei $x(O)=0,5$ zeigt sich eine kleine Änderung, die sich über den Bereich der starken Änderung von Q erstreckt. Q weicht ab circa $x(O)=0,25$ signifikant vom Wert 2 ab und steigt bis $x(O)=5/7$ auf den Wert 5. Diese Erhöhung ist notwendig um die steigende Ladung des Kationengitters – verursacht durch den steigenden Anteil an Nb^{5+} – auszugleichen. Die Ladung der Untergitter ist in Rot dargestellt und für Anionen- und Kationengitter identisch, um die Elektroneutralität zu wahren.

Die Neumodellierung der Phase NbO_2 wurde durchgeführt, da die Resultate der Modellierung von Massih und Pérez [66] signifikant von den Daten von Jacob et al. [71] abweichen. Für NbO und Nb_2O_5 sind keine signifikanten Unterschiede erkennbar. Die Oxid-Modellierung von Massih und Pérez beruht auf NIST-Daten für die Wärmekapazitäten und Bildungsenthalpien der Phasen. Die von Jacob et al. bestimmten Werte für die Wärmekapazität, Enthalpie und Entropie weichen deutlich von den NIST-Daten ab. Die Parameter für NbO_2 wurden auf Grundlage der Daten von Jacob et al. [71] neu optimiert.

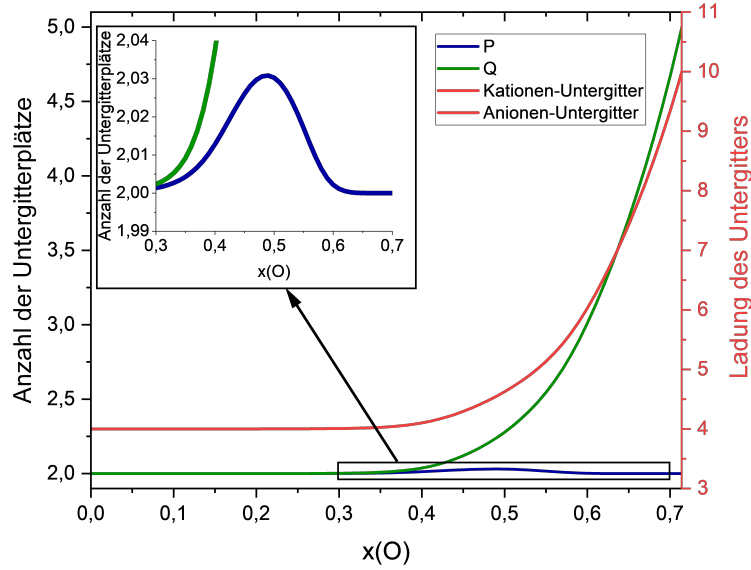


Abbildung 3.5: Anzahl der Untergitterplätze und Betrag der Ladung der Untergitter bei 2500°C.

In Abbildung 3.6 sind die Wärmekapazitäten, Enthalpien und Entropien von NbO_2 als Resultate der Neumodellierung, der Berechnungen mit dem Datensatz von Massih und Pérez [66] sowie den Daten von Jacob et al. [71] gezeigt. In Abbildung 3.6a) ist die Wärmekapazität abgebildet. Die Phasenumwandlung zweiter Ordnung bei 1080 K führt zu dem abgebildeten Anstieg, der zunächst in der Software Origin berechnet und anschließend in die CALPHAD-Beschreibung übernommen wird. Zunächst wird eine Funktion für den Verlauf der Wärmekapazität ohne Phasenumwandlung C_P^{Basis} auf Grundlage der Datenpunkte von Jacob et al. [71] erstellt. Diese Funktion wird als Basislinie von den experimentellen Daten für die Wärmekapazität im Bereich der Phasenumwandlung von Seta und Naito [72] subtrahiert. Hierdurch verbleiben für eine Regression einzig Datenpunkte, die den Einfluss der Phasenumwandlung widerspiegeln. Nachfolgend wird mit C_P^{Peak} der Einfluss der Phasenumwandlung benannt. Somit ergibt sich für die Wärmekapazität von NbO_2 $C_P = C_P^{\text{Basis}} + C_P^{\text{Peak}}$ im Einflussbereich der Phasenumwandlung (990 K bis 1120 K). Außerhalb dieses Bereichs ist $C_P = C_P^{\text{Basis}}$.

Für die Regression wurde je eine Funktion der Art $C_P^{\text{Peak}} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 + e \cdot T^{-2}$ von 990 K bis 1080 K (Segment A) und von 1080 K bis 1120 K (Segment B) verwendet. 990 K und 1120 K wurden als Übergang zum Verlauf der Wärmekapazität ohne Einfluss der Phasenumwandlung aufgrund der Daten von Seta und Naito [72] gewählt. Die Randbedingungen für diese Übergänge wurden folgendermaßen gewählt: a) $C_P^{\text{Peak}} = 0$ (C_P muss stetig sein), b) $\frac{dC_P^{\text{Peak}}}{dT} = 0$ (C_P muss stetig differenzierbar sein), c) $\iint -\frac{C_P^{\text{Peak}}}{T} = 0$ (G muss stetig sein) und d) $\frac{d \iint -\frac{C_P^{\text{Peak}}}{T}}{dT} = 0$ (G muss stetig differenzierbar sein).

Daraus ergibt sich je Segment eine Funktion (siehe Gleichung A.1 und Gleichung A.2 in Abschnitt A.3.1), die jeweils nur noch von einer einzigen unabhängigen Variablen abhängen: Ursprünglich fünf unabhängige Variablen werden durch vier Randbedingungen zu

einer einzelnen Unabhängigen reduziert. Die mathematische Berechnung der abhängigen Parameter wurde mit der Software MATLAB durchgeführt. Die unabhängige Variable wurde in der Software Origin durch eine Regression (kleinste Fehlerquadratsumme) ermittelt. Die beiden durch Regression ermittelten Funktionen werden in den jeweiligen Temperaturbereichen zur Funktion ohne Einfluss der Phasenumwandlung addiert.

Somit ergibt sich eine vierteilige Beschreibung der Gibbs-Energie-Funktion für NbO_2 . Abbildung 3.6b) zeigt den Verlauf der Enthalpie $H_T^0 - H_{298,15K}^0$ von NbO_2 . Das Enthalpieinkrement der Umwandlung von der „verzernten Rutilstruktur“ in die „unverzernte Rutilstruktur“ beträgt 3,418 kJ/mol [71]. Dieser Wert wird in der Modellierung übernommen. Die Entropie ist in Abbildung 3.6c) gezeigt. Ebenfalls zu erkennen ist der Anstieg bei 1080 K aufgrund der Rutilstruktur-Transformation. Für alle drei Größen erreicht die Neumodellierung hervorragende Übereinstimmungen mit den Werten von Jacob et al. und erzielt insbesondere bei der Wärmekapazität eine signifikante Verbesserung im Vergleich zu dem Datensatz von Massih und Pérez [66].

Die analytische Beschreibung der Gibbs-Energie-Funktion von NbO_2 wird auch für die Beschreibung der Sauerstofflöslichkeiten im Niob-Mischkristall verwendet (siehe Tabelle 3.2). Da die enthaltene Beschreibung der Phasenumwandlung von NbO_2 für den Mischkristall unrealistische Sprünge (Enthalpie und Entropie) und Spitzen (Wärmekapazität) bei gelöstem Sauerstoff ergeben würde, wird hierfür die Funktion $G_{\text{NbO}_2}^{\text{bcc}}$ erstellt. Sie enthält ausschließlich die gerade beschriebene „Basislinie“ und keine Spitze in der Wärmekapazität und keine Sprünge in der Enthalpie und Entropie. Sie ist in Abschnitt A.3 gezeigt.

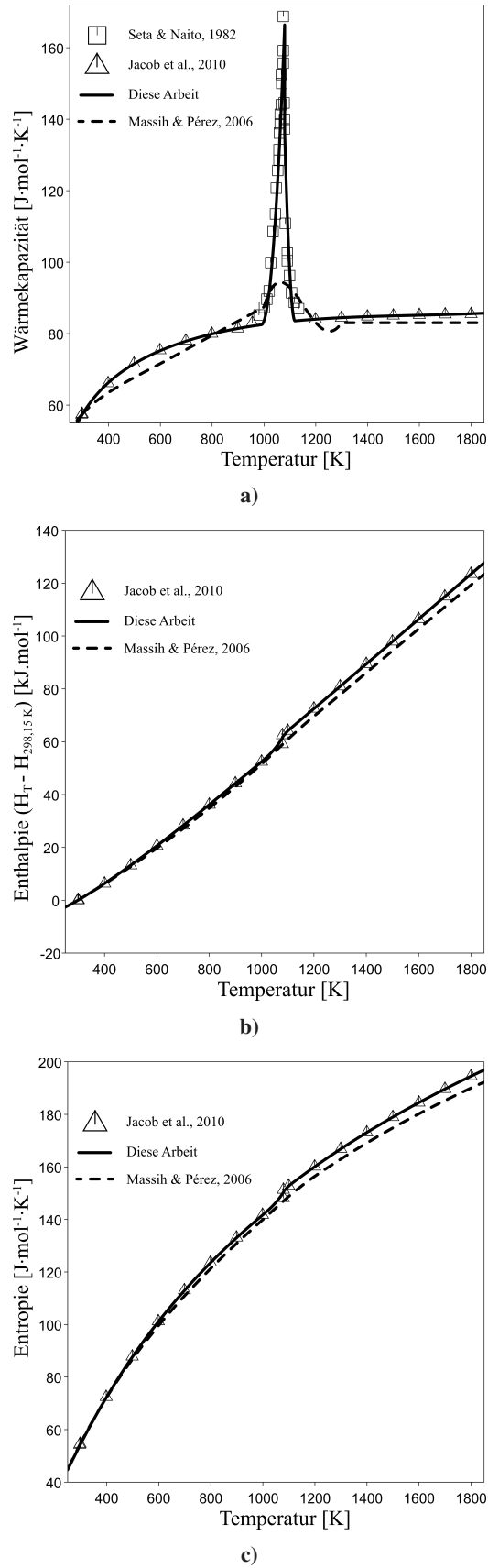


Abbildung 3.6: NbO_2 : (a) Wärmekapazität, (b) Enthalpie und (c) Entropie. Vergleich mit Rechnungen mit dem Datensatz von Massih und Pérez [66] und Daten von Jacob et al. [71] sowie von Seta und Naito [72].

Die Beschreibung der Gibbs-Energiefunktion für stöchiometrisches Niobpentoxid wird von Massih und Pérez [66] übernommen. Wie zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, wird das Phasenmodell um die Stöchiometrieabweichung erweitert. Die Gibbs-Energiefunktion findet auch in der Beschreibung des Niob-Mischkristalls Anwendung, um den Wärmekapazitätsbeitrag des gelösten Sauerstoffs nach Kopp-Neumann zu beschreiben (siehe Tabelle 3.2). Die ursprüngliche Modellierung von Massih und Pérez nutzt die Funktion sowohl für Niobpentoxid, den Niob-Mischkristall als auch für die Schmelze mit 28,57 at.% Niob (entspricht Nb_2O_5). Der gerechnete Schmelzpunkt des Oxids wird über die Optimierung der thermodynamischen Parameter und Koeffizienten der Schmelzphase an die experimentellen Ergebnisse angepasst.

Die Funktion ist segmentiert und enthält bis 1785 K Funktionen, welche die Wärmekapazität des Niobpentoxids beschreiben. Oberhalb von 1785 K ist die Wärmekapazität der Schmelzphase beschrieben. Somit entsteht bei 1785 K ein deutlicher Sprung der Wärmekapazität, der in Abbildung 3.7 an der gestrichelten Linie zu erkennen ist. Dieser Sprung spielt für Niobpentoxid keine signifikante Rolle, da die Festphase nur bis 1768 K stabil ist. Wird die Funktion nun aber für den Niob-Mischkristall verwendet, findet sich dieser Sprung in der Wärmekapazität der Phase bei gelöstem Sauerstoff wieder. Um dieses Verhalten zu eliminieren, wird die Gibbs-Energiefunktion $G_{\text{Nb}_2\text{O}_5}^{\text{bcc}}$ eingeführt, die oberhalb von 1785 K den Wärmekapazitätswert von Niobpentoxid nahezu konstant hält. Die berechnete Wärmekapazität dieser neuen Funktion ist als durchgezogene Linie in Abbildung 3.7 gezeigt und liefert unterhalb von 1785 K die gleichen Werte wie die Funktion von Massih und Pérez. Die neue Funktion $G_{\text{Nb}_2\text{O}_5}^{\text{bcc}}$ wird ausschließlich für die Beschreibung des Niob-Mischkristalls verwendet und ist in Abschnitt A.3 angegeben.

In Abbildung 3.8 ist das berechnete Nb-O Phasendiagramm im Temperaturbereich von 250 K bis 6000 K gezeigt. Die Modellierung ist über den gesamten Temperatur- und Zusammensetzungsbereich konsistent und liefert keine Artefakte durch Restabilisierung von Phasen bei hohen Temperaturen. Weitere Berechnungen im Bereich 50 K bis 10000 K zeigen ebenso keine Artefakte oder abweichende Phasenstabilitäten. Im gezeigten Phasendiagramm ist eine vollständige Mischbarkeit der Schmelze zu erkennen. Die Gasphase zeigt ebenso einen durchgängigen Homogenitätsbereich im Hochtemperaturbereich. Die sehr schmale Ausdehnung des Zweiphasengebiets Schmelze+Gas bei circa 4000 K und $x(\text{O})=0,6$ liegt in der Stabilität der Gasspezies NbO_2 begründet. Eine thermodynamische Rechnung der Gaszusammensetzung bei $T=4000$ K und $x(\text{O})=0,666$ zeigt NbO_2 als dominierende Gasspezies mit $y_{\text{NbO}_2}^{\text{Gas}} = 0,695$. Die Beschreibung der Gasphase wird nicht geändert und die Parameter entstammen der *Substance* Datenbank (Scientific Group Thermodata Europe), die wiederum auf NIST-JANAF-Daten [81] beruhen.

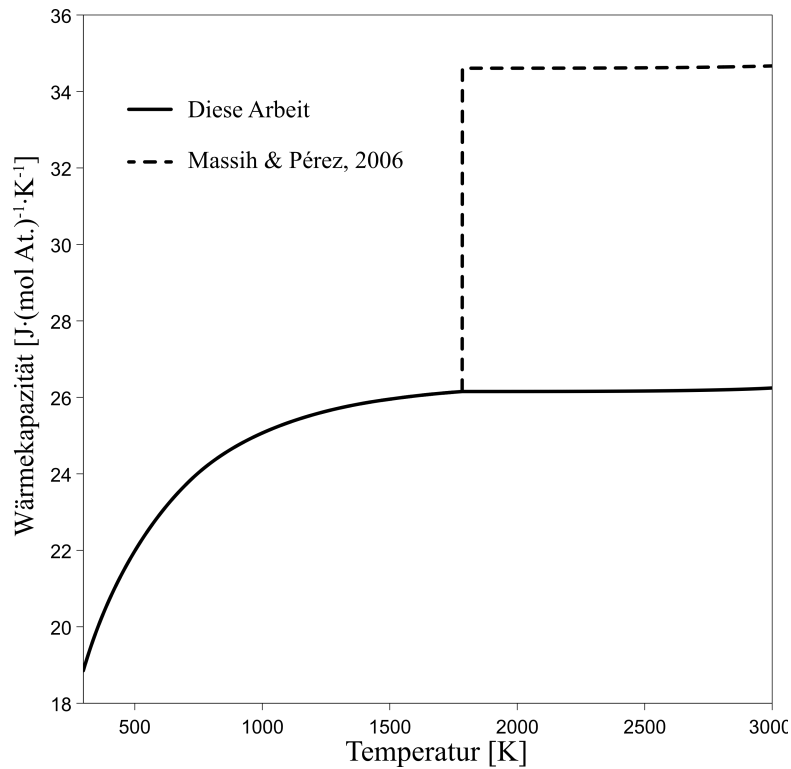


Abbildung 3.7: Berechnete Wärmekapazität (pro Mol Atome) von Niobpentoxid mit dem Datensatz von Massih und Pérez und neue Funktion dieser Arbeit zur Beschreibung von gelöstem Sauerstoff im Niob-Mischkristall.

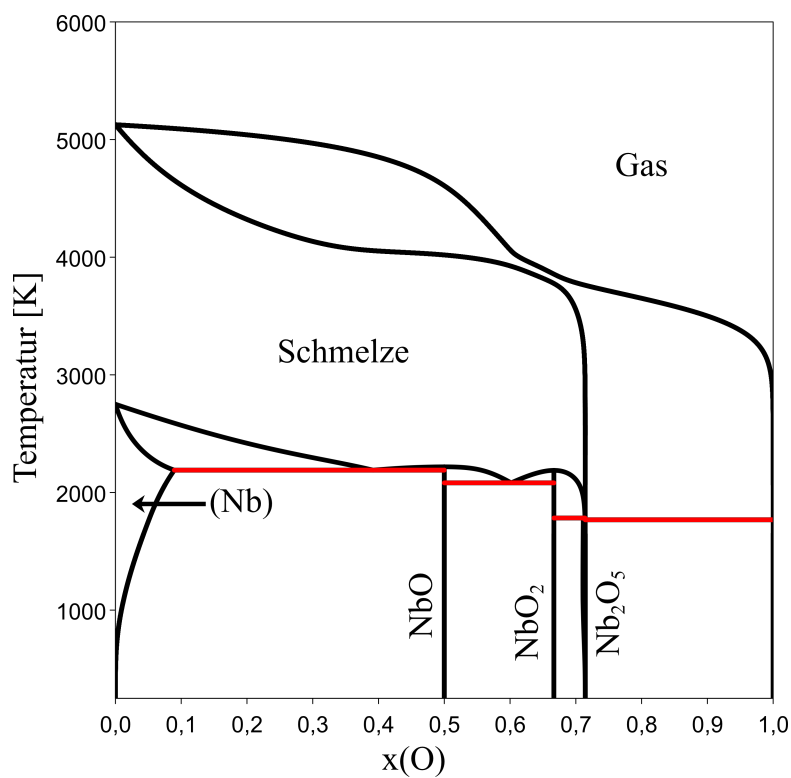


Abbildung 3.8: Berechnetes Nb-O Phasendiagramm von 250 K bis 6000 K.

In Abbildung 3.9 ist das Phasendiagramm im Bereich 1000 K bis 2800 K dargestellt. Der in dieser Arbeit entwickelte Datensatz liefert bei allen invarianten Reaktionen berechnete Ergebnisse, die nah an den experimentellen Datenpunkten liegen. Die experimentellen Daten von Matsui und Naito [77] für die Löslichkeitsgrenze von Sauerstoff im Niob-Mischkristall oberhalb des Eutektikums liegen bei niedrigeren Werten als die mit diesem Datensatz und dem von Massih und Pérez [66] berechneten Werten. Die Löslichkeitsgrenze, die im Eutektikum von Elliot [31] beschrieben ist, liegt bei niedrigeren Werten als der aus der Extrapolation der Löslichkeitsgrenze bei niedrigeren Temperaturen von Nickerson und Altstetter [78] (siehe Abschnitt 3.1) berechnete Wert. Wie ebenso in der Arbeit von Massih und Pérez [66] gezeigt ist, wird auf die Extrapolation der EMK-Ergebnisse von Nickerson und Altstetter vertraut (extrapolierte Sauerstofflöslichkeit von 7,9 % bei 2188 K). Deshalb werden die Datenpunkte von Matsui und Naito nicht in der Optimierung verwendet und dienen hier lediglich zur Diskussion der Modellierung. Im Vergleich zur Modellierung von Massih und Pérez [66] stimmen die Gleichgewichte im metallreichen Gebiet besser mit den extrapolierten Daten von Nickerson und Altstetter [78] überein. Mit dem Datensatz dieser Arbeit ergibt sich eine maximale Sauerstofflöslichkeit von 8,0 %. Der kleine Unterschied zu der Extrapolation der Daten von Nickerson und Altstetter [78] wird akzeptiert, um die restlichen Phasengleichgewichte mit einer möglichst niedrigen Anzahl an Parametern sinnvoll berechnen zu können. Zudem liegt kein Literaturwert mit ausreichend guter Qualität für die maximale Sauerstofflöslichkeit vor.

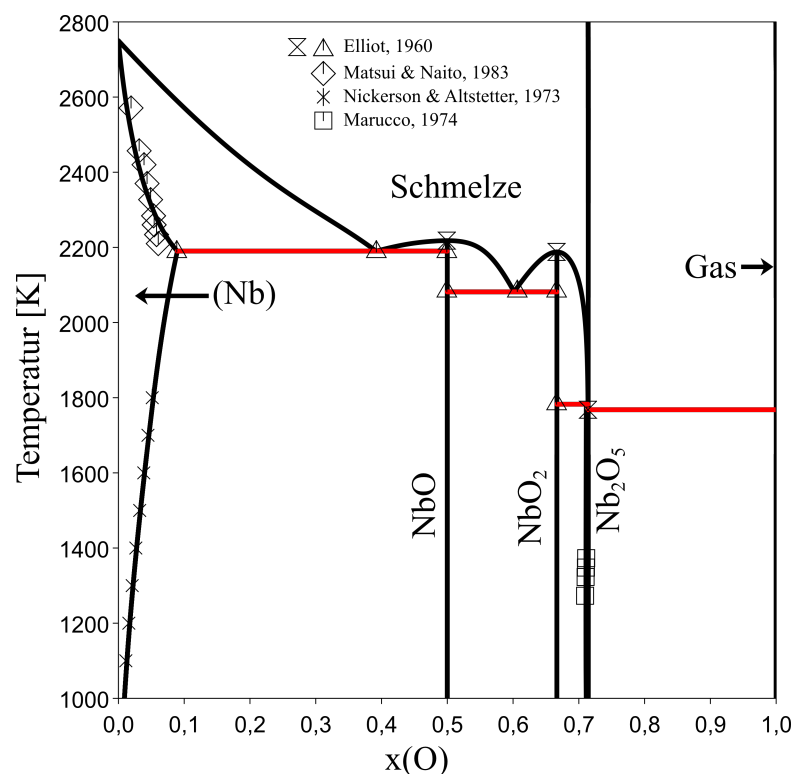


Abbildung 3.9: Berechnetes Nb-O Phasendiagramm (diese Arbeit) mit Datenpunkten zu invarianten Reaktionen und Homogenitätsbereichen [31, 74, 77, 78].

Der Vergleich der berechneten Phasendiagramme mit dem Datensatz dieser Arbeit (durchgezogene Linien) und dem Datensatz von Massih und Pérez [66] (gestrichelte Linien) ist in Abbildung 3.10 gezeigt. Als erster Ausschnitt ist der Bereich $1700\text{ K} < T < 2300\text{ K}$ und $0,45 < x(\text{O}) < 0,75$ gewählt und zeigt die Schmelzpunkte der drei Oxide und die Lage der invarianten Dreiphasenreaktionen. Experimentelle Datenpunkte aus der Literatur sind mit Symbolen eingezeichnet. Mit der Neumodellierung wird eine Verbesserung in der Berechnung des Schmelzpunktes von Niobdioxid (2188 K) erreicht. Ein Vergleich der berechneten invarianten Reaktionen und Schmelzpunkte der Oxide zwischen dieser Arbeit, der Berechnung mit dem Datensatz von Massih und Pérez [66] und der experimentellen Arbeit von Elliot [31] ist in Tabelle 3.3 gezeigt.

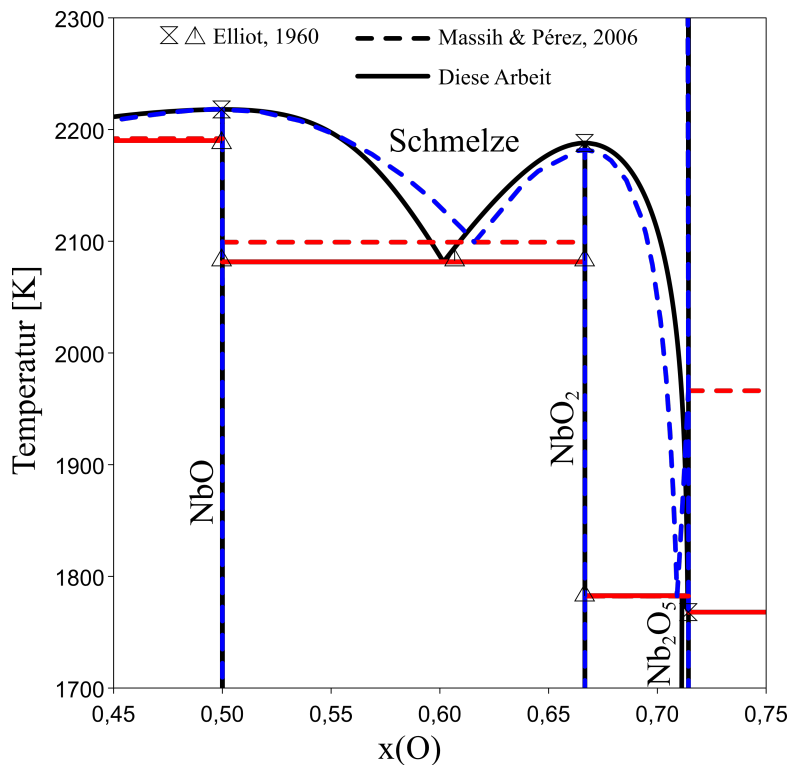


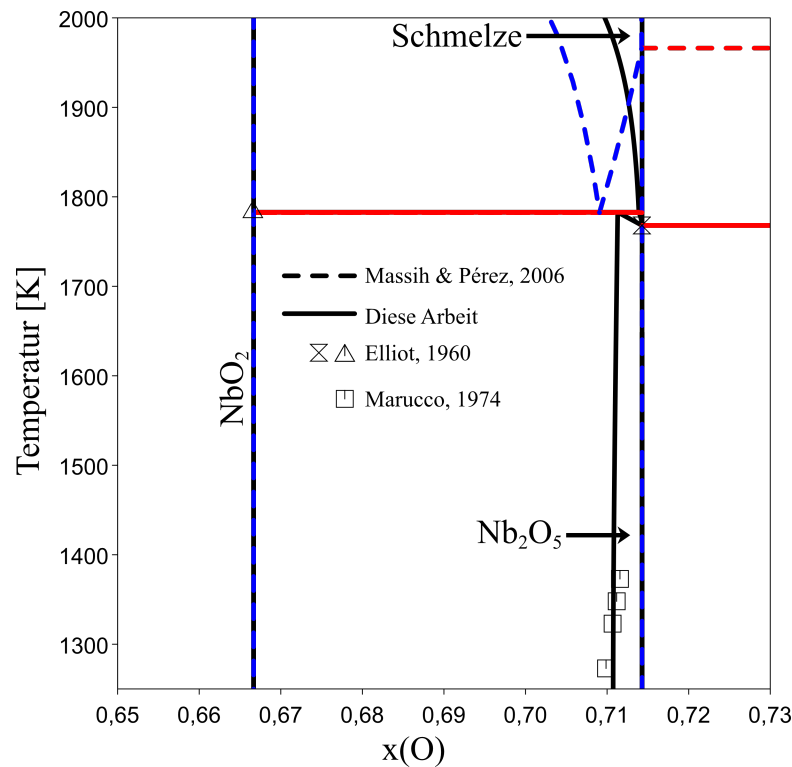
Abbildung 3.10: Berechnetes Nb-O Phasendiagramm im Hinblick auf die Schmelztemperatur von NbO und NbO₂ und die invarianten Reaktionen in diesem Bereich: diese Arbeit (durchgezogene Linien) im Vergleich zur Berechnung mit dem Datensatz von Massih und Pérez [66] (gestrichelte Linien).

Die größte und wichtigste Verbesserung des neuen Datensatzes stellt die Berechnung des Schmelzpunktes von Niobpentoxid dar. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 3.11 der Ausschnitt $1250\text{ K} < T < 2000\text{ K}$ und $0,65 < x(\text{O}) < 0,73$ gezeigt. Wieder ist die Berechnung mit dem Datensatz dieser Arbeit mit durchgezogenen Linien und die Berechnung nach Massih und Pérez [66] gestrichelt dargestellt. Beim Schmelzpunkt von Nb₂O₅ liegt die Abweichung zwischen Rechnung mit dem Datensatz von Massih und Pérez [66] gegenüber dem experimentell bestimmten Wert bei circa 200 K. Mit dem neuen Datensatz ist die Abweichung weniger als ein Kelvin gegenüber dem experimentell bestimmten Schmelzpunkt. Für die Optimierung wird der Wert von 1768 K von Elliot [31] durch die Bestätigung mit den experimentellen Ergebnissen aus Abschnitt 3.2 akzeptiert. Zudem

Tabelle 3.3: Vergleich der mit dem neu modellierten Datensatz berechneten kongruenten Schmelzpunkte und invarianten Reaktionen mit Literaturwerten.

kongruenter Schmelzpunkt	Diese Arbeit (berechnet)	Massih [66] (berechnet)	Elliott [31] (experimentell)
$L \rightarrow NbO$	2218 K	2218 K	2218 K
$L \rightarrow NbO_2$	2190 K	2182 K	2188 K
$L \rightarrow Nb_2O_5$	1768 K	1966 K	1768 K
Invariante Reaktion	Diese Arbeit (berechnet)	Massih [66] (berechnet)	Elliott [31] (experimentell)
$L \rightarrow Nb_{ss} + NbO$	2197 K $x(O, Liquid) = 0,399$	2192 K $x(O, Liquid) = 0,394$	2188 K $x(O, Liquid) = 0,405$
$L \rightarrow NbO + NbO_2$	2102 K $x(O, Liquid) = 0,598$	2099 K $x(O, Liquid) = 0,616$	2083 K $x(O, Liquid) = 0,607$
$L + NbO_2 \rightarrow Nb_2O_5$	1783 K (Peritektikum)	1782 K (Eutektikum)	1783 K (Peritektikum)

wird entsprechend der Daten von Marucco [74] ein Homogenitätsbereich für Nb_2O_5 modelliert, welcher zu einer peritektischen Bildungsreaktion des Pentoxids bei 1783 K führt.

**Abbildung 3.11:** Berechnetes Nb-O Phasendiagramm im Hinblick auf die Schmelztemperatur von Nb_2O_5 : diese Arbeit (durchgezogene Linien) im Vergleich zur Berechnung mit dem Datensatz von Massih und Pérez [66] (gestrichelte Linien).

3.4 Zusammenfassung

Für das System Niob-Sauerstoff wird eine Neumodellierung der Festphasen und der Schmelze, sowie eine Parameteroptimierung nach der CALPHAD-Methode für die analytischen Beschreibungen der Gibbs-Energie-Funktionen durchgeführt, um die Berechnung des Systems im sauerstoffreichen Bereich zu verbessern. Vorrangig werden die berechneten Schmelzpunkte der Oxidphasen hierbei besser an die experimentellen Werte angepasst. Insgesamt ergibt sich mit dem aktuellen Datensatz eine sehr gute Abbildung der Schmelzpunkte, von maximal 1 K Abweichung zu den Literaturwerten. Die Schmelzphase wird durch eine rein ionische Beschreibung neu modelliert. Durch die Parameteroptimierung liegen die berechneten Temperaturen der invarianten Reaktionen im neuen Datensatz bis auf ± 2 K bei den Literaturwerten. Die Wärmekapazitäten aller Festphasen werden, falls notwendig, an die aktuellen Literaturdaten angepasst.

Insbesondere für Niobdioxid wird eine größere Änderung vorgenommen: Die Phasenumwandlung zweiter Ordnung wird hinsichtlich Wärmekapazität, Enthalpie und Entropie in die Beschreibung aufgenommen. Dies konnte durch eine Vierteilung der Gibbs-Energie-Funktion ermöglicht werden, wobei die zwei mittleren Segmente der Abbildung der Phasenumwandlung zweiter Ordnung dienen. Somit ergibt sich für die Wärmekapazität eine Spitze, deren Maximum an der Umwandlungstemperatur liegt, und für die Enthalpie und die Entropie ein bleibender Anstieg, im Bereich der Umwandlungstemperatur. Für Niobpentoxid wird der Homogenitätsbereich für ein Sauerstoffdefizit modelliert und dadurch konnte die peritektische Bildungsreaktion $L + NbO_2 \rightarrow Nb_2O_{5-x}$ abgebildet werden.

Auf die Existenz weiterer Oxidphasen im Bereich zwischen Niobdioxid und Niobpentoxid wird hingewiesen. Deren Modellierung erfordert jedoch zuvor weitere experimentelle Arbeiten. Diese Oxidphasen sind thermodynamisch bei der Herstellung von refraktären Verbundwerkstoffen Nb-Al₂O₃ nicht stabil und liegen auch nicht metastabil gebildet vor. Weiterhin werden in Kapitel 4 Phasengleichgewichte untersucht, die nicht im Gleichgewicht mit diesen weiteren Oxidphasen stehen. Die Intention zur Neumodellierung ist die korrekte Berechnung der untersuchten ternären Phasengleichgewichte. Dieses Ziel wird erreicht. Die experimentelle Bestimmung der Existenzbereiche dieser Phasen und die Modellierung kann in zukünftigen Arbeiten umgesetzt werden.

4 Materialsystem Al-Nb-O

Für das Materialsystem Aluminium-Niob-Sauerstoff werden in diesem Kapitel zunächst die Ergebnisse der Literaturevaluation dargestellt. Daraus abgeleitete Schlüsselexperimente zur Aufklärung der Phasengleichgewichte und zur Bestimmung von thermophysikalischen Größen werden durchgeführt und die Resultate dargestellt und diskutiert. Aus Literaturdaten und den eigenen experimentellen Ergebnissen wird ein Datensatz erstellt der als Grundlage für die Optimierung der thermodynamischen Parameter und Koeffizienten in der CALPHAD-Modellierung genutzt wird. Die CALPHAD-Rechnungen nach der Optimierung werden gezeigt und im Kontext der experimentellen Ergebnisse diskutiert. Aus diesem Kapitel sind ein Teil der experimentellen Ergebnisse und ein vorläufiger CALPHAD-Datensatz bereits publiziert [GFS22, GRFS25]. An den entsprechenden Stellen wird auf die Publikationen verwiesen. Die sprachlichen Formulierungen wurden geändert und die Abbildungen wurden neu formatiert.

4.1 Literaturübersicht

Für die binären Randsysteme werden experimentelle Arbeiten aus der Literatur und die vorhandenen CALPHAD-Datensätze genannt. Ein CALPHAD-Datensatz wird dabei je Randsystem für diese Arbeit akzeptiert. Für das ternäre System liegt keine CALPHAD-Modellierung in der Literatur vor. Die experimentellen Arbeiten für ternäre Phasengleichgewichte werden gezeigt und diskutiert.

4.1.1 Binäre Subsysteme

Die Grundlage des ternären Systems Al-Nb-O bilden die drei binären Randsysteme Al-O, Al-Nb und Nb-O. Nachfolgend wird die Literaturübersicht zum Zeitpunkt dieser Arbeit aufgeführt und bewertet.

4.1.1.1 System Al-O

Eine detaillierte und kritische Analyse der Phasengleichgewichte und experimentellen Ergebnisse für den Bereich 0 bis 60 at.% Sauerstoff wurde von Wriedt [84] durchgeführt: Das Phasendiagramm des binären Systems Al-O weist die Festphasen Al und Al_2O_3 und

die Gasphase und Schmelzphase auf [84]. Aluminium weist eine geringe, nahezu vernachlässigbare, Sauerstofflöslichkeit von $3 \cdot 10^{-8}$ at.% bei der Schmelztemperatur (933 K) auf [84]. Diese geringe Sauerstofflöslichkeit wurde von Wriedt [84] nicht experimentell bestimmt, sondern auf Grundlage von Gibbs-Energie-Funktionen von Otsuka und Kozuka [85] und Shevtsov [86] berechnet. Die metallische Schmelze besitzt eine maximale Löslichkeit von $\sim 0,1$ at.% Sauerstoff bei 2340 K, wobei die ausgewertete Literatur nicht eindeutig über die Lage der Löslichkeitsgrenze ist [84]. Die oxidische Schmelze ist mit einem Homogenitätsbereich von 59,5 at.% bis 60 at.% Sauerstoff bei 2340 K angegeben, der sich mit zunehmender Temperatur hin zur stöchiometrischen Zusammensetzung von 60 at.% Sauerstoff verringert [84, 87]. Das Oxid Al_2O_3 ist als Phase mit stöchiometrischer Zusammensetzung beschrieben [84]. Die Gasphase besitzt einen weiten Homogenitätsbereich [87, 88]. Al kristallisiert kubisch-flächenzentriert ($Fm\bar{3}m$, #225) [84, 89]. Al_2O_3 liegt in mehreren Modifikationen vor, von welchen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ die thermodynamisch stabile Struktur ($R\bar{3}c$, #167) ist [84, 89].

CALPHAD-Datensätze liegen in der Literatur von Hallstedt [88] und Taylor et al. [87] vor. Die Berechnungen aus beiden Datensätzen liefern ein identisches Phasendiagramm, besitzen jedoch zwei unterschiedliche Modellierungen für die Schmelzphase. Hallstedt verwendet das ionische Untergittermodell mit der neutralen Spezies $\text{AlO}_{3/2}$ auf dem zweiten „Untergitter“, um mit seiner Modellierung anderer oxidischer Systeme konsistent zu bleiben. In Hallstedt et al. [90] wird genannt, dass Modellierungen des Systems Al-O mit und ohne neutrale Spezies die Literaturwerte sehr gut abbilden können. Das Untergittermodell ist im Ausdruck 4.1 gegeben. Im Gegensatz dazu verwenden Taylor et al. keine neutrale Spezies und das Modell beruht ausschließlich auf Kationen, Anionen und Leerstellen (Ausdruck 4.2).

$$(\text{Al}^{3+})_P(\text{O}^{2-}, \text{VA}, \text{AlO}_{3/2})_Q \quad (4.1)$$

$$(\text{Al}^{3+})_P(\text{O}^{2-}, \text{VA})_Q \quad (4.2)$$

Die Gasphase in beiden Datensätzen besteht aus den folgenden Spezies: Al, AlO, AlO_2 , Al_2O , Al_2O_2 , O, O_2 und O_3 . In Abbildung 4.1 ist das mit dem Datensatz von Taylor et al. [87] berechnete Phasendiagramm des Systems Al-O gezeigt. Dieser Datensatz wird für diese Arbeit akzeptiert.

4.1.1.2 System Al-Nb

Für das binäre System Aluminium-Niob hat Witusiewicz et al. eine ausführliche und kritische Evaluierung des Systems durchgeführt und darüber hinaus selbst neue experimentelle Daten veröffentlicht [91]. Das System enthält die Phasen Al, NbAl_3 , Nb_2Al , Nb_3Al , Nb, Schmelze und Gas. Die folgenden Literaturdaten zu den einzelnen Phasen wurden aus den jeweiligen Publikationen übernommen und um Informationen aus den *International Tables for Crystallography* [69] erweitert.

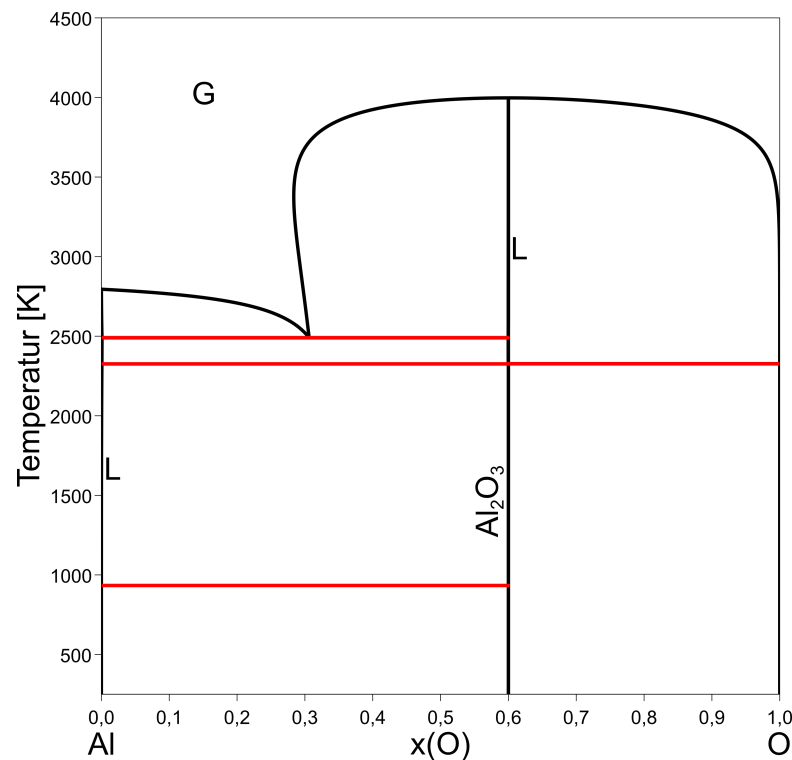


Abbildung 4.1: Mit dem Datensatz von Taylor et al. [87] berechnetes Al-O Phasendiagramm.

Al kristallisiert im kubisch-flächenzentrierten Gitter ($Fm\bar{3}m$, #225) und kann Niob zu einem sehr kleinen Teil (maximale Löslichkeit 0,15 at.%) als Al-substituierend lösen [91]. $NbAl_3$ besitzt eine tetragonale Struktur ($I4/mmm$, #139) mit zwei Wyckoff-Positionen für Aluminium (2b und 4a) und eine für Niob (2a), wobei die beiden Al-Positionen in CALPHAD-Modellierungen in einem gemeinsamen Untergitter zusammengefasst werden und auf beiden Untergittern jeweils Substitution durch das andere Atom zugelassen wird [92–95]. Die kongruent schmelzende Phase zeigt einen Homogenitätsbereich von 73 bis 75 at.% Al [96, 97]. Die σ -Phase Nb_2Al besitzt ein tetragonales Kristallgitter ($P4_2/mnm$, #136) und zwei Wyckoff-Positionen für Al (2a und 8i) und drei Wyckoff-Positionen für Nb (4f, 8i und 8j), wobei sowohl Al auf Nb-Positionen als auch Nb auf Al-Positionen vorkommen [95, 98, 99]. Der von da Silva et al. mittels Elektronenstrahlmikroanalyse ermittelte Homogenitätsbereich der peritektisch gebildeten Phase erstreckt sich von 31,5 at.% Al bei 1000°C bis 42,5 at.% Al bei 1400°C [97]. Für CALPHAD-Datensätze wird ein Modell mit drei Untergittern (mit jeweils Al und Nb in den Untergittern) nach dem Modell von Ansara et al. [99] verwendet [95]. Die dritte intermetallische Phase des Systems Nb_3Al kristallisiert im kubischen Gitter ($Pm\bar{3}n$, #223) [94]. Diese peritektisch gebildete Phase weist zwei Wyckoff-Positionen (Al: 2a und Nb: 6c) auf [95]. Der Homogenitätsbereich erstreckt sich von 19 bis 25 at.% Al [96, 97]. Je nach CALPHAD-Modell wird nur auf dem der 2a Position entsprechenden Untergitter Substitution zugelassen [92, 94] oder aber auf beiden Untergittern [91, 95]. Nb besitzt ein kubisch-raumzentriertes Gitter ($Im\bar{3}m$, #229) und kann bis zu 21,5 at.% Aluminium lösen [68, 96].

Eine CALPHAD-Modellierung wurde von Saunders [92] veröffentlicht. Darauf folgte eine erste Verbesserung der Modellierung von Servant und Ansara [93]. Eine Neumodellierung mit neuen, verbesserten experimentellen Daten erfolgte von Witusiewicz et al. [91]. Darauf aufbauend verbesserten He et al. die Modellierung der Homogenitätsbereich der Festphasen und publizierten damit eine weitere Optimierung des CALPHAD-Datensatzes. Bei He et al. zeigen sich allerdings Festphasenbildung bei Temperaturen oberhalb von 3000 K und das Fehlen der Gasphase. Durch Hinzufügen der Gasphase (Spezies Al, Al₂ und Nb von [91]) zum Datensatz von He et al. beheben sich gleichzeitig auch die Probleme mit der Berechnung von Festphasen im eigentlichen Zweiphasengebiet von Gas und Schmelze. Ein Vergleich der berechneten Phasendiagramme aus beiden Datensätzen wurde von da Silva et al. [97] mit neuen experimentellen Ergebnissen aus der Elektronenstrahlmikroanalyse zu den Homogenitätsbereichen der Festphasen und bereits publizierten experimentellen Daten durchgeführt. Ein weiterer solcher Vergleich mit experimentellen Daten aus der Literatur wurde von Fiorani et al. [95] als Vorarbeit für eine Neumodellierung des Systems mit dem sogenannten „new approach to the compound energy formalism“ (NACEF) erstellt. Aus den beiden Vergleichen lässt sich erkennen, dass die berechneten Homogenitätsbereiche der Phasen Nb und NbAl₃ bei Witusiewicz et al. [91] näher an den experimentellen Daten liegen als bei He et al. [94]. Der berechnete Homogenitätsbereich der Phase Nb₃Al liegt dagegen bei He et al. näher an den experimentellen Daten. Für die Löslichkeitsgrenze an der Niob-reichen Seite von Nb₂Al liefert He et al. bessere Ergebnisse. Für die Aluminium-reichen Seiten dieser Phasen zeigen beide Datensätze ähnlich große Abweichungen zu den Literaturwerten. Einerseits zeigen Berechnungen mit dem NACEF-Datensatz von Fiorani et al. [95] eine sehr gute Abbildung der experimentellen Daten zu Löslichkeitsbereichen, andererseits zeigt sich ein eutektoider Zerfall von Nb₃Al, welcher experimentell nicht nachgewiesen ist. Nach eingehender Analyse wird für diese Arbeit der Datensatz von Witusiewicz et al. akzeptiert, da der Datensatz eine für diese Arbeit ausreichende Qualität besitzt und keine thermodynamisch unrealistischen Entwicklungen der Gibbs-Energie-Funktionen der Festphasen bei hohen Temperaturen bis 6000 K stattfinden. In Abbildung 4.2 ist das mit dem akzeptierten Datensatz berechnete Al-Nb Phasendiagramm gezeigt.

4.1.1.3 System Nb-O

Eine ausführliche Auflistung und Diskussion der Literatur zum Subsystem Nb-O ist in Kapitel 3 gegeben.

4.1.2 Ternäres System Al-Nb-O

Für das System liegt kein thermodynamischer Datensatz vor, jedoch gibt es einige experimentelle Untersuchungen im System, die Aufschluss über die Phasengleichgewichte geben können. Das System ist von den Phasengleichgewichten nahezu aller binären

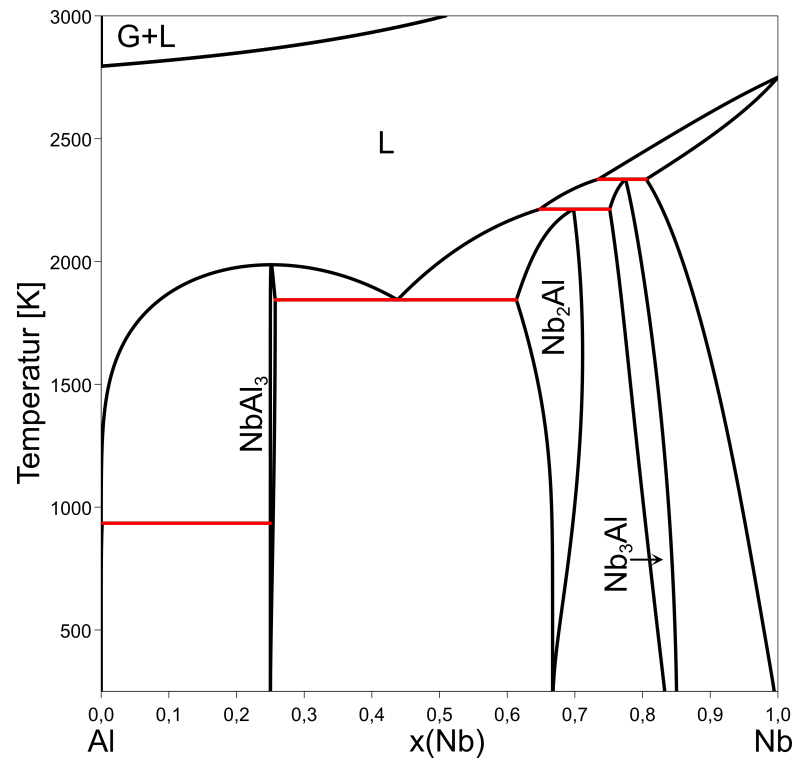


Abbildung 4.2: Mit dem Datensatz von Witusiewicz et al. [91] berechnetes Al-Nb Phasendiagramm.

Phasen mit Aluminiumoxid geprägt. Bei 1100°C haben Zhang und Chang [100] experimentell die Stabilität des Zweiphasengebiets $\text{Nb} + \text{Al}_2\text{O}_3$ und des Dreiphasengebiets $\text{Nb} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NbO}$ nachgewiesen und einen isothermen Schnitt bei dieser Temperatur veröffentlicht. Durch diese Phasengleichgewichte ergibt sich unter der Annahme fehlender ternärer Phasen das Phasendiagramm mit Gleichgewichten in Verbindung mit Aluminiumoxid. Der isotherme Schnitt ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Die Autoren zeigen keine Betrachtung von ternären Phasen. Morozumi et al. [101] untersuchten ebenfalls Niob-Aluminiumoxid-Proben und fanden nach thermischen Behandlungen (bis maximal 2073 K) eine kleine Reaktionsschicht aus einem nicht näher bestimmten binären Nioboxid. Unter der Annahme von leichtem Sauerstoffeintrag während des Versuchs oder Überschreiten der maximalen Löslichkeitsgrenze von Sauerstoff in Niob während der achtstündigen Wärmebehandlung kann es zur Bildung des Nioboxids kommen. Die Phasenstabilitäten sind im Einklang mit Zhang und Chang [100]. Ähnliche Untersuchungen wurden bereits von Chesnokov et al. [102] durchgeführt und in der Analyse von $\text{Nb}-\text{Al}_2\text{O}_3$ Proben ebenfalls NbO neben Nb und Al_2O_3 nachgewiesen. Eine ähnliche Untersuchung von Niob-Aluminiumoxid-Proben wurde von Scheu et al. [103] durchgeführt. Es wurden neben Nb und Al_2O_3 auch die binären Phasen NbO , Nb_2Al und Nb_3Al zusammen in Proben röntgenografisch nachgewiesen. Die Probe kann daher nicht im thermodynamischen Gleichgewicht sein. Es wird von den Autoren jedoch keine Diskussion zur metastabilen Bildung der Phasen aufgrund potenzieller Verunreinigungen geführt. Bei der Herstellung und Charakterisierung von refraktären Verbundwerkstoffen aus Niob und Aluminiumoxid fanden Zienert et al. [1] und Weidner et al. [5] Ergebnisse,

die im Einklang mit den Untersuchungen von Zhang und Chang [100] stehen. Eusterholz et al. [EBO⁺23] fanden in der Analyse von Dünnschicht-Experimenten aus Nb und Al₂O₃ keinen Nachweis einer Diffusion von Al und O in das Refraktärmetall. Lediglich an Niob-Korngrenzen lagerte sich Sauerstoff an. Marieb et al. [104] untersuchte eine Nb-Legierung mit 18 at.% Al mechanisch bei 20°C, 1200°C und 1600°C. Durch eine Sauerstoffverunreinigung im Herstellungsprozess wurden Al und O metastabil gleichzeitig gelöst. Während den anschließenden Wärmebehandlungen bildete sich Al₂O₃ als Ausscheidung in der Niobmatrix. In folgenden Analysen mittels Transmissionselektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie wurden keine Löslichkeiten von Al und O in Nb gefunden.

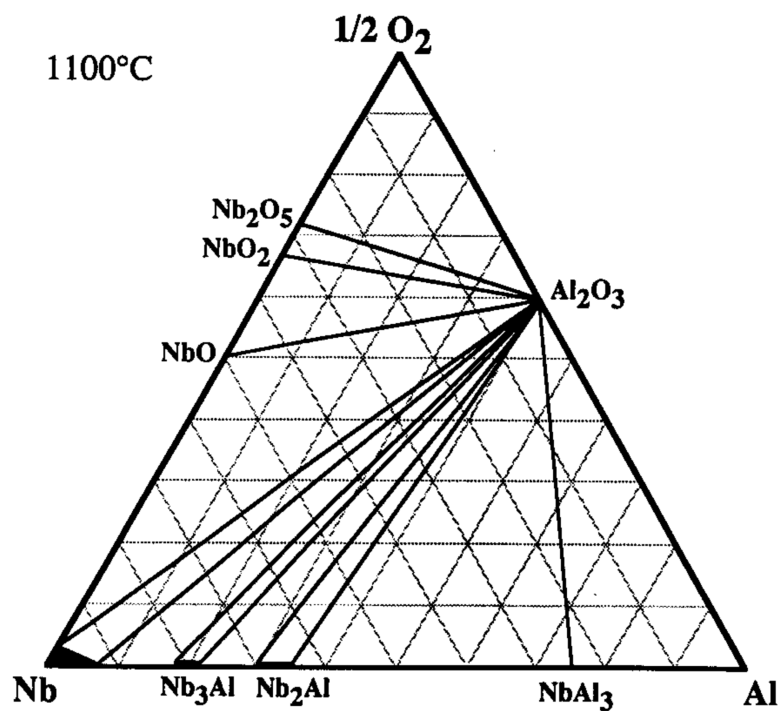


Abbildung 4.3: Isothermer Schnitt des Systems Al-Nb-O bei 1100°C [100].

Mehrere mögliche Phasendiagramme für den quasibinären Schnitt Al₂O₃-Nb₂O₅ wurden bereits publiziert und sind zum Teil widersprüchlich zueinander [105–108]. Eine Übersicht der veröffentlichten Schnitte ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Die Diagramme sind im Anhang nochmals größer abgebildet (Abbildungen A.7-A.10). Die Gemeinsamkeit aller Phasendiagramme ist die Existenz der ternären Phase NbAlO₄. Die verschiedenen Autoren zeigen die Bildungsreaktion in unterschiedlicher Art. Die peritektische Bildung bei 1560°C ist von Fedorov et al. [108] experimentell bestimmt worden. Größere Unterschiede zeigen sich bei den Phasen im Nb₂O₅-reichen Gebiet. Hier wurden Phasen mit Al₂O₃:Nb₂O₅-Verhältnissen von 1:9, 1:11, 1:25 und 1:49 beschrieben.

In Abbildung 4.4a) ist das Phasendiagramm von Burdese et al. [105] abgebildet und zeigt die ternären Phasen NbAlO₄ und 1:9 beide mit Homogenitätsbereich, sowie die beiden stöchiometrischen Phasen der Zusammensetzung 1:25 und 1:49. Zudem wird eine Löslichkeit von Nb₂O₅ in Al₂O₃ angegeben. Die Autoren zeigen Ergebnisse aus

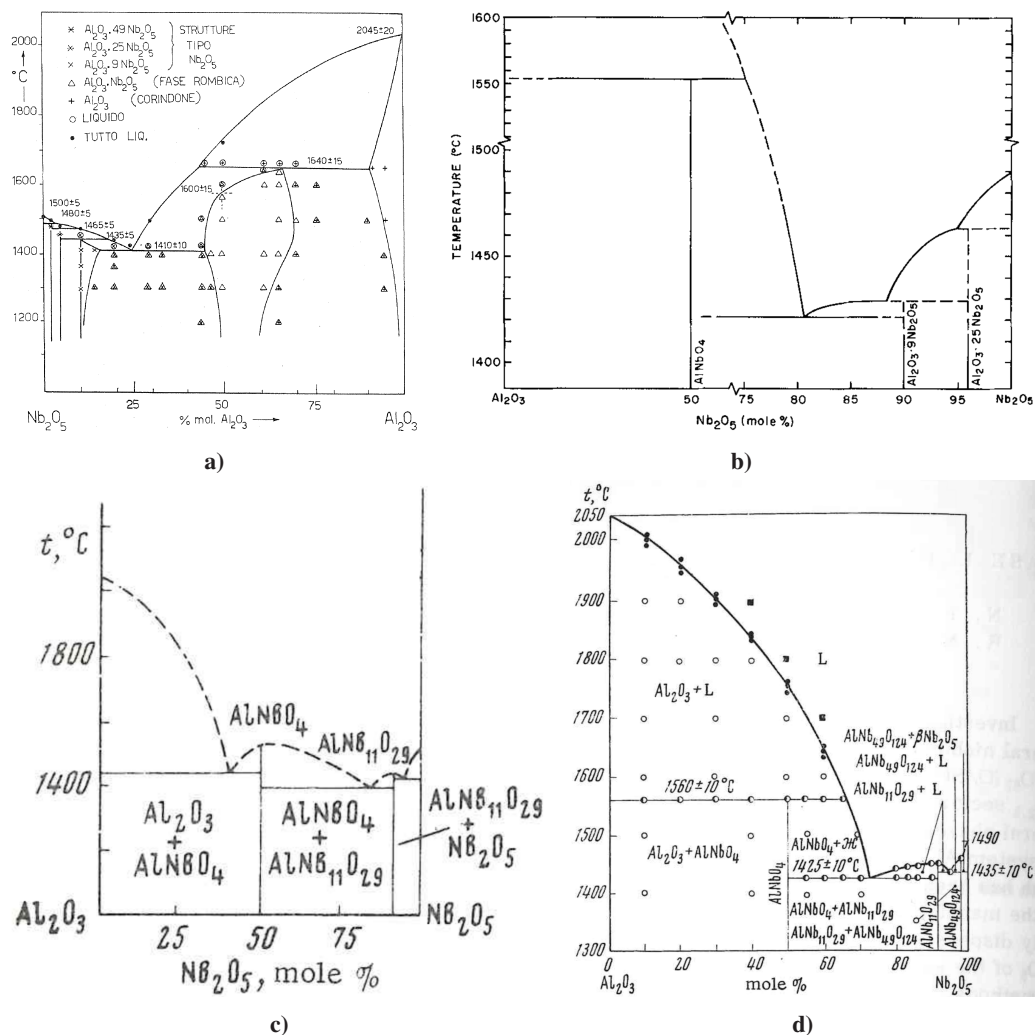


Abbildung 4.4: Literaturvergleich des quasibinären Schnitts $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$; a) Burdese et al. [105]; b) Layden [106]; c) Isupova et al. [107]; d) Fedorov et al. [108].

röntgenografischen Messungen und geben an, die Schmelztemperaturen in einem Ofen bei einer Heizrate von $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ abgelesen zu haben. Die Wärmebehandlungszeiten von Proben für die Röntgendiffraktometrie sind lediglich mit einer Spanne von 20 h bis 200 h angegeben.

Das von Layden [106] publizierte Phasendiagramm beruht neben Informationen aus Röntgendiffraktogrammen für verschiedene Temperaturen auch auf Daten aus Heizexperimenten, die Aufschluss über die Liquiduslinie geben. Die Phasen NbAlO_4 , 1:9 und 1:25 wurden identifiziert, aber Homogenitätsbereiche wurden nicht untersucht. Die Wärmebehandlungsdauer ist nicht angegeben. Eine starke Abhängigkeit der Lage der Schmelzsignale von der Heizrate wurde festgestellt. Polymorphismen der ternären Phasen wurden in temperaturabhängigen röntgenografischen Analysen bis 1400°C nicht gefunden.

Als Datengrundlage für das Phasendiagramm von Isupova et al. [107] (Abbildung 4.4c)) dienen ebenfalls Auswertungen von Röntgendiffraktogrammen und thermische Analysen von zahlreichen Zusammensetzungen im quasibinären Schnitt. Der Schmelzpunkt von

NbAlO_4 wurde bei $1530^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ und der von $\text{Nb}_{11}\text{AlO}_{29}$ bei $1440^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ bestimmt. Weitere ternäre Phasen wurden nicht identifiziert. Die Liquiduslinie wurde nicht näher untersucht und die beiden ternären Phasen kongruent schmelzend (der einfachste anzunehmende Fall) eingezeichnet. Die Wärmebehandlungsdauer der Proben betrug 2 h.

Fedorov et al. [108] hat die ausführlichste und auch am besten dokumentierte Untersuchung des quasibinären Schnitts mittels Röntgendiffraktometrie und thermischen Analysen durchgeführt. Für die Bestimmung des Phasendiagramms bis zu einer Temperatur von 1600°C wurde ein „N.S. Kurnakov Apparat“ verwendet. Der Apparat beruht auf der pyrometrischen Messung der Temperatur. Das Gerät wurde mit der α - β -Umwandlungstemperatur (585°C) sowie der Schmelztemperatur (1074°C) von Kaliumsulfat überprüft. Als Ausgangsmaterialien wurden $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ und Nb_2O_5 genutzt. In welcher Modifikation Nb_2O_5 für die Versuchsreihe vorlag, ist nicht erwähnt. Die Reinheit der Ausgangsmaterialien ist mit „spec. p.“ angegeben und ist nicht weiter qualitativ oder quantitativ ausgewertet. Die keramischen Ausgangspulver wurden in einem Achatmörser in Ethanol zerkleinert und gemischt. Anschließend wurden Pulverpresslinge mehrfach wärmebehandelt und zwischen den Wärmebehandlungsschritten erneut gemörsert und gepresst. Die Proben wurden temperatur- und zusammensetzungsabhängig unterschiedlich lang, jedoch maximal für 30 h, wärmebehandelt. Welche Modifikationen der binären Oxide in den röntgenografischen Untersuchungen identifiziert wurden, ist nicht beschrieben. Das resultierende Phasendiagramm ist in Abbildung 4.4d) gezeigt. Die Liquiduslinie wurde bestimmt und die drei ternären Phasen NbAlO_4 ($1560^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$, inkongruent), $\text{Nb}_{11}\text{AlO}_{29}$ ($1450^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$, kongruent) und $\text{Nb}_{49}\text{AlO}_{124}$ ($1460^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$, kongruent) identifiziert. Die Untersuchungen von Fedorov et al. decken sich mit den Ergebnissen von Norin [109] und Trunov et al. [110]. In den Ergebnissen von Wang et al. [6] ist ebenfalls keine Abweichung von der idealen Stöchiometrie von NbAlO_4 zu erkennen.

Eine kritische Auseinandersetzung mit verschiedenen, widersprüchlichen Phasendiagrammen [105–107] für den quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Nb_2O_5 ist im technischen Bericht von Reimanis [111] veröffentlicht. Zusätzlich zur Literaturevaluation sind ebenfalls experimentelle Ergebnisse von Reimanis [111] gezeigt. Die Proben wurden bei 1420°C bis 1470°C für 30 Minuten wärmebehandelt und dann im Ofen abgekühlt. Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme der Proben bestätigt die Existenz der Phasen NbAlO_4 und $\text{Nb}_{11}\text{AlO}_{29}$. Die Probe im Zusammensetzungsbereich zwischen $\text{Nb}_{11}\text{AlO}_{29}$ und Nb_2O_5 wurde nicht röntgenografisch ausgewertet und lässt somit keine Rückschlüsse auf eine Existenz von $\text{Nb}_{49}\text{AlO}_{124}$ oder anderen derartigen Phasen zu. Vanderah et al. [112] hat in der kritischen Analyse des quasibinären Schnitts aus publizierten experimentellen Daten die drei bereits genannten ternären Oxide als stabile Phasen akzeptiert.

Mit sehr kurzen Syntheszeiten von nur 2 h bei 1390°C untersuchte Zhang et al. [113] Proben aus Niobpentoxid unter Hinzugabe von bis zu 15 mol% Aluminiumoxid. Die Ausgangspulver wurden zusammen mit Ethanol in einer Kugelmühle vor der Wärmebehandlung für 8 h gemahlen. Anschließend wurden die getrockneten Pulver mit 14 MPa

Druck zu Pellets gepresst. Durch eine qualitative Phasenanalyse mittels Röntgendiffraktometrie konnten ternäre Oxide mit den $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Nb}_2\text{O}_5$ -Verhältnissen von 1:9, 1:11, 1:25 und 1:49 nachgewiesen werden.

Salvani et al. [114] untersuchte die mögliche Lösung von Nb_2O_5 in Al_2O_3 . Dazu wurden Pulverproben bei 1750°C für 1 h wärmebehandelt und anschließend mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie und Röntgendiffraktometrie analysiert. Die Proben bestehen aus Al_2O_3 mit 0,04 Molprozent, 0,2 Molprozent und 0,5 Molprozent Nb_2O_5 . Nach allen in der Literatur verfügbaren Informationen enthalten solche Proben bei 1750°C neben $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ auch Schmelze, wenn eine theoretisch mögliche Löslichkeitsgrenze überschritten wird. Der Einfluss einer Schmelzphase wird in der Publikation nicht betrachtet. Das verwendete Nb_2O_5 -Pulver hat nur eine Reinheit von 98,5 Masseprozent mit den Hauptverunreinigungen Na_2O und CaO . Aufgrund der experimentellen Resultate schließen die Autoren auf eine Löslichkeitsgrenze von circa 0,2 Molprozent Nb_2O_5 . Die Diffraktogramme enthalten Reflexe des metastabilen $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ und für keine Phase ist die zugeordnete PDF-Karteinummer angegeben. Zum Teil zeigen die Diffraktogramme Reflexe der drei Phasen $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ und NbAlO_4 . Die gezeigten Reflexlagen für NbAlO_4 weichen stark von den in dieser Arbeit ermittelten Reflexlagen (vergleiche Abschnitt 4.2.1) ab. Die von Salvini et al. [114] bestimmten Reflexlagen für NbAlO_4 können mit der PDF-5+ Datenbank keiner bekannten Kartei für NbAlO_4 zugeordnet werden. Einzig die Kartei 04-008-2314 für $\text{Ca}_2\text{NbAlO}_6$ enthält passende Reflexlagen, jedoch darüber hinaus weitere Reflexlagen, die von Salvini et al. [114] hätten detektiert werden müssen. Die Löslichkeitsgrenze wird für diese Arbeit nicht akzeptiert, da die Proben nicht im thermodynamischen Gleichgewicht sind und nicht die notwendige Reinheit aufweisen. Eine metastabile Löslichkeitsgrenze kann jedoch angenommen werden.

Cabral et al. [115] hat in Untersuchungen äquimolare Mischungen aus Aluminiumoxid und Niobpentoxid gesintert und anschließend gravimetrisch analysiert. Bei Sintertemperaturen von 1550°C und 1650°C wurde ein erheblicher Masseverlust von circa 85 % festgestellt, welchen die Autoren auf eine hohe Volatilität der ternären Phase NbAlO_4 zurückführen. Bei 1650°C (und je nach Genauigkeit des Ofens auch bei 1550°C) wird ein Phasengleichgewicht oberhalb des Peritektikums vorliegen, also Schmelzphase und Aluminiumoxid. Die Autoren geben weder an, ob eine inerte Unterlage verwendet wurde, noch wie die Proben gegen ein Abfließen von Schmelze geschützt wurden. Insofern lässt die Interpretation des Vorgehens die Vermutung zu, dass die Schmelzphase in die Unterlage der Probe abgeflossen beziehungsweise abgedampft sein könnte und so der große Masseverlust zustande kam. Die Autoren fanden in parallelen Experimenten keinen Masseverlust bei YNbO_4 , wobei diese Phase einen Schmelzpunkt von 2000°C [116] besitzt und somit keine Schmelzphase in diesen Versuchen zu erwarten ist.

NbAlO_4 kristallisiert in einer monoklinen Kristallstruktur ($C2/m$, #12), welche aus verzerrten Sauerstoffoktaedern, die sich Ecken und Kanten teilen, aufgebaut ist [117]. Dadurch entsteht ein dreidimensionales Netzwerk von Sauerstoffoktaedern, wobei die beiden Metallatome Al und Nb in den Oktaedermitten positioniert sind [117]. Zunächst wurde angenommen, dass die NbAlO_4 -Kristallstruktur ausgewiesene Wyckoff-Positionen

für Al- und Nb-Atome besitzt und keine Besetzungswahrscheinlichkeit auf der Position des anderen Atoms existiert [117]. Neuere Untersuchungen zeigen jedoch eine gemischte Besetzung der Metallpositionen [118, 119]. Durch mehrere Rietveld-Verfeinerungen wurde die Besetzung in $M^1(Al_{1-x}Nb_x)M^2(Nb_{1-x}Al_x)O_4$ mit $x=0,19$ bestätigt [118, 119]. Trotz dieser Besetzungswahrscheinlichkeiten ist das Oxid nur bei der stöchiometrischen Zusammensetzung stabil. Gvelesiani et al. [120] haben Enthalpieinkremente experimentell bestimmt und daraus die Wärmekapazität von $NbAlO_4$ bestimmt. Aus Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen ergibt sich eine Bildungsenergie von -3,236 eV bei 0 K [121], welche umgerechnet eine Bildungsenthalpie von -18622 J bezogen auf die Oxide Al_2O_3 und Nb_2O_5 ergibt. Aufbauend auf Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen wurden Phonon-Rechnungen durchgeführt und daraus temperaturabhängige Werte für die Wärmekapazität und Entropie bei konstantem Volumen veröffentlicht [122]. Die beiden Oxide $Nb_{11}AlO_{29}$ und $Nb_{49}AlO_{124}$ besitzen ebenfalls eine monokline Kristallstruktur und sind stöchiometrisch [109].

Die in Abschnitt 3.1 angesprochenen Magnéli-Phasen im Niob-Sauerstoff System müssen im ternären System zu einer Vielzahl an Phasengleichgewichten im Bereich zwischen $NbAlO_4$, NbO_2 und Nb_2O_5 führen. Eine Korrelation zwischen diesen Phasen und ternären Oxiden, in denen rechnerisch ein Al^{3+} -Ion und ein Nb^{5+} -Ion zwei Nb^{4+} -Ionen einer Magnéli-Phase ersetzen würden, wurde von Layden [106] diskutiert. Da die Ergebnisse aus der Arbeit von Layden nicht im Einklang mit den detaillierten Untersuchungen von Fedorov et al. [108] und weiteren Autoren wie oben beschrieben stehen, wird die Argumentation von Layden nicht übernommen.

Im ternären System existieren noch zwei weitere quasibinäre Schnitte ($NbO-Al_2O_3$ und $NbO_2-Al_2O_3$) unter der Annahme, dass die beiden Nioboxide keine Löslichkeit für Al_2O_3 besitzen. Für die beiden Schnitte liegen jedoch keine Literaturdaten vor. Zumindest aus den experimentellen Ergebnissen von Zhang und Chang [100] und Eusterholz et al. [EBG⁺22] lässt sich darauf schließen, dass im erstgenannten Schnitt keine ternären Phasen existieren.

Zhang et al. [123] untersuchte NbO_2 -Al Proben und fand nach einer Wärmebehandlung bei 1400°C für 1h eine zweiphasige Probe aus $NbAl_3$ und Al_2O_3 und liefert damit eine Bestätigung der von Zhang und Chang [100] postulierten Phasengleichgewichte im Al-reichen Gebiet. Lee et al. [124] zeigt, dass aus Proben aus Al und Nb_2O_5 nach dem Schmelzen des Aluminiums die Phasen Al_2O_3 und $NbAl_3$ entstehen. Die Wärmebehandlungszeit in deren Experimenten war zu kurz, um thermodynamisches Gleichgewicht zu erreichen. Trotzdem lässt sich aus den Ergebnissen die Bestätigung des Dreiphasengebiets $Al+Al_2O_3+NbAl_3$ ableiten. Mansurova et al. [125] untersuchten Proben aus Nb_2O_5 und Al bei Temperaturen bis 1400°C und erhielten Proben, die zwar nicht im thermodynamischen Gleichgewicht waren, aber die Phase NbO_2 unter anderem zusammen mit Al_2O_3 enthielten. Es ergibt sich daraus die Schlussfolgerung, dass auch im quasibinären Schnitt $NbO_2-Al_2O_3$ keine ternären Phasen existieren. Robert C. Svedberg [126] untersuchte das Oxidationsverhalten der drei binären Niobaluminide und stellte dabei keine Bildung einer schützenden Oxidschicht fest. Dies steht im Einklang mit einer Abschätzung nach Pilling

und Bedworth [127], ob sich eine geschlossene Oxidschicht ausbildet. Es wurde von Svedberg auch keine Löslichkeit von Sauerstoff in den intermetallischen Phasen, sondern eine direkte Oxidationsschichtbildung beschrieben.

Eine Evaluation der Literatur des ternären Systems ist in *Ternary Alloys* 22 zu finden [Geb24]. Für diese Arbeit besonders relevant ist die Aufklärung der Phasenstabilitäten im quasibinären Schnitt $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Hierzu liegen mehrere widersprüchliche Phasendiagramme vor. Das ternäre Oxid NbAlO_4 wird als einziges in allen Publikationen als stabil dargestellt. Hierfür sollen thermophysikalische Eigenschaften gemessen werden. Die Resultate der experimentellen Arbeiten finden Verwendung in der CALPHAD-Optimierung zur analytischen Beschreibung der Gibbs-Energie-Funktionen im ternären System Al-Nb-O.

4.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Die experimentelle Phasendiagrammaufklärung und die Messung thermophysikalischer Größen wird in diesem Unterkapitel gezeigt und diskutiert. Abschließend werden die Ergebnisse aus Oxidationsversuchen des refraktären Verbundwerkstoffs Nb- Al_2O_3 und von reinem Niobpulver analysiert.

4.2.1 Röntgendiffraktometrie

Für den quasibinären Schnitt $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ liegt eine Vielzahl von Publikationen und identifizierten Phasen vor. Um die experimentellen Arbeiten von Fedorov et al. [108] zu überprüfen, werden Proben im quasibinären Schnitt $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ synthetisiert und mittels Röntgendiffraktometrie charakterisiert.

Die Überprüfung, ob das ternäre Oxid NbAlO_4 nur bei der stöchiometrischen Zusammensetzung stabil ist, wird durch die Untersuchung von drei Proben mit unterschiedlichen Zusammensetzungen durchgeführt: $x = 0,25$, $x = 0,5$ und $x = 0,51$ für $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_x$. Die relevanten Ausschnitte aus den Röntgendiffraktogrammen mit Angaben der Miller'schen Indizes sind in Abbildung 4.5 gezeigt. Für die Reflexlagen von NbAlO_4 sind keine Verschiebungen zu erkennen. Würde ein Homogenitätsbereich vorliegen, so müssten sich mindestens einzelne Reflexlagen zusammensetzungsabhängig verschieben. Zudem sind bereits bei einem kleinen Pentoxidüberschuss in der Probenzusammensetzung ($x = 0,51$) Reflexe des ternären Oxids $\text{Nb}_{11}\text{AlO}_{29}$ im Diffraktogramm zu erkennen. Dessen zwei intensivsten Reflexlagen (011) und (004) sind bei circa $23,8^\circ$ und 26° vom Untergrund deutlich zu unterscheiden.

Die Angaben in der Literatur zur Existenz von weiteren ternären Oxiden sind, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, nicht eindeutig. Für die Aufklärung der thermodynamisch

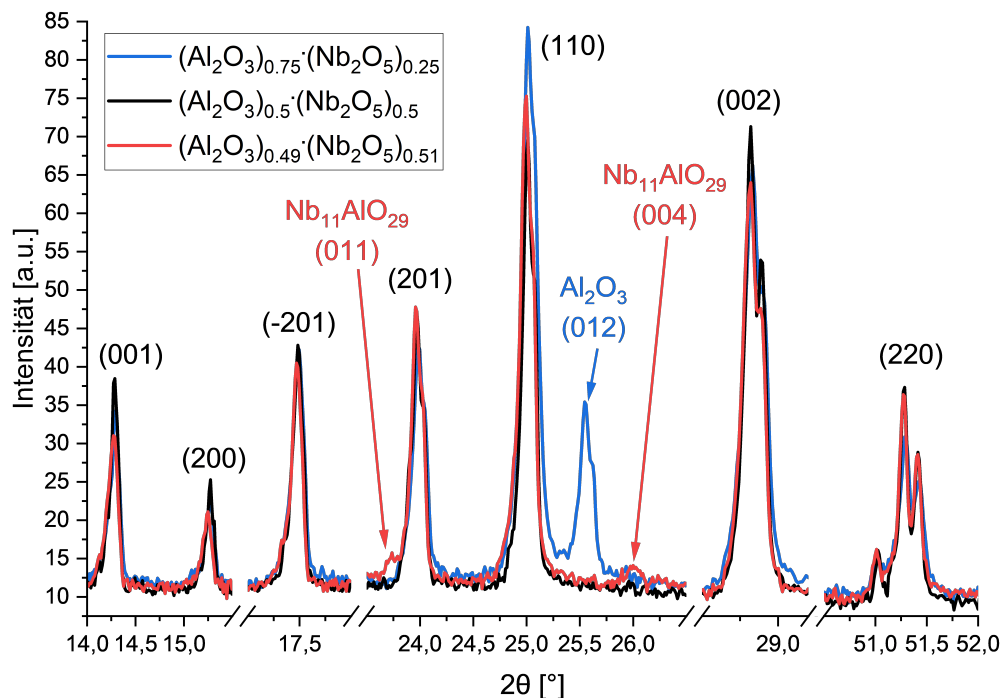


Abbildung 4.5: Röntgendiffraktogramme zur Stöchiometriebestimmung von NbAlO_4 .

stabilen Oxide werden Proben der nominellen Zusammensetzung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{49}$ hergestellt und für 72 h bei 1300°C wärmebehandelt, im Ofen abgekühlt und anschließend gemörsert. Ein Teil des Probenmaterials wird für röntgenografische Untersuchungen entnommen und der Rest erneut kalisostatisch gepresst und für weitere 150 h bei 1300°C wärmebehandelt. Das Prozedere wird ein weiteres Mal durchgeführt und der Pressling für erneute 72 h bei 1300°C getempert und in Wasser abgeschreckt. Die tatsächlich eingewogene Probenzusammensetzung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{49,02}$ weicht nur geringfügig von der geplanten Zusammensetzung ab, sodass fortan nur die nominelle Zusammensetzung für die Probenbezeichnung verwendet wird. Folgende PDF-Karteien wurden für die Phasenidentifikation verwendet: Nb_2O_5 00-037-1468, NbAlO_4 01-073-6074, $\text{Nb}_{11}\text{AlO}_{29}$ 04-024-8456, $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ 00-016-0546, $\text{Nb}_{49}\text{AlO}_{124}$ 00-022-0020 [11].

In Abbildung 4.6 sind die Röntgendiffraktogramme der Proben im 2θ -Winkelbereich von 15° bis 50° gezeigt. Die Diffraktogramme enthalten unabhängig von der Wärmebehandlungsdauer der Proben die gleichen Reflexlagen. Die Intensitätsunterschiede der Reflexe sind präparationsabhängig. In Abbildung A.27 (S. 188) ist das Diffraktogramm der Probe mit einer Wärmebehandlungsdauer von 294 h einzeln dargestellt. Nachfolgend werden detaillierte Betrachtungen in kleineren Winkelbereichen dargestellt, um die relevanten Informationen gezielt abzubilden. Das ternäre Oxid wird als $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ bezeichnet, was in den kommenden Absätzen erläutert wird.

Entsprechend der Angaben des Phasendiagramms von Fedorov et al. [108] (s. Abbildung 4.4d)) sollte die Probenzusammensetzung nach der Wärmebehandlung zu einer einphasigen Probe von $\text{Nb}_{49}\text{AlO}_{124}$ führen. In Abbildung 4.7 ist zu erkennen, dass neben den Reflexlagen einer ternären Oxidphase auch Reflexe des binären Niobpentoxids existieren.

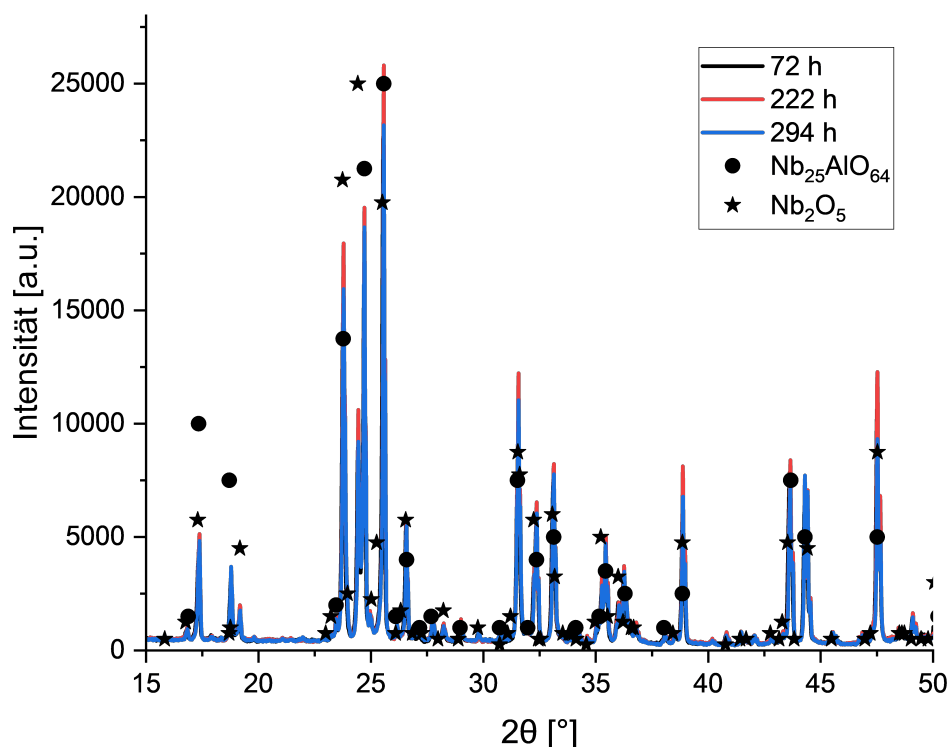


Abbildung 4.6: Röntgendiffraktogramme von Proben mit der Zusammensetzung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{49}$ nach 72 h, 222 h und 294 h Wärmebehandlung bei 1300°C .

Die relevante Reflexlage liegt bei $24,4^\circ$. Die Existenz der Nb_2O_5 -Reflexlagen könnte einerseits an einer unvollständigen Reaktion der Ausgangspulver liegen oder auf die Existenz eines Zweiphasengebietes bei der untersuchten Probenzusammensetzung hinweisen. Würde es sich um eine unvollständige Reaktion handeln, sollten die Reflexintensitäten des binären Oxids nach erneutem Aufmörsern und Wärmebehandeln kleiner werden. Dies ist nicht der Fall. In Abbildung A.28 (S. 188) ist das Diffraktogramm der Probe mit einer Wärmebehandlungsdauer von 294 h einzeln dargestellt.

Die Überprüfung hinsichtlich eines eventuell vorliegenden Überschusses von Al_2O_3 in den Proben ist in Abbildung 4.8 gezeigt. Bei keinem Diffraktogramm ist einer der drei intensitätsstärksten Reflexe von $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ identifizierbar. Es könnten noch geringe Mengen an Al_2O_3 vorliegen, deren Volumenanteil jedoch so gering ist, dass die Reflexe nicht vom Untergrund des Diffraktogramms abgrenzbar sind. Es liegt also bereits nach einer Wärmebehandlungsdauer von 72 h bei 1300°C kein nachweisbares Aluminiumoxid mehr vor.

Die beiden ternären Oxide $\text{Nb}_{49}\text{AlO}_{124}$ und $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ unterscheiden sich sowohl in der Zusammensetzung als auch in den röntgenografisch detektierbaren Reflexlagen kaum. Der relevante Ausschnitt der Diffraktogramme ist in Abbildung 4.9 gezeigt. In Abbildung A.29 (S. 189) ist das Diffraktogramm der Probe mit einer Wärmebehandlungsdauer von 294 h einzeln dargestellt. Ein kleiner Unterschied zwischen den Oxiden ist in der Reflexlage bei circa $24,7^\circ$ zu erkennen. Die Reflexlage von $\text{Nb}_{49}\text{AlO}_{124}$ bei

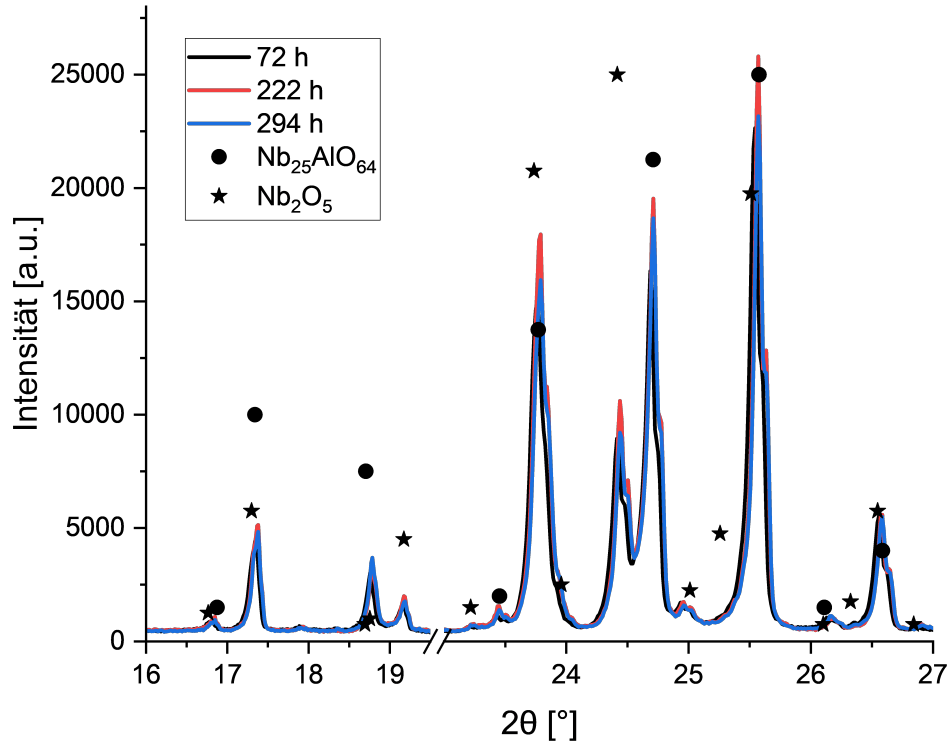


Abbildung 4.7: Röntgendiffraktogramme von Proben mit der Zusammensetzung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{49}$ nach 72 h, 222 h und 294 h Wärmebehandlung bei 1300°C zum Nachweis von Nb_2O_5 als Zweitphase. Ausschnitt von Abbildung 4.6.

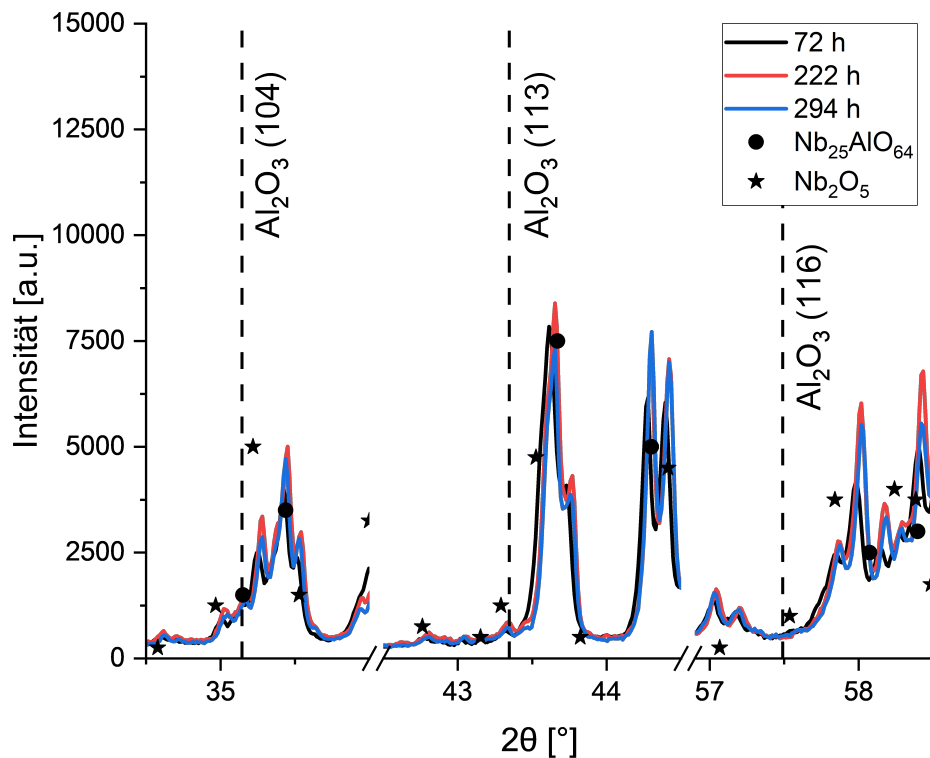


Abbildung 4.8: Röntgendiffraktogramme von Proben mit der Zusammensetzung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{49}$ nach 72 h, 222 h und 294 h Wärmebehandlung bei 1300°C zum Nachweis der vollständigen Reaktion von Al_2O_3 . Ausschnitt von Abbildung 4.6.

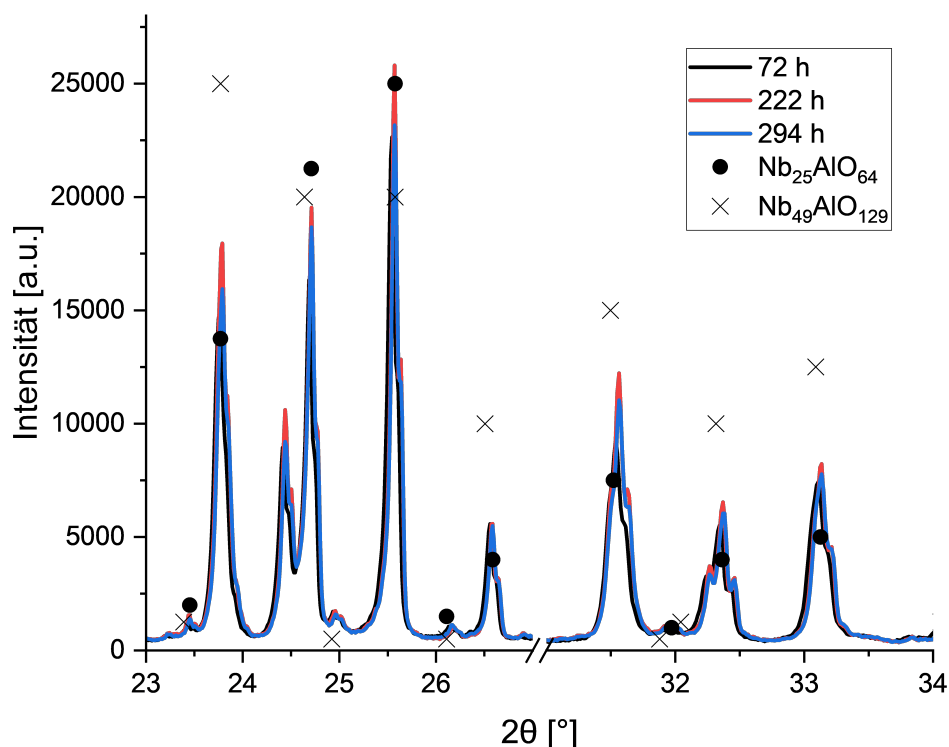


Abbildung 4.9: Röntgendiffraktogramme von Proben mit der Zusammensetzung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{49}$ nach 72 h, 222 h und 294 h Wärmebehandlung bei 1300°C zur Unterscheidung von $\text{Nb}_{49}\text{AlO}_{124}$ und $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$. Ausschnitt von Abbildung 4.6.

$24,64^\circ$ besitzt die zweithöchste Reflexintensität dieser Phase. $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ weist die zweithöchste Reflexintensität bei $24,71^\circ$ auf. Die Kartei für $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ enthält keine Indizierung der Reflexe. Die gemessenen relativen Intensitäten der Reflexe zueinander im 2θ -Winkelbereich zwischen 23° und 26° entsprechen den relativen Verhältnissen der Reflexintensitäten entsprechend der Kartei von $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$. Unter Hinzuziehen des Nachweises von Niobpentoxid in den Proben, ist die thermodynamische Stabilität von $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ wahrscheinlicher. Mit der Probenzusammensetzung ergäbe sich ein Zweiphasengebiet aus nahezu gleichen molaren Anteilen von $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ und Nb_2O_5 .

Für die Überprüfung wird eine weitere Probe mit der nominellen Zusammensetzung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{25}$ für 90 h bei 1300°C wärmebehandelt und in Wasser abgeschreckt. Die eingewogene Probenzusammensetzung ist $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{24,985}$ und entspricht damit sehr gut der nominellen Zusammensetzung von circa 3,8 Molprozent Aluminiumoxid. Das Röntgendiffraktogramm der Probe ist zusammen mit den Ergebnissen der Probe aus Abbildung 4.6 (294 h) in Abbildung 4.10 gezeigt. Das Diffraktogramm enthält den Bereich mit den intensitätsstärksten Reflexlagen von Niobpentoxid. Der Anteil von 3,8 Molprozent Aluminiumoxid entspricht der Zusammensetzung des ternären Oxids $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$. Bei dieser Probe zeigt das Diffraktogramm keine Reflexlagen des Niobpentoxids oder einer anderen zweiten Phase. Sie ist somit im Rahmen der Auflösungsgrenze des Geräts als einphasig charakterisiert. Diese Ergebnisse bestätigen die Hypothese, die in den vorangegangenen Absätzen definiert ist.

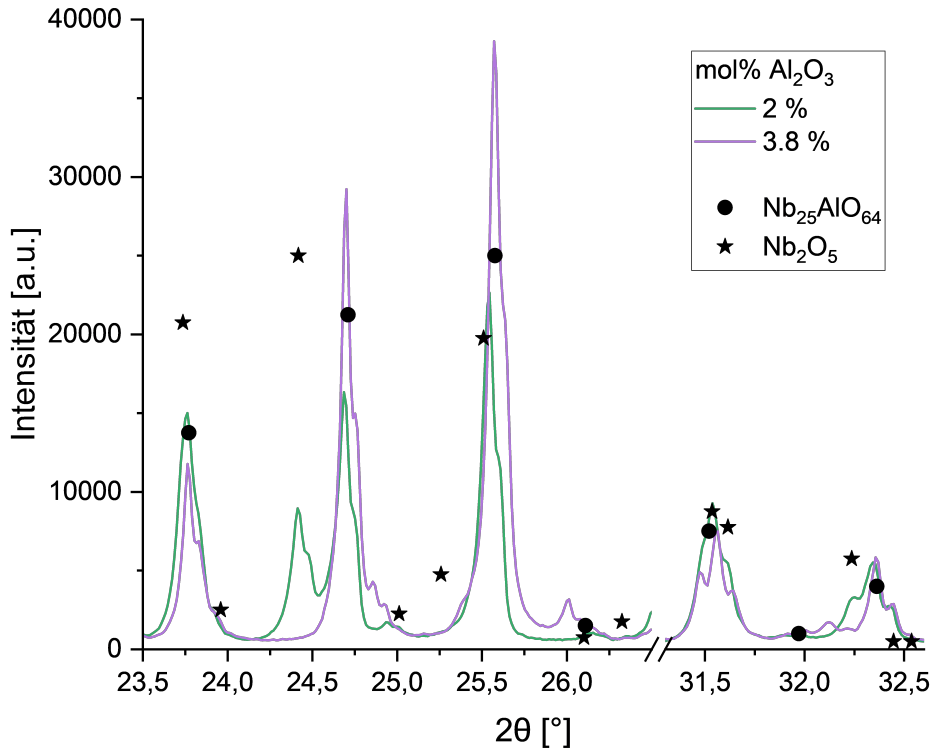


Abbildung 4.10: Röntgendiffraktogramme von Proben mit der Zusammensetzung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{49}$ (2 % Al_2O_3) und $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{25}$ (3,8 % Al_2O_3) nach der Wärmebehandlung bei 1300°C.

Über die Kristallstruktur von $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ gibt es in der Literatur keine Hinweise. Es liegt in keiner Publikation eine Zuordnung einer Raumgruppe oder der Miller'schen Indizes vor. In Abbildung 4.11 ist ein Detailausschnitt aus den Diffraktogrammen von reinem Nb_2O_5 und den Proben aus Nb_2O_5 mit 2 % und 3,8 % Al_2O_3 -Beimischung gezeigt. $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ zeigt wie $\text{Nb}_{49}\text{AlO}_{124}$ eine Vielzahl an intensitätsschwachen Reflexlagen, die auf eine niedrige Symmetrie der Kristallstruktur hindeuten. Aufgrund der Ähnlichkeit zu Nb_2O_5 und $\text{Nb}_{49}\text{AlO}_{124}$ wird eine monokline Struktur der Raumgruppe #5 oder #12 sehr wahrscheinlich sein. Eine detaillierte Strukturanalyse kann in weiteren Arbeiten an Einkristallen durchgeführt werden. Die gemessenen Reflexlagen und -intensitäten von $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ sind im Anhang in Tabelle A.1 gelistet. Eine Auswertung der Gitterparameter wird wegen der fehlenden Information zur Kristallstruktur nicht durchgeführt.

Die Überprüfung der thermodynamischen Stabilität des dritten ternären Oxids aus der Publikation von Fedorov et al. [108] wird mit Proben der nominellen Zusammensetzung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{11}$ durchgeführt. Dies entspricht der Zusammensetzung von $\text{Nb}_{11}\text{AlO}_{29}$. Das experimentelle Vorgehen ist identisch zum Vorgehen bei den Proben der Zusammensetzung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{49}$. Durch die Einwaage ergibt sich eine tatsächliche Zusammensetzung von $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{11,01}$. Nachfolgend wird für die Probenbezeichnung die nominelle Zusammensetzung gewählt. In Abbildung 4.12 sind die Diffraktogramme gezeigt. Unterschiede in den Diffraktogrammen nach den jeweiligen Wärmebehandlungszeiten der Proben sind deutlich zu erkennen. Nach 72 h bei 1300°C enthält die Probe die Phasen $\text{Nb}_{11}\text{AlO}_{29}$ und $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$. Intensitätsschwache Reflexlagen von NbAlO_4

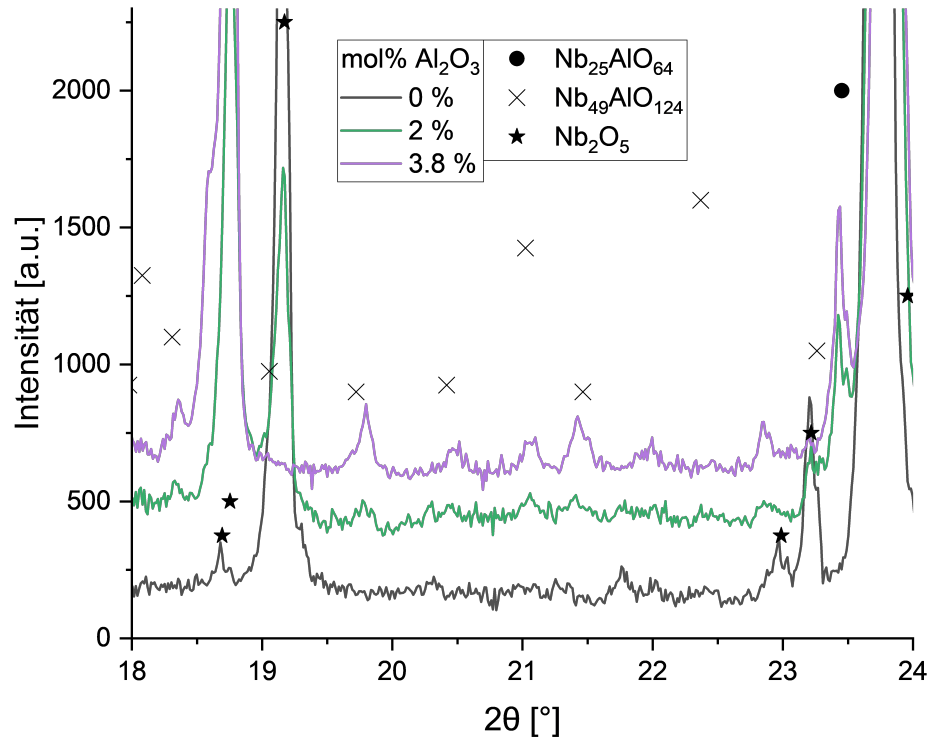


Abbildung 4.11: Röntgendiffraktogramme von Proben mit der Zusammensetzung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{49}$ (2 mol% Al_2O_3), $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{25}$ (3,8 mol% Al_2O_3) und reinem Nb_2O_5 nach der Wärmebehandlung bei 1300°C . Die Symbole zeigen die Reflexlagen der jeweiligen Phase mit den relativen Intensitätsverhältnissen aus den PDF-Karteien an.

sind bei $33,5^\circ$ zu erkennen. Die Reflexintensitäten von $\text{Nb}_{11}\text{AlO}_{29}$ nehmen mit steigender Auslagerungszeit ab und sind nach 294 h kaum noch vorhanden. Die Reflexe von $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ und NbAlO_4 bilden sich dabei zunehmend deutlicher aus. Thermodynamisch stabil ist bei dieser Probenzusammensetzung folglich ein Zweiphasengleichgewicht aus $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ und NbAlO_4 . $\text{Nb}_{11}\text{AlO}_{29}$ bildet sich zunächst aus den binären Oxiden und wird dann in die beiden genannten ternären Oxide zersetzt.

Dass das Ausgangspulver vollständig reagiert hat, wird durch die in Abbildung 4.13 gezeigten Diffraktogramme im Rahmen der Auflösungsgrenze des Geräts nachgewiesen. Bei keiner Probe ist einer der drei intensitätsstärksten Reflexe von Niobpentoxid im Diffraktogramm erkennbar. Die Reflexlagen des Pentoxids sind mit vertikalen gestrichelten Linien eingezeichnet. Bei 26° ist nochmals deutlich die Intensitätsabnahme des Reflexes von $\text{Nb}_{11}\text{AlO}_{29}$ zu sehen. Die Ausbildung des NbAlO_4 -Reflexes ist bei 25° deutlich zu erkennen. Nach der Hebelregel ergibt sich mit der gewählten Probenzusammensetzung aus dem Phasendiagramm ein Phasenanteil im thermodynamischen Gleichgewicht von circa 10 mol% NbAlO_4 . Dementsprechend bilden sich die Reflexlagen im Diffraktogramm nur intensitätsschwach aus.

Aus den gezeigten qualitativen Phasenanalysen mittels Röntgendiffraktometrie wird geschlossen, dass $\text{Nb}_{11}\text{AlO}_{29}$ bei 1300°C metastabil ist. Diese Phase wird gebildet, wenn die Wärmebehandlungszeit gering ist. Die Zersetzung in NbAlO_4 und $\text{Nb}_{11}\text{AlO}_{29}$

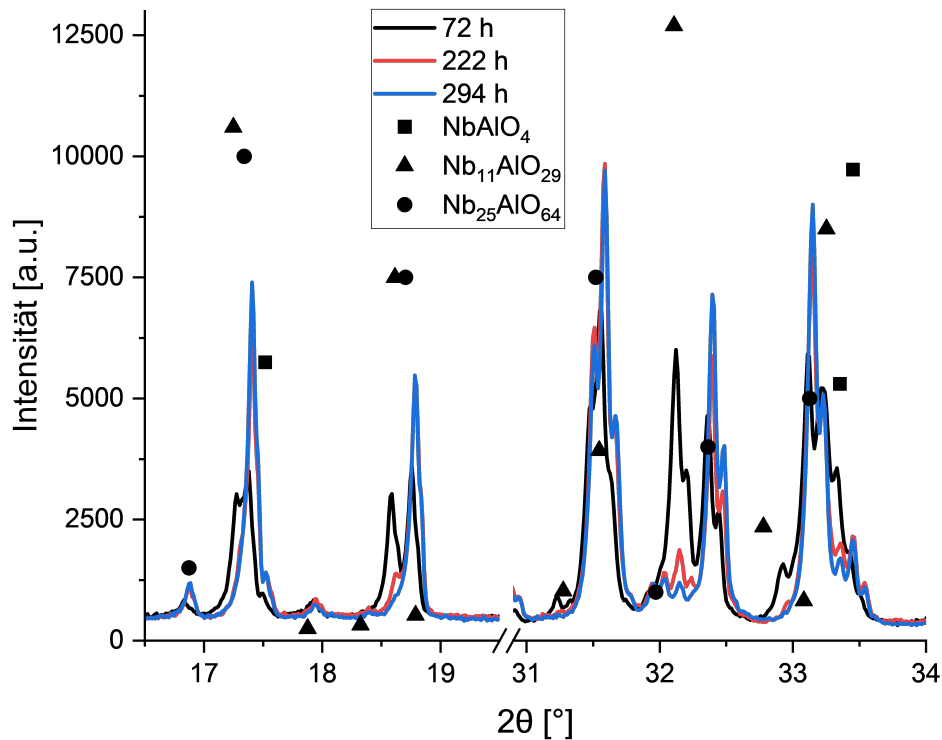


Abbildung 4.12: Röntgendiffraktogramme von Proben mit der Zusammensetzung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{11}$ nach 72 h, 222 h und 294 h Wärmebehandlung bei 1300°C .

bedarf mehrerer hundert Stunden Wärmebehandlung. Ein zweites ternäres Oxid konnte als thermodynamisch stabil nachgewiesen werden. Es handelt sich dabei um das stöchiometrische Oxid $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$. Die Unterscheidung zwischen $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ und $\text{Nb}_{49}\text{AlO}_{124}$ konnte aufgrund der Reflexlagen nicht getroffen werden. Jedoch folgt aus der Analyse der Abbildung 4.11, dass $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ thermodynamisch stabil ist.

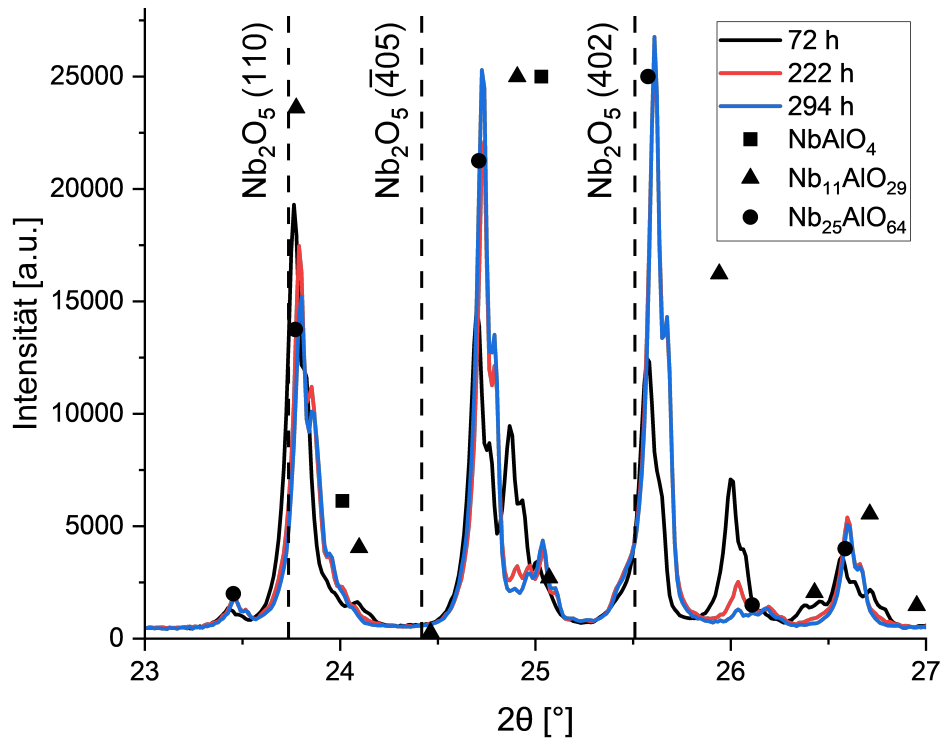


Abbildung 4.13: Röntgendiffraktogramme von Proben mit der Zusammensetzung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{11}$ nach 72 h, 222 h und 294 h Wärmebehandlung bei 1300°C zum Nachweis der vollständigen Lösung von Al_2O_3 . Identische Messdateien zu Abbildung 4.12 mit verändertem Ausschnitt des 2θ -Winkelbereichs.

4.2.2 Thermophysikalische Eigenschaften

Als wichtige thermophysikalische Größen werden die Wärmekapazität, Temperaturleitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit von NbAlO_4 mittels dynamischer Differenzkalorimetrie und Laser-Flash-Analyse bestimmt. Alle in diesem Kapitel dargestellten Werte beziehen sich auf 1 mol NbAlO_4 . Einige Ergebnisse, die in diesem Abschnitt gezeigt sind, sind in der Publikation Gebauer et al. [GRFS25] veröffentlicht. Die betreffenden Resultate sind mit der entsprechenden Zitation versehen. Die sprachlichen Formulierungen wurden geändert und die Abbildungen wurden neu formatiert.

Für die Wärmekapazitätsmessung werden die Kalorimeter DSC 204 F1 und DSC 404 F1 verwendet, um einen Temperaturbereich von 273 K bis 1223 K abdecken zu können. In der DSC 404 F1 werden die Versuche sowohl mit Argon als auch mit einem Argon-Sauerstoff-Gemisch (80 Vol.% Ar) durchgeführt, wobei keine Abweichung in den ermittelten Werten festgestellt werden konnte. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.14 gezeigt. Die Werte aus den Versuchen beider Kalorimeter liegen im überlappenden Temperaturbereich im gleichen Wertebereich. Dies ermöglicht eine Regression basierend auf allen gezeigten Werten. Bei der gewählten Funktion handelt es sich um die in Abschnitt 2.3.2 vorgestellte Maier-Kelley-Funktion (Gleichung 2.21). Die Regression ergibt die folgende Gleichung 4.3 [GRFS25] mit den, aus der Regression (Fehlerquadratminimierung) stammenden, einfachen Standardabweichungen der einzelnen Parameter.

$$C_p^{\text{NbAlO}_4}(T/K) = 139,87 \pm 0,04 + (0,01469 \pm 4 \cdot 10^{-5}) \cdot (T/K) + (-3354981 \pm 4098) \cdot (T/K)^{-2} \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} \quad (4.3)$$

Es zeigt sich eine sehr gute Abbildung der experimentellen Ergebnisse durch die Maier-Kelley-Regression, wodurch die Funktion direkt in die CALPHAD-Optimierung aufgenommen werden kann. In Abbildung 4.14 ist zusätzlich zur Regressionskurve auch das 95 % Vorhersageband angegeben. Das Band zeigt die Grenzen innerhalb derer mit 95 % Wahrscheinlichkeit ein Datenpunkt liegt. Zusätzlich dazu ist in der Abbildung 4.14 das Ergebnis aus einer Phononen-Rechnung [128], die an eine Dichtefunktionaltheorie-Rechnung anschließt, dargestellt. Die berechneten Werte der Wärmekapazität besitzen ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die nach Kopp-Neumann [38] berechneten Werte stimmen mit den experimentell ermittelten Werten gut überein. Die einzigen in der Literatur auffindbaren Werte für die spezifische Wärmekapazität von Gvelesiani et al. [120] zeigen einen leicht anderen Verlauf und vor allem im Hochtemperaturbereich signifikant niedrigere Werte als die in dieser Arbeit ermittelten Werte.

Die Temperaturleitfähigkeit wird mit der Netzsch LFA 427 gemäß DIN EN ISO 18755 [41] gemessen. Die Porosität der Proben muss laut DIN-Norm [41] unter 10 % liegen. Die ermittelten Dichten der Probekörper von $3,94 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \pm 0,02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [GRFS25] erfüllen diese Anforderung im Vergleich zur theoretischen Dichte (Röntgendichte) von

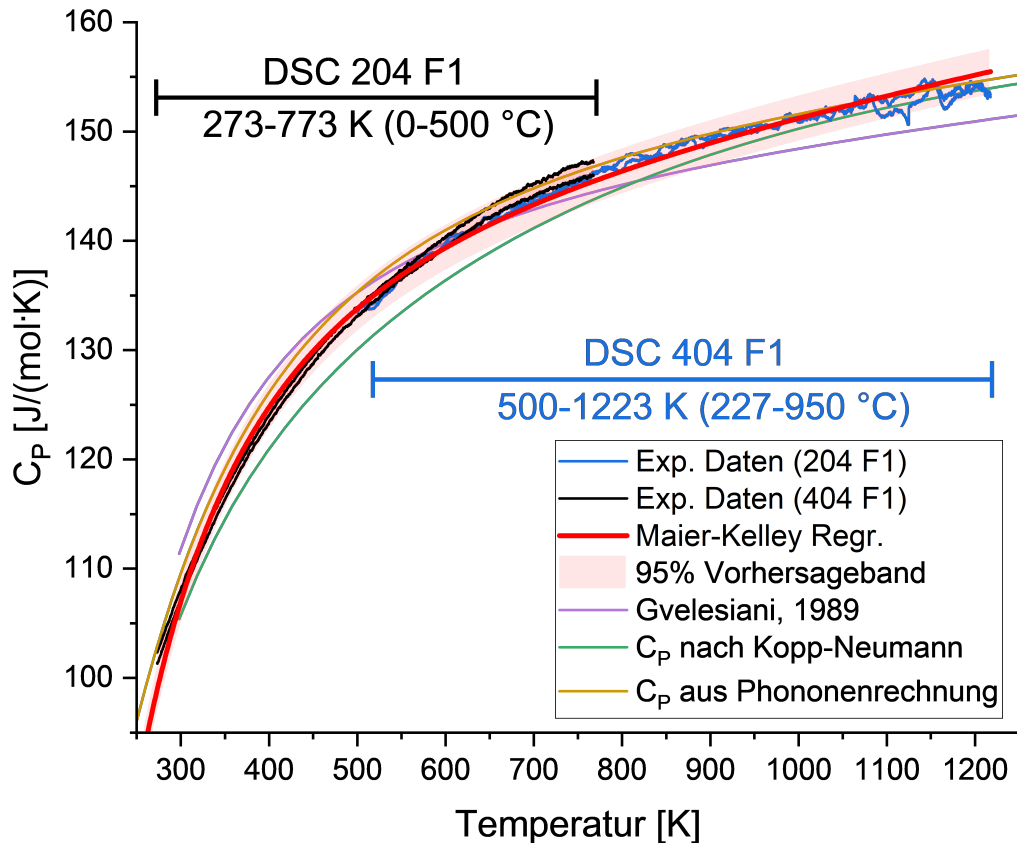


Abbildung 4.14: Spezifische Wärmekapazität von NbAlO_4 : Experimentell bestimmt (blau & schwarz) [GRFS25], Maier-Kelley Regression (rot) [GRFS25], nach Kopp-Neumann (grün) [GRFS25], Gvelesiani [120] (violett) und Dichtefunktionaltheorie-Phononen-Rechnung [128] (orange).

$4,35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [18]. Die Porosität liegt damit bei 9,4 % [GRFS25]. Es werden dafür drei Laser-Flash-Proben je zwei Mal nach dem Archimedes-Prinzip in Ethanol gemessen. Die im Bereich 20°C bis 700°C ermittelte Temperaturleitfähigkeit ist in Abbildung 4.15a) gezeigt und beträgt $0,004 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ bis $0,009 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ [GRFS25]. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der Messungen dar (je Temperaturschritt werden 2 Proben jeweils sechsmal gemessen). Die Messkurven werden mittels der Dusza-Methode [42] ausgewertet. Sie bietet die Möglichkeit, Wärmeverlust und Pulskorrektur gleichzeitig in der Kurvenregression zu beachten. Im Hochtemperaturbereich ist die Qualität der Regressionen durch die begrenzte Anzahl an Variablen der Dusza-Funktion [42] nicht in der Lage den Verlauf des Messsignals so gut wie im mittleren Temperaturbereich abzubilden. Dadurch haben kleine Unterschiede im Messsignal größere Unterschiede in der ermittelten Temperaturleitfähigkeit zur Folge als im mittleren Temperaturbereich. Der erkennbare Anstieg der Werte oberhalb von circa 550°C ist von Caliri et al. [129] für Nb_2O_5 -Beschichtungen ebenfalls beschrieben. Die von Chen et al. [18] ermittelten Werte sind 50 % bis 100 % größer, wobei keine Angabe über die Porosität gemacht wird und die Proben nur halb so dick sind wie die, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Dies ist zwar kein direkter Kritikpunkt an deren Messungen, jedoch muss sichergestellt werden, dass genügend Zeit zwischen Laserpuls und detektiertem Signal vergeht. Zudem

werden die Proben in der Arbeit von Chen et al. [18] 40°C oberhalb der inkongruenten Schmelztemperatur von NbAlO_4 gegläht, hierdurch können sich Schmelzphase und Aluminiumoxid bilden und die Messungen verfälschen. Die aus der Wärmekapazität, Temperaturleitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit von Chen et al. [18] berechnete Dichte ergibt einen Wert über der theoretischen Dichte (circa 102 % relative Dichte). Die Qualität der Werte von Chen et al. kann damit nicht endgültig geklärt werden.

Aus der Temperaturleitfähigkeit, der Dichte und der spezifischen Wärmekapazität kann die Wärmeleitfähigkeit berechnet werden. Die Ergebnisse für NbAlO_4 sind in Abbildung 4.15b) gezeigt. Die Fehlerbalken stellen die durch Fehlerfortpflanzung berechnete Standardabweichung dar. Die beiden schwarz gestrichelten Linien begrenzen den Bereich in denen sich der Mittelwert der Wärmeleitfähigkeit unter Betrachtung des 95 % Vorhersagebands der numerischen Beschreibung der spezifischen Wärmekapazität befindet. Zusätzlich ist durch die rote gestrichelte Linie die Werte für perfekt dichtes NbAlO_4 gezeigt. Sie sind mittels der Porositätskorrektur nach Schlichting et al. [44] berechnet worden.

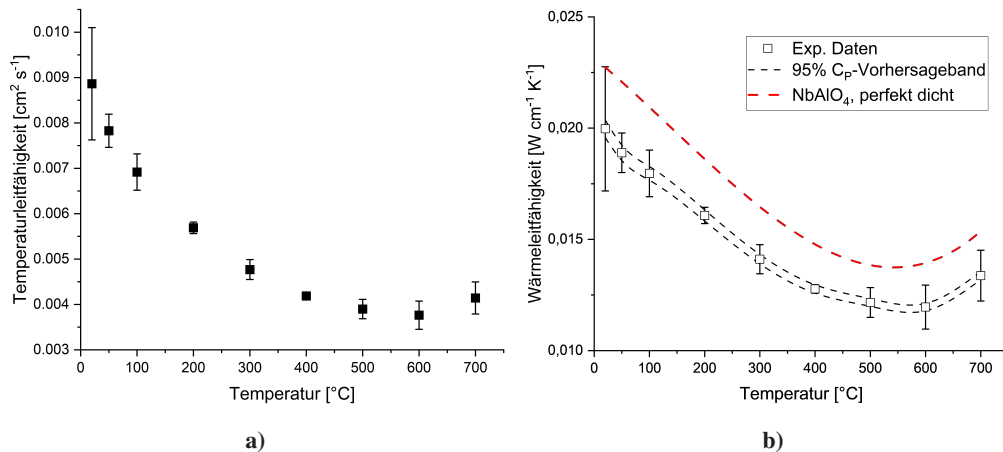


Abbildung 4.15: Ergebnisse der Laser-Flash-Analyse von NbAlO_4 ; a) Temperaturleitfähigkeit von NbAlO_4 nach [GRFS25]; b) Wärmeleitfähigkeit von NbAlO_4 nach [GRFS25]. Die Diagramme sind in anderer Form in [GRFS25] publiziert.

In Abbildung 4.16 sind die Röntgendiffraktogramme der beiden Laser-Flash-Proben zu sehen. Die Messungen (Bragg-Brentano) werden an den geschliffenen und polierten Proben durchgeführt. Zum Vergleich dazu ist ebenso das berechnete Diffraktogramm in der Abbildung gezeigt. Es wird auf Grundlage der PDF-5+ Kartei 01-073-6074 mit der Software PDF-5+ 2025 des International Centre for Diffraction Data (ICDD) berechnet. Die Berechnung bezieht sich auf einen fixierten Divergenzschlitz. Die experimentellen Diffraktogramme werden mit variabler Divergenzschlitz-Öffnung gemessen. Dadurch kommen Unterschiede zwischen Rechnung und Messung in den Intensitäten zustande. Die Reflexlagen werden dadurch aber nicht beeinflusst. Im 2θ -Winkelbereich von 10° bis 60° können alle Reflexlagen der monoklinen Struktur von NbAlO_4 zugeordnet werden. Lediglich bei einer Probe sind zwei intensitätsschwache Reflexe zu erkennen, welche nicht einwandfrei einer Phase zugeordnet werden können. Diese sind im Detailausschnitt

in Abbildung 4.16 zu sehen. Im Diffraktogramm der zweiten Probe sind diese Reflexlagen nicht zu erkennen. Ein Unterschied zwischen den beiden Proben ist in den Laser-Flash-Ergebnissen nicht zu erkennen. Sollten Rückstände einer zweiten Phase vorhanden sein, so muss ihr Volumenanteil so gering sein, dass sie die Messung nicht signifikant beeinflussen wird.

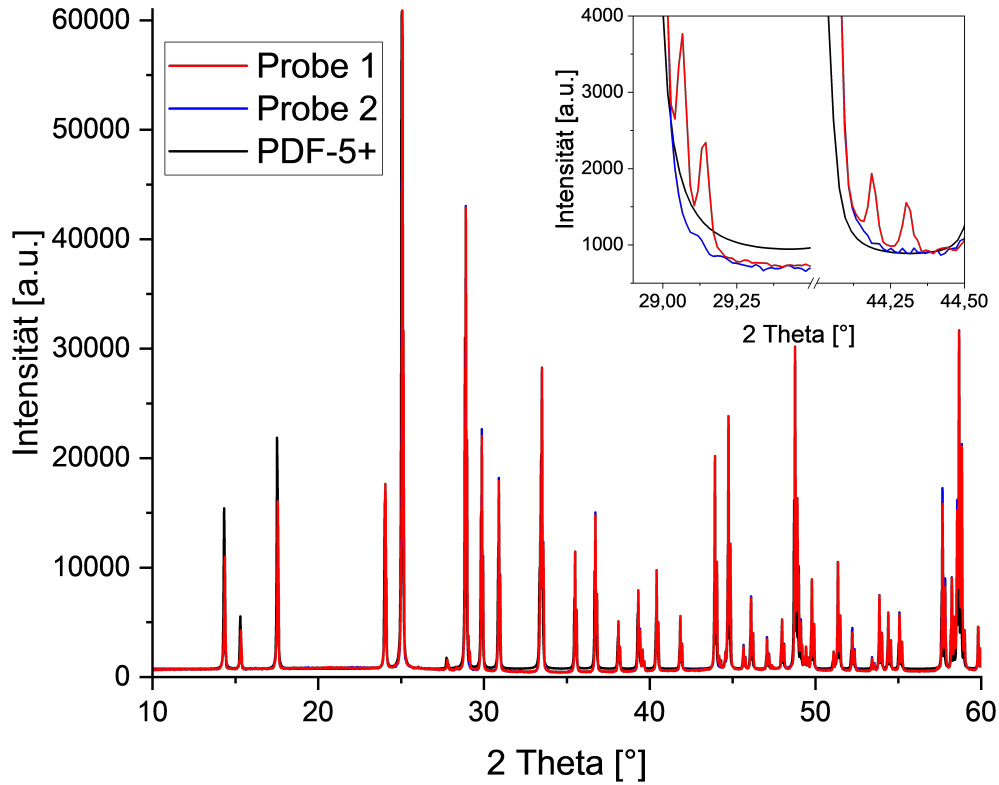


Abbildung 4.16: Röntgendiffraktogramme der NbAlO₄ Laser-Flash-Proben im Vergleich zum berechneten Diffraktogramm (PDF-5+, 01-073-6074).

In Abbildung 4.17 ist die lineare thermische Ausdehnung von NbAlO₄ gezeigt. Sie wird mittels Dilatometrie an einer quaderförmigen Probe mit den Abmessungen $12 \cdot 4 \cdot 4 \text{ mm}^3$ ermittelt. Die Probe ist polykristallin ohne Vorzugsorientierung und ergibt damit einen über alle Kristallrichtungen gemittelten Wert. Die aus der thermischen Ausdehnung berechneten mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten α sind ebenfalls im Diagramm enthalten und betragen $2,0 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ im Temperaturintervall 25°C bis 150°C , $3,0 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ im Temperaturintervall 150°C bis 300°C und $3,4 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ im Temperaturintervall 300°C bis 800°C . Die Werte für α werden durch eine segmentweise lineare Regression der $\Delta l/l_0$ Kurven ermittelt. Die erste Ableitung nach der Temperatur dieser linearen Funktionen ergibt die Werte für α . In der Kurve der thermischen Ausdehnung zeigen sich keinerlei Hinweise, die Anzeichen für eine Phasenumwandlung sein können. Dementsprechend ist bis 800°C keine Phasenumwandlung detektiert. Dies stimmt mit den bisherigen Ergebnissen dieser Arbeit und der Literatur überein. Die Ergebnisse von Chen et al. [18] zeigen ebenfalls keine Anzeichen für eine Phasenumwandlung. Die Werte von Chen et al. [18] sind größer als die hier präsentierten, wobei die Ergebnisse, wie bereits

bei den Ergebnissen der Laser-Flash-Analyse diskutiert, nicht vollständig verifizierbar sind. Im Vergleich zu Aluminiumoxid und Niob weist NbAlO_4 einen signifikant kleineren thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf. Dies kann im refraktären Verbundwerkstoff problematisch sein, wenn die Ausdehnung des ternären Oxids nicht durch die Duktilität des Niobs kompensiert werden kann und sich dadurch Risse beim „thermischen Zyklieren“ bilden.

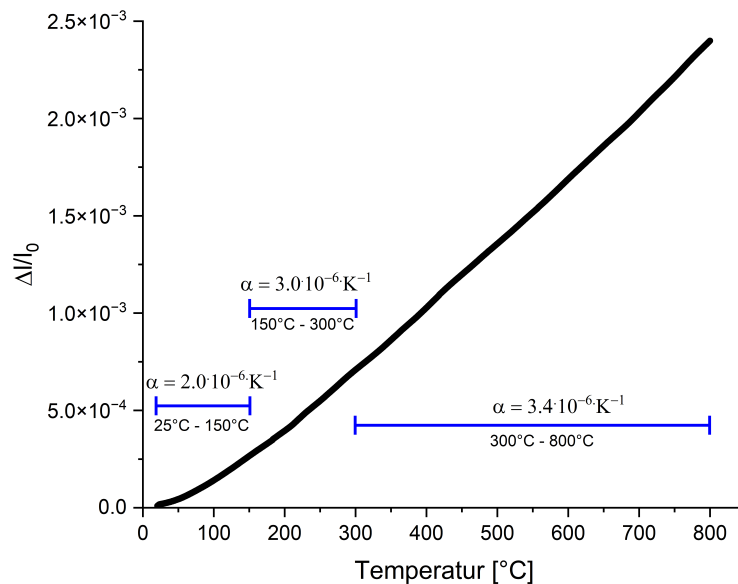


Abbildung 4.17: Thermische Ausdehnung von NbAlO_4 und die daraus ermittelten mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Mit dem Gerät setsys wird eine NbAlO_4 -Probe bis zu einer Höchsttemperatur von 1800°C untersucht, um das von Fedorov et al. [108] veröffentlichte Schmelzverhalten zu überprüfen. Laut Fedorov et al. [108] liegt die Probe bei der gewählten Maximaltemperatur vollständig geschmolzen vor. Die Signale der Differenz-Thermoanalyse der beiden Aufheiz- und Abkühlsegmente sind in Abbildung 4.18 gezeigt. Der endotherme Signalausschlag im zweiten Aufheizsegment bestätigt die von Fedorov et al. [108] publizierte invariante Reaktionstemperatur von 1560°C [GRFS25].

Die Signalkurven aus beiden Abkühlsegmente zeigen, dass die Schmelze stark unterkühlt werden kann, bis sie letztlich erstarrt. Dabei können auch metastabile Phasengleichgewichte entstehen. Dies zeigt ein zweiter deutlich ausgeprägter endothermer Effekt im zweiten Aufheizsegment. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um das Schmelzen eines eutektischen Gefüges. Aus den durchgeführten Phasenstabilitätsuntersuchungen und dem publizierten Phasendiagramm ergibt sich als wahrscheinlichste invariante Reaktion das metastabile Eutektikum $L \rightarrow \text{NbAlO}_4 + \text{Nb}_{11}\text{AlO}_{29}$.

Der Schmelzpunkt von $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ wird mit der Apparatur STA 449 eco (Netzsch GmbH) in Platintiegeln bestimmt. Die Probe wird aus dem Pulver aus der Phasendiagrammaufklärung hergestellt. Zu Versuchsbeginn ist die $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ Probe, mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesen, einphasig. Eine Phasenanalyse nach der Messung ist nicht

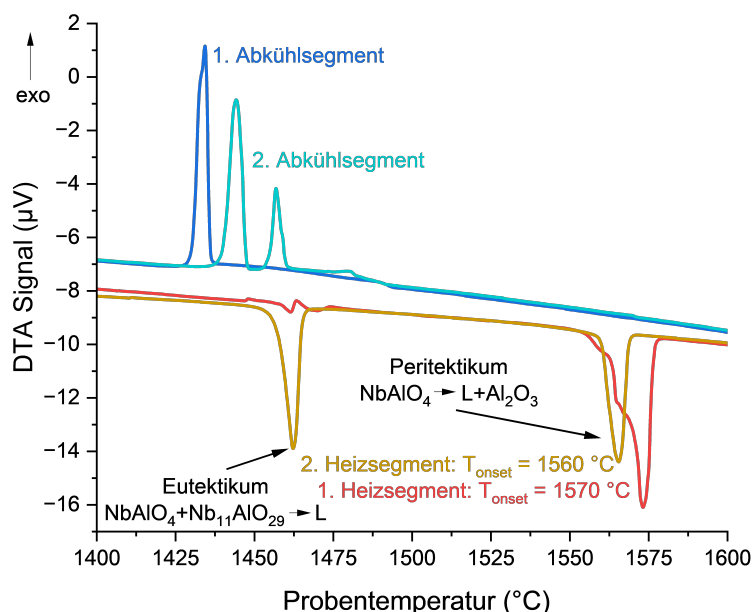


Abbildung 4.18: Signale der Differenz-Thermoanalyse von NbAlO_4 zur Bestimmung des Schmelzpunktes [GRFS25] (übersetzt).

möglich, da die aufgeschmolzene Probe nur mit Flusssäure ohne Beschädigung des Tiegels herausgelöst werden kann. Dadurch könnte das zweite und dritte Aufheizsegment endotherme Effekte eines metastabilen Phasengleichgewichts enthalten, das sich während des ersten Abkühlens aus der Schmelze gebildet hat.

Die aufgezeichneten Signale der Differenz-Thermoanalyse der Aufheizsegmente sind in Abbildung 4.19 gezeigt. In allen Heizsegmenten existiert ein endothermer Signalausschlag mit mindestens zwei unterscheidbaren „Schultern“. Die Probe schmilzt demnach inkongruent, wobei die Temperatur der invarianten Reaktion und die Liquidustemperatur sich nur um circa 10 K unterscheiden. Die extrapolierten Onset-Temperaturen der ersten Schulter der jeweiligen Segmente liegen im Bereich von 1453°C bis 1454°C . Die Schmelztemperatur von $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ liegt somit im genannten Temperaturbereich. Für die jeweils letzte Schulter ergeben sich Werte zwischen 1460°C und 1468°C für die extrapolierten Onset-Temperaturen. Die Liquidustemperatur bei der Zusammensetzung von $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ liegt somit in diesem Temperaturbereich. Eine detailliertere Auswertung oder Mittelwertrechnung wird aufgrund der nicht möglichen Kalibrierung des Kalorimeters mit dem verwendeten Messaufbau (siehe Abschnitt 2.2.3.1) nicht durchgeführt.

Ob in der durchgeführten Messung die Reaktion $L + \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ beim Abkühlen aus der Schmelzphase vollständig abgelaufen ist, kann nicht beurteilt werden. Somit kann nicht ausgeschlossen werden, dass das zweite und dritte Aufheizsegment Signalausschläge von metastabilen Phasenreaktionen enthalten. Deshalb wird für die Liquidustemperatur 1468°C aus dem ersten Aufheizen angenommen. Im Anhang in Abbildung A.23 ist zudem ein erweitertes Diagramm gezeigt, welches zusätzlich die Daten aus den Abkühlsegmenten enthält. Die Unterkühlungseffekte verhindern ein Auswerten der Abkühlsegmente zur Bestimmung der Liquidustemperatur.

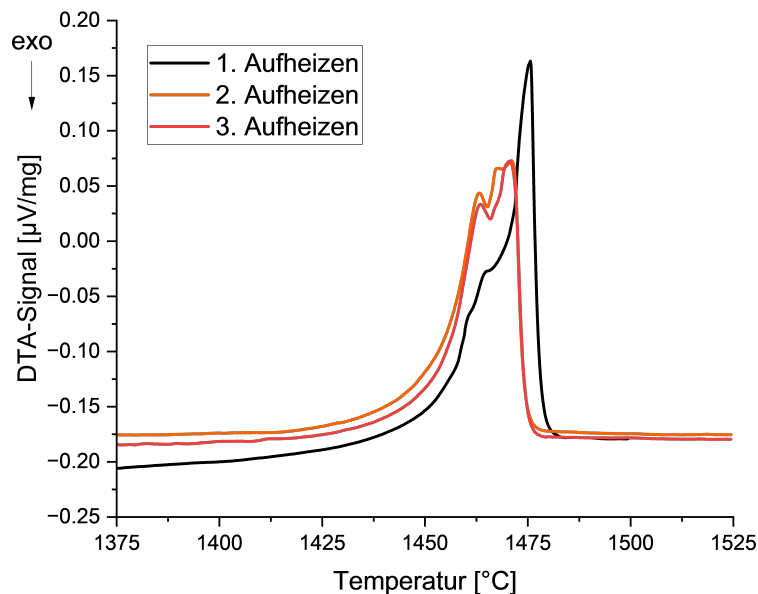


Abbildung 4.19: Signale der Differenz-Thermoanalyse der Aufheizsegmente zur Bestimmung des Schmelzpunkts von Nb₂₅AlO₆₄.

4.2.3 Oxidationsverhalten

Die Herstellung von refraktären Kompositwerkstoffen Nb-Al₂O₃ kann über eine Herstellungsrouten mittels organischen Additiven und durch Schlickerguss hergestellt werden [2, 130]. Ein wichtiger Schritt im Herstellungsprozess mit Hilfe von organischen Additiven ist die Entbinderung, bei der organische Anteile in sauerstoffhaltiger Atmosphäre entfernt werden. Dabei soll der metallische Anteil des Komposits möglichst nicht oxidieren. Deshalb ist die Kenntnis über eine maximal zulässige Temperatur, bei der Niob noch nicht oxidiert, essentiell.

Das Oxidationsverhalten von refraktären Kompositwerkstoffen Nb-Al₂O₃ mit 60 % Volumenanteil Niob wird thermogravimetrisch mit dem Gerät STA 449 eco (Netzsch GmbH) untersucht. Die verwendeten Verbundwerkstoffe werden an der TU Bergakademie Freiberg mittels Schlickerguss mit oxidischen Bindern hergestellt. In den durchgeführten Versuchen tritt kein Einfluss der oxidischen Binder auf die Messsignale auf. Zwei unterschiedliche Al₂O₃-Ausgangsmaterialien werden dabei verwendet: ein feinkörniges Pulver mit $d_{50} \approx 5\mu\text{m}$ und ein grobkörniges Pulver mit $d_{50} \approx 100\mu\text{m}$ [3]. Das Syntheseverfahren ist in Zienert et al. [2] publiziert. Aus den Verbundwerkstoffen werden Stücke mit einer Masse von 50 mg bis 300 mg entnommen und in fließender Argon-Sauerstoff-Atmosphäre (20 Vol.% O₂, 50 ml·min⁻¹, 1 bar) untersucht.

Zunächst wird je eine Probe des feinkörnigen und des grobkörnigen Komposits im Temperaturbereich von 100°C bis 450°C untersucht. In 100°C Schritten werden isotherme Segmente von je zwei Stunden Dauer gehalten. Dazwischen wird mit einer Heizrate von 10 K·min⁻¹ die Temperatur erhöht. Die relative Probenmasse in Prozent der Ausgangsmasse ist in Abbildung 4.20 gezeigt. Am Ende jedes Aufheizvorgangs ist ein Überschießen im Temperaturprofil zu erkennen. Dies ist auf die Ofensteuerung zurückzuführen. Ein

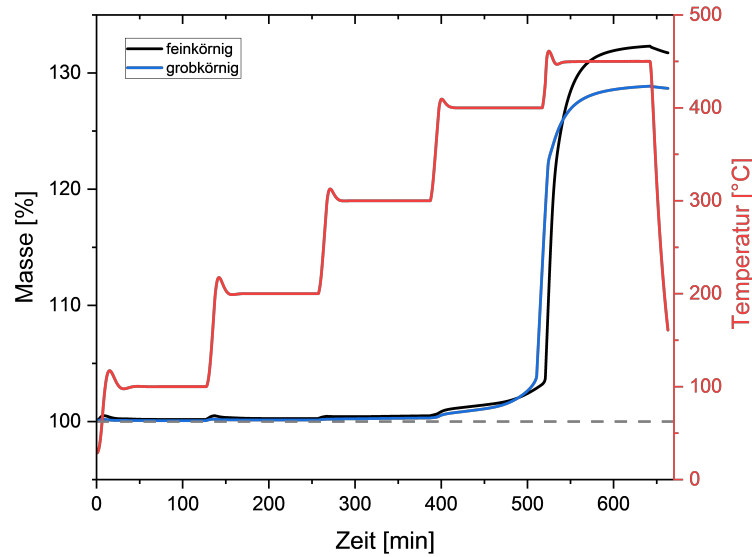


Abbildung 4.20: Thermogravimetriesignale des Komposits Nb-Al₂O₃ bei unterschiedlichen Haltetemperaturen zwischen 100°C und 450°C, mit je 2 h Haltedauer.

leichtes Einschwingen des Signals der Thermowaage ist am Ende jedes Aufheizvorgangs zu erkennen. Bis zu einer Temperatur von 300°C sind sehr geringe Massezunahmen von weniger als 1 % in den Messdaten aufgezeichnet. Es kann nicht ausgeschlossen werden kann, dass Messartefakte aus dem gerade beschriebenen Einschwingen am Ende der Aufheizvorgänge den Messwert verfälschen. Bei 400°C zeigt sich eine Massezunahme, die während der isothermen Haltedauer immer schneller zunimmt. Die zweite Ableitung des Massesignals über der Zeit ist also positiv. Im Folgenden wird dieser Effekt als sich „selbst beschleunigende Oxidation“ bezeichnet. Während des Aufheizens auf 450°C nimmt die Masse rapide zu. Die Proben enthalten im Schnitt 60 Vol.% Niob. Würde dieser Anteil vollständig oxidieren wäre eine prozentuale Masse von 133 % zu erwarten. Dies ist bei der feinkörnigen Probe erreicht. Für die grobkörnige Probe werden letztlich 129 % gemessen. Die entnommene Probe des grobkörnigen Komposits enthielt damit nicht die mittleren 60 Vol.% Niob oder der metallische Anteil wurde nicht vollständig oxidiert.

Die in Abbildung 4.20 gezeigten Massezunahmen zeigen, dass bereits 400°C zu einer starken Oxidation des metallischen Anteils führt. Es wird eine weitere Analyse des feinkörnigen Komposits bei 300°C und 350°C mit längeren Haltedauern und sonst gleichen Bedingungen durchgeführt, um die maximale Temperatur zum Entbindern festlegen zu können. Die Ergebnisse dieses thermogravimetrischen Experiments sind in Abbildung 4.21 gezeigt. Das gezeigte Massesignal ist geglättet, um Artefakte einer Erschütterung des Geräts zu eliminieren. Das ungeglättete Signal, mit den genannten Artefakten, ist im Anhang in Abbildung A.24 gezeigt. Beide Temperaturen werden für jeweils sechs Stunden gehalten. Zum Ende der Aufheizvorgänge sind die Einschwingartefakte zu erkennen. Bei 300°C oxidiert Niob bereits und ein Massezuwachs ist zu verzeichnen. Innerhalb der sechs Stunden Haltedauer beträgt der Massezuwachs lediglich 0,17 %. Ein ähnliches Verhalten liegt bei 350°C vor, wobei die Massezunahme stärker ist. 0,58 %

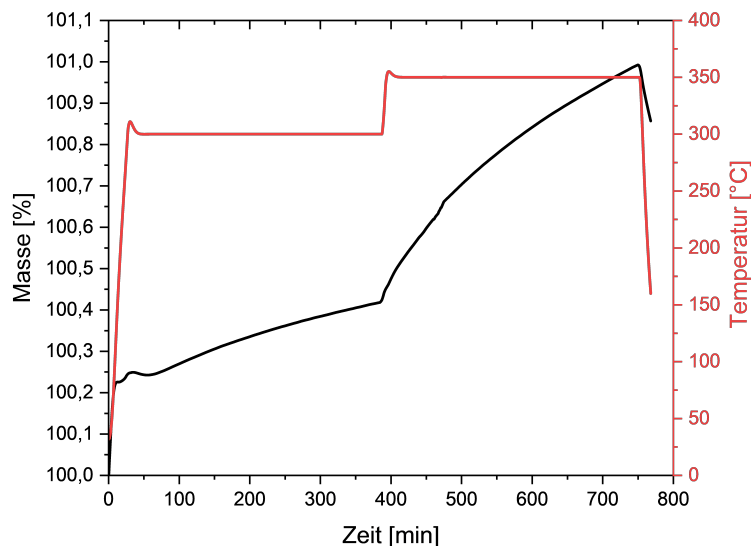


Abbildung 4.21: Thermogravimetriesignale des feinkörnigen Komposits Nb-Al₂O₃ bei 300°C und 350°C, mit je 6 h Haltedauer. Massesignal geglättet.

zusätzlicher Massezuwachs liegen nach sechs Stunden Haltedauer vor. Bei beiden Temperaturen liegt kein beschleunigender Massezuwachs innerhalb der isothermen Haltedauer vor. Eine leichte Abnahme der Massezuwachsrate ist zu erkennen. Beide Temperaturen eignen sich demnach zum Entbindern eines Nb-Al₂O₃ Kompositmaterials.

Oppelt und Aneziris [131] zeigt in einer thermogravimetrischen Analyse des verwendeten Natriumalginats, dass die größte Masseabnahme bei circa 250°C stattfindet. Weitere Masseverluste sind bei 350°C und 660°C zu verzeichnen, die jedoch jeweils geringer ausfallen als die initiale Masseabnahme. Somit werden unter Betrachtung der hier gezeigten Ergebnisse und der Literatur 300°C als sinnvolle Entbinderungstemperatur bestätigt.

Um die Ursache der bereits gezeigten sich „selbst beschleunigenden Oxidation“ des Nb-Al₂O₃ Komposits ab 400°C zu untersuchen, wird das verwendete Niobpulver thermogravimetrisch analysiert. Dafür werden Pulverproben bei 400°C für sechs Stunden in oxidierender Atmosphäre (80 Vol.% Argon, 20 Vol.% Sauerstoff) gehalten. Das Pulver wird als lose Pulverschüttung ohne weitere Verarbeitung („wie geliefert“), als kaltisostatisch gepresstes Pellet und als lose Schüttung gemörserten Pulvers untersucht. Das Pellet wird aus dem Pulver in Lieferzustand mit einem Druck von 500 MPa gepresst. Die Ergebnisse der drei Thermogravimetrie-Experimente sind in Abbildung 4.22 gezeigt. In Abbildung 4.22a) ist die gesamte Versuchsdauer abgebildet.

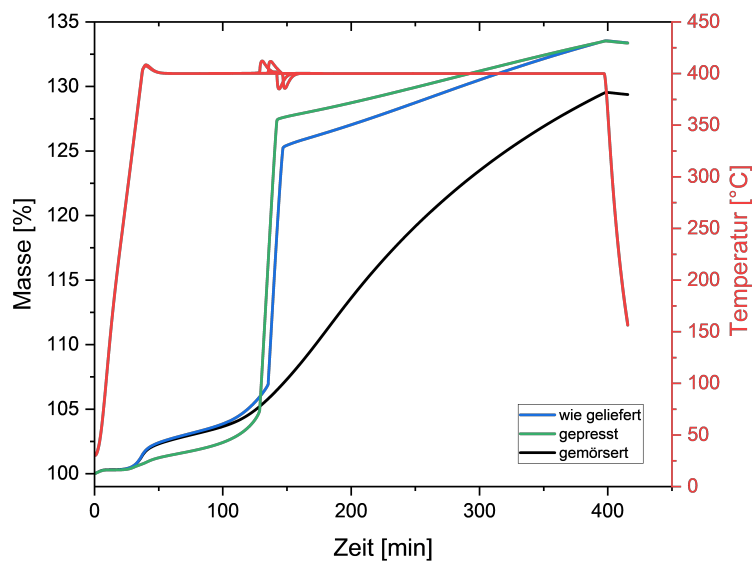
Zu Beginn des isothermen Segments verhalten sich die beiden losen Pulverschüttungen identisch. Die freie Oberfläche des gepressten Pulvers ist geringer als bei den Pulverschüttungen und die Massezunahme durch die bis dahin stattgefundene Oxidation nach circa 50 Minuten ist signifikant geringer als bei den beiden anderen Pulvern. Das Pulver ohne weitere Verarbeitung und das gepresste Pulver zeigen circa 90 Minuten nach Erreichen des isothermen Segments eine rapide Massezunahme. Es handelt sich dabei um die „selbst beschleunigende“ stark exotherme Oxidation des Pulvers.

Das Pilling-Bedworth-Verhältnis bei Niob und Niobpentoxid liegt bei circa 2,6 [132]. Mit diesem großen Volumensprung ist die Ausbildung einer passivierenden Oxidschicht nicht möglich. Das gemörserte Pulver zeigt einen stetigen Massezuwachs durch die fortschreitende Oxidation ohne einen rapiden Anstieg, der auf eine „selbst beschleunigende“ Reaktion hindeuten würde. Die stark exotherme Reaktion des Niobpulvers im Auslieferungszustand entsteht höchstwahrscheinlich durch ein Zerfallen der Partikel nach initialer Oxidation und durch die damit einhergehende Oberflächenvergrößerung.

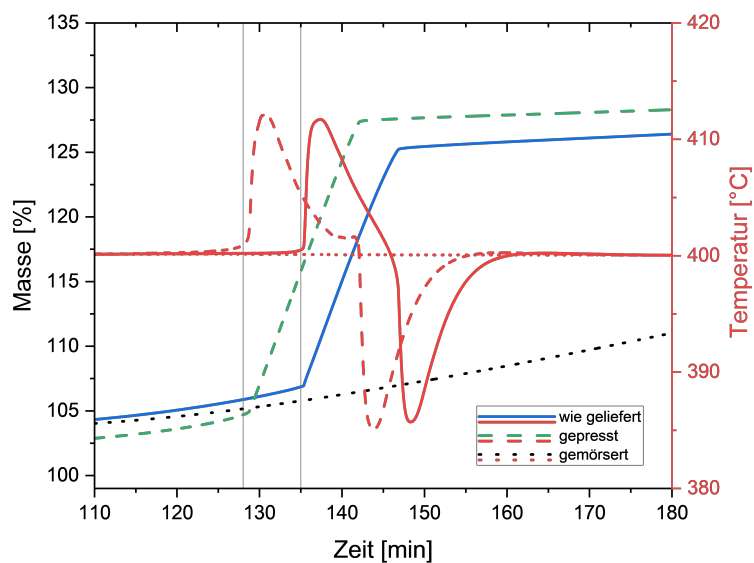
Zu erkennen ist der stark exotherme Effekt ebenfalls am Temperatursignal in Abbildung 4.22b). Im Bereich des rapiden Massezuwachses erhöht sich die Proben temperatur kurzfristig. Direkt im Anschluss wird für beide Proben eine Temperaturverringerung aufgezeichnet. Die Ofensteuerung reagiert auf die Temperaturerhöhung durch Verringerung der Heizleistung. Nach dem abrupten Ende der stark exothermen Reaktion muss der Ofen mit einer erhöhten Heizleistung die Haltetemperatur einstellen: Ein Einschwingen wie zu Beginn der Segmente zeigt sich. Für die gemörserte Probe ist dieses Verhalten nicht zu erkennen. Die Ofensteuerung ist durchgehend in der Lage eine Proben temperatur von 400°C zu gewährleisten.

Die Oberfläche des gemörserten Pulvers wird zu Beginn des Experiments größer sein als die des Pulvers im Lieferzustand. Es existieren durch das Mörsern keine oder nur wenige Partikel, die durch die fortschreitende Oxidation beim Zerfallen neue metallische Oberflächen freigeben könnten. Bei Oxiden mit einem Pilling-Bedworth-Verhältnis von über 2,0 wird erwartet, dass sich das Oxid auf der Oberfläche bildet, abplatzt und sich neues Oxid bildet. Dies wiederholt sich bis zur vollständigen Oxidation.

Alle drei Proben sind am Ende der 6 h Haltedauer nicht vollständig oxidiert: Die Massesignale weisen am Ende der Haltedauer kein Plateau aus. Die prozentuale Masse bei vollständiger Oxidation von 143 % wird bei keiner der Proben erreicht.



a)



b)

Abbildung 4.22: Thermogravimetriesignale von Niobpulver in oxidierender Atmosphäre bei 400°C und 6 h Haltedauer; a) Massesignale und Temperaturprofile; b) Detailausschnitt aus Abbildung a) im Bereich der stärksten Masseänderung.

4.3 CALPHAD-Modellierung des Systems Al-Nb-O

Ein vorläufiger Datensatz für das ternäre System Al-Nb-O ist auf Grundlage der experimentellen Resultate von Fedorov et al. [108] erstellt und veröffentlicht [GFS22] worden. Die danach gewonnenen Erkenntnisse zur Stabilität der ternären Oxide aus Abschnitt 4.2 erfordern eine Anpassung der thermodynamischen Parameter und Koeffizienten, die im nachfolgenden Kapitel dargestellt wird. Aufgrund der notwendigen Überarbeitung sind in diesem Kapitel keine Abbildungen und Koeffizienten aus [GFS22] enthalten. Die zugrunde liegende Wahl der Parameter für die analytische Beschreibung der Gibbs-Energie-Funktion der Schmelzphase ist aus [GFS22] übernommen worden.

Der in Abschnitt 3.3 vorgestellte Datensatz für das binäre System Nb-O wird für den Aufbau des ternären Datensatzes verwendet. Der publizierte binäre Al-Nb-Datensatz von Witusiewicz et al. [91] wird akzeptiert und verwendet. Die Beschreibung der Schmelze aus dem publizierten „sub-regular“ Lösungsmodell wird in das ionische Schmelzmodell mit Untergittern überführt, um die Kompatibilität mit den beiden Oxid-Systemen zu gewährleisten. Die Al-Nb-Parameter der Schmelzphase können direkt übernommen werden, indem ausschließlich Leerstellen auf dem zweiten Untergitter genutzt werden und auf dem ersten Untergitter die metallischen Spezies eingetragen werden. Der Al-O-Datensatz von Taylor et al. [87] wird ohne Anpassungen verwendet.

Angemerkt werden muss, dass durch die Existenz der Magnéli-Phasen $\text{NbO}_{2,5-x}$, die, wie in Abschnitt 3.3 erläutert, nicht im Datensatz des Nb-O Systems enthalten sind, die Phasengleichgewichte im Nb_2O_5 -reichen Bereich in dieser Arbeit vereinfacht dargestellt werden. Für die technische Relevanz dieser Arbeit mit Blick auf die Erforschung von refraktären Verbundwerkstoffen ist dies akzeptabel, da Phasen aus dem Nb_2O_5 -reichen Teil des ternären Systems nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit den in den Verbundwerkstoffen vorhandenen Phasen stehen. Die Aufklärung der tatsächlichen Phasenstabilitäten im binären und ternären Bereich nahe des Niobpentoxids könnte zukünftig im Rahmen einer eigenständigen Forschungsarbeit bestimmt und modelliert werden.

In Abschnitt 4.2.1 ist gezeigt, dass im quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Nb_2O_5 die stöchiometrischen Oxide NbAlO_4 und $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ stabil sind. Das berechnete Phasendiagramm ist in Abbildung 4.23 gezeigt.

Das metastabile Oxid $\text{Nb}_{11}\text{AlO}_{29}$ tritt bei kurzen Wärmebehandlungszeiten auf. Dies ist in Abschnitt 4.2.1 beschrieben und mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesen. Deshalb wird das stöchiometrische $\text{Nb}_{11}\text{AlO}_{29}$ ebenfalls in die Modellierung des Systems aufgenommen, um den metastabilen quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Nb_2O_5 berechnen zu können. Das berechnete metastabile Phasendiagramm ist in Abbildung 4.24 gezeigt.

In Tabelle 4.1 sind die ternären thermodynamischen Parameter und Koeffizienten gezeigt. Für NbAlO_4 ist in Abschnitt 4.2 eine Funktion für die Beschreibung der spezifischen

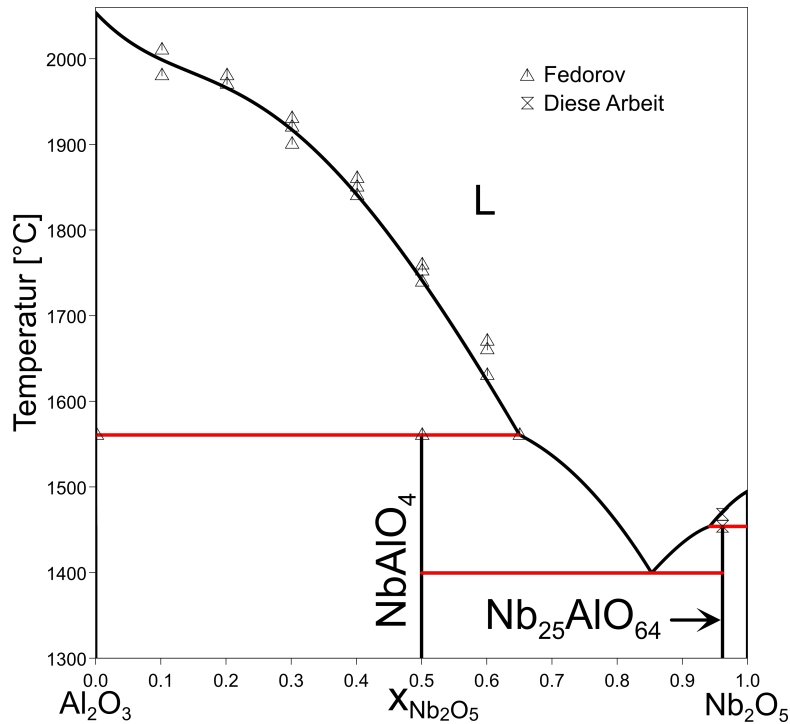


Abbildung 4.23: Berechneter quasibinärer Schnitt $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ mit den von Fedorov et al. [108] akzeptierten Datenpunkten und den eigenen Messpunkten der simultanen thermischen Analyse.

Wärmekapazität gezeigt. Mit Hilfe der Gleichungen aus Abschnitt 2.3.2 können die Koeffizienten der Funktion in die Beschreibung der Gibbs Energie überführt werden. Da keine experimentell bestimmte Bildungsenthalpie bei 25°C oder höher vorliegt, wird die Bildungsenthalpie von -18622 J/mol, die sich aus der Dichtefunktionaltheorie-Rechnung ergibt (Abschnitt 4.1.2) bei 0 K in der Modellierung verwendet. Dieser Wert wird in der CALPHAD-Optimierung für die Bildungsenthalpie bei 25°C verwendet. Gemäß einer Phononenrechnung ist der Wert der Standardentropie bei konstantem Volumen bei 25°C 92,970 J/(mol·K) [122] und stimmt mit dem aus dem CALPHAD-Datensatz berechneten Wert bei konstantem Druck überein. Wenn zukünftig in der Literatur Werte für die Bildungsenthalpie bei 25°C und die Entropie bei konstantem Volumen vorgestellt werden, können die Parameter neu optimiert werden. Bis dahin stellen die beiden verwendeten Datenpunkte eine gute Lösung dar, um in der Optimierung die Entropie- und Enthalpiewerte in einer physikalisch sinnvollen Größenordnung zu halten.

In Tabelle 4.2 sind die berechneten invarianten Reaktionen des quasibinären Schnitts $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ gezeigt. Die vorhandenen Literaturwerte von Fedorov et al. [108] und die in dieser Arbeit gemessenen Werte sind als Vergleich zu den berechneten Werten angegeben. Die berechneten Werte zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten. Für die Eutektika unter Beteiligung von $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ liegen keine experimentellen Datenpunkte vor. Sie wurden demnach auch nicht in der Optimierung zur Parameterbestimmung verwendet.

In Abbildung 4.25 ist der berechnete isotherme Schnitt bei 25°C gezeigt. Nahezu alle stabilen Phasen besitzen eine Konode mit Aluminiumoxid, welches in seiner stabilen

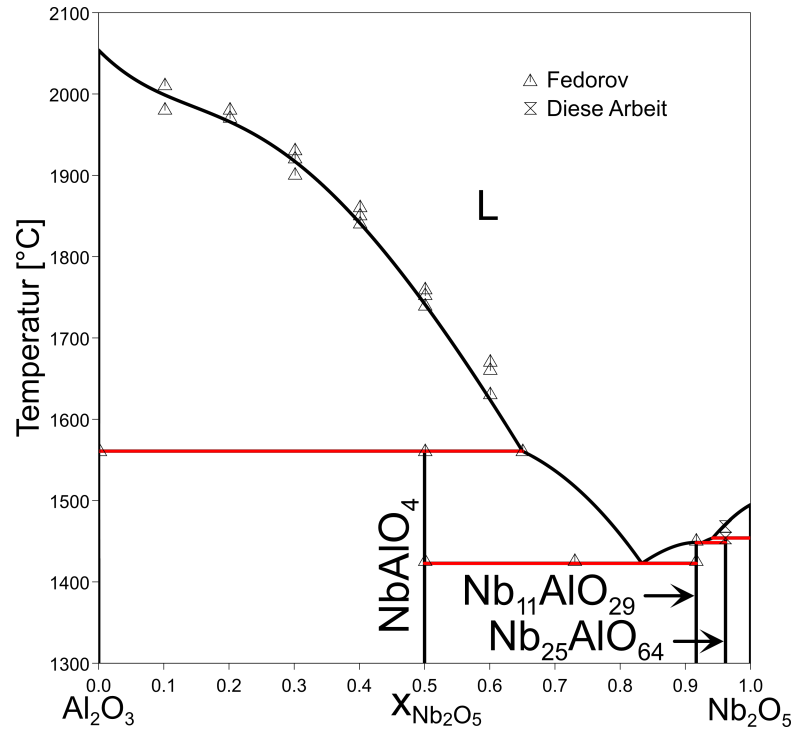


Abbildung 4.24: Berechneter metastabiler quasibinärer Schnitt Al_2O_3 - Nb_2O_5 mit den von Fedorov et al. [108] akzeptierten Datenpunkten und den eigenen Messpunkten der simultanen thermischen Analyse.

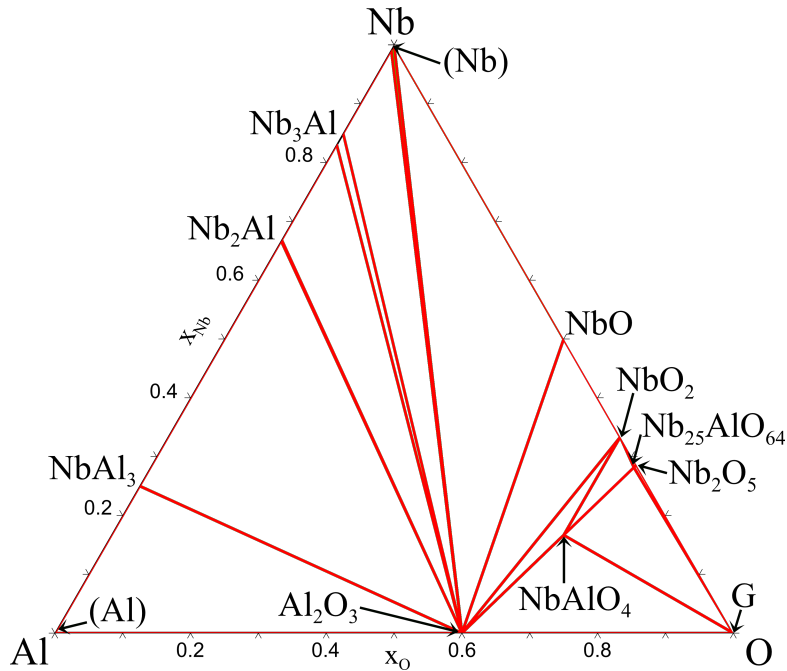
Tabelle 4.1: Ternäre thermodynamische Parameter und Koeffizienten für das System Al-Nb-O. Gültigkeitsbereich: 298 K bis 6000 K.

Phase	Thermodynamische Parameter und Koeffizienten
NbAlO_4 stöchiometrisch	$G_{\text{Nb:Al:O}} = -1860656 + 873,096 \cdot T$ $-139,8677 \cdot T \cdot \ln(T) - 0,007345 \cdot T^2 + 1677491 \cdot T^{-1}$
$\text{Nb}_{11}\text{AlO}_{29}$ stöchiometrisch, metastabil	$G_{\text{Nb:Al:O}} =$ $+0,5 \cdot G_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 5,5 \cdot G_{\text{Nb}_2\text{O}_5} - 56738$
$\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ stöchiometrisch	$G_{\text{Nb:Al:O}} =$ $+0,5 \cdot G_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 12,5 \cdot G_{\text{Nb}_2\text{O}_5} - 61736$
Schmelze ($\text{Al}^{3+}, \text{Nb}^{2+}, \text{Nb}^{5+}$) _P (O^{2-}, VA) _Q	${}^0L_{\text{Al}^{3+}, \text{Nb}^{5+}; \text{O}^{2-}} = +551535 - 312,44 \cdot T$ ${}^1L_{\text{Al}^{3+}, \text{Nb}^{5+}; \text{O}^{2-}} = +115251$

Modifikation $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ vorliegt. Die einzige Ausnahme bilden hierbei Phasen, die im quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Nb_2O_5 liegen. Wie im isothermen Schnitt bei 1300°C (Abbildung 4.26) zu erkennen ist, bleiben die Phasengleichgewichte über einen weiten Temperaturbereich bis zum Auftreten von Schmelze bestehen. Die binären Niobaluminide besitzen Homogenitätsbereiche im binären Al-Nb-System. Für diese Phasen wird entsprechend der Literaturlage (Abschnitt 4.1.2) keine Löslichkeit für Sauerstoff modelliert. Einige Konoden der Zweiphasengebiete sind in grüner Farbe dargestellt. $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ ist thermodynamisch so stabil, dass unter Hinzugabe von Sauerstoff zu einer intermetallischen Al-Nb-Phase die Bildung von $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ anstatt der Lösung des Sauerstoffs geschieht.

Tabelle 4.2: Vergleich der berechneten invarianten Reaktionen im quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Nb_2O_5 des neu modellierten Al-Nb-O Datensatzes gegenüber der Literatur.

Invariante Reaktion	Diese Arbeit (berechnet)	Experimentell
$\text{L} + \text{Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{NbAlO}_4$	1561°C $x(\text{Nb}_2\text{O}_5, \text{Liquid}) = 0,650$	1560°C [108] $x(\text{Nb}_2\text{O}_5, \text{Liquid}) = 0,650$ 1560°C [Diese Arbeit]
$\text{L} + \text{Nb}_2\text{O}_5 \leftrightarrow \text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$	1454°C $x(\text{Nb}_2\text{O}_5, \text{Liquid}) = 0,942$	1454°C [Diese Arbeit] –
$\text{L} \leftrightarrow \text{NbAlO}_4 + \text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$	1400°C $x(\text{Nb}_2\text{O}_5, \text{Liquid}) = 0,853$	– –
$\text{L} \leftrightarrow \text{NbAlO}_4 + \text{Nb}_{11}\text{AlO}_{29}$ metastabil	1423°C $x(\text{Nb}_2\text{O}_5, \text{Liquid}) = 0,833$	1425°C [108] $x(\text{Nb}_2\text{O}_5, \text{Liquid}) = 0,602$
$\text{L} \leftrightarrow \text{Nb}_{11}\text{AlO}_{29} + \text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ metastabil	1448°C $x(\text{Nb}_2\text{O}_5, \text{Liquid}) = 0,926$	– –

**Abbildung 4.25:** Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-Nb-O bei 25°C.

In Abbildung 4.27 ist der berechnete isotherme Schnitt bei 1399,5°C gezeigt. Eine ternäre Schmelzphase nahe der Zusammensetzung der Schmelze im Eutektikum $\text{L} \leftrightarrow \text{NbAlO}_4 + \text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ ist zu erkennen. Die Zusammensetzung der Schmelze liegt jedoch nicht im quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Nb_2O_5 sondern bei leicht geringeren Sauerstoffanteilen. Zur Verdeutlichung ist ein vergrößerter Ausschnitt des Phasendiagramms in Abbildung A.11 im Anhang gezeigt. Die Berechnung der ternären Schmelze beruht auf der Extrapolation der binären Parameter und den in dieser Arbeit präsentierten Parametern, welche aus der Modellierung des quasibinären Schnitts Al_2O_3 - Nb_2O_5 resultieren. Für den Großteil des ternären Raums existieren somit keine angepassten Parameter für die Schmelzphase. Die

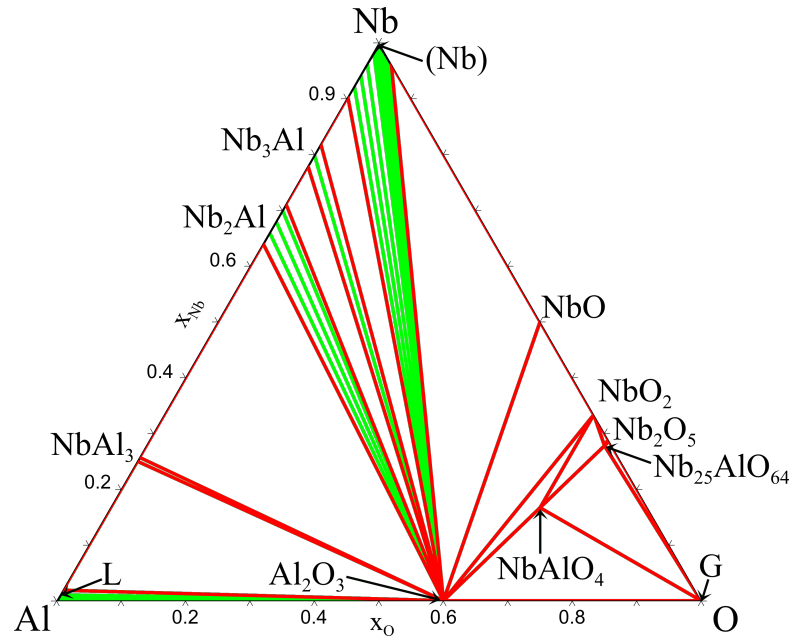


Abbildung 4.26: Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-Nb-O bei 1300°C.

Rechnungen im sauerstoffarmen Gebiet beruhen somit hauptsächlich auf der Extrapolation der binären Parameter als auf dem Einfluss der ternären Parameter dieser Arbeit. Bei 1425°C ist, wie in Abbildung 4.28 zu erkennen, das Phasengebiet der Schmelzphase bis in den quasibinären Schnitt ausgedehnt. Es existieren Konoden zwischen Schmelze und der Sauerstoff-Gasphase. Weiterhin vergrößert sich der Homogenitätsbereich der Aluminiumschmelze hin zu größeren Niob-Löslichkeiten. Da im binären Al-O-System die Aluminiumschmelze kaum eine Löslichkeit für Sauerstoff aufweist, setzt sich dieses Verhalten im ternären System entsprechend fort. Es ergibt sich kein signifikanter ternärer Homogenitätsbereich dieser Phase.

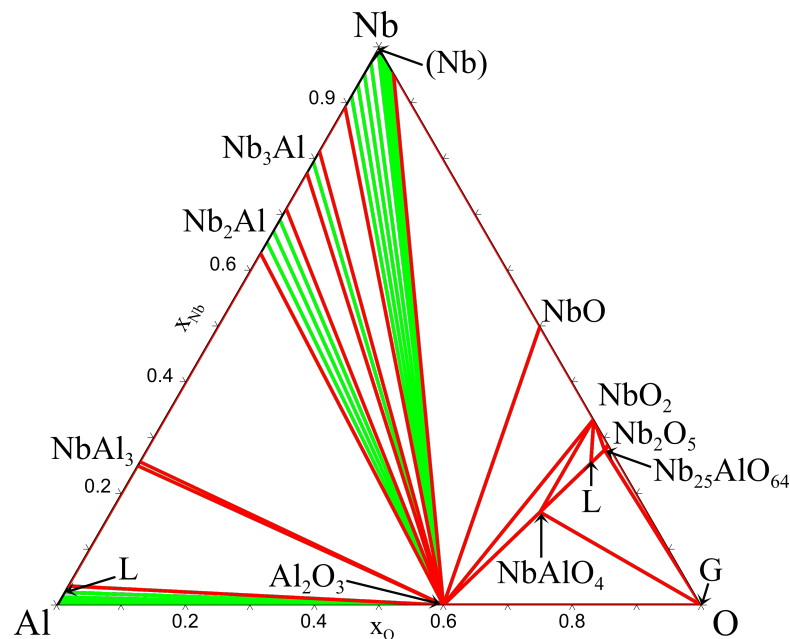


Abbildung 4.27: Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-Nb-O bei 1399,5°C.

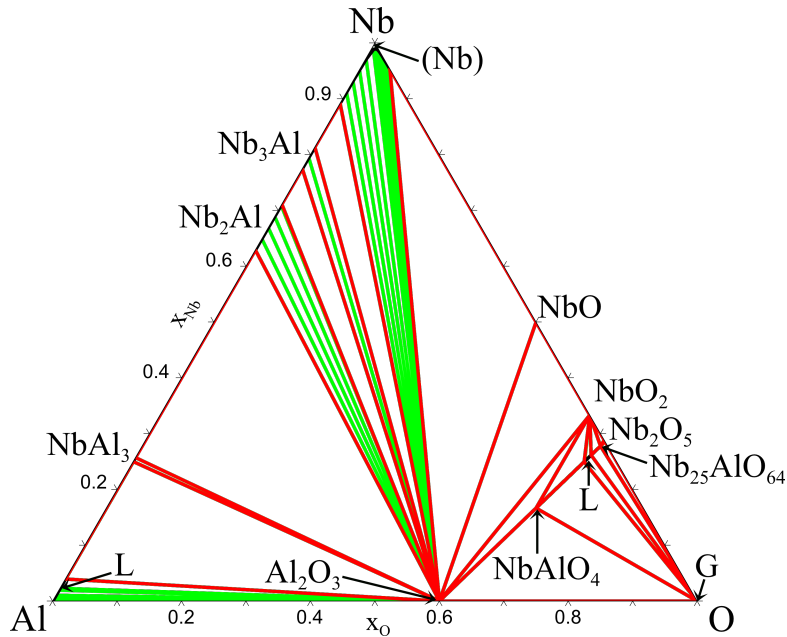


Abbildung 4.28: Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-Nb-O bei 1425°C.

Der berechnete isotherme Schnitt bei 1500°C ist in Abbildung 4.29 gezeigt. Das ternäre Oxid $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ und das binäre Oxid Nb_2O_5 sind bei dieser Temperatur geschmolzen. Die ternäre Schmelzphase dehnt sich entlang des quasibinären Schnitts Al_2O_3 - Nb_2O_5 weiter aus, wobei noch keine signifikante Ausdehnung des Phasengebiets hin zu geringeren Sauerstoffanteilen zu erkennen ist. Bei 1600°C (siehe Abbildung 4.30) ergibt sich diese Ausweitung des Homogenitätsbereichs der ternären Schmelzphase, nachdem das höchstschmelzende ternäre Oxid NbAlO_4 inkongruent geschmolzen ist. Zudem liegt nun ein drittes Schmelzgebiet vor, welches sich aus dem binären Eutektikum $\text{L} \leftrightarrow \text{NbAl}_3 + \text{Nb}_2\text{Al}$ ergibt.

Bei 1800°C zeigt sich im berechneten isothermen Schnitt (Abbildung 4.31 ein ausge-dehtes ternäres Schmelzphasengebiet. Eine Besonderheit hierbei ist die Begrenzung des Einphasengebiets entlang des quasibinäre Schnitts Al_2O_3 - NbO , welche sich in der Berechnung ergibt. Im binären System Al-O existieren eine Aluminiumschmelze und eine Aluminiumoxidschmelze, die jeweils nur einen sehr kleinen Homogenitätsbereich besitzen. Die oxidische Schmelze ist mit den Ionen Al^{3+} und O^{2-} modelliert. Der ${}^0\text{L}$ -Term von Taylor et al. [87] für die Mischung von O^{2-} und Leerstellen im „Untergitter“ ist stark positiv und unterbindet damit den Homogenitätsbereich. Dieses Verhalten ist im ternären System ebenso zu beobachten. Mit zunehmenden Niobanteil nehmen in der Berechnung die Besetzungsanteile Nb^{2+} - und Nb^{5+} -Ionen auf dem ersten „Untergitter“ der Schmelze zu. Im Bereich zwischen Al_2O_3 , NbO und Nb_2O_5 wird das Einphasengebiet der Schmelze ohne signifikante Beteiligung von Leerstellen auf dem zweiten Untergitter berechnet. Bei Sauerstoffanteilen geringer als solche im quasibinären Schnitt Al_2O_3 - NbO müssen auf dem zweiten Untergitter Leerstellen genutzt werden, um die potenzielle Schmelzphasenzusammensetzung abbilden zu können. Durch die Extrapolation des ${}^0\text{L}_{\text{Al}^{3+};\text{O}^{2-},\text{VA}}$ -Terms wird das weitere Ausdehnen des Schmelzphasengebiets unterbunden.

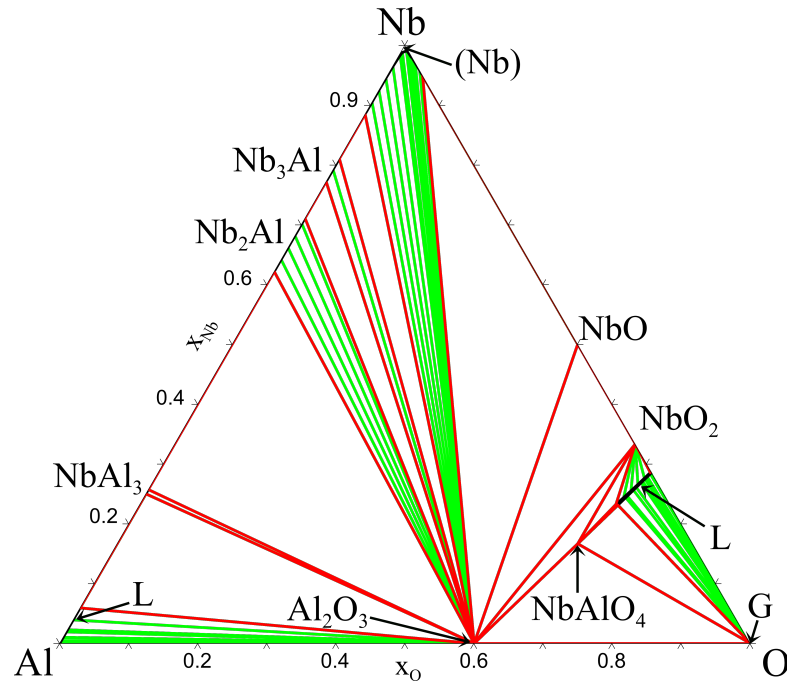


Abbildung 4.29: Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-Nb-O bei 1500°C.

Somit ergibt sich ein abruptes Ende des Schmelzphasengebiets. Im isothermen Schnitt bei 2000°C (Abbildung 4.32) ist zu erkennen, dass im aluminiumarmen Gebiet eine starke Ausdehnung des Schmelzphasengebiets hin zu geringeren Sauerstoffanteilen entsprechend des binären Nb-O System existiert. Im ternären System hat die Extrapolation der binären Al-O-Parameter der Schmelze somit größere Auswirkung auf die Morphologie des Phasendiagramms als die Extrapolation der binären Nb-O-Parameter.

In Abbildung 4.33 und Abbildung 4.34 zeigt sich deutlich die ausgeprägte Mischungslücke der Schmelzphase, die aus dem binären Al-O System entstammt. Im aluminiumarmen Bereich vereinen sich die Schmelzgebiete nach und nach bei steigender Temperatur bis bei 2500°C ein einziges zusammenhängendes Schmelzgebiet mit deutlicher Mischungslücke besteht. Zudem ist in Abbildung 4.34 der beginnende Einfluss der Al-O-Gasphase auf das Phasendiagramm zu erkennen. Eine stabile Gasspezies mit der Zusammensetzung Al_2O existiert im binären System Al-O. Die binäre Gasphase besitzt bei steigender Temperatur einen Homogenitätsbereich. Ein minimaler Einfluss von gasförmigem Niob ist im berechneten Diagramm zu erkennen (Niobanteil in der Gasphase $< 2,5 \cdot 10^{-5}$).

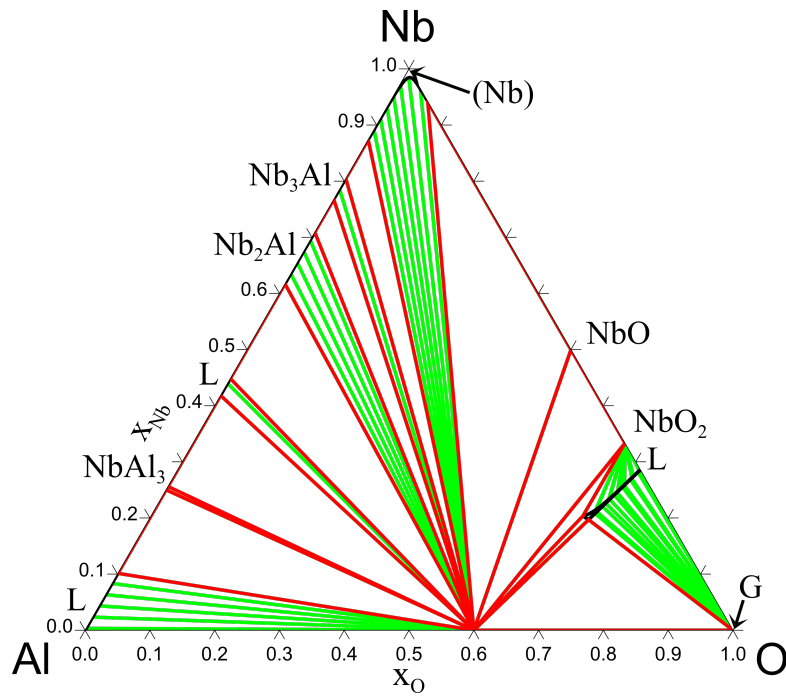


Abbildung 4.30: Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-Nb-O bei 1600°C.

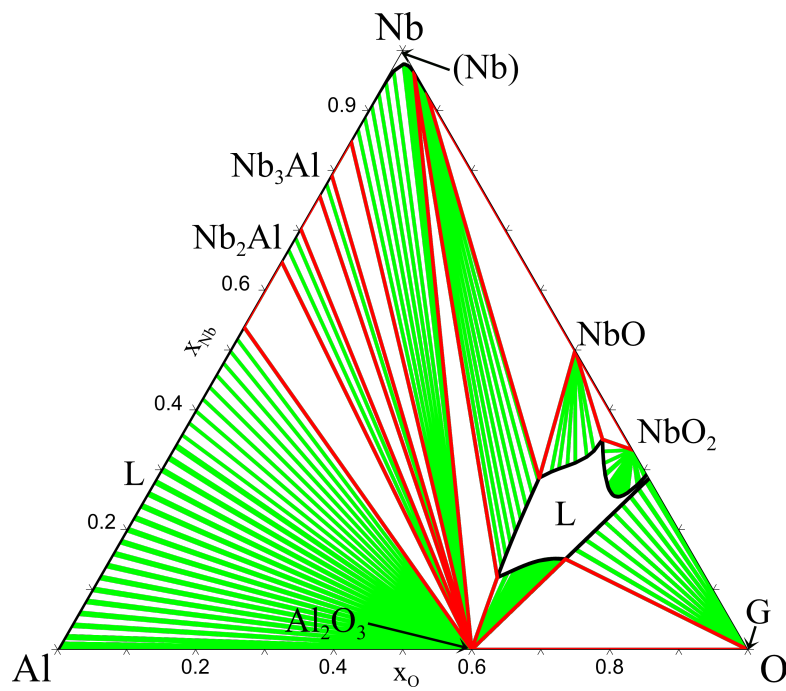


Abbildung 4.31: Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-Nb-O bei 1800°C.

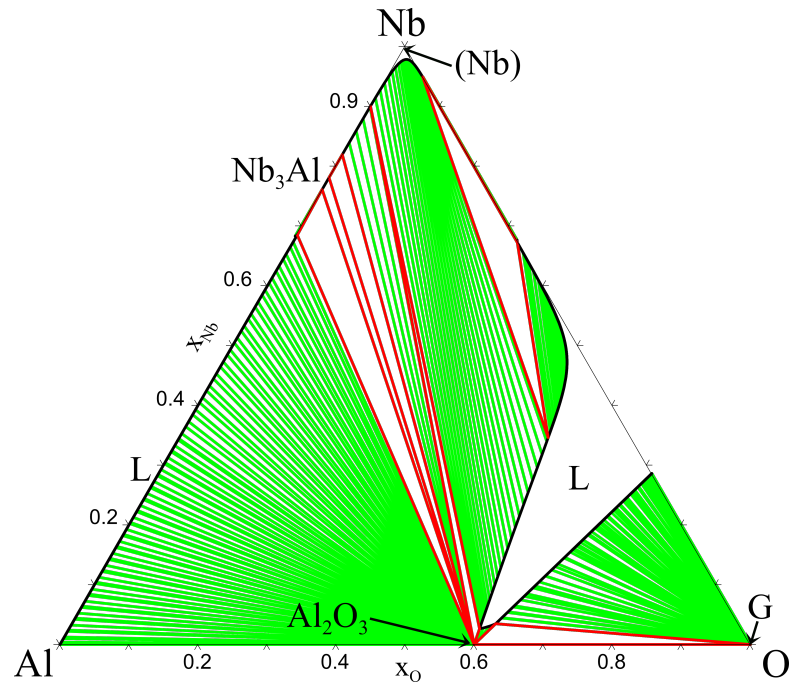


Abbildung 4.32: Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-Nb-O bei 2000°C.

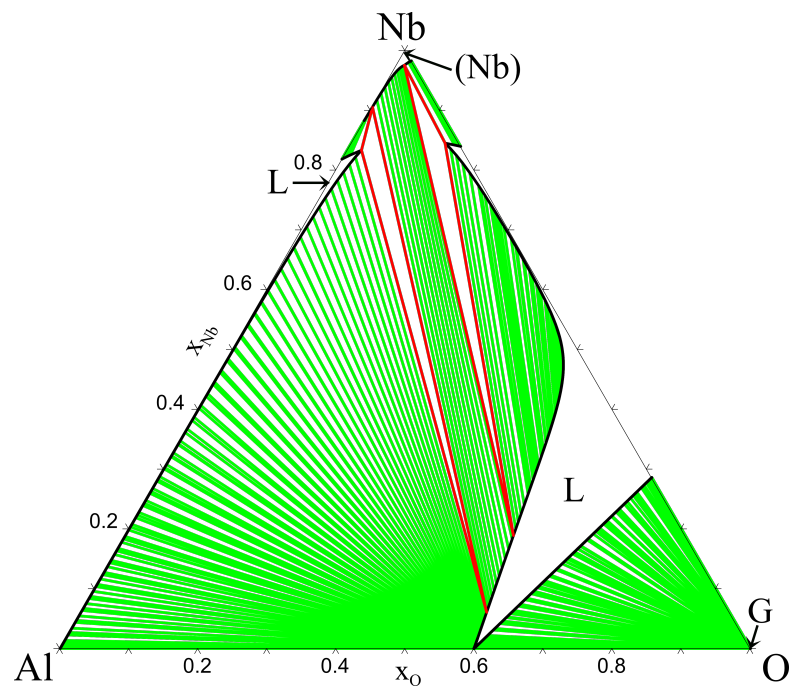


Abbildung 4.33: Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-Nb-O bei 2200°C.

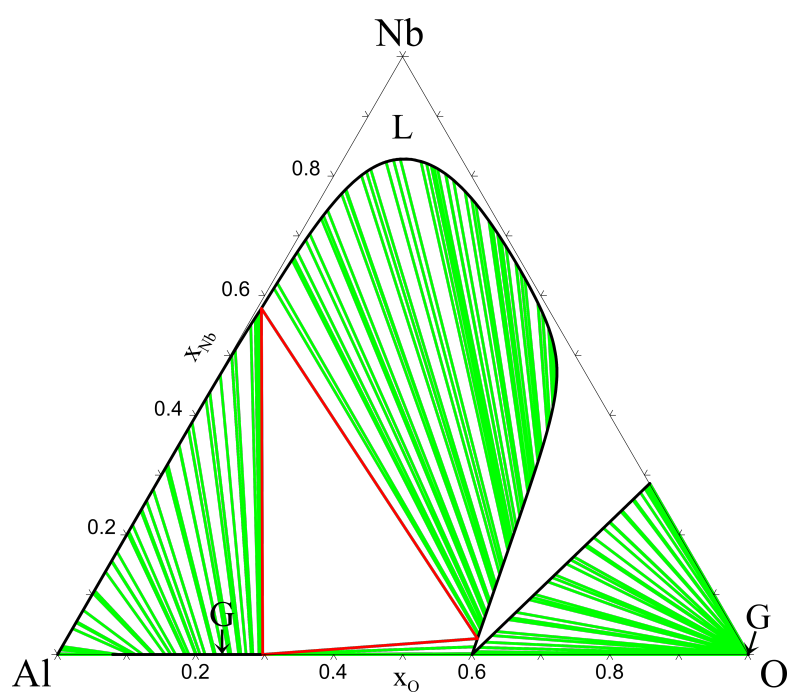


Abbildung 4.34: Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-Nb-O bei 2500°C.

4.4 Zusammenfassung

Das System Al-Nb-O ist industriell im Hinblick auf refraktäre Verbundwerkstoffe und die Erforschung von Wärmedämmschichten (TBC-Materialien) von Bedeutung. Allerdings existieren für das ternäre System und dabei insbesondere für den quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Nb_2O_5 einige widersprüchliche Publikationsangaben, die im Rahmen der kritischen Literaturevaluation betrachtet werden. Daraus werden Schlüsselexperimente für die Aufklärung der Unstimmigkeiten und nicht aufgeklärten Fragestellungen abgeleitet und durchgeführt. Die experimentelle Bestimmung der Phasenstabilitäten und von thermophysikalischen Größen findet anschließend Anwendung in der Parameteroptimierung nach der CALPHAD-Methode.

Im quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Nb_2O_5 werden durch röntgenografische Untersuchungen wärmebehandelter Proben die Phasengleichgewichte zwischen den ternären und binären Oxiden bestimmt. In der Literatur der letzten Jahrzehnte finden sich Berichte über einige stöchiometrische ternäre Phasen. NbAlO_4 wird in dieser Arbeit als thermodynamisch stabil und stöchiometrisch bestätigt. Das ternäre Oxid $\text{Nb}_{11}\text{AlO}_{29}$ kann synthetisiert werden, zersetzt sich bei langen Wärmebehandlungszeiten jedoch in zwei andere Festphasen. $\text{Nb}_{11}\text{AlO}_{29}$ ist somit metastabil. Die detaillierte Analyse im Bereich 2 mol% bis 4 mol% Al_2O_3 zeigt, dass nur bei der Zusammensetzung von $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ eine einphasige Probe synthetisiert werden kann. Die Probe der Zusammensetzung von $\text{Nb}_{49}\text{AlO}_{124}$ zeigt Reflexlagen von $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ und Nb_2O_5 . $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$ weist einige intensitätsschwache Reflexlagen auf, die auf eine Kristallstruktur mit niedriger Symmetrie hindeuten.

Die thermophysikalischen Größen Wärmekapazität, Temperaturleitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit werden für das ternäre Oxid NbAlO_4 bestimmt. Die Wärmekapazität wird mittels dynamischer Differenzkalorimetrie in zwei Temperaturbereichen bestimmt. Die Maier-Kelley-Funktion Gleichung 4.3 kann durch eine Regression für den gesamten Temperaturbereich ermittelt werden. Mit der Laser-Flash-Analyse wird die Temperaturleitfähigkeit experimentell bestimmt. Zusammen mit Dichtemessungen wird aus den beiden bereits genannten Größen die Wärmeleitfähigkeit von NbAlO_4 berechnet. Die für die poröse Probe berechneten Werte werden zudem durch eine Porositätskorrektur in Werte für perfekt dichtes Material umgerechnet. Die Wärmeleitfähigkeit ist niedrig und zeigt eine Eignung des Materials als Wärmedämmschicht (TBC) auf.

Die Resultate der durchgeführten Experimente sowie Erkenntnisse aus der Literaturrecherche werden als Grundlage für die CALPHAD-Modellierung der Phasen im Al-Nb-O System genutzt. Die aus der Optimierung nach der CALPHAD-Methode stammenden thermodynamischen Parameter und Koeffizienten werden in einem Datensatz für das ternäre System zusammengefasst. Die daraus berechneten Phasendiagramme werden eingehend beschrieben und diskutiert. Die Konoden zwischen Aluminiumoxid und dem Niobmischkristall von Raumtemperatur bis zum Auftreten der Schmelzphase zeigen, dass diese Materialkombination in Form eines refraktären Verbundwerkstoffs sowohl bei der Synthese als auch während der Nutzungsdauer thermodynamisch stabil ist und keine Reaktionsprodukte auftreten.

5 Materialsystem Al-O-Ta

Die Literaturevaluation für das System Aluminium-Sauerstoff-Tantal wird eingangs gezeigt. Aus dieser Evaluation wurden Schlüsselexperimente zur Phasendiagrammaufklärung und zur Bestimmung thermophysikalischer Größen abgeleitet. Die daraus entstandenen Ergebnisse werden analysiert und diskutiert. Die Informationen aus Literatur und eigenen Experimenten werden für eine CALPHAD-Modellierung des ternären Systems genutzt. Berechnungen mit den aus der Optimierung stammenden thermodynamischen Parametern und Koeffizienten werden gezeigt. Aus diesem Kapitel sind ein Teil der experimentellen Ergebnisse und ein vorläufiger CALPHAD-Datensatz bereits publiziert [GFS22, GRFS25]. An den entsprechenden Stellen wird auf die Publikationen verwiesen. Die sprachlichen Formulierungen wurden geändert und die Abbildungen wurden neu formatiert.

5.1 Literaturübersicht

Die relevanten experimentellen Arbeiten und vorhandenen CALPHAD-Modellierungen zu den binären Randsystemen werden nachfolgend diskutiert und bewertet. Für das ternäre System Al-O-Ta liegen einzelne experimentelle Arbeiten vor, jedoch kein CALPHAD-Datensatz.

5.1.1 Binäre Subsysteme

Die Basis des ternären Systems Al-O-Ta bilden die drei binären Randsysteme Al-O, Al-Ta und O-Ta. Nachfolgend wird die gefundene Literatur zum Zeitpunkt dieser Arbeit aufgeführt und bewertet.

5.1.1.1 System Al-O

Eine ausführliche Auflistung und Diskussion der Literatur zum Subsystem Al-O ist im Abschnitt 4.1.1.1 gegeben. Für die CALPHAD-Modellierung des ternären Systems Al-O-Ta wird der Datensatz von Taylor et al. [87] akzeptiert.

5.1.1.2 System Al-Ta

Für das binäre System Aluminium-Tantal haben Witusiewicz et al. [133] eine ausführliche und kritische Evaluierung des Systems durchgeführt und darüber hinaus selbst neue experimentelle Daten veröffentlicht. Es existieren die Phasen Al, TaAl₃, Ta₃₉Al₆₉, Ta₄₈Al₃₈, Ta₂Al, Ta, Schmelze und Gas [133]. Jede dieser Phasen zeigt einen Löslichkeitsbereich [133]. Al ist kubisch-flächenzentriert ($Fm\bar{3}m$, #225) und zeigt eine maximale Löslichkeit für Tantal von 0,038 at.% bei etwa der Schmelztemperatur von reinem Aluminium [133]. Die intermetallische Phase TaAl₃ ist tetragonal ($I4/mmm$, #139) mit zwei Wyckoff-Positionen für Aluminium (2b und 4a) und eine für Tantal (2a), wobei die beiden Al-Positionen in CALPHAD-Modellierungen in einem gemeinsamen Untergitter interpretiert werden und nur auf dem Tantal-Untergitter Substitution durch Aluminium zugelassen wird [133]. Der Homogenitätsbereich der Phase erstreckt sich von 24 bis 25 at.% Ta [133]. Ta₃₉Al₆₉ besitzt eine kubische Kristallstruktur ($F\bar{4}3m$, #216), die eine kubisch-flächenzentrierte Superzelle mit 17 unterschiedlichen Atompositionen ergibt [134]. Die Phase besitzt einen Homogenitätsbereich von circa 35,5 bis 37,8 at.% Ta und ist nur im Temperaturbereich von 1367 K bis 1883 K stabil [133]. Ta₄₈Al₃₈ besitzt eine monokline Kristallstruktur ($P2_1/c$, #14) mit 22 unterschiedlichen Atompositionen [135]. Die Phase besitzt einen Homogenitätsbereich von circa 52 bis 57 at.% Ta und wandelt kongruent bei 1580°C in Ta₂Al um [133]. Ta₂Al besitzt eine tetragonale Struktur ($P4_2/mnm$, #136) mit 5 unterschiedlichen Atompositionen, wobei Al und Ta auf jeder Position eine Besetzungswahrscheinlichkeit > 0 besitzen [135]. Die Phase erstreckt sich über einen weiten Zusammensetzungsbereich von 51 bis 80 at.% Ta. Ta besitzt eine kubisch-raumzentrierte Kristallstruktur ($Im\bar{3}m$, #229) und kann bei 2074°C bis zu 7 at.% Al lösen [133].

Eine thermodynamische Modellierung wurde von Du und Schmid-Fetzer [136] veröffentlicht und später von Witusiewicz et al. [133] mit neuen und eigenen experimentellen Daten überarbeitet. Der Datensatz von Witusiewicz et al. bildet die experimentellen Daten aus der Literatur sehr gut ab und wird für diese Arbeit akzeptiert. In Abbildung 5.1 ist das mit diesem Datensatz berechnete Phasendiagramm des binären Systems Al-Ta gezeigt.

5.1.1.3 System O-Ta

Eine ausführliche und kritische Beschreibung der im binären System stabilen und metastabilen Phasen wurde von Garg et al. [30] publiziert. Das Phasendiagramm zeigt die thermodynamisch stabilen Phasen Ta, α Ta₂O₅, β Ta₂O₅, Schmelze und Gas [30, 137]. Die Schmelzphase wird durch eine Mischungslücke, welche zum Monotektikum $L_1 = \text{Ta} + L_2$ bei 1880°C führt, geprägt [137]. Der Sauerstoffanteil der beiden beteiligten Schmelzphasen beträgt 43 at.% O und 65 at.% O [137]. Die Umwandlungstemperatur der Reaktion $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ beträgt 1320°C [30]. Die Löslichkeitsgrenze von Sauerstoff in Ta wird von Jehn und Olzi [137] mit 5,7 at.% bei 1880°C angegeben. Sowohl für das Sauerstoff-Metall-Verhältnis von 2,5 als auch für viele weitere Werte sind metastabile Phasen in der Literatur aufgeführt [30]. In Garg et al. [30] sind insgesamt 25 metastabile Oxide

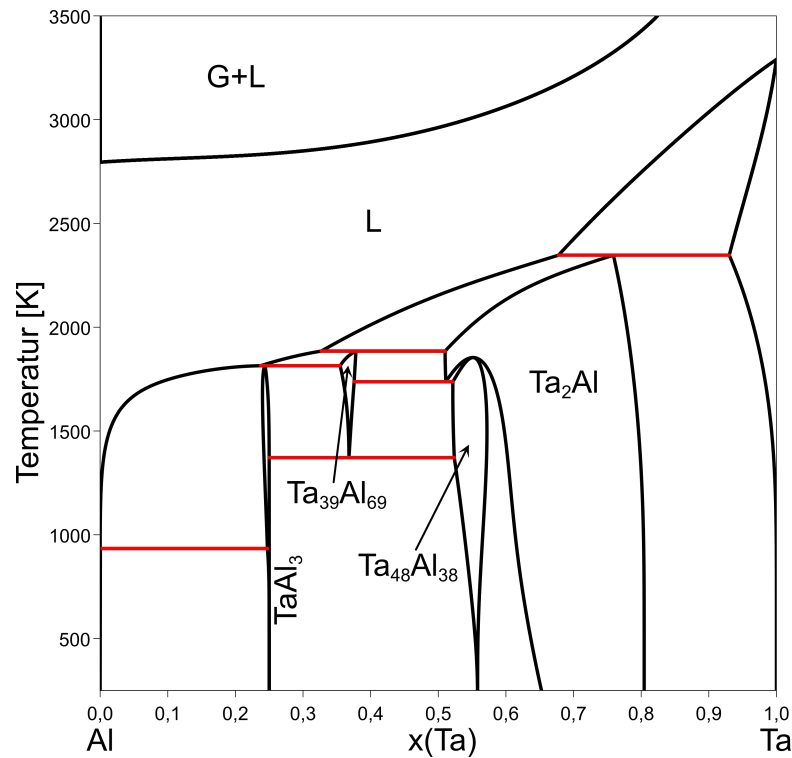


Abbildung 5.1: Mit dem Datensatz von Witusiewicz et al. [133] berechnetes Al-Ta Phasendiagramm.

beschrieben. Nur eine metastabile Modifikation von Ta_2O_5 ist für diese Arbeit relevant. Diese wird im folgenden Absatz genannt. Für alle weiteren metastabilen Phasen wird auf die Publikation von Garg et al. [30] verwiesen, da in dieser Arbeit die thermodynamisch stabilen Phasengleichgewichte untersucht werden.

Die Kristallstruktur von Ta ist kubisch-raumzentriert ($Im\bar{3}m$, #229). Sauerstoff kann interstitiell im Gitter gelöst werden. Die Niedertemperaturmodifikation $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ kristallisiert orthorhombisch ($P2mm$, #25) und zeigt keinen Homogenitätsbereich [30]. Die Hochtemperaturmodifikation $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5$ besitzt eine tetragonale Kristallstruktur ($I4_1/amd$, #141). Wird $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5$ auf Raumtemperatur abgeschreckt, entsteht eine metastabile Modifikation, die eine triklinische Struktur ($P1$, #1) aufweist [30, 138]. Die triklinische Struktur wandelt bei 320°C in eine monokline Struktur um und bei 920°C letztlich wieder in die tetragonale Struktur [138]. Letztere Analysen zur Polymorphie von Ta_2O_5 beziehen sich aber auf Materialien mit einer unzureichenden Reinheit [138] und müssen experimentell mit hochreinen Proben bestätigt werden.

Es liegen zwei CALPHAD-Modellierungen für das binäre System O-Ta vor: eine von Meisner et al. [139] und eine von P. Franke, die in Gebauer et al. [GFS22] publiziert wurde. Der Datensatz in Gebauer et al. erschien nur kurzzeitig nach der Publikation von Meisner et al. und beide Optimierungen beruhen auf dem gleichen experimentellen Datensatz. Meisner et al. haben einen Datensatz mit einer rein ionischen Schmelze und einen Datensatz mit Assoziaten in der Schmelze veröffentlicht. Ein Vergleich zwischen Berechnungen und Literaturwerten ist für die beiden Modelle von Meisner et al. [139] und für den von P. Franke entwickelten Datensatz in Gebauer et al. [GFS22] gegeben.

Erkennbar ist, dass die Temperaturen der invarianten Reaktionen mit Beteiligung der Schmelze mit dem Datensatz aus [GFS22] sehr gut mit den von Garg et al. [30] publizierten Datenpunkten übereinstimmen. Die berechneten Zusammensetzungen der dabei beteiligten Phasen sind mit dem Datensatz aus [GFS22] näher an den Literaturwerten als mit den Modellen von Meisner et al. Alle Datensätze zeigen jedoch Abweichungen bei den Zusammensetzungen der Phasen. Dies wurde zugunsten eines thermodynamischen Modells mit weniger Parametern akzeptiert und ist im Sinne der Extrapolationsfähigkeit eine valide Lösung. Der Datensatz aus [GFS22] wird für diese Arbeit akzeptiert. Das berechnete Phasendiagramm ist in Abbildung 5.2a) gezeigt. Einen Detailausschnitt davon, um den Löslichkeitsbereich von Ta besser darzustellen, ist zusammen mit Datenpunkten aus der Literatur in Abbildung 5.2b) gezeigt.

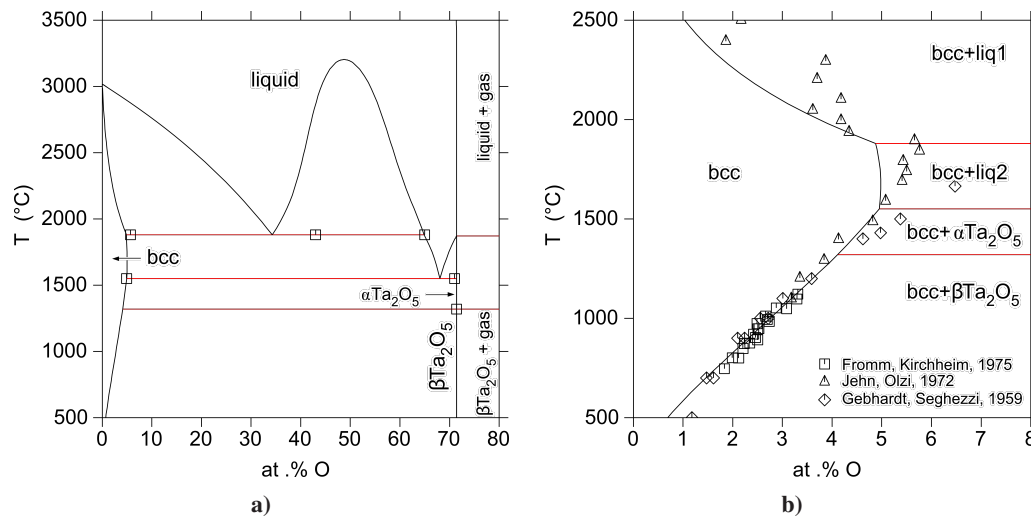


Abbildung 5.2: Das binäre System O-Ta, a) Gerechnetes Phasendiagramm [GFS22] mit Datenpunkten von Garg et al. [30]; b) Detailausschnitt von a) im Vergleich mit Literaturwerten [137, 140, 141].

5.1.2 Ternäres System Al-O-Ta

Eine Evaluation der Literatur zu diesem ternären System wurde von Gebauer und Pisch [GP24] erstellt. Für das ternäre Aluminium-Sauerstoff-Tantal System wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals eine thermodynamische Modellierung nach der CALPHAD-Methode veröffentlicht [GFS22]. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde eine weitere Modellierung des quasibinären Schnitts Al_2O_3 - Ta_2O_5 von Feng et al. [142] publiziert. Der Datensatz von Feng et al. basiert jedoch teilweise auf experimentellen Ergebnissen, die metastabile Phasen enthalten. Erkennlich ist dies im Nachweis der tetragonalen Modifikation des ternären Oxids TaAlO_4 , welches Feng et al. nur in „Gussgefügen“ finden konnten, jedoch nicht in länger wärmebehandelten Proben. Die analysierten Proben wurden mit circa $250 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ abgekühlt. Trotzdem wurde die tetragonale Modifikation bis unter die Auslagerungstemperatur stabil modelliert. Entsprechende Literatur, die bei

hohen Temperaturen bis kurz unterhalb der Schmelztemperatur die monokline Modifikation nachweist (beispielsweise Wang et al.[143]) wurde nicht diskutiert. Aus diesen Gründen stellt der Datensatz von Feng et al. ein Abbild der schnellen Erstarrung aus der Schmelze dar und kein Abbild des thermodynamischen Gleichgewichts. Er ist somit nicht direkt mit dem in dieser Arbeit gezeigten Datensatz vergleichbar.

Einige wenige experimentelle Arbeiten im System Al_2O_3 - Ta_2O_5 , die Aufschluss über die Phasengleichgewichte geben können, wurden veröffentlicht. King et al. [144] hat Ergebnisse von Proben aus dem quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Ta_2O_5 analysiert und ein Phasendiagramm daraus abgeleitet. Die überarbeitete Nachzeichnung dieses Phasendiagramms ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Das Phasendiagramm weist neben den beiden binären Oxiden Al_2O_3 und Ta_2O_5 das ternäre Oxid TaAlO_4 (als Phase Z in der Publikation bezeichnet) auf. Homogenitätsbereiche für Ta_2O_5 von bis zu 10 mol% Al_2O_3 und für TaAlO_4 von bis zu 20 mol% Al_2O_3 sind angegeben. Die gezeichnete, streckenweise horizontal verlaufende Liquiduslinie erscheint im Bereich von Al_2O_3 bis TaAlO_4 den Charakter einer invarianten Reaktion zu haben, anstelle einer Liquiduslinie. Die Schmelztemperatur von TaAlO_4 wird mit 1693°C angegeben. Eusterholz et al. [EBG⁺22] haben experimentell das Phasengleichgewicht $\text{Ta}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TaAlO}_4$ bei 1600°C nachgewiesen. Die Phasenumwandlung $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5 \leftrightarrow \beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ bei 1320°C [30] ist nicht im Phasendiagramm erfasst, obwohl sie im gezeigten Temperaturexausschnitt auftritt.

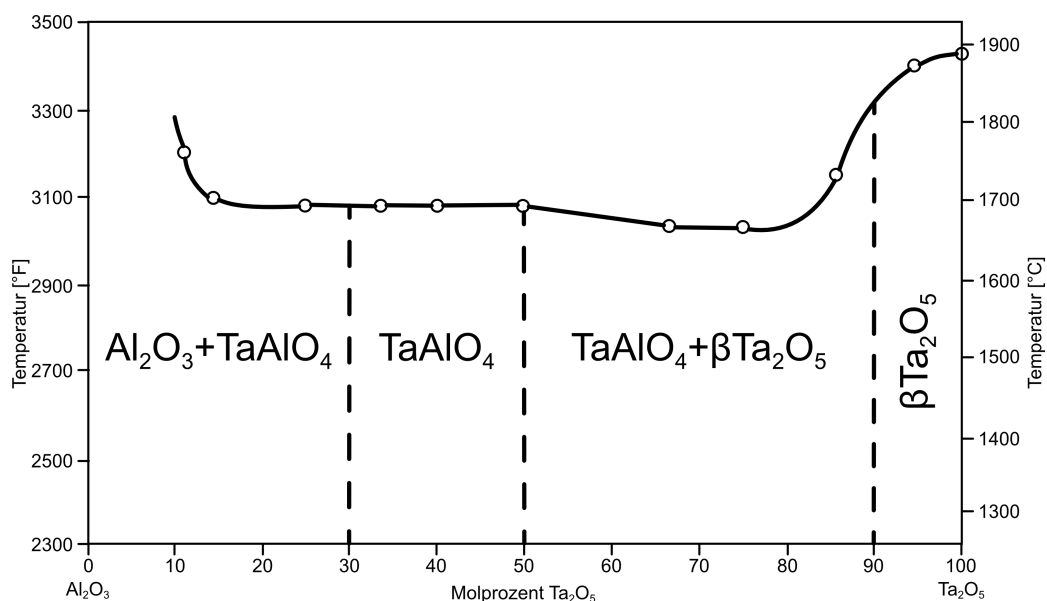


Abbildung 5.3: Phasendiagramm des quasibinären Schnitts Al_2O_3 - Ta_2O_5 nach King et al. [144].

Williams et al. [145] untersuchte den Effekt von Al_2O_3 -Zugabe zu Ta_2O_5 und fanden dabei eine Löslichkeitsgrenze zwischen 5 und 7 mol% Al_2O_3 . Cava et al. [146] analysierte Zusammensetzungen $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ für $x \leq 0,2$. Nach mehrfachen Wärmebehandlungen zwischen 1300°C und 1625°C und zwischenzeitlichem Mörsern und Pressen wurden einphasige Proben für $0 \leq x \leq 0,075$ hergestellt. Für $x \geq 0,075$ wurde TaAlO_4 nachgewiesen. Schmid und Fung [147] untersuchte die inkommensurabel modulierte Struktur

von Ta_2O_5 in Abhängigkeit der Zugabe von Al_2O_3 . Ab 7 mol% Al_2O_3 wurde die Zweitphase TaAlO_4 nachgewiesen. Für die Kristallstruktur des Tantalpentoxids im Homogenitätsbereich geben sie die „Superraumgruppe“ $Xmmm(0\beta 0)s00$ und zusammensetzungsabhängige Modulationsvektoren an. Die Grundstruktur bildet eine orthorhombische Zelle, in der die Aluminiumatome die gleichen Positionen wie die Tantalatome besetzen können. Berechnungen der Bindungslängen und Bindungsvalenzsummen lassen jedoch darauf schließen, dass Aluminiumionen auf sechsfach koordinierten Gitterplätzen (bezogen auf Sauerstoff) eingebaut werden [147]. Aufgrund der kürzeren $\text{Al}^{3+}\text{-O}^{2-}$ -Bindungslänge [148], im Vergleich zur $\text{Ta}^{5+}\text{-O}^{2-}$ -Bindungslänge [148], wird die Kristallstruktur durch den „Einbau“ von Al-Ionen verändert und das Volumen der Einheitszelle verringert sich mit zunehmendem Aluminiumanteil [147]. Zhou et al. [149] hat das Auftreten der Zweitphase TaAlO_4 bei Zugabe von 10 mol% Al_2O_3 nachgewiesen und erhielten bei Zugabe von 5 mol% eine einphasige Probe. Murphy et al. [150] hat für $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0,94}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,06}$ bis 990°C temperaturabhängige Gitterparameter und Modulationsvektoren für die Superraumgruppe $Xmmm(0\beta 0)s00$ veröffentlicht.

Isupova et al. [107] analysierte Proben aus dem quasibinären Schnitt $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ röntgenografisch bei den molaren $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ta}_2\text{O}_5$ -Zusammensetzungen 3:1, 1:1, 1:3, 1:5, 1:6 und 1:11. Dabei wurde als einzige ternäre Phase TaAlO_4 gefunden. Ebenso wird in der Publikation berichtet, dass durch Wärmebehandlungen der Proben bis 1600°C nur Reflexlagen von $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ und nicht von $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5$ in den Röntgendiffraktogrammen identifiziert wurden. Die Niedertemperaturphase $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ wird durch die Zugabe von Al_2O_3 stabilisiert [107]. Roth et al. [151] hat Untersuchungen für den Ta_2O_5 -reichen Bereich des quasibinären Schnitts durchgeführt. Jedoch sind die Ausgangsmaterialien nicht rein (Al und Si Verunreinigungen von bis zu 1 % im verwendeten Ta_2O_5 [138]), sodass die Ergebnisse aus den Untersuchungen nicht für diese Arbeit herangezogen werden. Alle hier aufgelisteten Ergebnisse beziehen sich auf die Niedertemperaturmodifikation $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$. Für $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5$ liegen keine Literaturwerte vor. In Yamaguchi et al. [152] wird gezeigt, dass metastabiles $\delta\text{Ta}_2\text{O}_5$ durch Co-Fällung mit Al_2O_3 nach einer Wärmebehandlung bis 1200°C bis zu 50 mol% Al_2O_3 lösen kann.

Die einzige stabile Modifikation des ternären Oxids TaAlO_4 zeigt eine monokline Kristallstruktur ($C2/m$, #12) [GP24]. Harneit und Müller-Buschbaum [153] hat eine detaillierte Strukturanalyse durchgeführt: Es gibt keine Abweichungen von der idealen Stöchiometrie und die Al- und Ta-Ionen besitzen verschiedene Wyckoff-Positionen. Es tritt damit keine Besetzungswahrscheinlichkeit des einen Ions auf der Position des anderen auf. Wang et al. [6] hat ebenfalls keine Abweichung von der idealen Stöchiometrie nachweisen können. Feng et al. [142] hat mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie einen Homogenitätsbereich des ternären Oxids bestimmt. Die Korngrößen der untersuchten mehrphasigen Proben waren jedoch so klein, dass ein Einfluss der benachbarten Körner aufgrund der Ausdehnung der „Wirkungsbirne“ des Elektronenstrahls als sehr wahrscheinlich angenommen werden muss.

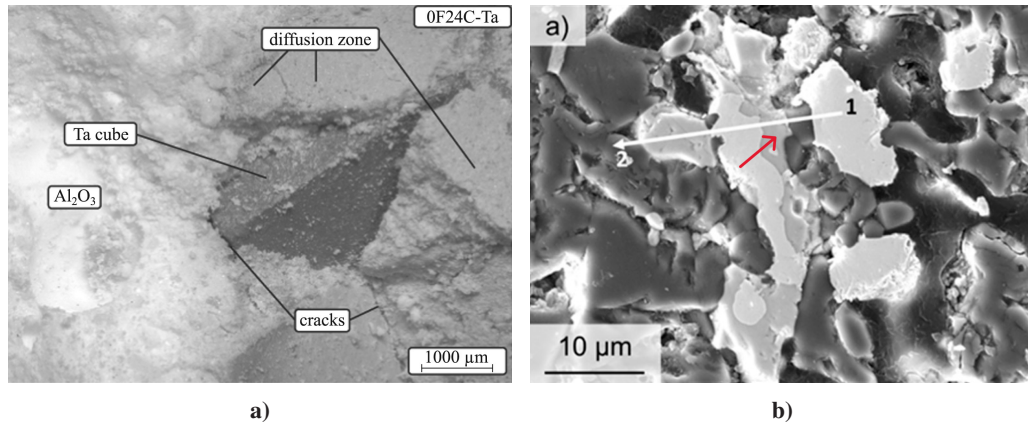


Abbildung 5.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Ta-Al₂O₃-Verbundwerkstoffen von a) Zienert et al. [1] und b) Weidner et al. [5] (bearbeitet).

TaAlO₄ und NbAlO₄ haben die gleiche Kristallstruktur: Die beiden Metallionen sind innerhalb von Sauerstoffoktaedern positioniert und zwischen den Sauerstoffoktaedern treten Ecken- und Kantenverknüpfungen auf [153]. Die Bindungslängen in TaO₆-Oktaedern werden mit 1,81-2,26 Å angegeben und die in AlO₆-Oktaedern mit 1,80-1,98 Å [153]. Jeder Oktaeder hat zwei äquidistante Bindungen und fünf unterschiedliche Metall-Sauerstoff-Bindungslängen [153]. Aus einer Dichtefunktionaltheorie-Rechnung wird die Bildungsenergie von -3,403 eV bei 0 K [154] bestimmt, welche umgerechnet eine Bildungsenthalpie von -19,2 kJ·mol⁻¹ bezogen auf die Oxide Al₂O₃ und Ta₂O₅ entspricht. Aufbauend auf Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen wurden Phononen-Rechnungen durchgeführt und daraus temperaturabhängige Werte für die Wärmekapazität und Entropie bei konstantem Volumen veröffentlicht [122]. Die berichteten metastabilen Modifikationen (tetragonal [155] und orthorhombisch [156]) sind höchstwahrscheinlich durch Verunreinigungen stabilisiert worden [GP24].

Bei der Synthese von refraktären Verbundwerkstoffen aus Tantal und Al₂O₃ wurde von Zienert et al. [1] eine Diffusionszone zwischen Metall und Keramik festgestellt, die in Abbildung 5.4a) gezeigt ist. In ähnlichen Versuchen wurde von Weidner et al. [5] ein ternäres Oxid im refraktären Verbundwerkstoff nachgewiesen. Das ternäre Oxid ist in Abbildung 5.4b) grau dargestellt und mit dem roten Pfeil markiert. In einer weiteren Analyse eines Verbundwerkstoffs aus Ta und Al₂O₃ wurde von Huang et al. [157] mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie eine Reaktionsschicht zwischen Metall und Keramik identifiziert, in der Ta, Al und O zu finden ist. Lee et al. [124] zeigt, dass aus Proben aus Al + Ta₂O₅ nach dem Schmelzen des Aluminiums die Phasen Al₂O₃ und TaAl₃ entstehen. Die Wärmebehandlungszeit in deren Experimenten war zu kurz, um thermodynamisches Gleichgewicht zu erreichen. Trotzdem lässt sich aus den Ergebnissen die Bestätigung des Dreiphasengebiets Al + Al₂O₃ + TaAl₃ ableiten.

Besonderes Augenmerk wird in dieser Arbeit auf die experimentelle Bestimmung der Phasengleichgewichte und Homogenitätsbereiche im quasibinären Schnitt Al₂O₃-Ta₂O₅ gelegt. Zu diesem Schnitt liegen nur wenige Informationen zur thermodynamischen Stabilität der Phasen vor. Aus der Literaturrecherche ergeben sich folgende Fragestellungen:

Ist das ternäre Oxid TaAlO_4 stöchiometrisch? Besitzt Al_2O_3 eine Löslichkeit für Ta_2O_5 ? Wie groß sind die Homogenitätsbereiche der beiden stabilen Ta_2O_5 -Polymorphe? Existieren weitere ternäre Oxide? Weiterhin werden thermophysikalische Größen von TaAlO_4 bestimmt. Alle Informationen werden in der CALPHAD-Modellierung der Phasen des ternären Systems Al-O-Ta aufgegriffen, um die thermodynamischen Parameter und Koeffizienten zu optimieren.

5.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden zunächst die experimentellen Ergebnisse zum quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Ta_2O_5 gezeigt und diskutiert. Anschließend werden weitere Ergebnisse zum ternären System außerhalb des genannten Schnitts aufgeführt.

5.2.1 Der quasibinäre Schnitt Al_2O_3 - Ta_2O_5

Der quasibinäre Schnitt Al_2O_3 - Ta_2O_5 beinhaltet die Phasengleichgewichte der Oxidphasen, die im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Sauerstoff-Gasphase stehen. Da kein weiteres binäres Tantaloxid außer den beiden Ta_2O_5 -Modifikationen stabil ist, sind die Phasengleichgewichte des genannten Schnitts relevant für die Phasengleichgewichte im Teilsystem Ta- Al_2O_3 -O.

5.2.1.1 Röntgendiffraktometrie

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie dargestellt. Auf die Darstellung des kompletten, gemessenen Diffraktogramms im 2θ -Winkelbereich von 5° bis 90° wird in den Kapiteln der Arbeit aus Übersichtlichkeitsgründen verzichtet. Die Diffraktogramme der Ta-haltigen Phasen zeigen zum Teil eine dreistellige Anzahl an Reflexlagen im gemessenen Bereich. Anstatt die vollständigen Winkelbereiche darzustellen, werden daher nachfolgend die repräsentativen Ausschnitte der Diffraktogramme grafisch eingebunden. Die untersuchten Zusammensetzungen und Wärmebehandlungstemperaturen der Ta_2O_5 -reichen Proben sind im skizzierten Phasendiagramm in Abbildung 5.5 visualisiert. Die Skizze wurde auf Grundlage der Informationen aus der Literaturrecherche erstellt.

Bei 1000°C werden Proben für 250 h an Luft wärmebehandelt und in Wasser abgeschreckt. Die repräsentativen Ausschnitte der Röntgendiffraktogramme der pulverisierten Proben sind in Abbildung 5.6 gezeigt. Die beiden Proben mit 4 mol% und 5 mol% Al_2O_3 zeigen einzig die Reflexlagen von $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$. Ab 6 mol% zeigen die Proben im Diffraktogramm Reflexlagen des ternären Oxids TaAlO_4 . Bei 1000°C existiert somit ein Löslichkeitsbereich von Al_2O_3 in $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ von maximal 5 %. Die Reflexlage bei circa

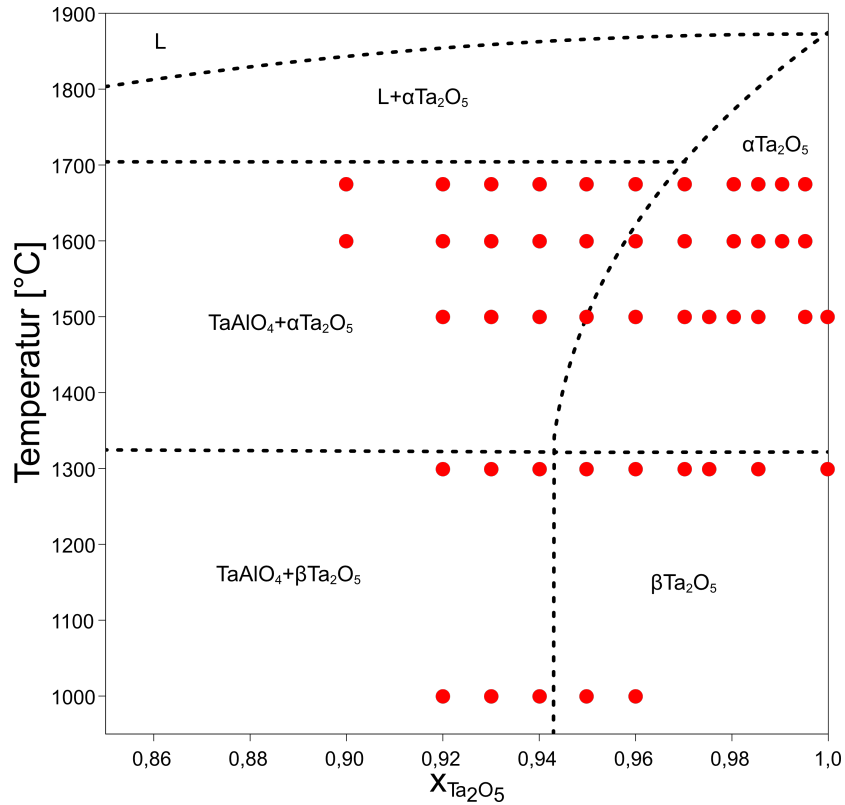


Abbildung 5.5: Skizziertes Phasendiagramm des quasibinären Schnitts Al_2O_3 - Ta_2O_5 mit Markierungen für die untersuchten Probenzusammensetzungen und Wärmebehandlungstemperaturen im Ta_2O_5 -reichen Gebiet.

18° zeigt von der Probe mit 4 mol% Al_2O_3 hin zur Probe mit 5 mol% Al_2O_3 eine leichte Verschiebung zu größeren 2θ -Werten. Dies ist bei einer Zusammensetzungsänderung innerhalb eines Einphasengebiet zu erwarten. Die gewählte Wärmebehandlungszeit war ausreichend, um TaAlO_4 ab einem Anteil von 6 mol% Al_2O_3 zu bilden.

In Abbildung 5.7 sind die Diffraktogramme der von 1300°C abgeschreckten Proben mit einem Al_2O_3 -Anteil bis zu 8 mol% im Intervall $16^\circ \leq 2\theta \leq 27^\circ$ gezeigt. Dieser Ausschnitt ist repräsentativ und enthält die Hauptreflexlagen der drei Phasen TaAlO_4 , $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ und $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$. In der Phasenidentifikation kann, wie aus der Literaturrecherche erwartet, ausschließlich die orthorhombische Niedertemperaturmodifikation $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ für Ta_2O_5 gefunden werden. Gegenüber der reinen Ta_2O_5 -Probe zeigen sich bis zu einem Anteil von 5 mol% Al_2O_3 Reflexlagenverschiebungen bei 18° und 26° und keine weiteren Reflexlagen als die des Pentoxids. Dies ist im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen von Schmid und Fung [147]. Bei Proben mit einem höheren Gehalt an Al_2O_3 (ab 6 mol%) zeigen sich Reflexlagen von TaAlO_4 und keine weiteren Verschiebungen der $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ -Reflexlagen. Aus diesen beiden Informationen lässt sich schließen, dass ein Einphasengebiet von $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ bis zu einem Al_2O_3 -Anteil von 5-6 mol% existieren muss. Wird mehr Al_2O_3 zugegeben, bildet sich das ternäre Oxid TaAlO_4 im Gleichgewicht mit $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$.

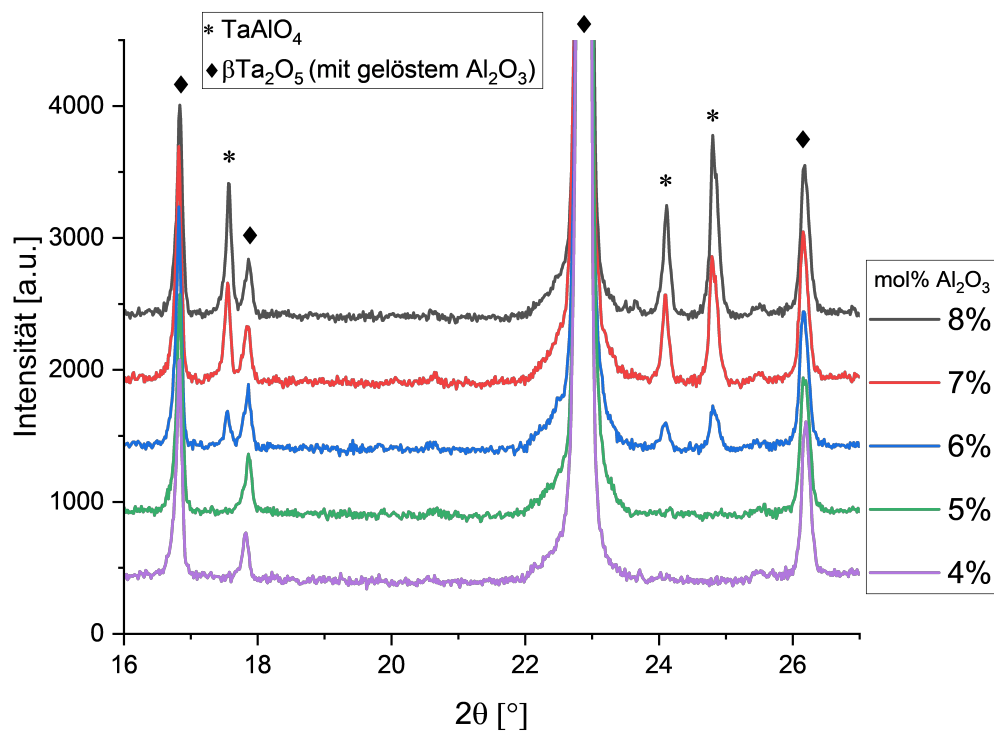


Abbildung 5.6: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Ta₂O₅-reichen Proben im quasibinären Schnitt Al₂O₃-Ta₂O₅, welche von 1000°C abgeschreckt wurden. Dargestellt ist der repräsentative 2θ-Bereich von 16° bis 26,5°.

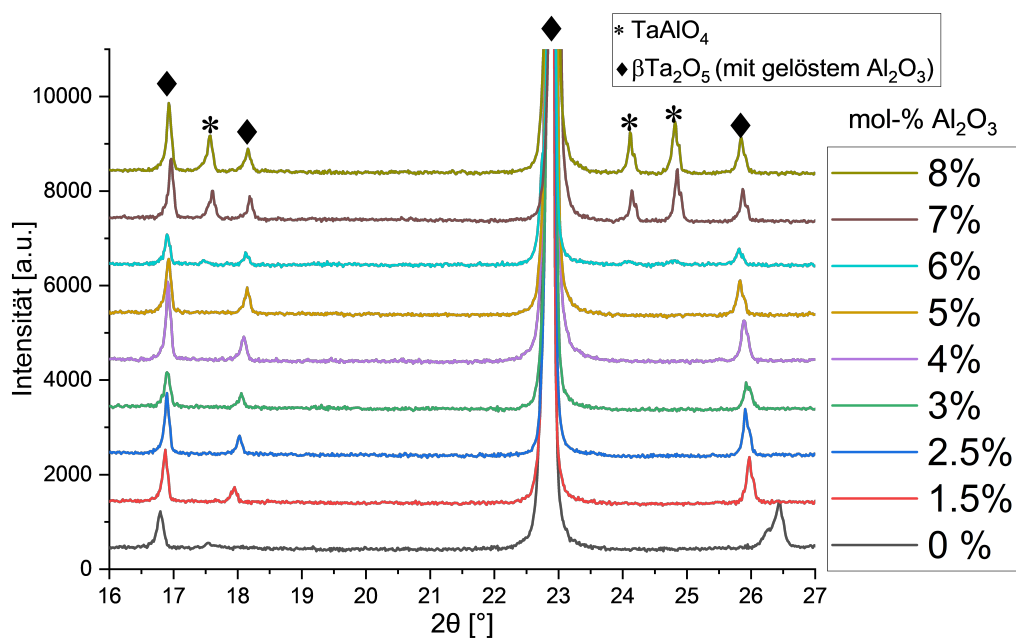


Abbildung 5.7: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Ta₂O₅-reichen Proben im quasibinären Schnitt Al₂O₃-Ta₂O₅, welche von 1300°C abgeschreckt wurden. Dargestellt ist der repräsentative 2θ-Bereich von 16° bis 27°.

Die (040)-Reflexlage bei circa 18° zeigt Verschiebungen zu höheren Winkeln. Dies bedeutet, dass die b-Achse des Kristallgitters mit zunehmendem Al_2O_3 -Gehalt kleiner wird. Dies ist im Einklang mit den zusammensetzungsabhängigen Gitterparametern von Schmid und Fung [147]. In dieser Gitterrichtung ist die Einheitszelle inkommutabel moduliert [147].

In Abbildung 5.8 sind die Diffraktogramme der von 1500°C abgeschreckten Proben mit einem Al_2O_3 -Anteil bis zu 8 mol% im Intervall $16^\circ \leq 2\theta \leq 27^\circ$ gezeigt. Bei 1500°C liegt das reine Tantalpentoxid in der stabilen tetragonalen Hochtemperaturmodifikation vor. Abgeschreckt zeigt sich bei Raumtemperatur jedoch die trikline Struktur, wie in Abschnitt 5.1.1.3 erläutert. Die trikline Struktur entsteht durch Verzerrung der tetragonalen Struktur beim Abschrecken, lässt aber somit Rückschlüsse auf die Phasenzusammensetzung bei den Wärmebehandlungstemperaturen zu, da die orthorhombische Niedertemperaturphase während des Abschreckens einer reinen Probe nicht gebildet wird.

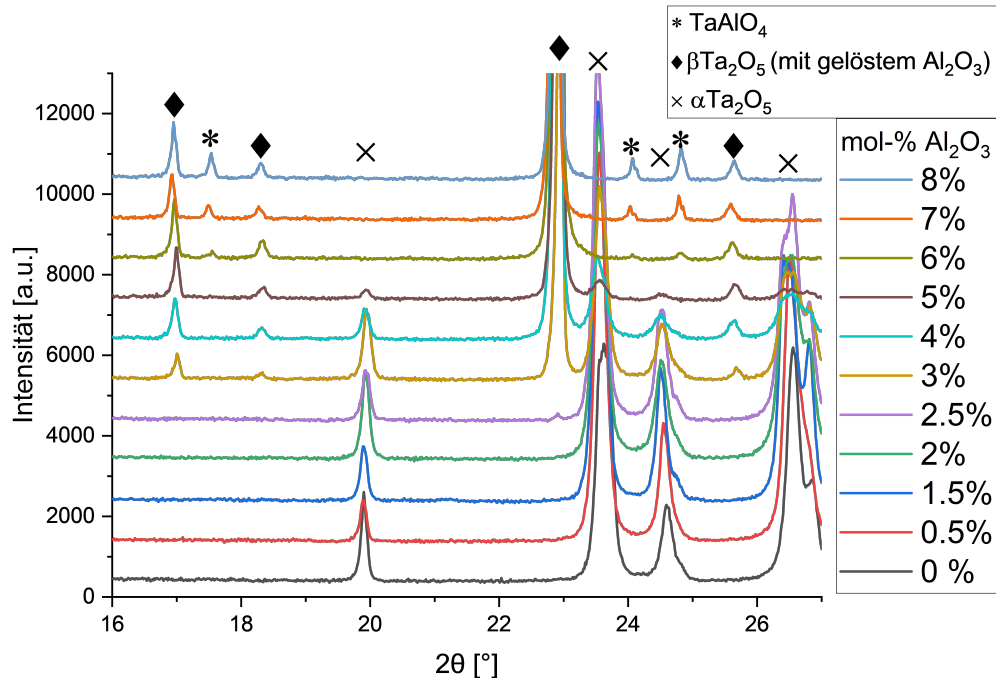


Abbildung 5.8: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Ta_2O_5 -reichen Proben im quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Ta_2O_5 , welche von 1500°C abgeschreckt wurden. Dargestellt ist der repräsentative 2θ -Bereich von 16° bis $26,5^\circ$.

Der Nachweis, dass die Niedertemperaturmodifikation beim Abschrecken nicht gebildet wird, ist durch die Untersuchung der reinen Probe (0 mol% Al_2O_3) in Abbildung 5.8 gezeigt. Ab einer Konzentration von 2,5 mol% Al_2O_3 sind Reflexlagen von $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ zu erkennen. Die Intensität der $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Reflexlagen nimmt zwischen 2,5 mol% und 5 mol% Al_2O_3 ab und ist ab 6 mol% nicht mehr zu erkennen. Die Reflexlagen des ternären Oxids TaAlO_4 sind schwach, aber eindeutig ab 6 mol% Al_2O_3 zu erkennen. Damit ist zwar keine phasenreine Probe des stabilisierten $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ in den durchgeführten Experimenten enthalten, jedoch ist im Bereich 5 mol% bis 7 mol% eine Verschiebung des Reflexes

bei 17° hin zu geringeren 2θ -Werten zu erkennen. In diesem Bereich muss ein Einphasengebiet von $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ vorhanden sein, da die Reflexlagenverschiebung, wie bei 1300°C gezeigt, zusammensetzungsabhängig ist und damit auf einen kleinen, aber existenten Homogenitätsbereich hinweist. Bei den Reflexen des $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5$ sind Verschiebungen bei einem Anteil von 2,5 mol% Al_2O_3 gegenüber der reinen Ta_2O_5 -Probe bei $23,5^\circ$, $24,5^\circ$ und $26,5^\circ$ zu erkennen. Dadurch ergibt sich bei 1500°C eine Löslichkeitsgrenze von Al_2O_3 in $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5$ von 2,5 mol% bis 3 mol% Al_2O_3 . Daran schließt sich ein Zweiphasengebiet $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5 + \beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ von circa 3 mol% bis 5 mol% an. Die Reflexlagen des ternären Oxids TaAlO_4 zeigen keine Verschiebungen gegenüber der idealen Zusammensetzung. Somit ist auch bei 1500°C davon auszugehen, dass TaAlO_4 ideal stöchiometrisch ist oder ein Löslichkeitsbereich so gering ist, dass sie innerhalb der Auflösungsgrenze der Apparatur nicht aufzulösen sind.

Die Proben mit einem Anteil von bis zu 2 mol% Al_2O_3 zeigen keinerlei Reflexlagen der Niedertemperaturmodifikation des Tantalpentoxids. Damit ist der Nachweis erbracht, dass die angewandte Wärmebehandlungsdauer ausreichend ist, um eine vollständige Umwandlung in die Hochtemperaturmodifikation zu erhalten. Im gelieferten Zustand liegt das Pulver in der Niedertemperaturmodifikation vor.

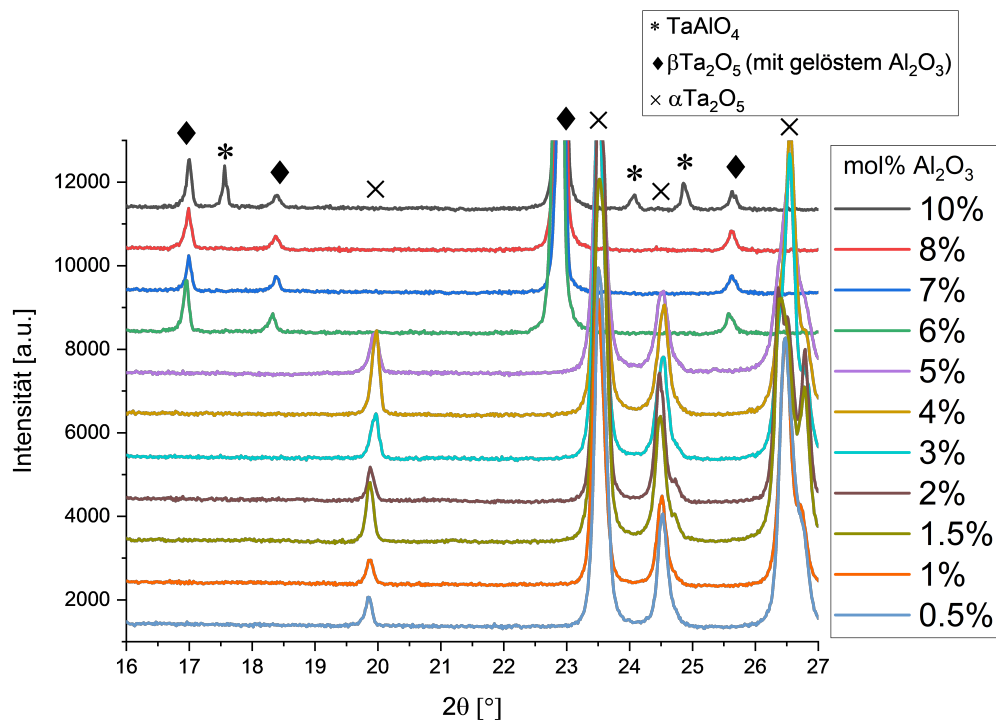


Abbildung 5.9: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Ta_2O_5 -reichen Proben im quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Ta_2O_5 , welche von 1600°C abgeschreckt wurden. Dargestellt ist der repräsentative 2θ -Bereich von 16° bis 27° .

In Abbildung 5.9 sind die Diffraktogramme der von 1600°C abgeschreckten Proben mit einem Al_2O_3 -Anteil bis zu 10 mol% im Intervall $16^\circ \leq 2\theta \leq 27^\circ$ gezeigt. Die Diffraktogramme der Proben mit einem Al_2O_3 -Anteil bis zu 5 mol% zeigen keine anderen

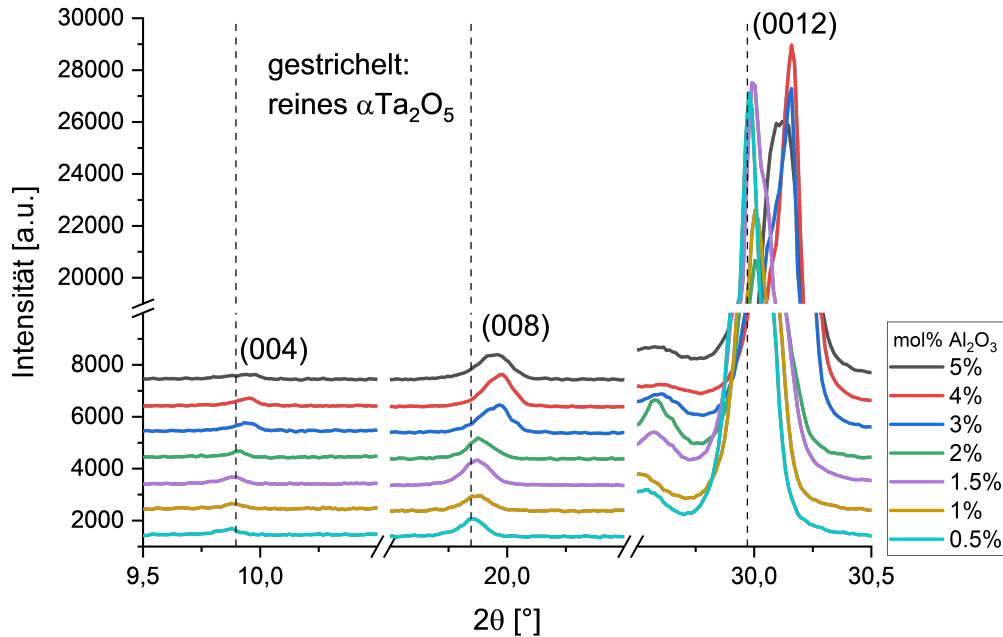


Abbildung 5.10: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von einphasigen $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ -Proben im quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Ta_2O_5 , welche von 1600°C abgeschreckt wurden. Dargestellt sind die repräsentativen 2θ -Bereiche $9,5^\circ$ bis $10,5^\circ$, $19,5^\circ$ bis $20,5^\circ$ und $29,5^\circ$ bis $30,5^\circ$.

Reflexe als die der Hochtemperaturmodifikation $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$. Daraus ergibt sich ein breites Homogenitätsgebiet von $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ und die Tatsache, dass die Wärmebehandlungsdauer ausreichend war, um die Hochtemperaturmodifikation phasenrein (im Rahmen der Auflösungsgrenze des Röntgensensors) zu bilden. Es zeigen sich dabei am deutlichsten Verschiebungen der (004), (008) und (0012) Reflexlagen hin zu größeren 2θ -Werten. Dies ist in Abbildung 5.10 gezeigt. Daraus lässt sich schließen, dass die c-Achse der tetragonalen Struktur am stärksten durch das gelöste Al_2O_3 hin zu kleineren Werten verändert wird. Ab 6 mol% bis 8 mol% Al_2O_3 -Anteil zeigen die Diffraktogramme in Abbildung 5.9 phasenreines $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (Niedertemperaturmodifikation). Das Zweiphasengebiet $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5 + \beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ist dementsprechend sehr schmal und liegt zwischen 5 mol% und 6 mol% Al_2O_3 . Bis hin zu 8 mol% gelöstem Al_2O_3 zeigen sich keine Reflexlagen des ternären Oxids TaAlO_4 . Bei der Probe mit einem Anteil von 10 mol% Al_2O_3 sind die Reflexlagen von TaAlO_4 einwandfrei zu erkennen. Die Löslichkeitsgrenze von Al_2O_3 in $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ bei 1600°C liegt demnach zwischen 8 mol% und 10 mol%, wird jedoch aufgrund der Intensität der TaAlO_4 -Reflexe bei 10 mol% zwischen 8 mol% und 9 mol% liegen. Zudem zeigen die $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ -Reflexlagen von einem Al_2O_3 -Anteil von 8 mol% zu 10 mol% keine weitere Verschiebung mehr auf. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Löslichkeitsgrenze nahe den 8 mol% Al_2O_3 liegen muss.

In Abbildung 5.11 sind die Diffraktogramme der von 1675°C abgeschreckten Proben mit einem Al_2O_3 -Anteil bis zu 10 mol% im Intervall $16^\circ \leq 2\theta \leq 27^\circ$ gezeigt. Die Diffraktogramme zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die Diffraktogramme der Proben, die von 1600°C abgeschreckt wurden. Bis hin zu der Probe mit 6 mol% Al_2O_3 zeigen sich ausschließlich Reflexlagen von $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$. Die Reflexlagen (004), (008) und (0012) zeigen

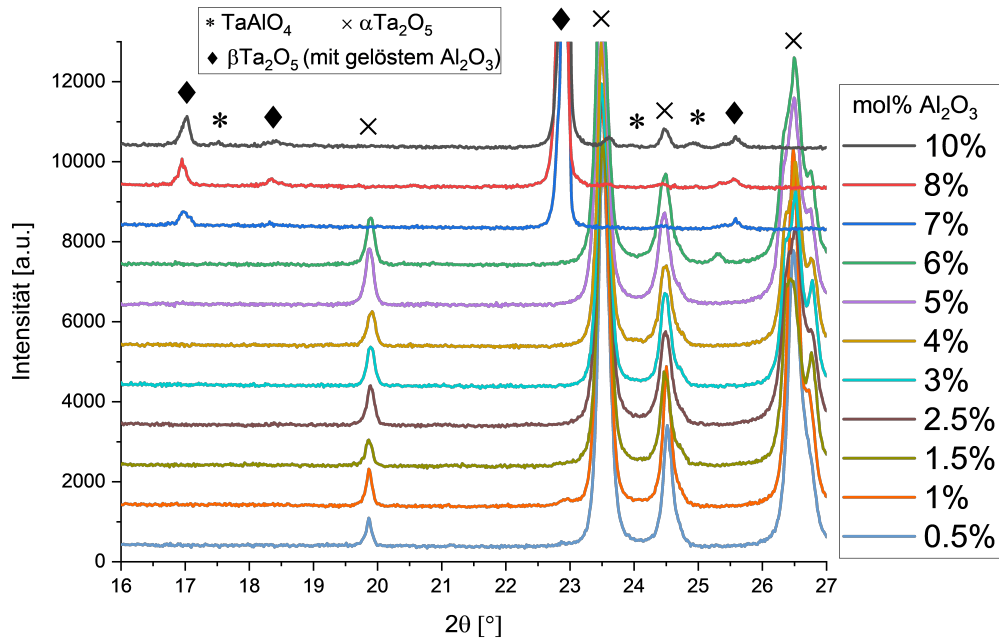


Abbildung 5.11: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Ta_2O_5 -reichen Proben im quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Ta_2O_5 , welche von 1675°C abgeschreckt wurden. Dargestellt ist der repräsentative 2θ -Bereich von 16° bis 27° .

zusammensetzungsabhängige Verschiebungen, die in Abbildung 5.12 dargestellt sind. Die Verschiebungen sind kleiner als jene bei 1600°C , zeigen jedoch die gleiche Tendenz. Die Probe mit einem Anteil von 7 mol% Al_2O_3 zeigt phasenreines $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$. Bei 8 mol% Al_2O_3 ist eine sehr schwache Intensitätsabweichung vom Untergrund bei der Position der intensitätsstärksten Reflexlage von TaAlO_4 zu erkennen. Weitere Reflexlagen von TaAlO_4 können nicht identifiziert werden. Bei 10 mol% Al_2O_3 sind die TaAlO_4 -Reflexlagen eindeutig identifizierbar, aber mit geringerer (relativ zu den $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Reflexlagen) Intensität als bei den Proben, die von 1600°C abgeschreckt wurden. Die Löslichkeitsgrenze von Al_2O_3 in $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ bei 1675°C liegt sicher zwischen 8 mol% und 10 mol%. Basierend auf dem Vergleich der Intensitäten der TaAlO_4 -Reflexlagen zwischen den von 1600°C und 1675°C abgeschreckten Proben, wird die Löslichkeitsgrenze bei 9 mol% bis 10 mol% liegen.

In der Literatur werden mehrere mögliche Modifikationen des TaAlO_4 beschrieben (siehe Abschnitt 5.1, S. 99). In dieser Arbeit wird nach Wärmebehandlungen an Luft einzig die thermodynamisch stabile monokline Modifikation nachgewiesen. Eine Möglichkeit der Stabilisierung einer abweichenden Kristallstruktur könnte ein Sauerstoffdefizit sein. Zur Überprüfung wird eine TaAlO_4 -Probe nach initialer Synthese an Luft im Rohröfen LORA-G (HTM Reetz GmbH) mit Sauerstoffreinigung wärmebehandelt und mittels Röntgendiffraktometrie und Lichtmikroskopie untersucht. Die Probe wird für 72 h bei 1500°C wärmebehandelt und im Ofenabgekühlt.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen sind in Abbildung 5.13 gezeigt. Die Aufnahme der Außenfläche des Pellets ist in Abbildung 5.13a) gezeigt. In Abbildung 5.13b) ist die Aufnahme des Pellets, von dem die Randschicht von der Basisfläche durch Schleifen

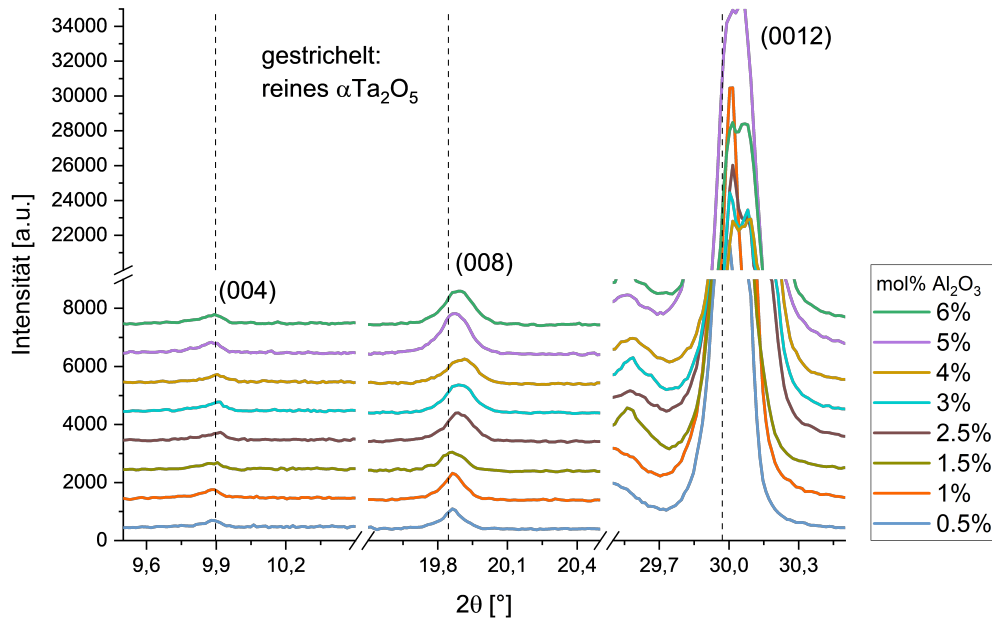


Abbildung 5.12: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von einphasigen $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ -Proben im quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Ta_2O_5 , welche von 1675°C abgeschreckt wurden. Dargestellt sind die repräsentativen 2θ -Bereiche $9,5^\circ$ bis $10,5^\circ$, $19,5^\circ$ bis $20,5^\circ$ und $29,5^\circ$ bis $30,5^\circ$.

abgetragen wurde, zu sehen. Zu erkennen ist eine helle Randschicht von circa $500\ \mu\text{m}$ Dicke. Der Kern des Pellets ist dunkel gefärbt. Eine Rietveld-Verfeinerung wird an den Diffraktogrammen, die an beiden Seiten der TaAlO_4 -Probe gemessen werden, durchgeführt. Für die Messung der dunklen Innenseite der Probe wird der helle Randbereich der Probe durch Schleifen entfernt.

Wie in Abschnitt 2.2.2.1 erläutert, werden in der Rietveld-Verfeinerung einzig die Reflexlagen quantitativ ausgewertet, um Gitterparameter zu bestimmen. In diesem Rahmen werden ebenso die Gitterparameter für an Luft wärmebehandeltes TaAlO_4 bestimmt. Für alle nachfolgend genannten Proben gilt, dass sie ausschließlich Reflexlagen von monoklinem TaAlO_4 enthalten und diese mit der PDF-Kartei 04-027-7972 [11] zugeordnet werden können. Die ermittelten Gitterparameter sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Es können keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Proben festgestellt werden. Aufgrund der Farbänderung sind Sauerstoffleerstellen in TaAlO_4 möglich, aber sind als so gering einzuschätzen, dass sie auf die Gitterparameter keinen Einfluss haben.

Für Ta_2O_5 wird in der Literatur eine Graufärbung beschrieben (Zhu et al. [158]) und auf Sauerstoffleerstellen zurückgeführt. Um die Elektroneutralität zu wahren, müssen pro ausgebautem Sauerstoffion zwei Tantalionen ihre Valenz von +5 auf +4 ändern. Zhu et al. hat nach der Reduktion des Pentoxids nur minimale Verschiebungen der Reflexlagen im Röntgendiffraktogramm entdecken können und hat die Sauerstoffleerstellen mit weiteren

Charakterisierungsmethoden nachgewiesen. TaAlO_4 konnte in dieser Arbeit ausschließlich in der monoklinen Kristallstruktur aus den hochreinen Ausgangsmaterialien hergestellt werden. Somit bleibt die Einschätzung aus Abschnitt 5.1 bestehen, dass die in der Literatur genannten weiteren Modifikationen verunreinigungsstabilisiert sind.

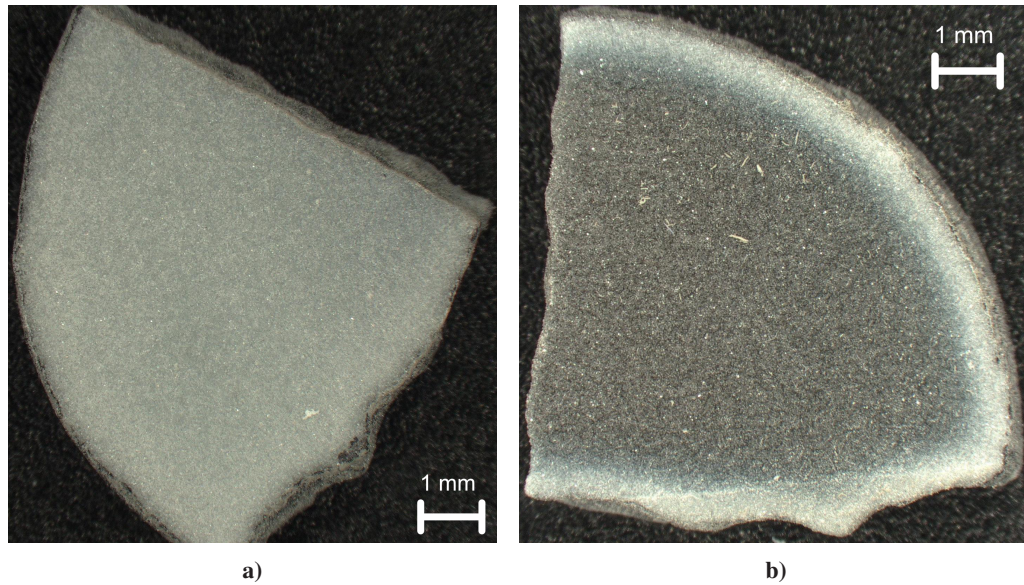


Abbildung 5.13: Lichtmikroskopische Aufnahme von TaAlO_4 nach 72 h Wärmebehandlung in sauerstoffbefreitem Inertgas; a) Aufsicht: helle Außenseite der Probe; b) Anschlag: dunkler Kern der Probe mit hellem Randbereich.

Tabelle 5.1: Gitterparameter von TaAlO_4 . Allgemein angenommene Unsicherheit aus Abschnitt 2.2.2.1: $\leq 0,01 \text{ \AA}$.

Atmosphäre	a [$\text{\AA}$]	b [$\text{\AA}$]	c [$\text{\AA}$]	β [$^\circ$]
Luft	12,143	3,766	6,457	107,689
Inertgas; helle Außenseite	12,140	3,772	6,454	107,701
Inertgas; dunkler Kern	12,138	3,769	6,454	107,689
PDF# 04-027-7972	12,135	3,776	6,449	107,740

5.2.1.2 Thermophysikalische Eigenschaften von TaAlO₄

Als wichtige thermophysikalische Größen werden die Wärmekapazität, Temperaturleitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit von TaAlO₄ mittels dynamischer Differenzkalorimetrie und Laser-Flash-Analyse bestimmt. Alle in diesem Kapitel dargestellten Werte beziehen sich auf 1 mol TaAlO₄. Einige Ergebnisse, die in diesem Abschnitt gezeigt sind, sind in der Publikation Gebauer et al. [GRFS25] veröffentlicht. Die betreffenden Resultate sind mit der entsprechenden Zitation versehen. Die sprachlichen Formulierungen wurden geändert und die Abbildungen neu formatiert.

Die spezifische Wärmekapazität C_p von TaAlO₄ wird mit den beiden Kalorimetern DSC 204 F1 und DSC 404 F1 erfasst. Dabei werden Daten von -15°C bis 500°C mit der DSC 204 F1 ermittelt. Bis 0° zeigt sich ein Einschwingverhalten in den Signalen, weshalb der Bereich -15°C bis 0°C nicht zur Auswertung verwendet wird. Daten von 100°C bis 950°C werden mit der DSC 404 F1 ermittelt, aber aufgrund des starken Rauschens bei niedrigen Temperaturen die Daten erst ab 230°C verwendet. Die Fehlerbetrachtung für beide Geräte in Abschnitt 2.2.3.3 (S. 21) zeigt, dass die mit dem Gerät DSC 204 F1 bestimmten Werte mit einer geringeren Ungenauigkeit angegeben werden können. Deshalb werden die Messpunkte der DSC 204 F1 für eine Regression nach Maier-Kelley [56] stärker gewichtet. Aus der Bestimmung der Wärmekapazität mit der Software Proteus (Netzsch GmbH) nach Della Gatta et al. [27] und DIN 51007 [37] entstehen Datenpunkte für die Wärmekapazität für jeden aufgezeichneten Messwert. Insgesamt werden circa 75000 Datenpunkte für die Regression verwendet, wobei circa 60000 Datenpunkte der DSC 204 F1 einfließen und circa 15000 Datenpunkte der DSC 404 F1. Dies führt zu einer guten Abbildung im Temperaturbereich, den die DSC 204 F1 abdeckt. Die Datenpunkte der DSC 404 F1 werden etwas ungenauer abgedeckt, aber sorgen dennoch dafür, dass die Regressionsfunktion im Hochtemperaturbereich keine unerwartet hohen beziehungsweise unrealistischen Werte liefert. Die Funktion ist in Gleichung 5.1 [GRFS25] gegeben.

$$C_p^{\text{TaAlO}_4}(T/K) = 142,02 \pm 0,04 + (0,01193 \pm 5 \cdot 10^{-5}) \cdot (T/K) + (-3594884 \pm 3114) \cdot (T/K)^{-2} \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} \quad (5.1)$$

Die grafische Darstellung der experimentellen Daten und der Maier-Kelley-Funktion ist in Abbildung 5.14 gegeben. Als schwarze Linien sind die experimentell mit dem Gerät DSC 204 F1 bestimmten Werte der spezifischen Wärmekapazität dargestellt. Als blaue Linien jene, die mit dem Gerät DSC 404 F1 gemessen wurden. Zusätzlich ist zur visuellen Unterstützung das 95 % Vorhersageband der Regression gezeigt. Zu erkennen ist einerseits die sehr gute Überlappung der Daten aus beiden Kalorimetern und andererseits die sehr gute Übereinstimmung der Regression mit den experimentellen Daten. Eine numerische Beschreibung der spezifischen Wärmekapazität auf Basis der Maier-Kelley-Funktion ist für TaAlO₄ damit sinnvoll. Die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität

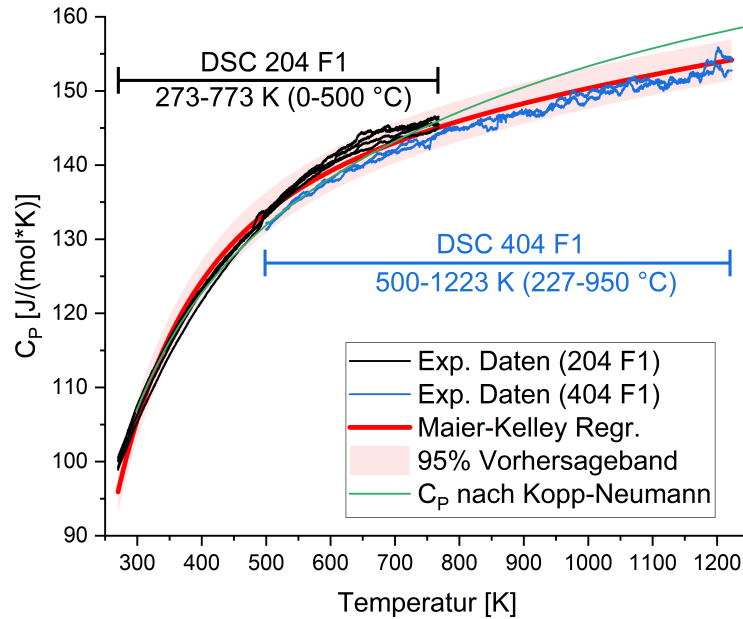


Abbildung 5.14: Spezifische Wärmekapazität von TaAlO_4 nach [GRFS25].

nach der Kopp-Neumann-Regel [38] ist ebenfalls in der Abbildung enthalten. Zu erkennen ist dabei eine sehr gute Übereinstimmung bei niedrigen Temperaturen. Mit steigender Temperatur weicht die Berechnung immer stärker von den experimentellen Daten ab. Dies zeigt, dass die experimentelle Bestimmung durch den einfachen Kopp-Neumann-Ansatz in diesem Fall nicht zu ersetzen ist.

Die Temperaturleitfähigkeit wird mit dem Gerät LFA 427 (Netzsch GmbH) gemäß DIN EN ISO 18755 [41] gemessen. Die Porosität der verwendeten Proben muss laut DIN-Norm [41] unter 10 % liegen. Die ermittelten Dichten der Probekörper von $6,07 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \pm 0,01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [GRFS25] erfüllen diese Anforderung im Vergleich zur theoretischen Dichte (Röntgendichte) von $6,42 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [18]. Die Porosität liegt damit bei 5,5 %. Für die Bestimmung nach dem Archimedes-Prinzip werden drei Proben je zweimal in Ethanol gemessen. Die Temperaturleitfähigkeit von TaAlO_4 ist in Abbildung 5.15a) gezeigt. Sie beträgt zwischen $0,017 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ bei 25°C und $0,005 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ bei 700°C [GRFS25]. Im Gegensatz zu den Messergebnissen für NbAlO_4 (Abbildung 4.15, S. 78) zeigt sich für TaAlO_4 ein stetiges Abfallen der Werte und geringere Abweichungen zwischen den Messungen, was zu kleineren Fehlerbalken führt. Die abfallende Tendenz ist mit dem Verhalten von YTbO_4 [159] vergleichbar. Die experimentell bestimmte Temperaturleitfähigkeit von TaAlO_4 von Chen et al. [18] liegt bei 30 % bis 40 % höheren Werten. Dies kann an der verwendeten zusätzlichen Goldbeschichtung, der dünneren Probengeometrie und der enthaltenen Porosität liegen. Die Probendichten und Porositätswerte sind nicht in der Publikation enthalten, sodass der Einfluss nicht bewertet werden kann.

Mit den in dieser Arbeit bestimmten Werten für die spezifische Wärmekapazität wird die Wärmeleitfähigkeit berechnet und ist in Abbildung 5.15b) gezeigt. Zusätzlich sind mit gestrichelten Linien die Grenzen gegeben, die sich unter Betrachtung der 95 % Vorhersagewahrscheinlichkeit der Regression der Wärmekapazitätsdaten ergeben. Darüber hinaus

ist mit der roten gestrichelten Linie die Berechnung für perfekt dichtes TaAlO_4 mittels der Porositätskorrektur nach Schlichting et al. [44] gegeben. Die Wärmeleitfähigkeit beträgt bei 25°C $0,039 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [GRFS25] und ist damit in etwa einen Faktor sechs kleiner als die Wärmeleitfähigkeit von Aluminiumoxid [160], aber noch größer als die des vergleichbaren Yttriumtantalats YTaO_4 ($0,025 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [159]). Im Vergleich zu NbAlO_4 weist TaAlO_4 eine fast doppelt so hohe Wärmeleitfähigkeit auf.

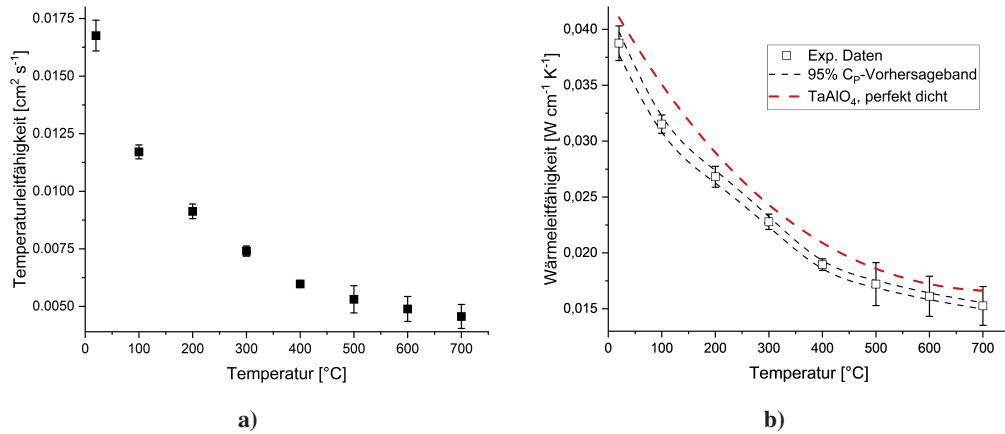


Abbildung 5.15: Ergebnisse der Laser-Flash-Analyse von TaAlO_4 ; a) Temperaturleitfähigkeit von TaAlO_4 nach [GRFS25]; b) Wärmeleitfähigkeit von TaAlO_4 nach [GRFS25]. Die Diagramme sind in anderer Form in [GRFS25] publiziert.

In Abbildung 5.16 sind die Röntgendiffraktogramme der beiden TaAlO_4 -Proben, die in der Laser-Flash-Analyse verwendet wurden, zu sehen. Die röntgenografische Kontrolle der Proben wird nach der Temperaturleitfähigkeitsmessung durchgeführt. Eine weitere Kontrollprobe, die nicht in der Laser-Flash-Analyse zum Einsatz kommt, wird ebenfalls untersucht. Das Diffraktogramm dieser Probe zeigt die identischen Reflexe wie die beiden dargestellten Diffraktogramme. Die Messungen (Bragg-Brentano) werden an den geschliffenen und polierten Proben durchgeführt. In der Abbildung ist ebenso das berechnete Diffraktogramm, welches mittels der PDF-5+ Kartei 04-027-7972 [11] und der Software PDF-5+ 2025 des International Centre for Diffraction Data (ICDD) berechnet wurde, gezeigt. Die Berechnung bezieht sich auf einen fixierten Divergenzschlitz, wohingegen die experimentellen Diffraktogramme mit variabler Divergenzschlitz-Öffnung gemessen wurden. Dadurch kommen Unterschiede in den Intensitäten zustande, aber die Reflexlagen werden dadurch nicht beeinflusst. Alle signifikanten Reflexlagen im Intervall $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ sind der monoklinen Struktur von TaAlO_4 zuzuordnen. Lediglich zwei intensitätsschwache Reflexe sind bei 23° und $28,5^\circ$ zu erkennen, welche Ta_2O_5 beziehungsweise $\text{Ta}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{5-x}$ zuzuordnen sind. Diese Reflexlagen sind im Detailausschnitt in Abbildung 5.16 zu sehen. Für eine eindeutige Zuweisung wäre die Analyse weiterer Reflexlagen notwendig, welche aber aufgrund der schwachen Intensität im Untergrundrauschen des Signals untergehen oder von den TaAlO_4 -Reflexen überlagert werden. Tantalpentoxid zeigt abnormales Kornwachstum [161]. Dieser Effekt bewirkt höchstwahrscheinlich das Vorhandensein der Zweitphase $\text{Ta}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{5-x}$ durch eine unvollständige Reaktion von Ta_2O_5 mit Al_2O_3 . Die Phasenanteile sind als so gering einzustufen

(da die Intensität der Reflexe nur circa 0,3 % und circa 1 % der Intensität der höchsten TaAlO_4 Reflexlage beträgt), dass sie die Messung nicht signifikant beeinflussen werden. Diese Einschätzung wird durch die Messungen an NbAlO_4 (Abschnitt 4.2, S. 78) gestützt, bei denen nur eine Probe einen intensitätsschwachen Reflex einer Zweitphase zeigt, aber keine Unterschiede in den Messergebnissen der Laser-Flash-Analyse zu erkennen sind.

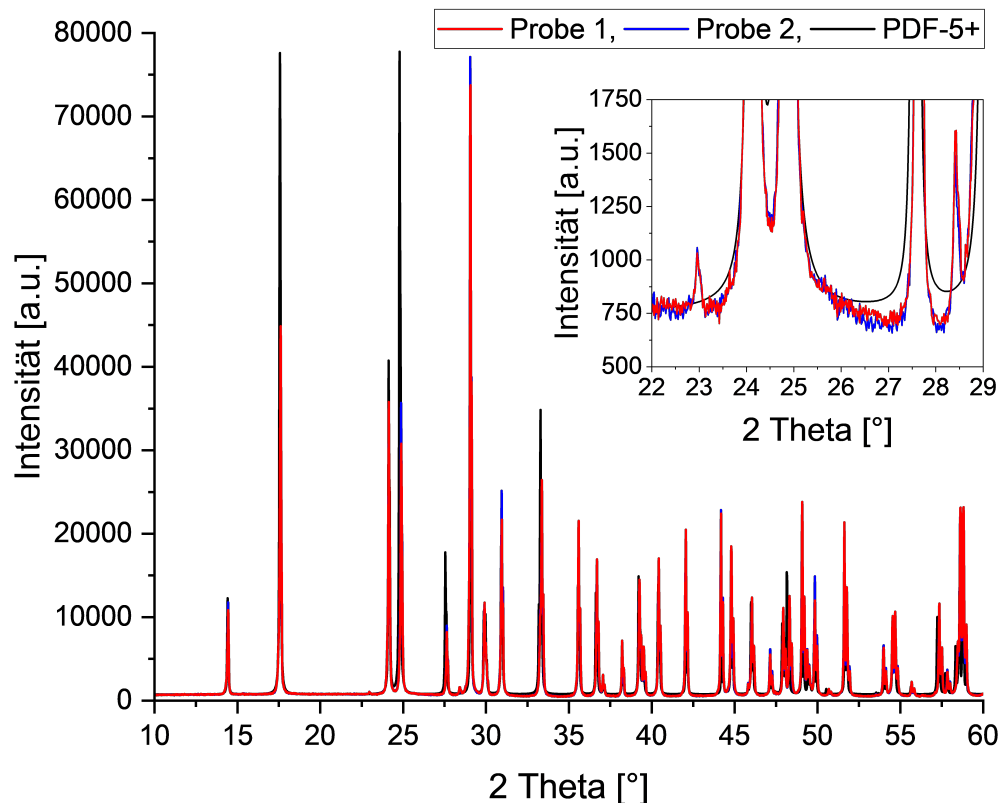


Abbildung 5.16: Röntgendiffraktogramme der TaAlO_4 -Proben nach der Laser-Flash-Analyse im Vergleich zum berechneten Diffraktogramm (PDF-5+: 04-027-7972).

5.2.1.3 Analyse der Liquiduslinie mittels Differenz-Thermoanalyse

Für die Bestimmung der Liquiduslinie im quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Ta_2O_5 werden initial Proben mit Ta_2O_5 -Anteilen von 0 mol% bis 100 mol% in 10 %-Schritten präpariert. Die Proben stammen wie auch die Röntgendiffraktometrieproben aus wärmebehandelten Pulvermischungen. Sie werden anschließend gemörsert und in circa 3 mm hohe Pellets mit 3 mm Durchmesser gepresst. Die Presslinge werden in Wolframtiegel gelegt und die Wolframdeckel anschließend mit dem Tiegel verschweißt (siehe Abschnitt 2.2.1 und Abschnitt 2.2.3.1). Nach den röntgenografischen Untersuchungen im Tantalpentoxidreichen Gebiet werden Pulverproben im Bereich 1 mol% bis 8 mol% in 1% Schritten ebenfalls für die Differenz-Thermoanalyse verwendet. Alle gezeigten Kurven der Aufheiz- und Abkühlvorgänge einer Probe mit derselben Heizrate und Maximaltemperatur stammen aus direkt hintereinander gemessenen Segmenten eines Versuchs.

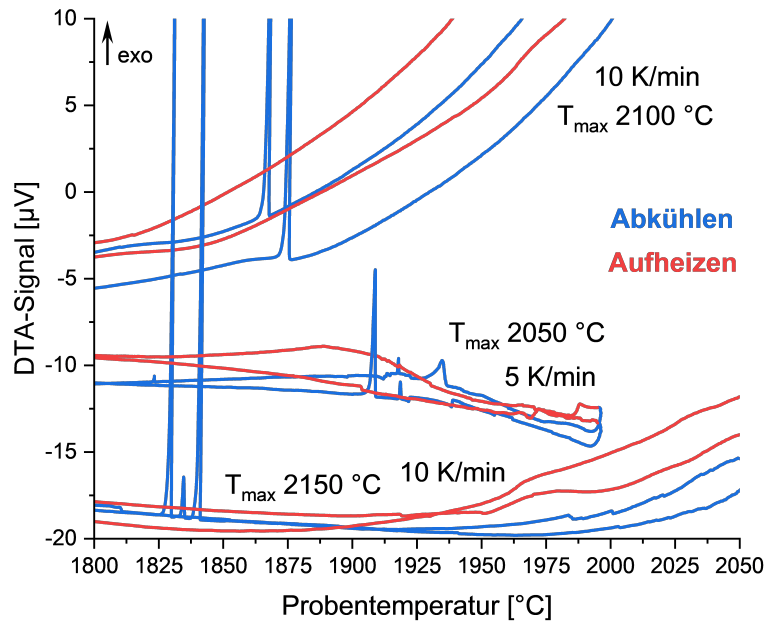
Wie bereits in Abschnitt 2.2.3.1 gezeigt, kann bei den Experimenten eine Unterkühlung der Schmelze auftreten, welche das Signal nutzlos für die Auswertung der Liquidustemperatur macht. Dadurch kann nur bedingt eine Aussage aus den Abkühlkurven über die Liquiduslinie getroffen werden. Die gemessenen Probertemperaturen werden entsprechend der Gleichung 2.2 aus Abbildung 2.6 korrigiert. Angegebene Maximaltemperaturen $T_{\max}$ beziehen sich auf das eingestellte Temperaturprofil des Ofens. Die maximale Probertemperatur weicht davon zu niedrigeren Temperaturen ab, da die Ist-Temperatur in Aufheiz- und Abkühlsegmenten von der Soll-Temperatur abweicht und keine isothermen Haltesegmente zum Schutz des Geräts vorgesehen sind.

In Abbildung 5.17a) sind die Signale der Differenz-Thermoanalyse der Proben mit der Zusammensetzung 90 mol% Al_2O_3 / 10 mol% Ta_2O_5 gezeigt. Da die initialen Durchläufe mit $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ kein endothermes Signal im Aufheizen gezeigt haben und aufgrund der Unterkühlungseffekte ein sinnvolles Auswerten der Abkühlkurven nicht möglich ist, werden zusätzliche Messungen mit $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ Heiz- und Abkühlrate durchgeführt. Zu erkennen ist eine geringere Unterkühlung in den Signalen mit Raten von $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. In der einzelnen Betrachtung in Abbildung 5.17b) ist in den Aufheizsegmenten jeweils ein sehr schwacher endothermer Ausschlag bei circa 1970°C bis 1990°C zu erkennen, der der Liquidustemperatur zugeordnet werden kann. Die Abhebung gegenüber der Basislinie ist jedoch so schwach, dass nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden kann, dass es sich um ein Messartefakt handelt.

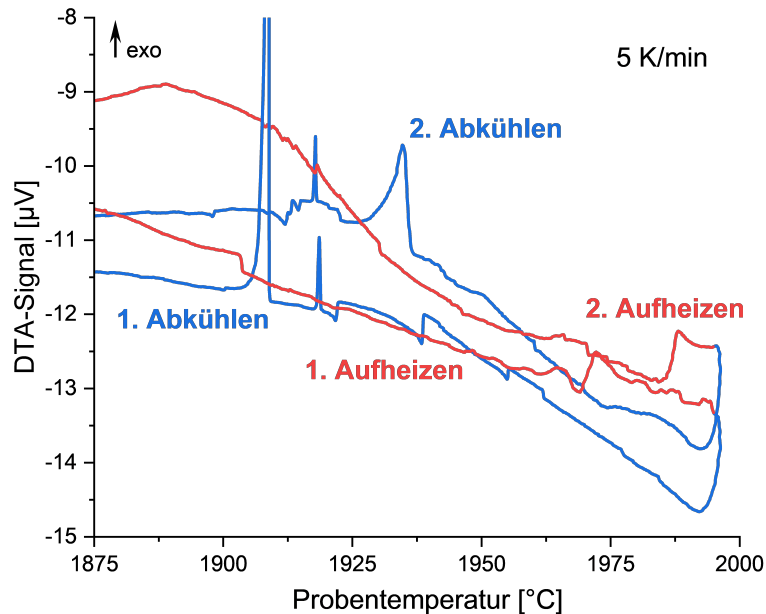
Bei niedrigeren Temperaturen ist in den Aufheizkurven ein endothermer Effekt bei 1605°C zu erkennen. Die Abbildung 5.18 enthält den betrachteten Temperatureausschnitt. Das Signal könnte der eutektischen Reaktion $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TaAlO}_4 \leftrightarrow \text{Schmelze}$ zugeordnet werden. Bei der untersuchten Probenzusammensetzung wird nur ein kleiner Teil der Festphase bei der invarianten Temperatur schmelzen. Deswegen wird der beschriebene endotherme Effekt nur zu einem kleinen Signalausgang führen. Die invariante Temperatur wird deshalb an weiteren Proben untersucht, bei deren Zusammensetzung größere Festphasenanteile bei der eutektischen Temperatur schmelzen.

In Abbildung 5.19 sind die Signale der Differenz-Thermoanalyse der Proben mit der Zusammensetzung 80 mol% Al_2O_3 / 20 mol% Ta_2O_5 im Bereich der erwarteten Liquidustemperatur gezeigt. Alle Abkühlkurven zeigen ein exothermes Signal im Bereich 1830°C bis 1880°C . Eine einzige Aufheizkurve mit einer Heizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ zeigt passende, wenn auch sehr schwache, endotherme Signale im Bereich 1880°C bis 1910°C . Die Signale des Versuchs mit einer Heizrate von $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ zeigen beim Heizen ein Abknicken der Kurve. Die Temperatur würde zu einem möglichen Schmelzvorgang passen. Aus den gezeigten Abkühlkurven wird die Liquidustemperatur größer als 1880°C angenommen.

Die Auswertung eines weiteren thermischen Effekts ist in Abbildung 5.20 gezeigt. Alle Messungen ergeben im Aufheizen ein endothermes Signal, das bei 1605°C beginnt und bei 1680°C bis 1695°C endet. Die Abkühlkurven zeigen ein passendes exothermes Signal bei 1660°C bis 1675°C . Die Signale sind dem Eutektikum $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TaAlO}_4 \leftrightarrow \text{Schmelze}$ zuzuordnen. Das endotherme Signal bei 1605°C wird nicht dem Eutektikum zugeordnet,



a)



b)

Abbildung 5.17: Signale der Differenz-Thermoanalyse der Probe aus 90 mol% Al_2O_3 / 10 mol% Ta_2O_5 ; a) Verschiedene Heizraten; b) Heizrate: $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

da die Abkühlkurven ein Erstarren bei höheren Temperaturen zeigen. Es handelt sich dabei entweder um systematische Messartefakte, die eventuell vom Probenhalter stammen, oder um Messsignale aus einer ternären Reaktion durch leichtes Abweichen der Gesamtzusammensetzung durch den niedrigen Sauerstoffpartialdruck in den Tiegel.

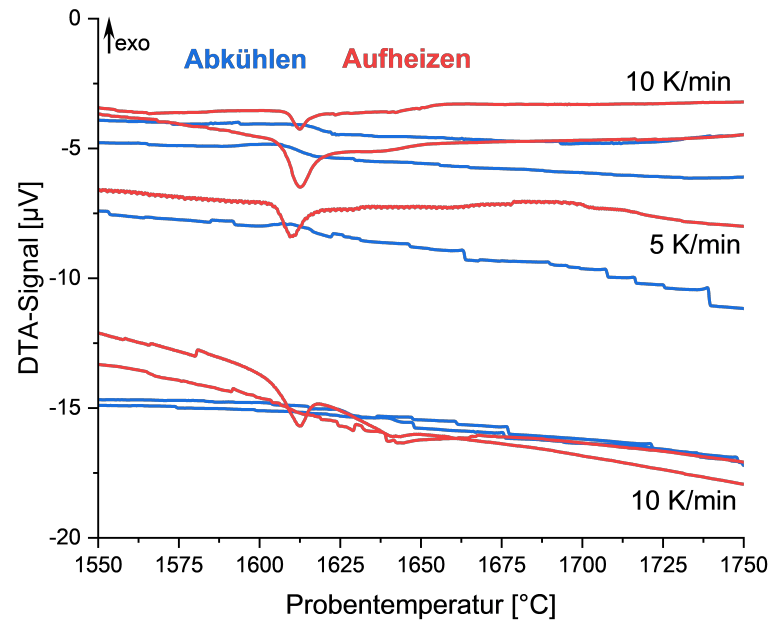


Abbildung 5.18: Signale der Differenz-Thermoanalyse der Probe aus 90 mol% Al_2O_3 / 10 mol% Ta_2O_5 im Temperaturbereich des erwarteten Eutektikums.

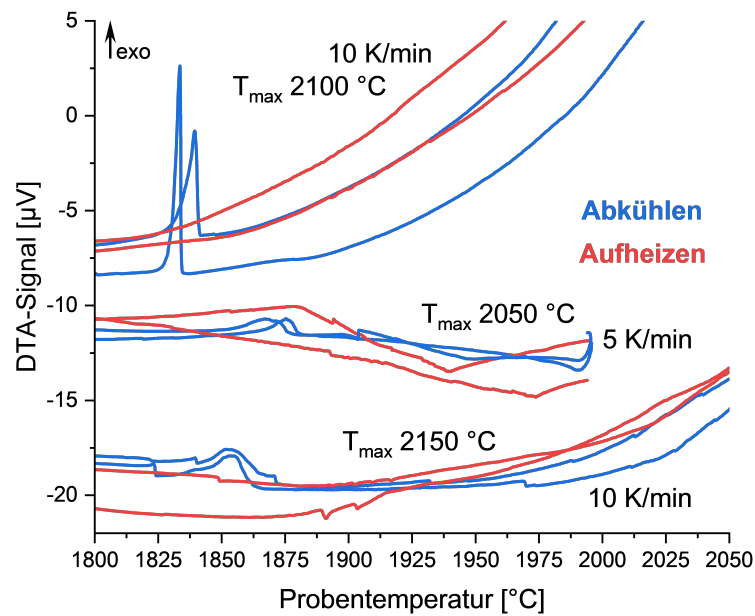


Abbildung 5.19: Signale der Differenz-Thermoanalyse der Probe aus 80 mol% Al_2O_3 / 20 mol% Ta_2O_5

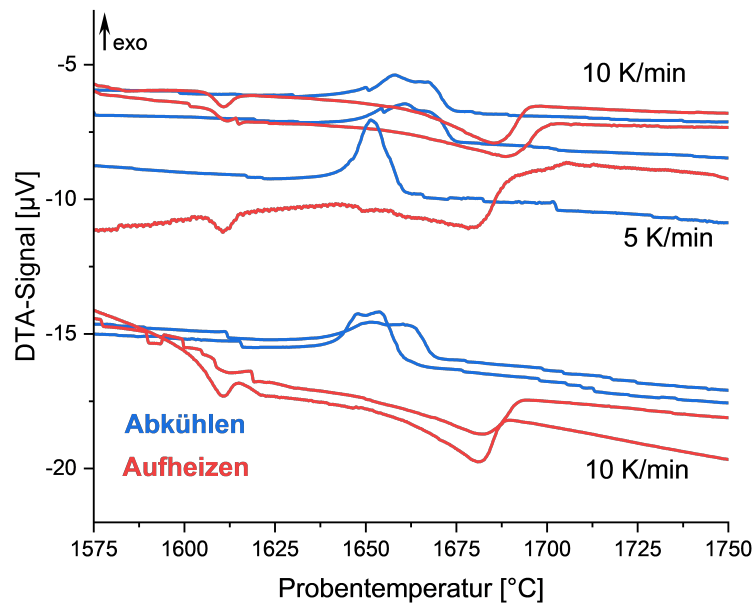


Abbildung 5.20: Signale der Differenz-Thermoanalyse der Probe aus 80 mol% Al_2O_3 / 20 mol% Ta_2O_5 im Temperaturbereich des erwarteten Eutektikums.

Für die Experimente mit Proben der Zusammensetzung 70 mol% Al_2O_3 / 30 mol% Ta_2O_5 sind die Signale in Abbildung 5.21 gezeigt. Die Heiz- und Kühlraten betragen $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Die unterschiedlichen maximalen Temperaturen haben einen deutlichen Einfluss auf das Unterkühlungsverhalten der Proben. Eine höhere Maximaltemperatur führt zu einer stärkeren Unterkühlung. Im Extremfall wird die Schmelze bis zum Erreichen der eutektischen Temperatur unterkühlt. Die Viskosität der Schmelze und die Ausprägung der Nahordnung in der Schmelze könnten für dieses Verhalten verantwortlich sein. Ein Nachweis für die Hypothesen, wird im Rahmen dieser Arbeit nicht erbracht. Die exothermen Signale bei 1835°C und 1840°C der Abkühlkurven nach Erreichen einer Maximaltemperatur von 2100°C ergeben eine Liquidustemperatur von über 1840°C . Die Signale der eutektischen Reaktion werden im gleichen Temperaturbereich wie bei oben beschriebenen Proben erfasst.

Für die Proben mit der Zusammensetzung 60 mol% Al_2O_3 / 40 mol% Ta_2O_5 sind die Messergebnisse in Abbildung 5.22 gezeigt. Die aufgezeichneten Signale des Aufheizens zeigen deutlicher ausgeprägte endotherme Ausschläge bei 1680°C als die Signale der Probe mit 70 mol% Al_2O_3 / 30 mol% Ta_2O_5 . Keine weiteren Signalausschläge können in den Messungen eindeutig zugeordnet werden. Die Probenzusammensetzung befindet sich dementsprechend nahe an der eutektischen Schmelzzusammensetzung. Weitere kleine endotherme Signale bei 1605°C sind ebenfalls zu erkennen. In den Aufheizkurven bis zu $T_{\text{max}} = 2100^\circ\text{C}$ ist jeweils ein endothermer Effekt bei circa 1925°C zu erkennen. Da jedoch keine zugehörigen exothermen Effekte in den Abkühlkurven existieren und keine endothermen Effekte bei dieser Temperatur beim Aufheizen zu $T_{\text{max}} = 2150^\circ\text{C}$ erkennbar sind, handelt es sich vermutlich um Effekte des Probenträgers oder des Geräts.

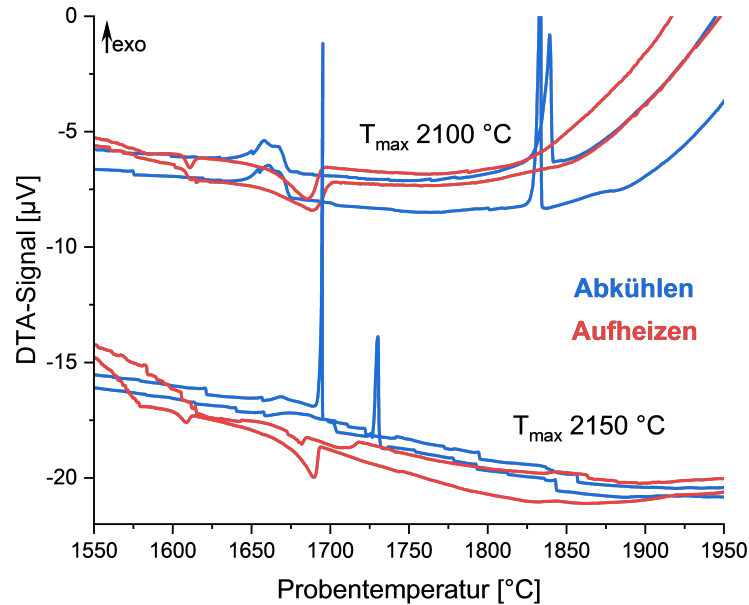


Abbildung 5.21: Signale der Differenz-Thermoanalyse der Probe aus 70 mol% Al_2O_3 / 30 mol% Ta_2O_5 .

Der Schmelzpunkt der ternären Phase TaAlO_4 wird mit Heizraten von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ (2 Experimente) und $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ (1 Experiment) ermittelt. Die zwei Heiz- und Abkühlsegmente der drei Experimente sind in Abbildung 5.23 gezeigt, wobei jeweils kein signifikanter Unterschied der Onset-Temperaturen des ersten und zweiten Aufheizens erkennbar ist. Aufgrund der bereits in Abschnitt 2.2.3.1 erwähnten Unterkühlungseffekte werden ausschließlich die Aufheizkurven für die Auswertung in Betracht gezogen. Dennoch sei erwähnt, dass die Unterkühlung der Schmelze bei kleiner Kühlrate signifikant geringer ausfällt als bei großer Kühlrate. Bei $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ werden als Onset-Temperaturen des Schmelzpunktes (gemäß Della Gatta et al. [27] bestimmt) folgende Werte ermittelt: 1684°C , 1685°C , 1686°C und 1691°C , wobei bei letzterer ein Artefakt (Sprung) in der Kurve bei circa 1675°C die Bestimmung verfälschen könnte und deshalb nicht weiter beachtet wird und in orangener anstatt roter Farbe dargestellt ist. Bei $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ werden die Onset-Temperaturen 1684°C und 1685°C ermittelt. Im Mittel ergibt sich aus den Messungen beider Heizraten eine Temperatur von 1685°C . Würde man die Schmelztemperatur auf $0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ Heizrate extrapolieren, was aufgrund der geringen Datenpunktzahl nicht statistisch abgesichert wäre, erhielte man 1684°C . Da dies weder ein signifikanter Unterschied zu 1685°C , noch statistisch abgesichert ist, wird auf diese Auswertung an dieser Stelle verzichtet. Die in Abschnitt 2.2.3.1 vorgestellte Korrekturfunktion Gleichung 2.2 wird für die Probentemperatur angewandt. Somit ist die experimentell bestimmte Schmelztemperatur von TaAlO_4 1685°C . Dieser Wert stimmt, im Rahmen der Genauigkeit der verwendeten Methoden, mit dem Literaturwert von King et al. [144] (1696°C) überein. Der von Feng et al. [142] bestimmte Schmelzpunkt von 1669°C kann durch die hohen Abkühlraten in deren Experimenten erklärt werden. Für die thermodynamische Modellierung wird der in dieser Arbeit ermittelte Wert von 1685°C akzeptiert,

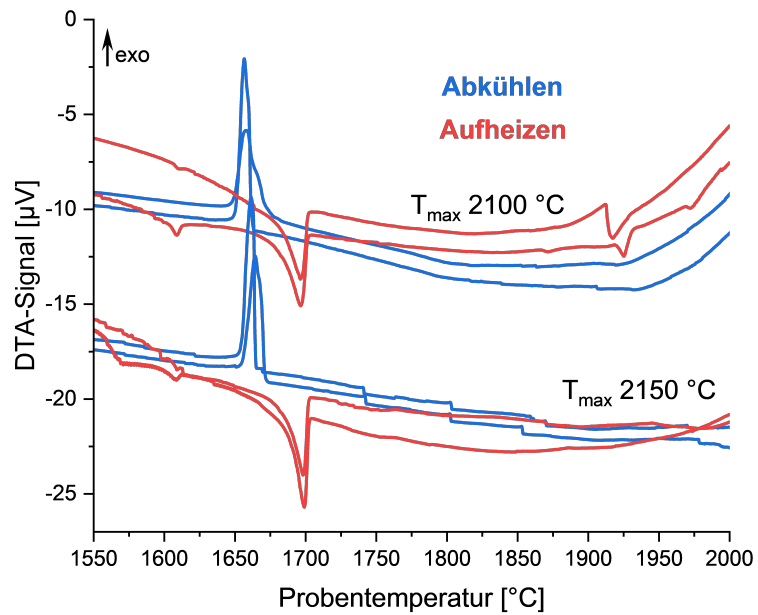


Abbildung 5.22: Signale der Differenz-Thermoanalyse der Probe aus 60 mol% Al_2O_3 / 40 mol% Ta_2O_5 .

da die Ergebnisse mehrfach bestimmt und die Messdaten der Differenz-Thermoanalyse mit den Schmelzpunkten bekannter Oxide korrigiert sind.

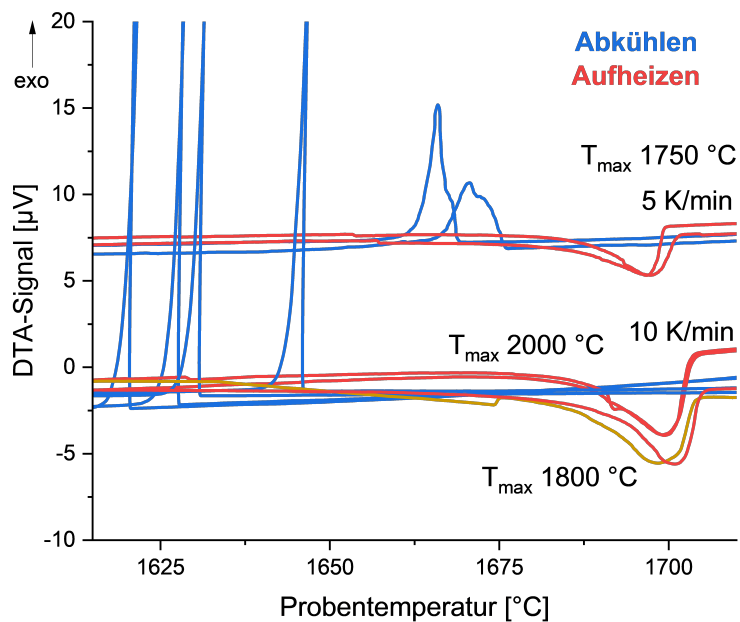


Abbildung 5.23: Signale der Differenz-Thermoanalyse von TaAlO_4 . Blau: Abkühlsegmente, Rot: Aufheizsegmente, Orange: artefaktbehaftetes Aufheizsegment. Kurven teilweise bereits publiziert in [GRFS25].

Die Proben mit der Zusammensetzung 40 mol% Al_2O_3 / 60 mol% Ta_2O_5 ergeben die in Abbildung 5.24 gezeigten Messsignale. Es existieren unabhängig von der Maximaltemperatur in den Aufheizsegmenten zwei nahe beieinander liegende endotherme Ausschläge. Der beim Heizen erste Effekt tritt bei 1650°C bis 1655°C auf. Für den nachfolgenden Effekt kann kein extrapolierte Onset bestimmt werden, da das Messsignal keinen linearen Bereich für eine Extrapolation zeigt. Der Effektbeginn wird auf circa 1675°C geschätzt. Eine Maximaltemperatur von 2150°C führt zu einer deutlichen Unterkühlung, die in einer rapiden einzelnen Erstarrung endet. Bei einer „moderaten“ Maximaltemperatur von 1900°C zeigen sich zwei exotherme Effekte im Temperaturbereich des endothermen Effekts beim Aufheizen. Die Liquidustemperatur und eine invariante Temperatur liegen für diese Probenzusammensetzung innerhalb von geschätzten 20 K bis 25 K beieinander. Bei der invarianten Temperatur handelt sich um die eutektische Temperatur der Reaktion $\text{L} \leftrightarrow \text{TaAlO}_4 + \beta\text{Ta}_2\text{O}_5$.

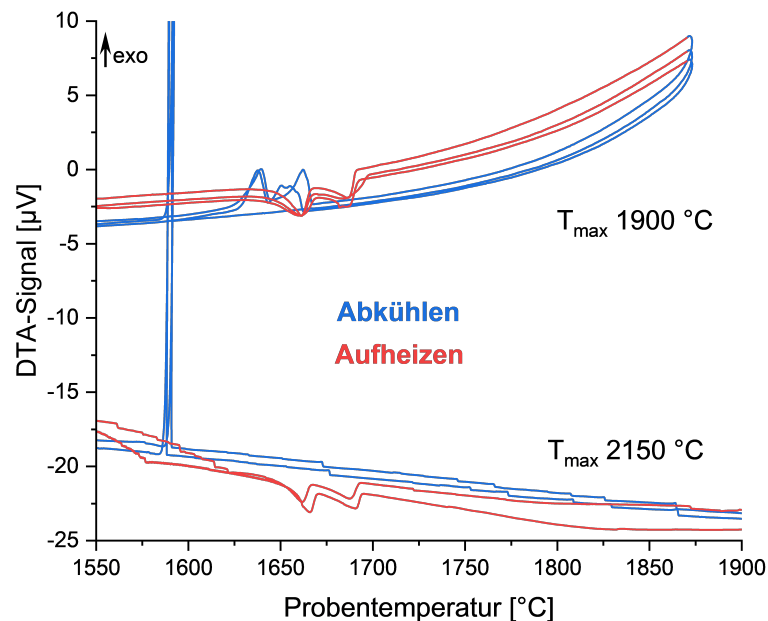


Abbildung 5.24: Signale der Differenz-Thermoanalyse der Probe aus 40 mol% Al_2O_3 / 60 mol% Ta_2O_5 .

Bei Messungen der Proben mit der Zusammensetzung 30 mol% Al_2O_3 / 70 mol% Ta_2O_5 ergeben sich die in Abbildung 5.25 gezeigten Ergebnisse. Die Aufheizsegmente enthalten ein endothermes Signal bei 1650°C bis 1655°C. Es sind keine weiteren endothermen Auslässe erkennbar. Die Proben schmelzen bei einer Temperatur vollständig. Dies ist mit einem Eutektikum erklärbar, wobei die eutektische Schmelzzusammensetzung der Probenzusammensetzung (fast) entspricht. Im Rahmen des zeitlichen Verzugs und der Breite des endothermen Effekts auf der Temperaturskala könnte die eutektische Zusammensetzung etwas abweichen. Das Durchlaufen des Zweiphasengebiets Schmelze+Festphase im Messsignal könnte durch eine nur leicht abweichende Zusammensetzung nicht getrennt von der invarianten Reaktion erkennbar sein.

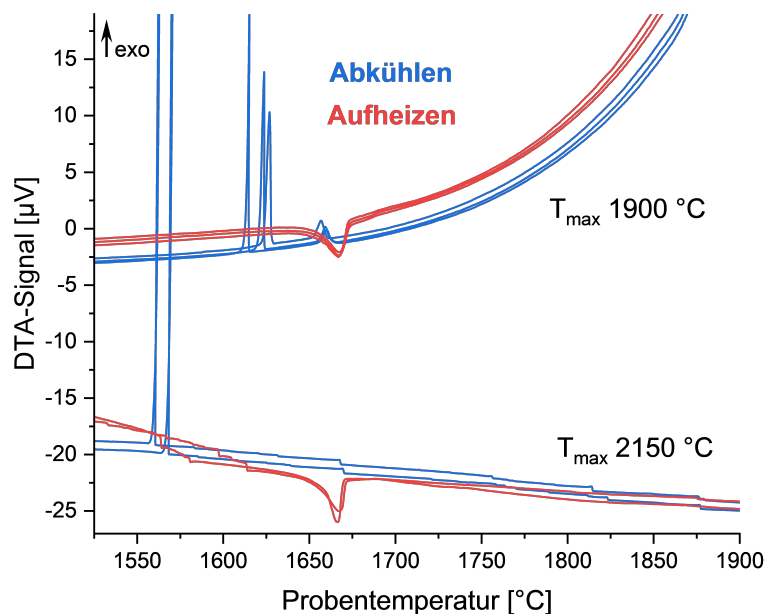


Abbildung 5.25: Signale der Differenz-Thermoanalyse der Probe aus 30 mol% Al_2O_3 / 70 mol% Ta_2O_5 .

Die in Abbildung 5.25 gezeigten Effekte des Eutektikums $\text{Schmelze} \leftrightarrow \text{TaAlO}_4 + \beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ sind auch bei den Messungen der Proben mit der Zusammensetzung 20 mol% Al_2O_3 / 80 mol% Ta_2O_5 zu erkennen. Die Messsignale sind in Abbildung 5.26 gezeigt. In den Abkühlkurven des Versuchs mit einer maximalen Temperatur von 1900°C zeigen sich zusätzlich zu den exothermen Effekten des Eutektikums exotherme Signalauslässe bei 1730°C. Eine Liquidustemperatur von über 1730°C wird demnach erwartet. Dazu entsprechende endotherme Signale beim Aufheizen sind nicht zu erkennen. Das Schmelzen geschieht allmählich mit steigender Temperatur und die verbrauchte Wärmemenge ist so gering, dass der Effekt in der Basislinie untergeht.

In Abbildung 5.27 sind die Messkurven der Experimente mit Proben der Zusammensetzung 10 mol% Al_2O_3 / 90 mol% Ta_2O_5 gezeigt. Ein in allen Aufheizvorgängen detektierter endothermer Effekt tritt bei 1690°C bis 1700°C auf. Unter Berücksichtigung der starken Stabilisierung der Niedertemperaturmodifikation des Tantalpentoxids, wird der endotherme Effekt der peritektischen Zersetzung dieser Modifikation zugeschrieben. Unterhalb von 1600°C sind weitere exotherme Signale von Erstarrungen in allen Versuchen enthalten. Eine stark verzögerte eutektische Erstarrung der Restschmelze kann dies verursachen. Einflüsse des Probenhalters oder des Geräts können nicht ausgeschlossen werden. Das exotherme Signal im ersten Aufheizen (T_{max} 1900°C) ist in keinem weiteren Versuch reproduziert worden und wird deshalb nicht näher betrachtet.

Für eine detaillierte Aufschlüsselung der Liquidustemperatur sind die Messdaten des Experiments bis maximal 1900°C in Abbildung 5.28 nochmals aufgetragen. Unterschieden wird in der Darstellung nach der Reihenfolge der Segmente. Segment 1 beinhaltet das erste Aufheizen und Abkühlen. Zu erkennen ist, dass sich das endotherme Signal der peritektischen Zersetzung nach und nach auf 1700°C einstellt. Die exothermen Signale

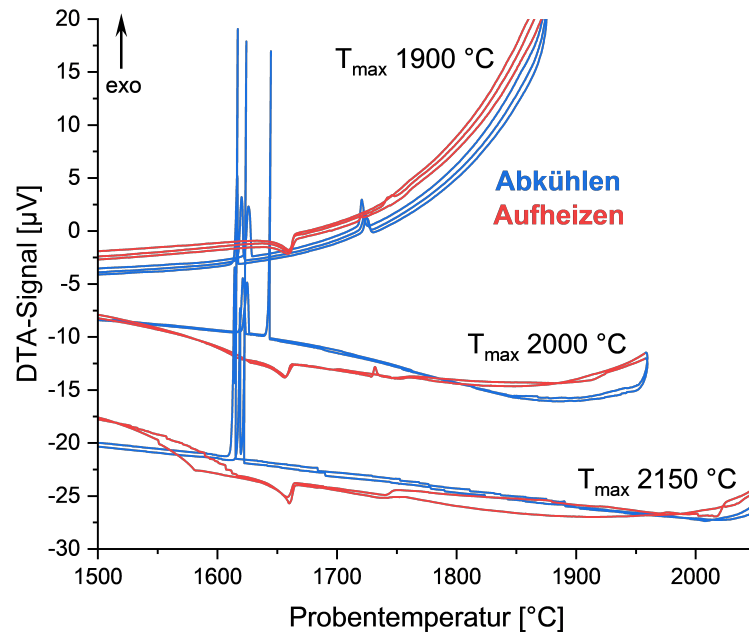


Abbildung 5.26: Signale der Differenz-Thermoanalyse der Probe aus 20 mol% Al_2O_3 / 80 mol% Ta_2O_5 .

der Erstarrung verschieben sich im zweiten und dritten Abkühlen gegenüber dem ersten Abkühlen zu höheren Temperaturen. Die Liquidustemperatur wird demnach für über 1785°C erwartet.

Die von King et al. [144] skizzierte nahezu horizontale Liquiduslinie stellt die Beobachtung des ersten Schmelzens dar. Einzig für das kongruente Schmelzen des ternären Oxids ergibt die Beobachtung des ersten Schmelzens auch die Liquidustemperatur. Die restlichen Beobachtungen zeigen vielmehr die Temperatur von invarianten Reaktionen an. Feng et al. [142] interpretierte Messsignale im aluminiumoxidreichen Bereich als Nachweis für ein Monotektikum mit der monotektischen Temperatur 1547°C . Diese Beobachtungen konnten im Rahmen dieser Arbeit in den Differenz-Thermoanalysen nicht bestätigt werden.

Um die Existenz eines Monotektikums weiter abzuklären, werden zwei bereits vorab wärmebehandelte Proben der Zusammensetzung 70 mol% Al_2O_3 / 30 mol% Ta_2O_5 und 60 mol% Al_2O_3 / 40 mol% Ta_2O_5 in einem Muffelofen an Luft auf 1700°C geheizt. Nach der Abkühlung im Ofen werden die Proben optisch auf ein „Zerfließen“ überprüft. Die Probe mit einem Anteil von 60 mol% Al_2O_3 ist vollständig „zerflossen“ und hat sich im Tiegelrand abgesetzt, wie man es von einer Flüssigkeit mit guter Benetzung erwarten würde. Die Probe mit einem Al_2O_3 -Anteil 70 mol% war nicht vollständig flüssig und zeigt die Form einer flachen Pulverschüttung. Ein Monotektikum bei 1700°C und einer Probenzusammensetzung von 70 mol% Al_2O_3 / 30 mol% Ta_2O_5 kann damit ausgeschlossen werden.

Die beiden Proben werden anschließend in Epoxidharz eingebettet, geschliffen und poliert, um rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zu erstellen. Die Aufnahmen sind in Abbildung 5.29 gezeigt. Die Abbildung 5.29a) zeigt die Probe mit 70 mol% Al_2O_3

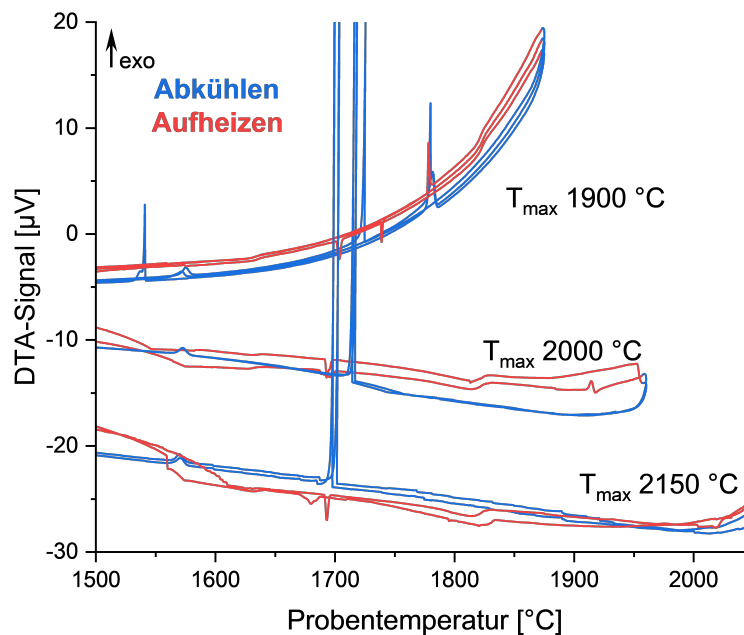


Abbildung 5.27: Signale der Differenz-Thermoanalyse der Probe aus 10 mol% Al_2O_3 / 90 mol% Ta_2O_5 .

/ 30 mol% Ta_2O_5 . Zu erkennen sind abgerundete dunkle Partikel, die in einer Matrix aus einem eutektischen Gefüge liegen. Eine Aufnahme mit weiterer Vergrößerung ist in Abbildung 5.29b) gezeigt. Die dunklen Partikel sowie die dunklen Bereiche des eutektischen Gefüges bestehen aus Aluminiumoxid. Bei den hellen Bereichen handelt es sich um TaAlO_4 . Die beiden sehr hellen Bereiche am rechten unteren und rechten oberen Rand in Abbildung 5.29a) sind Teil der Platin-Sinterunterlage. Die Phasen werden mittels Punktmessungen in der energiedispersiven Röntgenspektroskopie bestimmt. In der Aufnahme der Probe mit der Zusammensetzung 60 mol% Al_2O_3 / 40 mol% Ta_2O_5 , die in Abbildung 5.29c) gezeigt ist, sind die abgerundeten dunkel erscheinenden Aluminiumoxidpartikel nicht zu finden. Bei den großen dunklen Bereichen handelt es sich um Einbettmittel. Eine Aufnahme mit weiterer Vergrößerung ist in Abbildung 5.29d) gezeigt.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus der Röntgendiffraktometrie und der thermischen Analyse lässt sich die grundlegende Morphologie des Phasendiagramms bestimmen. Das postulierte Phasendiagramm ist in Abbildung 5.30 gezeigt. Das finale, mit der CALPHAD-Methode berechnete Phasendiagramm wird im Abschnitt 5.3 gezeigt.

5.2.2 Weitere Phasengleichgewichte

Bei 1400°C wird in inerter Gasatmosphäre eine Probe aus Ta_2Al und Ta_2O_5 für 168 h wärmebehandelt. Ta_2Al wird vorab wie folgt synthetisiert: Eine mechanische Mischung aus Tantal- und Aluminiumpulver wird gepresst und die entstandenen Pellets im Lichtbogenofen geschmolzen. Anschließend werden die Schmelzkugeln bei 1100°C homogenisiert. Die anschließende röntgenografische Analyse des Pulvers weist nach, dass es sich um phasenreines Material aus Ta_2Al mit einer Zusammensetzung aus circa 65 at.% Tantal und

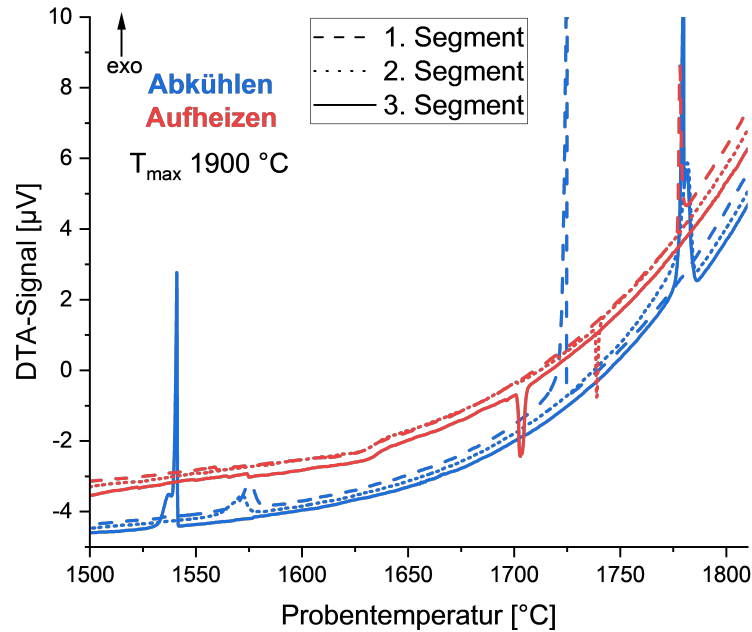


Abbildung 5.28: Signale der Differenz-Thermoanalyse der Probe aus 10 mol% Al_2O_3 / 90 mol% Ta_2O_5 . Getrennte Darstellung nach der Reihenfolge der Segmente des Experiments mit T_{max} 1900°C.

35 at.% Aluminium handelt. Das Ta_2Al -Pulver wird mit Ta_2O_5 -Pulver zu einer weiteren mechanischen Mischung verarbeitet. Die Zusammensetzung der Probe ist 90 mol% Ta_2Al / 10 mol% Ta_2O_5 . Diese Probe wird kaltisostatisch gepresst und anschließend in einem Korundschiffchen im Inertgasofen LORA-G bei 1400°C für 168 h wärmebehandelt. Um einen Effekt des Kontakts zum Korund auszuschließen, werden zwei Pellets aufeinandergelegt und nur das obere Pellet röntgenografisch untersucht. Der relevante Ausschnitt aus dem Diffraktogramm ist in Abbildung 5.31 gezeigt. Zur Phasenidentifikation werden folgende PDF-Karteien [11] verwendet: $\text{Ta}_{0,76}\text{Al}_{0,24}$ 04-013-6390, Ta 04-001-3001 und Al_2O_3 04-013-1687. Die Probenzusammensetzung liegt laut der Berechnung mit dem in Abschnitt 5.3 vorgestellten Datensatz am Rande des Zweiphasengebiets $\text{Ta}_2\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$. Ta_2Al hat in diesem Gleichgewicht die errechnete Zusammensetzung $\text{Ta}_{0,78}\text{Al}_{0,22}$. Die Existenz der Tantalreflexe zeigt, dass die Probenzusammensetzung in das Dreiphasengebiet $\text{Ta}_2\text{Al} + \text{Ta} + \text{Al}_2\text{O}_3$ verschoben ist. Dies kann durch den fließenden Argonstrom mit dem entsprechenden Restsauerstoff während der Wärmebehandlungsdauer verursacht worden sein.

Nachgewiesen werden kann mit der Analyse dennoch, dass Ta_2O_5 mit Ta_2Al reagiert und Al_2O_3 gebildet wird, so wie es aus der Berechnung der thermodynamisch stabilen Phasengleichgewichte resultiert. Die Reflexlagen von Ta_2Al sind gegenüber den Karteiwerten nicht verschoben, was darauf hindeutet, dass keine signifikante Sauerstofflöslichkeit in dieser Phase existiert. Vorhandener Sauerstoff wird zusammen mit Aluminium als Aluminiumoxid ausgeschieden und die Zusammensetzung von Ta_2Al verschiebt sich zu einem höheren Tantalanteil.

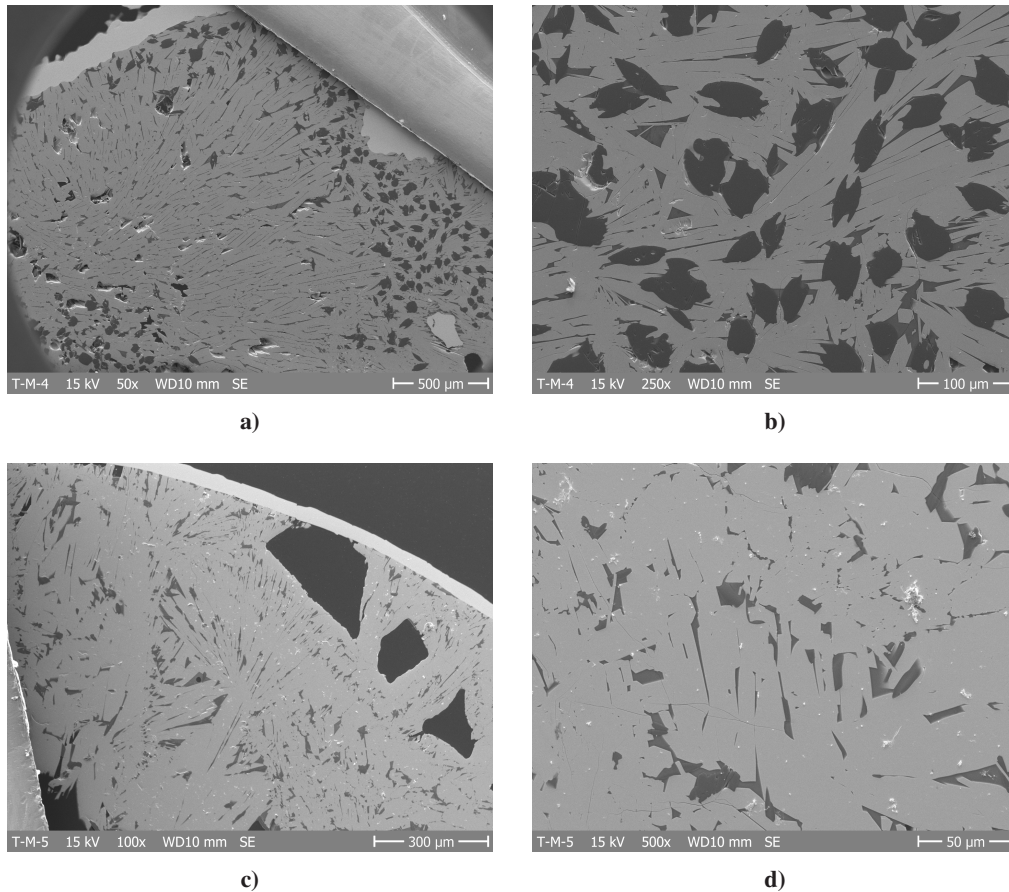


Abbildung 5.29: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen von Proben nach Aufheizen auf 1700°C; a) und b) 70 mol% Al_2O_3 / 30 mol% Ta_2O_5 ; c) und d) 60 mol% Al_2O_3 / 40 mol% Ta_2O_5 .

In Abbildung 5.32 ist ein weiterer Ausschnitt des Diffraktogramms gezeigt. Wie in Abschnitt 5.2.1.1 gezeigt ist, liegen die Hauptreflexlagen der beiden Ta_2O_5 -Modifikationen im gezeigten Winkelbereich. Es sind jedoch keine Reflexe erkennbar, die Ta_2O_5 zuzuordnen sind. Ta_2O_5 hat vollständig reagiert.

5.3 CALPHAD-Modellierung des Systems Al-O-Ta

Für die Beschreibung des ternären Systems werden die binären Systeme von Taylor et al. [87] für Al-O, von Witusiewicz et al. [133] für Al-Ta und von Gebauer et al. [GFS22] für O-Ta akzeptiert. Der Datensatz für das System O-Ta wurde im Rahmen des Refrabundprojekts von P. Franke erstellt und ist in der gemeinsamen Publikation [GFS22] veröffentlicht.

Ein erster Datensatz für das ternäre System Al-O-Ta, der eine Modellierung des ternären Oxids TaAlO_4 enthält, ist in Gebauer et al. [GFS22] als vorläufiger Datensatz publiziert. Diese vorläufige CALPHAD-Modellierung beruht einzig auf der Arbeit von King et al.

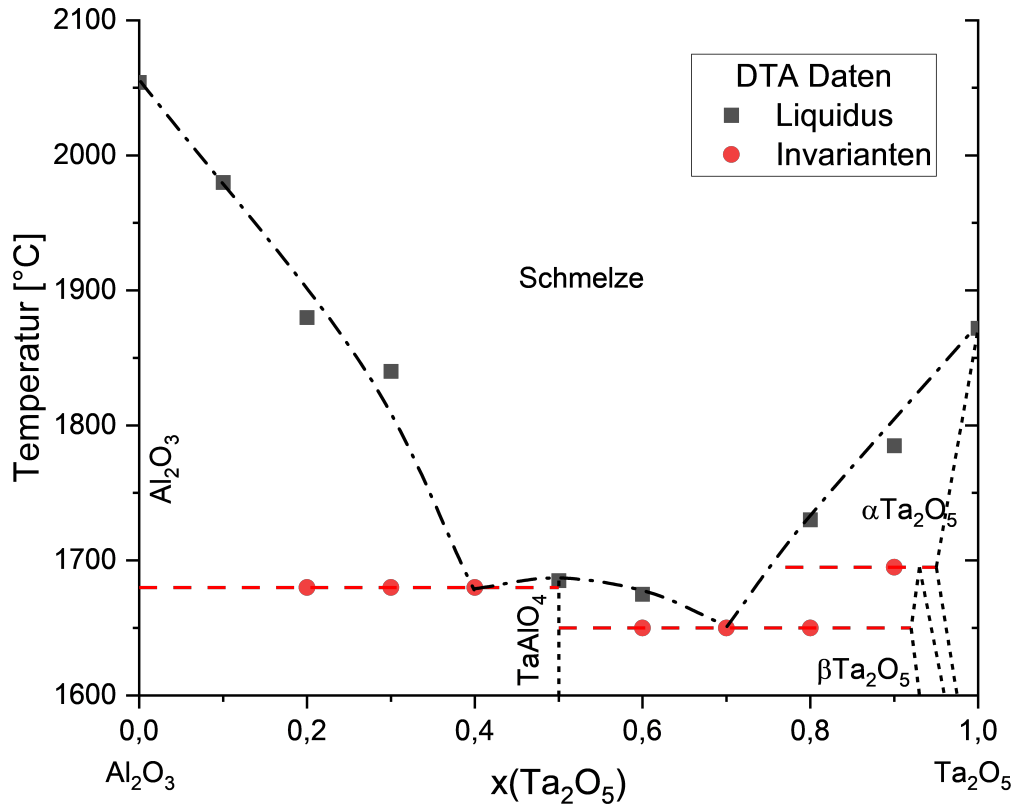


Abbildung 5.30: Auf Grundlage der Ergebnisse aus der Röntgendiffraktometrie und der thermischen Analyse postuliertes Phasendiagramm des quasibinären Schnitts Al_2O_3 - Ta_2O_5 .

[144] und enthält keine Beschreibung von Homogenitätsbereichen für Oxide im quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Ta_2O_5 . Das verwendete ionische Schmelzmodell [GFS22] enthält folgende „Untergitter“:

$$(\text{Al}^{3+}, \text{Ta}^{2+}, \text{Ta}^{5+})_P (\text{O}^{2-}, \text{VA})_Q \quad (5.2)$$

Aufgrund der experimentellen Ergebnisse aus Abschnitt 5.2 dieser Arbeit ist eine Anpassung der Phasenbeschreibungen notwendig, um Homogenitätsbereiche der Oxide darstellen und anpassen zu können.

In Abschnitt 5.2 ist gezeigt, dass das ternäre Oxid TaAlO_4 stöchiometrisch vorliegt und dementsprechend das gewählte Phasenmodell keine Substitution einer Spezies durch eine andere Spezies zulässt. Die Maier-Kelley-Funktion für die Beschreibung der Wärmekapazität aus Abschnitt 5.2.1.2 wird genutzt, um die Gibbs-Energiefunktion der Phase zu erstellen. Weiterhin wird für die Bildungsenthalpie der Wert von $-19,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ aus einer Dichtefunktionaltheorie-Rechnung [154] verwendet. Die Entropie bei Raumtemperatur aus einer Phononenrechnung [122] beträgt $99,72 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der Entropiewert stammt aus einer Rechnung für konstantes Volumen und wird daher nicht dem eigentlich für die Optimierung benötigten Wert bei konstantem Druck entsprechen. Er wird deshalb nicht

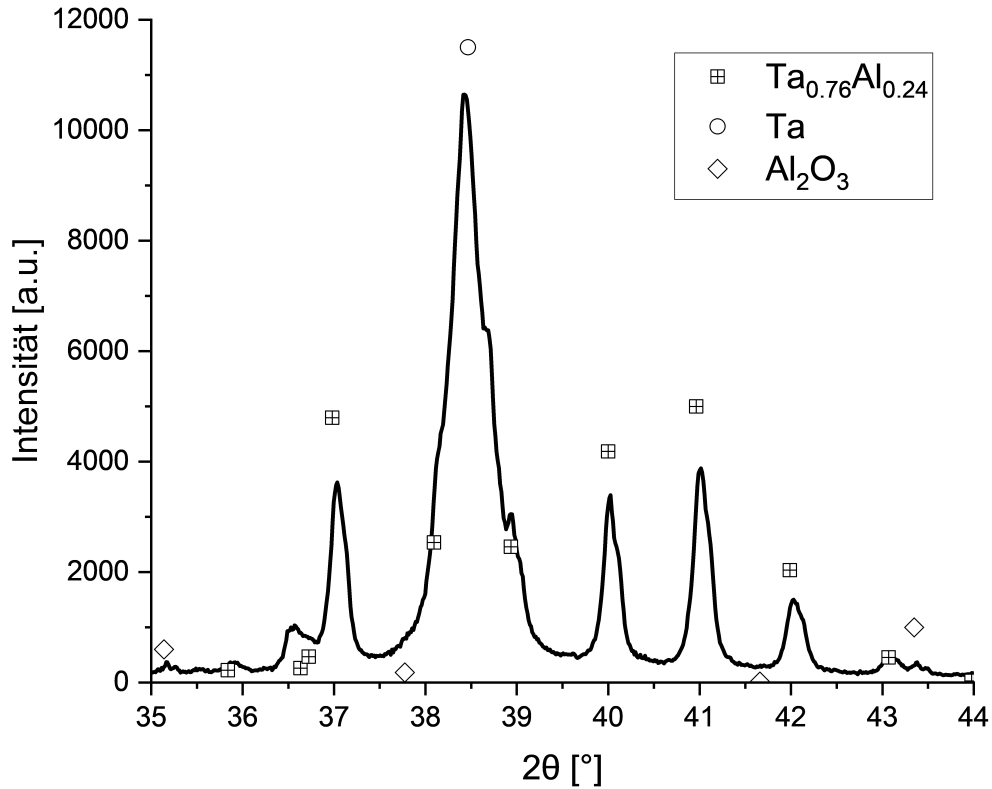


Abbildung 5.31: Röntgendiffraktogramm der Probe aus 90 mol% Ta₂Al und 10 mol% Ta₂O₅ nach 168 h Wärmebehandlung.

in der Optimierung genutzt. Dennoch bietet sich die Berücksichtigung des Werts an, um die Größenordnung der Entropie nach der Optimierung zu verifizieren.

Die beiden thermodynamisch stabilen Modifikationen des Tantalpentoxids können beide einen gewissen Anteil Aluminiumoxid lösen. Die entsprechenden experimentellen Nachweise sind in Abschnitt 5.2 gegeben. Die Phasenmodelle der binären Beschreibungen der beiden Modifikationen müssen auf dem ersten Untergitter um Aluminium erweitert werden. Zusätzlich werden Leerstellen auf dem zweiten Untergitter hinzugefügt. Die Untergittermodelle der beiden Modifikationen α -Ta₂O₅ und β -Ta₂O₅ sind identisch und sind nachfolgend angegeben.



Es werden Ionen als Spezies gewählt, um die Homogenitätsbereiche auf den quasibinären Schnitt Al₂O₃-Ta₂O₅ zu beschränken. Mit neutralen Spezies könnten sich die Homogenitätsbereiche in den sauerstoffreicheren Bereich hinein ausbreiten. Durch die Einführung der ionischen Spezies wird dies unterbunden, da die Oxidationszustände auf 5+ und 3+ fixiert sind. Damit ergeben sich ausschließlich Homogenitätsbereiche, die durch den quasibinären Schnitt Al₂O₃-Ta₂O₅ und das binäre Randsystem O-Ta limitiert sind. Da keine thermodynamisch stabilen binären Homogenitätsbereiche für die beiden Modifikationen des Tantalpentoxids existieren, werden Sauerstoffdefizite im Ternären ebenfalls für

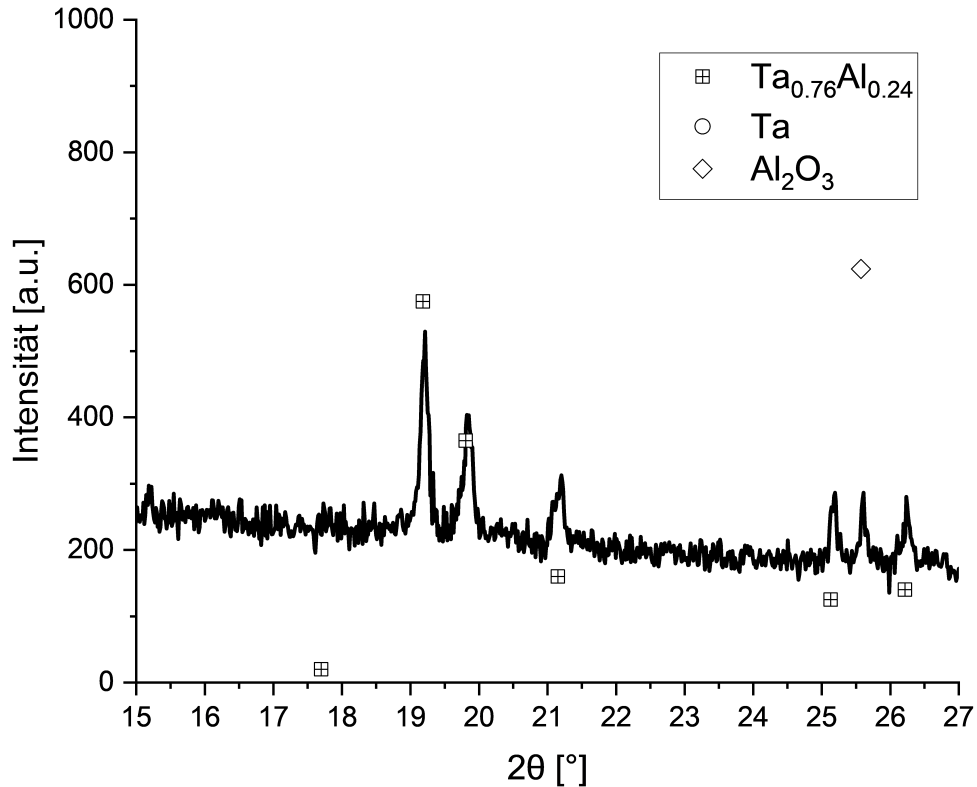


Abbildung 5.32: Röntgendiffraktogramm der Probe aus 90 mol% Ta_2Al und 10 mol% Ta_2O_5 nach 168 h Wärmebehandlung zum Nachweis der vollständigen Reaktion von Ta_2O_5 .

die Modellierung nicht berücksichtigt. Die Einphasengebiete der beiden Modifikationen liegen damit ausschließlich im quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Ta_2O_5 .

Die verwendeten Parameter für die Beschreibung der Gibbs-Energiefunktionen sind in Tabelle 5.2 gelistet.

Der berechnete isotherme Schnitt Al_2O_3 - Ta_2O_5 mit der Darstellung der Ergebnisse aus der Differenz-Thermoanalyse ist in Abbildung 5.33 gezeigt. Bei diesem Schnitt handelt es sich um einen quasibinären Schnitt, da alle Konoden im Schnitt liegen. Die ausgewerteten Liquidustemperaturen aus Abschnitt 5.2.1.3 sind mit Dreieck-Symbolen gekennzeichnet. Die Ergebnisse im tantalpentoxidreichen Teil des Phasendiagramms führten aufgrund der Unterkühlungseffekte zu keiner eindeutigen Aussage über die Liquidustemperatur, sondern nur zu einer Mindesttemperatur oberhalb derer Schmelze vorliegt. Die Liquiduslinie kann mitunter deutlich höher liegen. Unter Betrachtung der Schmelztemperatur von Ta_2O_5 erscheint eine höhere Liquidustemperatur als wahrscheinlich, da ansonsten die Schmelzphase in einem sehr kleinen Zusammensetzungsbereich stark stabilisiert werden müsste. Ein Vergleich zwischen experimentellen Daten und Berechnungen für die invarianten Reaktionen im quasibinären Schnitt ist in Tabelle 5.3 gelistet. Ebenso ist in der Tabelle der Vergleich zu der Arbeit von Feng et al. [142] enthalten. Deren experimentelle Daten zeigen das Verhalten bei sehr raschem Abkühlen mit circa 250 K/s.

Tabelle 5.2: Ternäre thermodynamische Parameter und Koeffizienten für das System Al-O-Ta. Gültigkeitsbereich: 298 K bis 6000 K.

Phase	Thermodynamische Parameter und Koeffizienten
TaAlO ₄ stöchiometrisch	$G_{\text{Ta:Al:O}} = -1934963,15 + 875,2 \cdot T$ $-142,02 \cdot T \cdot \ln(T) - 0,005965 \cdot T^2 + 1797400 \cdot T_{-1}$
$\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5$ (Al ³⁺ , Ta ⁵⁺) ₂ (O ²⁻ , VA) ₅	$G_{\text{Ta}^{5+}, \text{O}^{2-}} = G_{\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5}$ [GFS22] $G_{\text{Ta}^{5+}, \text{VA}} = G_{\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5} - 5 \cdot G_{\text{O}}$ $G_{\text{Al}^{3+}, \text{O}^{2-}} = G_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2 \cdot G_{\text{O}} + 780000$ $G_{\text{Al}^{3+}, \text{VA}} = G_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 3 \cdot G_{\text{O}}$ ${}^0L_{\text{Ta}^{5+}, \text{Al}^{3+}, \text{O}^{2-}} = -776393 + 54,68 \cdot T$
$\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ (Al ³⁺ , Ta ⁵⁺) ₂ (O ²⁻ , VA) ₅	${}^0G_{\text{Ta}^{5+}, \text{O}^{2-}} = G_{\beta\text{Ta}_2\text{O}_5}$ [GFS22] $G_{\text{Ta}^{5+}, \text{VA}} = G_{\beta\text{Ta}_2\text{O}_5} - 5 \cdot G_{\text{O}}$ $G_{\text{Al}^{3+}, \text{O}^{2-}} = G_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2 \cdot G_{\text{O}} + 800000$ $G_{\text{Al}^{3+}, \text{VA}} = G_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 3 \cdot G_{\text{O}}$ ${}^0L_{\text{Ta}^{5+}, \text{Al}^{3+}, \text{O}^{2-}} = -768688 + 6,83 \cdot T$
Schmelze (Al ³⁺ , Ta ²⁺ , Ta ⁵⁺) _P (O ²⁻ , VA) _Q	${}^0L_{\text{Ta}^{5+}, \text{Al}^{3+}, \text{O}^{2-}} = +273842 - 165,91 \cdot T$ ${}^1L_{\text{Ta}^{5+}, \text{Al}^{3+}, \text{O}^{2-}} = +21174$ ${}^2L_{\text{Ta}^{5+}, \text{Al}^{3+}, \text{O}^{2-}} = +38018$

Tabelle 5.3: Vergleich der berechneten invarianten Reaktionen im quasibinären Schnitt Al₂O₃-Ta₂O₅ gegenüber experimentellen Daten.

Schmelzpunkt & invariante Reaktionen	Diese Arbeit		Feng et al. [142]	
	berechnet	experimentell	berechnet	experimentell
$L \rightarrow \text{TaAlO}_4$	1685°C	1685°C	1666°C	1669°C
$L \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TaAlO}_4$	1673°C	1680°C	1450°C	1447°C
$L \rightarrow \text{TaAlO}_4 + \beta\text{Ta}_2\text{O}_5$	1641°C	1650°C	1513°C	1547°C
$L + \alpha\text{Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow \beta\text{Ta}_2\text{O}_5$	1701°C	1695°C	1676°C	- -

Die Löslichkeiten von Aluminiumoxid in den beiden Tantalpentoxidmodifikationen wurden detailliert mit röntgenografischen Versuchen bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 5.34 in Vergrößerung im Bereich von 90 mol% bis 100 mol% Ta₂O₅ gezeigt. Die Abbildung 5.34 enthält den genannten Ausschnitt. Ein thermodynamisch erforderliches Zweiphasengebiet $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5 + \beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ öffnet sich vom binären Rand hin zu steigenden Temperaturen. Aus den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie lässt sich auf ein Zweiphasengebiet mit geringerer Ausdehnung schließen als im berechneten Phasendiagramm gezeigt. Mit einer deutlich erhöhten Anzahl an Parametern wäre es möglich, das Phasengebiet zu verkleinern. Die Parameterwahl wird so getroffen, dass so wenige wie möglich, aber ausreichend viele Parameter für eine sinnvolle Abbildung der experimentellen Ergebnisse vorhanden sind. Daraus ergibt sich unter Lösung von circa 1 mol% Al₂O₃ eine $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Stabilisierung von circa 10 K über den Schmelzpunkt des reinen Ta₂O₅ hinaus. Dieses Verhalten ist der Parameteroptimierung geschuldet und ist experimentell weder nachgewiesen noch widerlegt.

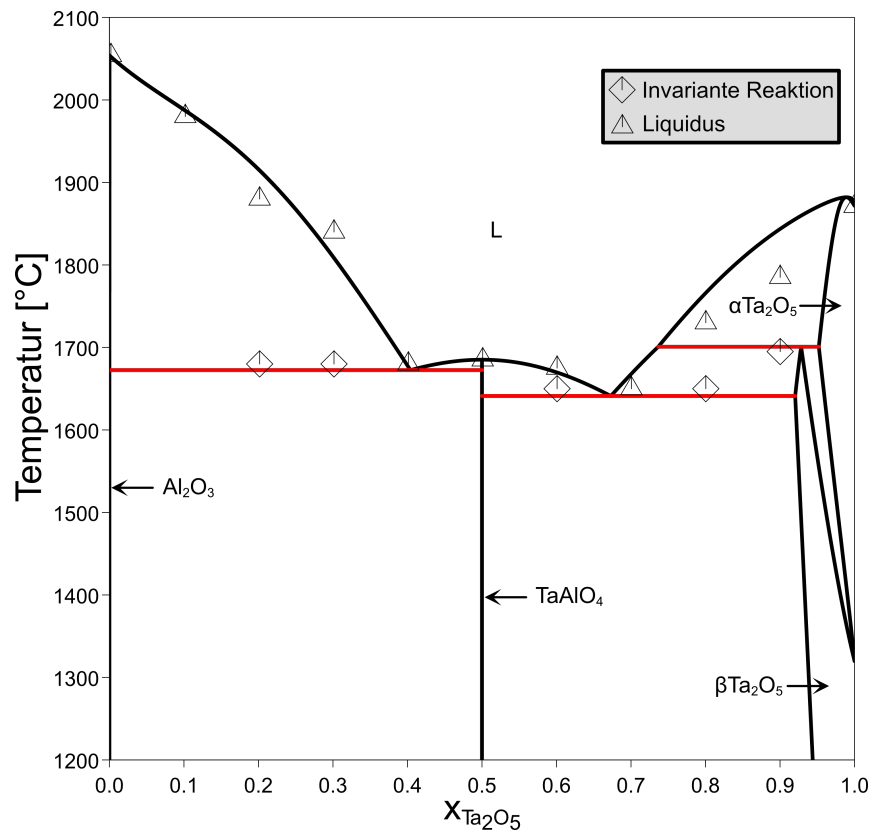


Abbildung 5.33: Berechneter quasibinärer Schnitt Al_2O_3 - Ta_2O_5 mit Darstellung der Ergebnisse aus der Differenz-Thermoanalyse.

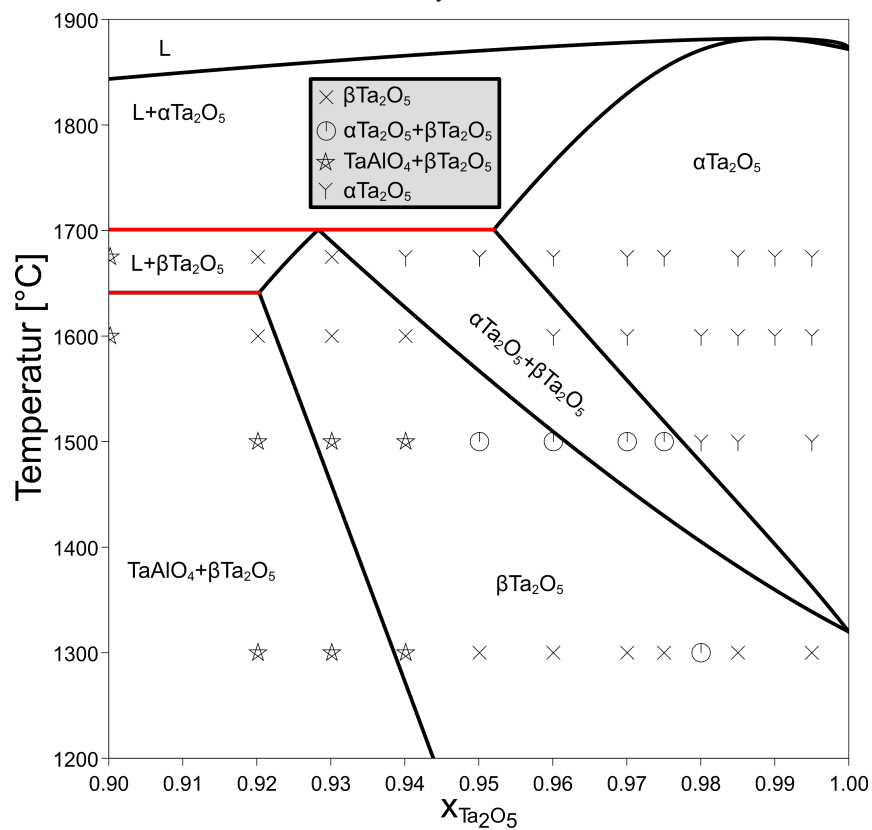


Abbildung 5.34: Ausschnitt des berechneten quasibinären Schnitts Al_2O_3 - Ta_2O_5 mit Darstellung der Ergebnisse aus der Röntgendiffraktometrie.

Der berechnete isotherme Schnitt des Systems Al-O-Ta bei 25°C ist in Abbildung 5.35 gezeigt. Das ternäre Oxid TaAlO_4 ist im thermodynamischen Gleichgewicht mit Tantal, Al_2O_3 , $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ sowie der Sauerstoff-Gasphase. Diese Phasengleichgewichte bleiben bis zum Auftreten der Schmelzphase bestehen. Die hohe thermodynamische Stabilität von Al_2O_3 ergibt, dass abgesehen von den Tantalpentoxidmodifikationen alle Phasen der binären Randsysteme Konoden mit Aluminiumoxid aufweisen.

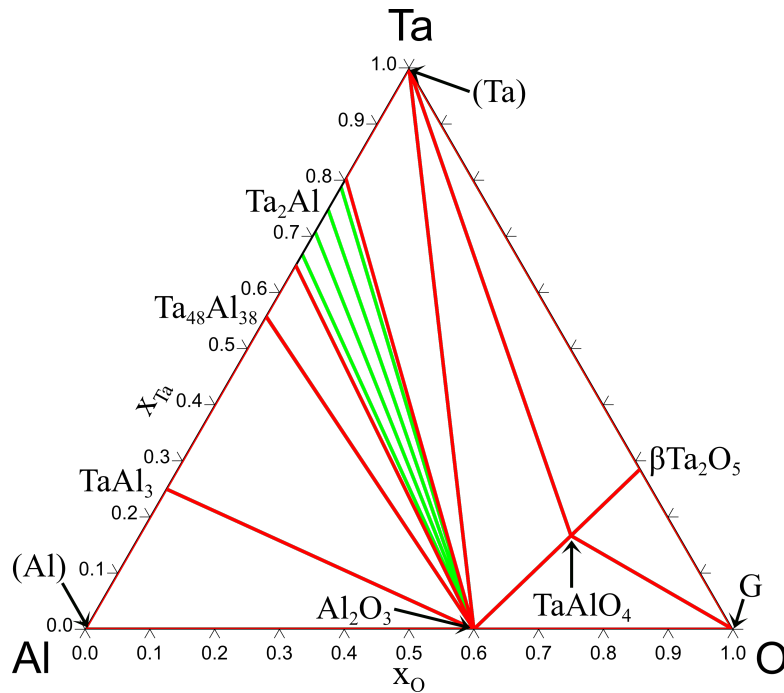


Abbildung 5.35: Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei 25°C.

Im isothermen Schnitt bei 1300°C, der in Abbildung 5.36 gezeigt ist, wird die zunehmende Löslichkeit von Aluminiumoxid in $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ sichtbar. Zudem ist reines Aluminium geschmolzen und die Berechnung ergibt eine vernachlässigbare maximale Sauerstofflöslichkeit von circa 0,008 at.% in dieser Schmelze. Diese maximale Sauerstofflöslichkeit wird für reine Aluminiumschmelze berechnet und ist nicht experimentell bestimmt. Bei gleichzeitiger Lösung von Tantal fällt die Sauerstofflöslichkeit geringfügig ab.

Oberhalb der Phasenumwandlung des Tantalpentoxids bei 1320°C ergeben sich die in Abbildung 5.37 gezeigten Phasengleichgewichte bei 1400°C. Weiterhin weist die aluminiumreiche Schmelze nur eine geringfügige Lösung von Sauerstoff auf. Die Lösung von Tantal in der Schmelze ermöglicht durch die Extrapolation der binären Parameter ins ternäre noch keine signifikante Sauerstofflöslichkeit. Die berechnete Sauerstofflöslichkeit dieser Temperatur liegt bei circa 0,012 at.%.

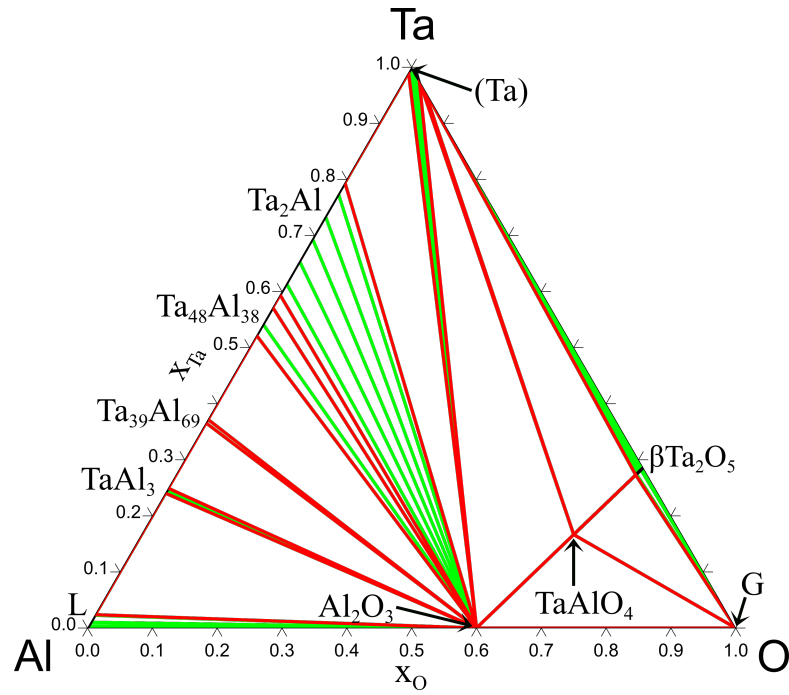


Abbildung 5.36: Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei 1300°C.

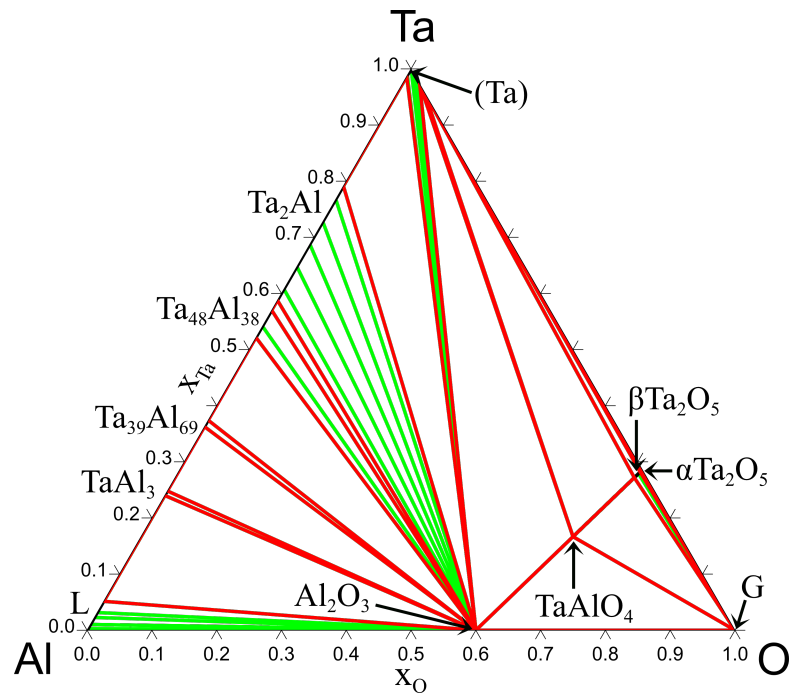


Abbildung 5.37: Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei 1400°C.

Bei 1600°C liegt neben der metallischen aluminiumreichen Schmelze nun auch oxidische Schmelze vor. Der isotherme Schnitt bei 1600°C ist in Abbildung 5.38 gezeigt. Im Vergleich zum vorläufigen Datensatz [GFS22] ist eine größere Ausdehnung des Phasengebiets der Oxidschmelze zu erkennen. Zudem sind durch die Modellierung der Homogenitätsbereiche der beiden Tantalpentoxidmodifikationen weitere Phasengebiete hinzugekommen. Die Temperatur entspricht der Synthese- und Sinter Temperatur von refraktären Ta-Al₂O₃ Verbundwerkstoffen [1, 2, 130]. Relevant für die thermodynamische Stabilität dieser Materialkombination ist, dass die Konoden zwischen metallischem Tantal und Aluminiumoxid über den gesamten Temperaturbereich existent bleiben. Die geforderte durchgängige Stabilität des Zweiphasengebiets ist in den durchgeführten CALPHAD-Berechnungen gezeigt.

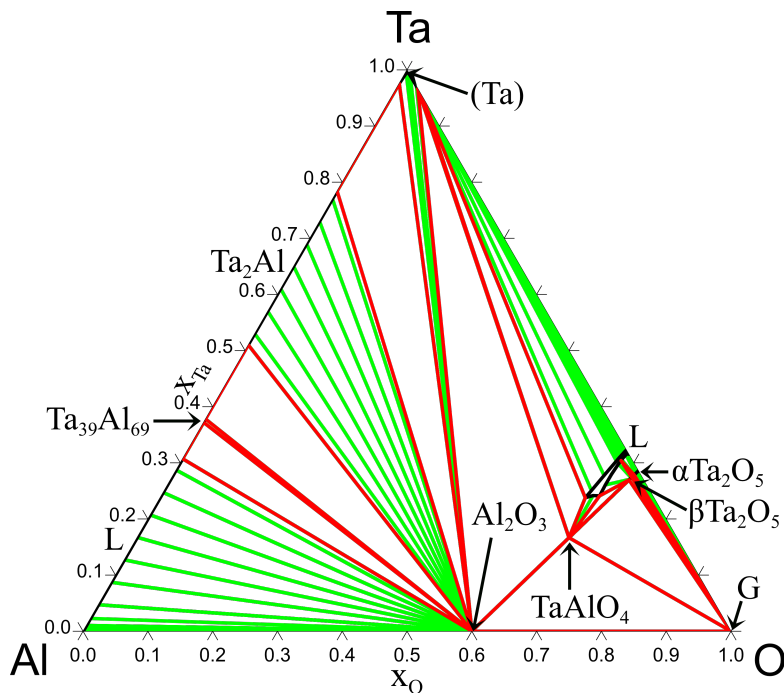


Abbildung 5.38: Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei 1600°C.

Weiterhin ergibt die Berechnung eine sehr geringe kombinierte Löslichkeit von Sauerstoff und Aluminium in Tantal. Der Detailausschnitt des isothermen Schnitts im Bereich $0,94 < x(\text{Ta}) < 1$ ist in Abbildung 5.39a) gezeigt. Eine exemplarische, berechnete Konode des Zweiphasengebiets (Ta)+Al₂O₃ ist als grüne Linie eingezeichnet. Entlang der gestrichelten Linie in Abbildung 5.39a) werden die Stoffmengenanteile der Elemente in metallischem Tantal berechnet. Im sauerstoffarmen Gebiet findet die Berechnung im Tantal-mischkristall statt. Ab einem Sauerstoffanteil von 0,04 at.% finden die Berechnungen im Zweiphasengebiet (Ta)+Al₂O₃ statt. Die Ergebnisse der Berechnung für Aluminium und Sauerstoff sind in Abbildung 5.39b) gezeigt. Die kombinierte Löslichkeit von Sauerstoff und Aluminium in Tantal beträgt in der Berechnung bei 1600°C weniger als 0,25 at.%. Aus den Berechnungen ergibt sich somit eine gute Kompatibilität der verwendeten Ausgangsmaterialien in refraktären Verbundwerkstoffen. Dabei ist nur mit einer geringen

Reaktion von Aluminiumoxid mit reinem Tantal zu rechnen. Bei dieser Temperatur liegen sowohl $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ als auch $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ stabil vor. Der Detailausschnitt des isothermen Schnitts zur vergrößerten Darstellung der Homogenitätsbereiche der beiden Pentoxidmodifikationen und der angrenzenden Phasengebiete ist in Abbildung A.12 (Anhang) gezeigt. Dargestellt ist der Zusammensetzungsbereich $0,65 \leq x(\text{O}) \leq 0,85$ / $0,15 \leq x(\text{Ta}) \leq 0,35$.

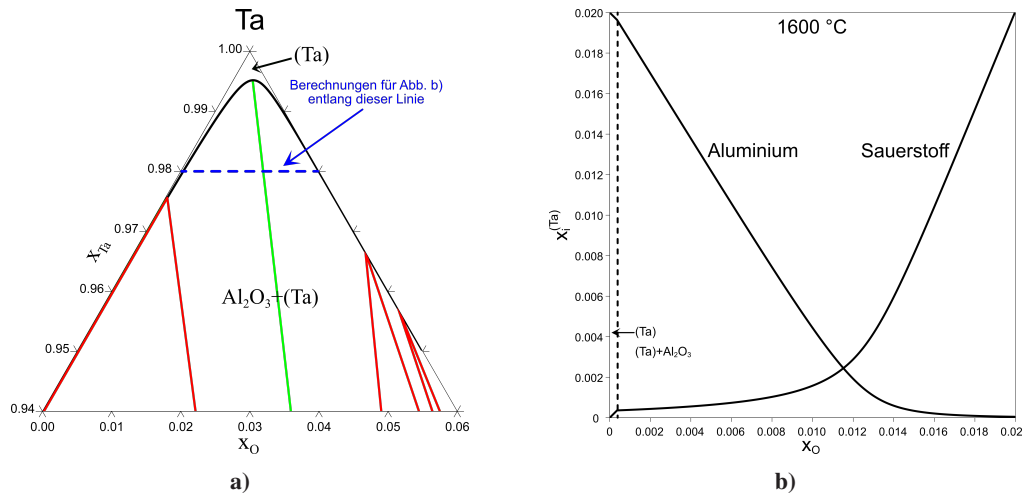


Abbildung 5.39: Betrachtung der gemeinsamen Löslichkeit von Al und O in Tantal; a) Ausschnitt des berechneten isothermen Schnitts des Systems Al-O-Ta bei 1600°C; b) Stoffmengenanteil von Aluminium und Sauerstoff in metallischem Tantal bei 1600°C.

Die berechneten isothermen Schnitte bei 1700°C, 1800°C und 1900°C sind im Anhang in den Abbildungen A.16, A.17 und A.18 gezeigt. Dort ist die zunehmende Ausdehnung der Schmelzphasengebiete zu sehen. Der berechnete isotherme Schnitt bei 2000°C ist in Abbildung 5.40 gezeigt. Es sind bei dieser Temperatur drei voneinander getrennte Schmelzphasengebiete vorhanden.

In Abbildung 5.41 ist der berechnete isotherme Schnitt bei 2500°C gezeigt. Aluminiumoxid ist geschmolzen und eine ausgedehnte Mischungslücke in der Schmelzphase ist vorhanden. Im binären Al-O System liegt bei dieser Temperatur eine Stabilisierung der Gasphase vor, die vorrangig durch die thermodynamisch sehr stabile Spezies Al_2O verursacht wird. Die Mischungslücke in der Schmelzphase entsteht in der Berechnung durch die Extrapolation des binären ^0L -Terms (Taylor et al. [87]) für den gegenseitigen Austausch von O^{2-} und Leerstellen im „Untergitter“. Dieser Term ist stark positiv und unterbindet damit den Homogenitätsbereich der Schmelze. Durch die Extrapolation dieses Parameters des Systems Al-O dehnt sich die Mischungslücke in der Berechnung durch das gesamte ternäre System aus. Ob die Mischungslücke tatsächlich derart ausgedehnt ist, müssten Experimente bei diesen Temperaturen zeigen.

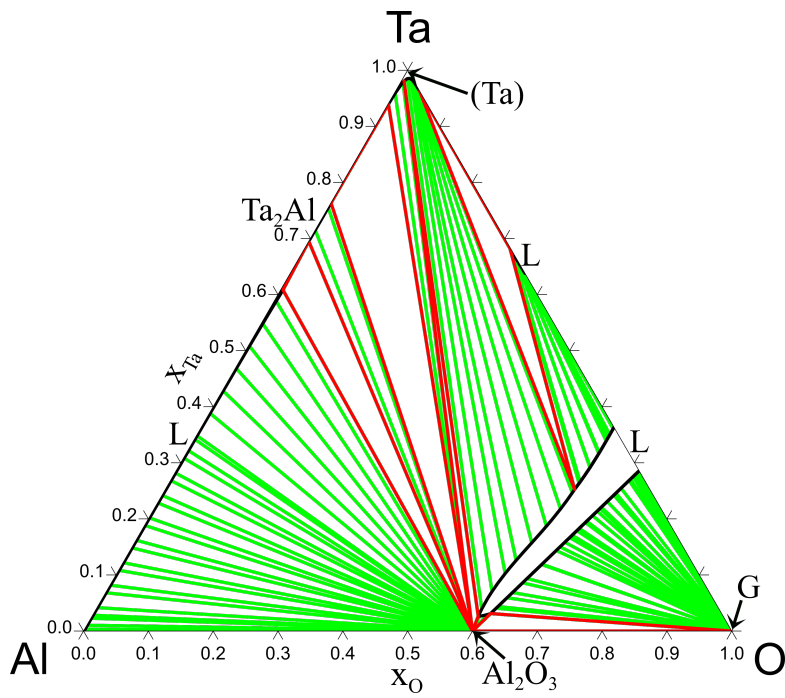


Abbildung 5.40: Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei 2000°C.

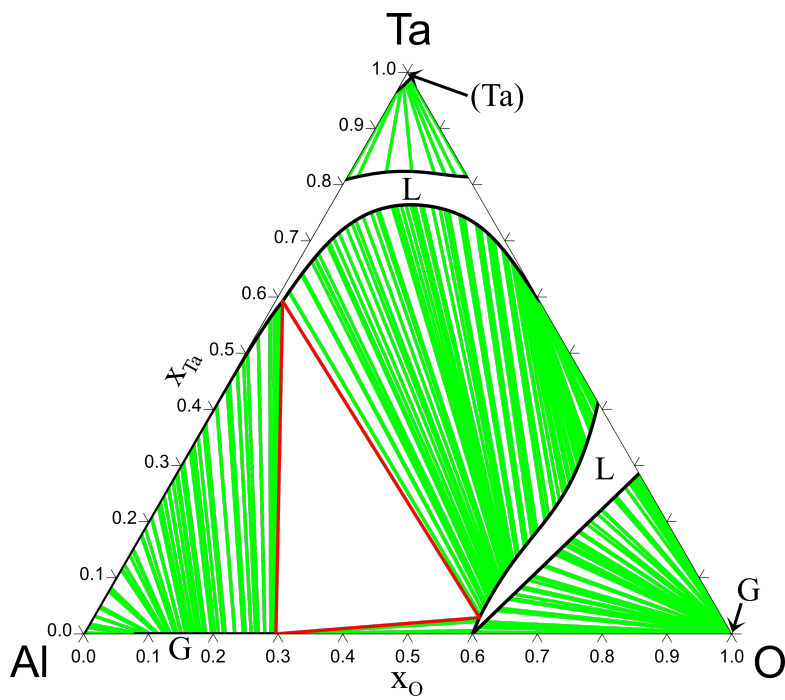


Abbildung 5.41: Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei 2500°C.

Bei 3000°C ist reines Tantal geschmolzen. Die tantalreiche Schmelzphase besitzt einen ausgedehnten Stabilitätsbereich. Der berechnete isotherme Schnitt ist in Abbildung 5.42 gezeigt. Bei 3000°C ist weiterhin die ausgeprägte Mischungslücke der Schmelzphase vorhanden. Die Mischungslücke der Schmelzphase im binären Al-O System schließt sich erst mit der Verdampfung der Al_2O_3 -Schmelze bei knapp 4000°C [87].

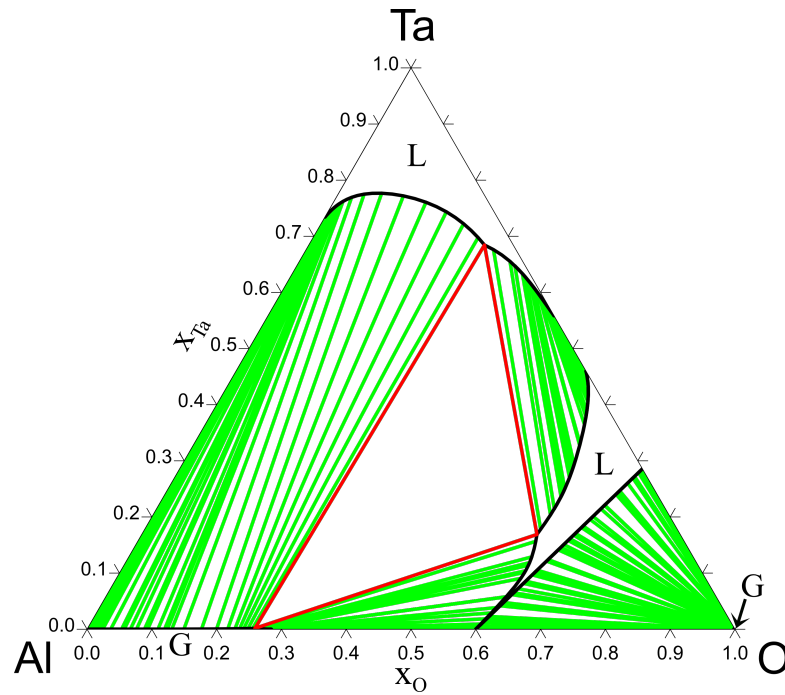


Abbildung 5.42: Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei 3000°C.

Die im quasibinären Schnitt vorhandenen beiden Eutektika sind Startpunkte von Kanten doppelter Sättigung der Schmelzphase. Das Ende solcher Linien kann in ternären invarianten Reaktionen oder in binären Randsystemen liegen. In der CALPHAD-Optimierung werden ternäre Parameter einzig für den quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Ta_2O_5 bestimmt. Die Berechnung im ternären System Al- Al_2O_3 - Ta_2O_5 -Ta erfolgt ausschließlich durch Extrapolation der Randsystemparameter. Aus dieser Berechnung ergeben sich drei ternäre Eutektika nahe dem quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Ta_2O_5 . Die Reaktionen mit zugehörigen Temperaturen und Zusammensetzungen der Schmelze sind in Tabelle 5.4 gegeben. Die isothermen Schnitte bei 1542°C, 1570°C und 1617°C zur Veranschaulichung der ternären invarianten Reaktionen sind im Anhang in Abbildung A.13, Abbildung A.14 und Abbildung A.15 gezeigt. Die Ausprägung der Zweiphasengebiete Schmelze+ TaAlO_4 , Schmelze+ $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5$ und Schmelze+ $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ führen zu lokalen Maxima in der eutektischen Rinne. Die eutektische Rinne beginnt im binären Eutektikum Schmelze $\rightarrow$ (Ta)+ $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5$. Durch die Maxima wird die Rinne jedoch unterteilt und es entstehen die ternären Eutektika.

Zahlreiche weitere Dreiphasengebiete öffnen und schließen sich aufgrund der invarianten Reaktionen der binären Randsysteme, tragen jedoch nicht zu einer Vierphasenreaktion im ternären Zusammensetzungsbereich bei. Ebenso werden einige lokale Maxima in

der Liquidusfläche berechnet, die das Entstehen von jeweils zwei Dreiphasengebieten bedingen.

Tabelle 5.4: Berechnete ternäre Eutektika nahe des quasibinären Schnitts Al_2O_3 - Ta_2O_5 .

Invariante Reaktion	Temperatur	Zusammensetzung der Schmelze in at. %		
		Al	O	Ta
$\text{L} \rightarrow (\text{Ta}) + \text{TaAlO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$	1617°C	19,35	63,54	17,11
$\text{L} \rightarrow (\text{Ta}) + \alpha\text{Ta}_2\text{O}_5 + \beta\text{Ta}_2\text{O}_5$	1570°C	1,02	67,68	31,30
$\text{L} \rightarrow (\text{Ta}) + \text{TaAlO}_4 + \beta\text{Ta}_2\text{O}_5$	1542°C	5,95	66,79	27,26

Die grafische Darstellung der Auswirkung des gewählten Untergittermodells für die Lösung von Aluminium in $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ ist in Abbildung 5.43 gezeigt. Die Modellierung basiert auf der Annahme, dass die Lösung von Aluminiumatomen durch Substitution von Tantalatomen und gleichzeitigem Bilden einer Sauerstoffleerstelle geschieht. Die Lösung eines Aluminiumions hat die Freisetzung eines Sauerstoffatoms zur Folge. Durch die unterschiedliche Anzahl an Plätzen je Untergitter entsteht in den Besetzungsanteilen je Untergitter ein Faktor von 2,5. Das bedeutet im gezeigten Fall: $y_{\text{Al}^{3+}} = 2,5 \cdot y_{\text{O}^{2-}}$.

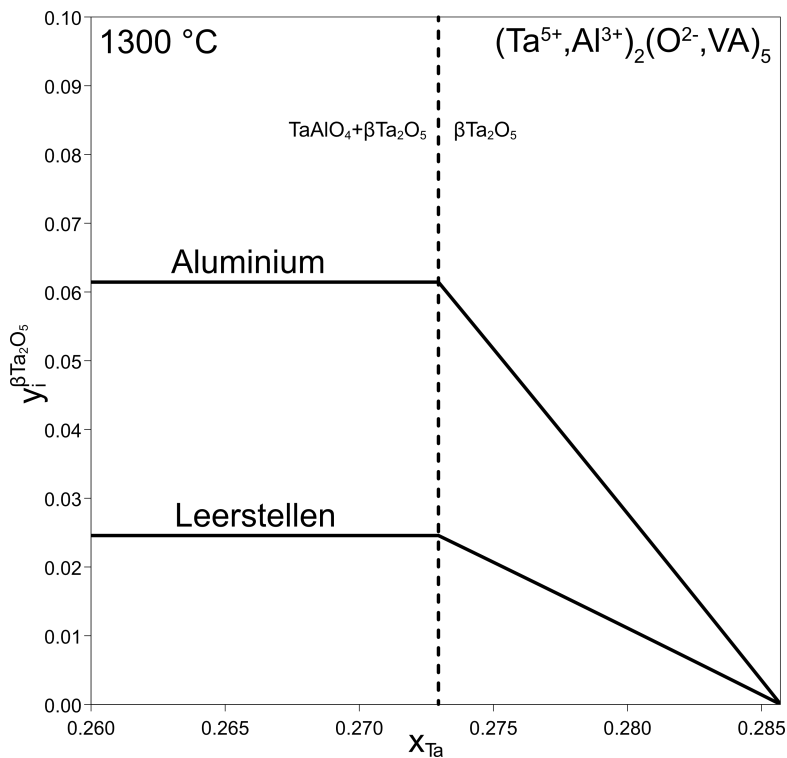


Abbildung 5.43: Untergitterbesetzungsanteile von Aluminium und Leerstellen in $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ bei 1300°C.

5.4 Zusammenfassung

Für das System Aluminium-Sauerstoff-Tantal wurden auf Grundlage der Literaturrecherche Schlüsselexperimente zur Aufklärung der Phasengleichgewichte durchgeführt. Der quasibinäre Schnitt $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ stellt dabei die größte Unbekannte des Systems dar. Durch röntgenografische Untersuchungen konnte das Oxid TaAlO_4 als einzige ternäre Festphase identifiziert werden. Das Tantalaluminat weist keinen Homogenitätsbereich auf. Der kongruente Schmelzpunkt wurde mittels Differenz-Thermoanalyse auf 1685°C bestimmt. Die Kristallsystem ist bei den untersuchten Temperaturen von 1300°C bis 1675°C monoklin. Die weiteren in der Literatur berichteten Modifikationen sind metastabil oder verunreinigungsstabilisiert. Mittels zweier dynamischer Differenzkalorimeter, die in überlappenden Temperaturbereichen betrieben wurden, konnte die Wärmekapazität des Oxids bestimmt werden. Die Werte reichen von $97,1 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ bei 0°C bis zu $154,2 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ bei 950°C . Durch eine Regression der experimentellen Daten wurde eine Maier-Kelley-Funktion zur mathematischen Beschreibung der Wärmekapazität aufgestellt. Die Funktion ist in Gleichung 5.1 gezeigt. Die Wärmeleitfähigkeit λ_{TaAlO_4} wurde aus der Wärmekapazität, der Dichte und der Temperaturleitfähigkeit errechnet. Die Temperaturleitfähigkeit α_{TaAlO_4} wurde dafür mittels Laser-Flash-Analyse im Bereich von 20°C bis 700°C bestimmt und beträgt von $0,017$ bis $0,005 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Die Dichte ρ_{TaAlO_4} wurde nach dem Archimedes-Prinzip bestimmt und beträgt für die gemessenen Proben im Mittel $6,07 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Daraus ergeben sich Werte der Wärmeleitfähigkeit von $0,039$ bis $0,015 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Eine Porositätskorrektur wurde durchgeführt und damit eine Wärmeleitfähigkeit für perfekt dichtes TaAlO_4 in Abbildung 5.15 dargestellt.

Die Liquiduslinie des quasibinären Schnitts $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ wurde mittels Differenz-Thermoanalyse bestimmt. Dabei zeigen sich abhängig von der Kühlrate und der Maximaltemperatur teilweise sehr signifikante Unterschiede in der Unterkühlung der Schmelze. Höhere Kühlraten und höhere Maximaltemperaturen führten in den Versuchen zu einer stärkeren Unterkühlung.

Die Löslichkeit von Al_2O_3 in den beiden thermodynamisch stabilen Ta_2O_5 Modifikationen wurde durch ein engmaschiges Netz aus unterschiedlichen Probenzusammensetzungen und untersuchten Temperaturen bestimmt. Dabei wurden Proben über eine Pulvermischung hergestellt, an Luft wärmebehandelt und in Wasser abgeschreckt. Durch die Lösung von Aluminium wird die orthorhombische Modifikation stark zu höheren Temperaturen hin stabilisiert: Bei 1675°C konnte $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ noch nachgewiesen werden. Im binären System O-Ta liegt die Phasenumwandlung bei 1320°C [30]. Die tetragonale Hochtemperaturmodifikation $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5$ löst auch Aluminiumoxid, jedoch in einem kleineren Ausmaß. In den abgeschreckten Proben liegt diese Modifikation nicht in einer tetragonalen Kristallstruktur vor, sondern in einer triklinen Elementarzelle. Dies ist bei reinem Ta_2O_5 und unter Lösen von Al_2O_3 der Fall. Aus den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie und der thermischen Analyse lässt sich auf eine peritektische Bildungsreaktion von $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ schließen: $\text{L} + \alpha\text{Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow \beta\text{Ta}_2\text{O}_5$.

Durch die Aufklärung der Phasengleichgewichte konnten in einer CALPHAD-Optimierung die thermodynamischen Parameter zur Beschreibung der Gibbs-Energie-Funktionen bestimmt werden. Der CALPHAD-Datensatz ermöglicht die Berechnung im Temperatur-Konzentrations-Raum des ternären Systems Al-O-Ta von 25°C bis zu 6000°C bei Standarddruck. Das Phasendiagramm des quasibinären Schnitts Al_2O_3 - Ta_2O_5 und isotherme Schnitte sind in Abschnitt 5.3 gezeigt. Ternäre Vierphasenreaktionen im Zusammensetzungsbereich nahe des quasibinären Schnitts Al_2O_3 - Ta_2O_5 wurden berechnet und diskutiert.

6 Materialsystem Al-Nb-O-Ta

Einzelne offene Fragestellungen bezüglich der Phasengleichgewichte, die das quaternäre System Al-Nb-O-Ta betreffen, werden in diesem Kapitel geklärt. Hierzu wird zunächst der relevante Teil der Literatur beleuchtet. Von Interesse sind Informationen zu quasibinären und quasiternären Schnitten, die im quaternären System an Mehrphasengleichgewichte mit der Gasphase anschließen. Betrachtet werden also Phasengleichgewichte von Oxidphasen der jeweils höchsten Oxidationsstufe der Elemente Aluminium, Niob und Tantal. Die beiden ternären Phasen NbAlO_4 und TaAlO_4 sind in den vorangegangenen Kapiteln bereits eingehend beschrieben und analysiert. Untersuchungen im System Nb_2O_5 - Ta_2O_5 liegen in der Literatur vor und werden evaluiert. Nachfolgend werden die Untersuchungen von Proben im System NbAlO_4 - TaAlO_4 , die in dieser Arbeit durchgeführt werden, beschrieben.

6.1 Literaturübersicht

Nach den von Goldschmidt [162] aufgestellten Gesetzmäßigkeiten müssen folgende Bedingungen für die Existenz von Mischkristallreihen erfüllt sein: a) der Ionenradius der Substitutionsatome muss ähnlich sein ($\Delta r < 15 \%$), b) die Valenzen der Substitutionsatome sollten gleich sein und c) die Kristallstruktur der Endzusammensetzungen müssen identisch sein. Die effektiven Ionenradien in Oxiden (Koordinationszahl sechs) von Tantal und Niob betragen beide 64 pm nach Shannon [163]. Aus diesen Gründen lässt sich schlussfolgern, dass Niob- und Tantalionen sich gegenseitig gut substituieren müssten.

Ein System mit entsprechend der CALPHAD-Methode thermodynamisch modellierten Phasen ist das quasibinäre System Nb_2O_5 - Ta_2O_5 . Die darin enthaltenen Phasen wurden auf Grundlage einer Literaturrecherche und Experimenten von Luo et al. [164] modelliert. Für alle auftretenden binären Phasen existieren große Löslichkeitsbereiche. Ein ternäres Oxid mit der Bezeichnung $\text{Nb}_4\text{Ta}_2\text{O}_{15}$ ist von 1700 K bis 1840 K stabil [164]. Der berechnete quasibinäre Schnitt von Luo et al. [164] ist in Abbildung 6.1 gezeigt. Da die Kristallstrukturen der Endzusammensetzungen nicht identisch sind, ist die oben genannte Bedingung „c)“ von Goldschmidt nicht erfüllt und es liegt keine durchgängige Mischkristallreihe vor. Dennoch zeigt sich die gute, gegenseitige Substituierbarkeit von Niob und Tantal.

Für die beiden ternären Oxide NbAlO_4 und TaAlO_4 sind die möglichen Löslichkeitsbereiche in der Literatur noch nicht aufgeklärt. Ausgedehnte Homogenitätsbereiche sind jedoch wegen der Ähnlichkeit der Niob- und Tantalionen zu erwarten. Zudem sind die thermodynamisch stabilen Kristallstrukturen von NbAlO_4 und TaAlO_4 gleich (siehe Kapitel 4.1.2 und 5.1.2). Im Rahmen der Masterarbeit von Alves [165] wurden Röntgendiffraktogramme und Rasterelektronenmikroskopiebilder mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie von Proben im quasiternären isothermen Schnitt Al_2O_3 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5 veröffentlicht. In den Analysen der Röntgendiffraktogramme wird nicht auf eine Reflexlagenverschiebung durch Substitution der Refraktärmetallionen eingegangen. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie zeigt eine Substitution von Niob- und Tantalionen in den ternären Oxiden. Die postulierten Phasengebiete des quasiternären Systems werden für 1300°C im hypothetischen isothermen Schnitt in Abbildung 6.2 gezeigt. Untersucht wurden Proben nach 72 h und 222 h Wärmebehandlung bei 1300°C . Im Gegensatz zu den Homogenitätsbereichen der binären Oxide, sind mögliche Homogenitätsbereiche der ternären Oxide nicht Teil der Diskussion und sind dementsprechend nicht in Abbildung 6.2 enthalten. Zhang et al. [166] synthetisierten aus den binären Oxiden Al_2O_3 , Nb_2O_5 und Ta_2O_5 einphasige Proben der Zusammensetzung $\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{AlO}_4$. Aus einer Rietveld-Analyse wurden die Gitterparameter der Einheitszelle bestimmt. In deren Arbeit wurden ebenso die ternären Oxide NbAlO_4 und TaAlO_4 als Referenzproben hergestellt. Bei der Betrachtung der (110)-Reflexlage von $\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{AlO}_4$ zeigt sich eine Verschiebung zu einem größeren 2θ -Wert gegenüber den ternären Oxiden, wobei die (110)-Reflexlage von beiden ternären Oxiden nahezu am gleichen 2θ -Wert liegen. Dies widerspricht den Informationen aus den PDF-5+ Karteikarten [11]. Weitere Reflexlagen wurden nicht näher beschrieben.

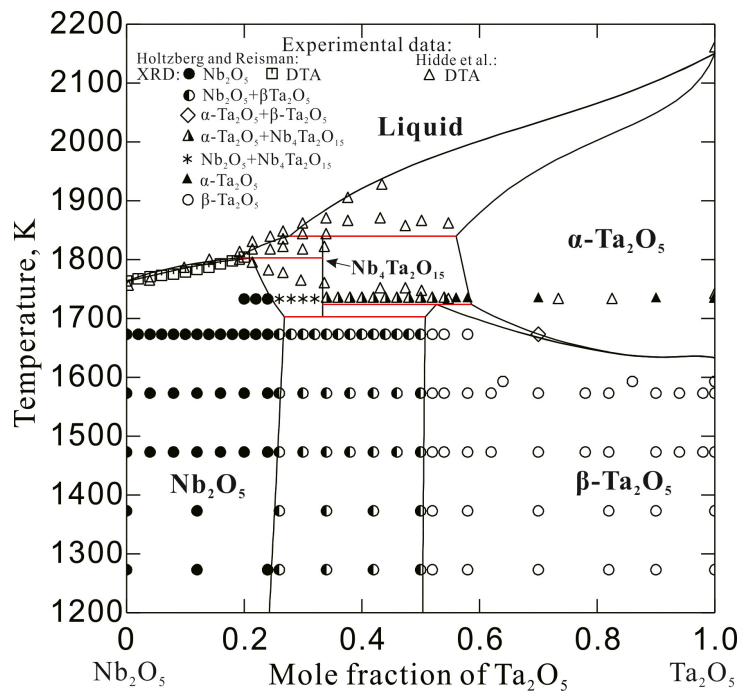


Abbildung 6.1: Berechneter quasibinärer Schnitt Nb_2O_5 - Ta_2O_5 [164] mit experimentellen Datenpunkten [167, 168].

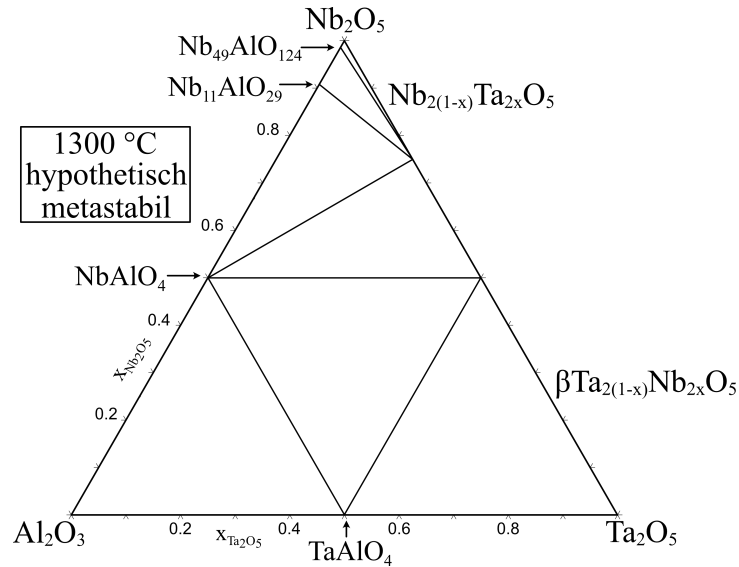


Abbildung 6.2: Hypothetischer metastabiler isothermer Schnitt bei 1300°C des quasiternären Systems Al_2O_3 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5 (nach Alves [165]).

6.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

An Luft wärmebehandelte Pulvermischungen (mechanische Mischung, bindemittelfrei, kaltisostatisch gepresst) werden analysiert. Die Wärmebehandlung fand für 72 Stunden bei 1500°C in einem Muffelofen mit anschließender Abkühlung im Ofen statt. Der Ofen verfügt über keine aktive Kühlung. Der Ofen steuert das Abkühlen mit $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ bis circa 1000°C. Bei niedrigeren Temperaturen nimmt die Kühlrate ab. Je ein Bruchstück der scheibenförmigen Proben wird für die Rasterelektronenmikroskopie warmeingebettet und der Rest der Probe für die Röntgendiffraktometrie gemörsert. Das gemörserte Pulver wird erneut kaltisostatisch gepresst und für weitere 72 h wärmebehandelt, um eine Gesamtdauer der Wärmebehandlung von 144 h zu erreichen. Aus diesen Proben werden nach identischem Schema Proben für die Analysen mittels Röntgendiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie hergestellt.

Untersucht werden Proben des potenziellen Mischkristalls $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$ für folgende x -Werte: 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1. Die Diffraktogramme für $x=0$ und $x=1$ stammen aus den Probenanalysen zur Bestimmung der ternären Phasengleichgewichte in Kapitel 4 und Kapitel 5. In Tabelle 6.1 sind die nominellen und eingewogenen Zusammensetzungen der Proben gelistet. Zu erkennen ist, dass alle Proben einen leichten Überschuss an Pentoxiden gegenüber Aluminiumoxid enthalten. Zu erwarten ist nach der Darstellung von Alves [165] in den Proben ein kleiner Rest an Zweitphase bestehend aus Ta_2O_5 . Ta_2O_5 muss entsprechend der Resultate aus Kapitel 5 zusätzlich zur dargestellten Löslichkeit von Nb_2O_5 auch eine Löslichkeit von Al_2O_3 aufweisen.

Tabelle 6.1: Probentabelle für $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$.

$\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ta}_2\text{O}_5$		$\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5)$	
x	nominell	Einwaage	nominell	Einwaage
0,25	4:1:3	3,997 : 0,999 : 3,005	1:1	1:1,002
0,5	4:2:2	3,986 : 2,014 : 2,000	1:1	1:1,007
0,75	4:3:1	3,988 : 2,990 : 1,022	1:1	1:1,006

6.2.1 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktogramme der hergestellten $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$ -Proben weisen im 2θ -Bereich von 10° bis 90° über 100 Reflexlagen auf. Für die Analyse der zusammensetzungsabhängigen Gleichgewichte werden in diesem Kapitel nur relevante und repräsentative Ausschnitte der Diffraktogramme betrachtet.

In Abbildung 6.3 wird der Vergleich zur Arbeit von Zhang et al. [166] gezeigt. Zhang et al. betrachteten für $x=0,5$ die Verschiebung des intensivsten Reflexes – (110) bei circa $25^\circ 2\theta$. Die gezeigten (110)-Reflexlagen von NbAlO_4 und TaAlO_4 liegen nahezu auf der gleichen Position. In Abbildung 6.3a) sind die in dieser Arbeit gemessenen Reflexe zu sehen. Die Reflexlagen aus den PDF5+-Karteikarten sind als gestrichelte Linien eingezeichnet. Alle gemessenen Reflexlagen liegen zwischen den Werten der PDF5+-Werte, wie man es nach der Vegard'schen Regel [169] erwarten würde. Die Reflexlage verschiebt sich mit steigendem Tantalanteil hin zu kleineren 2θ -Werten.

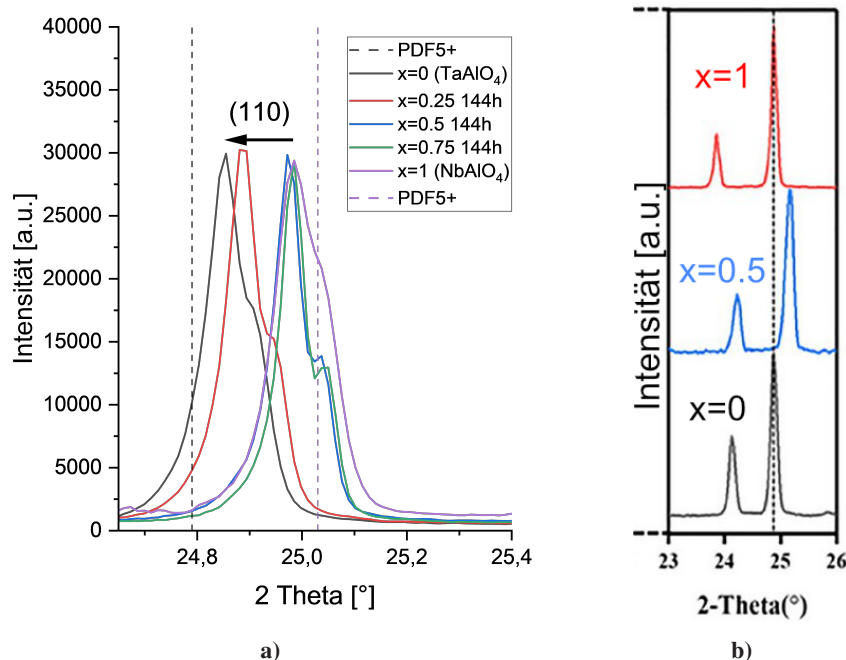


Abbildung 6.3: Vergleich der (110)-Reflexlagen in Abhängigkeit der Zusammensetzung von $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$; a) Diese Arbeit; b) Zhang et al. [166].

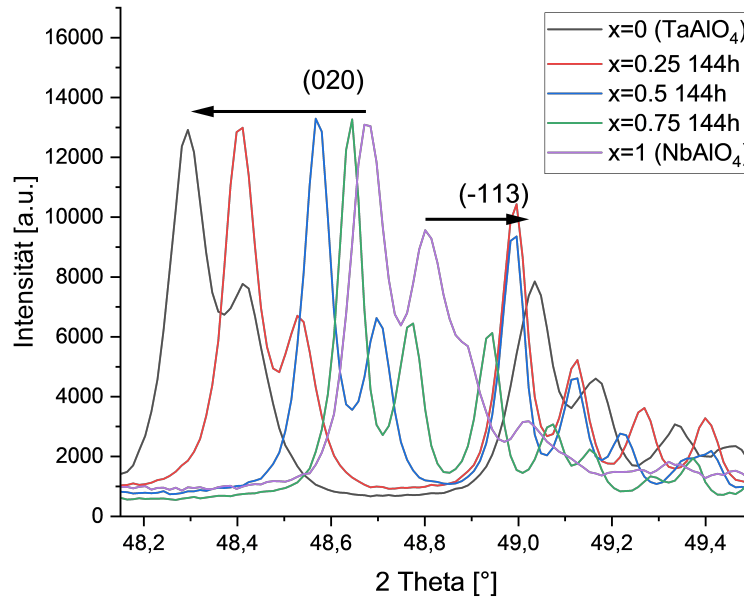


Abbildung 6.4: (020)- und $(\bar{1}13)$ -Reflexlagen in Abhängigkeit der Zusammensetzung von $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$.

In Abbildung 6.4 werden vorrangig die beiden Reflexlagen (020) und $(\bar{1}13)$ dargestellt, wobei noch intensitätsschwächere Reflexlagen im gezeigten Ausschnitt enthalten sind. Die beiden Reflexlagen für NbAlO_4 ($x=1$) liegen so nah beieinander, dass die $K_{\alpha 1}$ -Position des $(\bar{1}13)$ -Reflexes mit der $K_{\alpha 2}$ -Position des (020)-Reflexes zusammenfällt. Bei $48,85^\circ$ ist der $(\bar{1}13)$ -Reflex ($K_{\alpha 1}$) als Schulter zu erkennen. Dahingegen sind die beiden Reflexlagen für TaAlO_4 ($x=0$) deutlich zu unterscheiden. Wie für eine Mischkristallreihe zu erwarten ist, liegen die Reflexlagen für $0 < x < 1$ zwischen denen der ternären Oxide. Die intensitätsschwachen Reflexlagen bei $2\theta > 49^\circ$ sind den Reflexlagen (312) und (402) zuzuordnen.

Wie bereits eingangs in diesem Kapitel (Tabelle 6.1) gezeigt, sind Zweitphasen mit geringem Volumenanteil zu erwarten. In Abbildung 6.5 und Abbildung 6.6 sind die Ausschnitte der Diffraktogramme zu sehen, die die intensitätsstärksten Reflexlagen der binären Pentoxide enthalten. In Abbildung 6.5 werden die Diffraktogramme der Proben nach 72 h sowie 144 h Wärmebehandlung gezeigt. Zusätzlich dazu sind die Diffraktogramme von reinem Nb_2O_5 und NbAlO_4 abgebildet. Gestrichelt sind die Reflexlagen des binären Oxids verdeutlicht. Die quaternären Proben sind frei von Nb_2O_5 -Resten. Keine der Proben zeigt eine zu Nb_2O_5 zuordenbare Reflexlage. In Abbildung 6.6 ist die Aufstellung der Messergebnisse im Vergleich zu den binären Oxiden des Tantal und dem ternären TaAlO_4 gegeben. Als Referenzdateien für die binären Oxide werden solche mit gelöstem Al_2O_3 gewählt, um die eventuell auftretenden Reflexlagenverschiebungen gegenüber den reinen Pentoxiden zu beachten. Die Reflexlagen der Hochtemperaturmodifikation $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ können in den Diffraktogrammen der quaternären Proben nicht wiedergefunden werden. Dahingegen können bei circa $22,9^\circ$ Reflexlagen in beiden Proben für $x=0,25$ und der „72 h Probe“ für $x=0,5$ identifiziert werden, die nicht zu TaAlO_4 gehören. Sie liegen an Position der (001)-Reflexlage von $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$. Bei

$x=0,5$ ist die Reflexlage des Pentoxids nach 144 h Wärmebehandlung nicht mehr zu erkennen. An der Position der β - Ta_2O_5 (1110)-Reflexlage (verdeutlicht: (1 11 0)) zeigen die Diffraktogramme beider ternären Oxide sowie der quaternären Oxide ebenfalls eine intensitätsschwache Reflexlage bei $28,2^\circ$. Dabei handelt es sich vermutlich um die ($\bar{2}02$)-Reflexlage, wobei diese nur für NbAlO_4 indiziert ist. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass sich das Pentoxid nun vollständig (im Rahmen der Detektionsgrenze des Diffraktometers) in der Hauptphase gelöst hat.

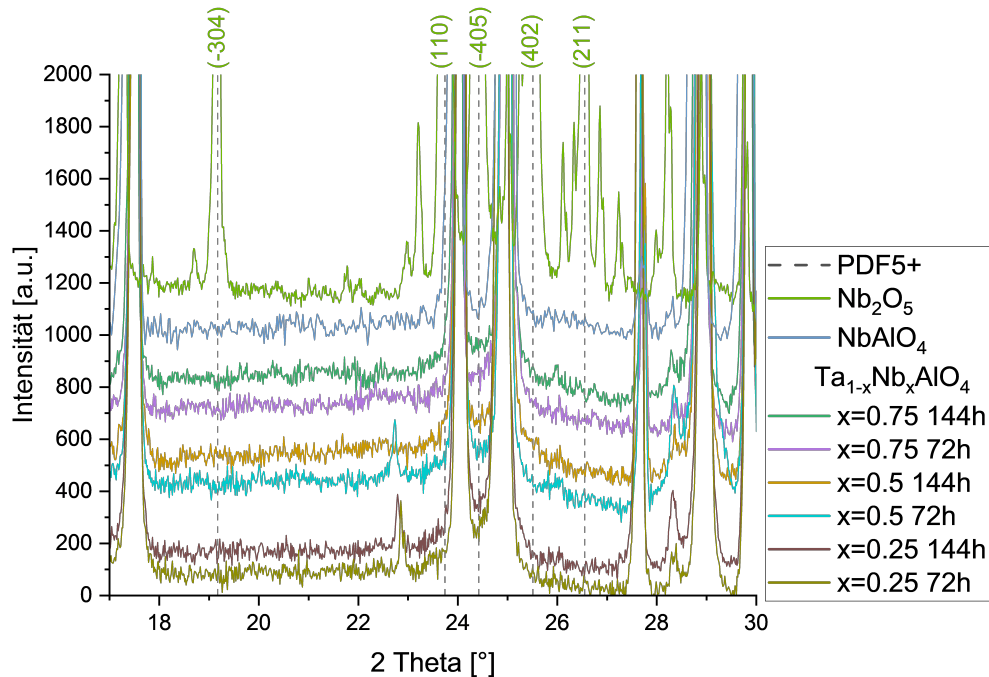


Abbildung 6.5: Analyse der Einphasigkeit von $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$ -Proben durch Betrachtung der möglichen Zweitphase Nb_2O_5 .

Durch eine Rietveld-Verfeinerung werden die Gitterparameter der Proben errechnet. Die R-Werte nach der Verfeinerung sind mit 15 bis 30 groß. Dies liegt an einzelnen Reflexlagen, die eine unerwartet hohe Intensität im Vergleich zu den restlichen Reflexlagen besitzen. Die Reflexe vom Typ (00X) sind davon vorrangig betroffen. Ein solches Verhalten kommt dadurch zustande, dass einzelne Beugungsebenen eine signifikant höhere Streudichte als andere besitzen. Ein Beispiel hierfür sind Vorzugsorientierungen beim Kornwachstum. In einer pulverförmigen Probe liegt eine zufällige Orientierung der Partikel und Körner vor. Eine weitere Möglichkeit sind deutliche Abweichungen in den Besetzungsdichten für die Atompositionen gegenüber Besetzungsdichten in der Probe, dessen Diffraktogramm in die PDF-5+ Datenbank aufgenommen wurde. Eine solch detaillierte Strukturaufklärung wird im Rahmen dieser Arbeit nicht verfolgt und sollte an Einkristallen durchgeführt werden. Die ermittelten Gitterparameter sind vom beschriebenen Phänomen jedoch unabhängig, da sie nur von der Reflexlage und nicht von der Intensität abhängen. Die Gitterparameter sind in Tabelle 6.2 gegeben. Zusätzlich dazu werden weitere experimentelle Arbeiten aus der Literatur zum Vergleich gelistet.

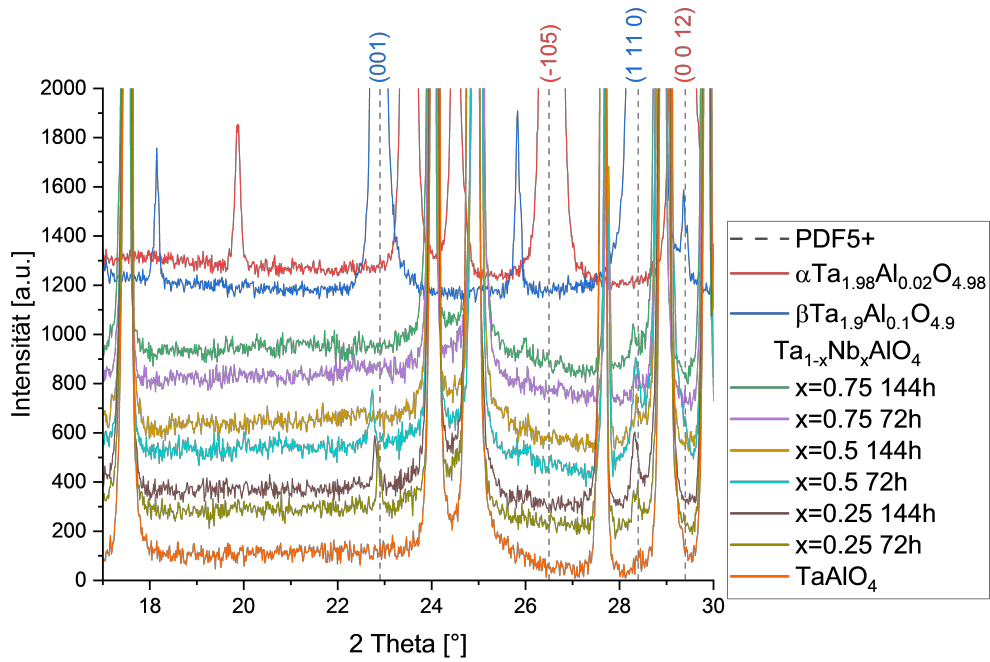


Abbildung 6.6: Analyse der Einphasigkeit von $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$ -Proben durch Betrachtung der möglichen Zweitphase Ta_2O_5 .

Tabelle 6.2: Gitterparameter von $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$. Allgemein angenommene Unsicherheit aus Abschnitt 2.2.2.1: $\leq 0,01 \text{ \AA}$.

x ($\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$)	a [$\text{\AA}$]	b [$\text{\AA}$]	c [$\text{\AA}$]	β [$^\circ$]	Referenz
0 (TaAlO_4)	12,143	3,766	6,457	107,689	Diese Arbeit
	12,135	3,776	6,449	107,740	PDF# 04-027-7972 [11]
	12,140	3,769	6,452	107,730	Wang et al. [143]
0,25	12,143	3,757	6,467	107,666	Diese Arbeit
0,5	12,146	3,750	6,473	107,644	Diese Arbeit
	12,164	3,748	6,484	107,670	Zhang et al. [166]
0,75	12,150	3,740	6,481	107,623	Diese Arbeit
1 (NbAlO_4)	12,153	3,734	6,488	107,626	Diese Arbeit
	12,151	3,735	6,486	107,630	PDF# 01-073-6074 [11]
	12,166	3,739	6,494	107,650	Tabero [170]
	12,156	3,735	6,489	107,613	Rawn et al. [171]

In Abbildung 6.7 sind die Gitterparameter grafisch dargestellt. Jeweils als gestrichelte Linie ist die lineare Verbindung (Vegard'sche Regel) zwischen den experimentell bestimmten Gitterparametern der ternären Oxide zu sehen. Im Idealfall würden die Gitterparameter der Mischkristallreihe auf dieser Linie liegen. Abbildung 6.7a) zeigt die ermittelten a-Parameter der Einheitszelle. Zu erkennen ist, dass nach 72 h Wärmebehandlung die ermittelten Werte die lineare Verbindung gut widerspiegeln. Nach 144 h Wärmebehandlung liegen die ermittelten Werte für $x = 0,5$ und $x = 0,75$ nah an der linearen Interpolation der Parameter der ternären Oxide. Einzig für $x = 0,25$ weicht der Wert leicht zu geringeren

Werten ab. Die nach 144 h Wärmebehandlungsdauer ermittelten Werte liegen näher an der Interpolation nach Vegard. Wie groß die Abweichungen in der Literatur sein können, zeigen die Werte aus den Arbeiten von Zhang et al. [166] für $x = 0,5$ und Tabero [170] für $x = 1$. Für den b-Parameter zeigt Abbildung 6.7b) die grafische Darstellung. Bis auf die 144 h wärmebehandelte Probe bei $x = 0,5$ liegen die in dieser Arbeit ermittelten Werte sehr nahe an der Interpolation zwischen den ternären Oxiden. Die Literaturwerte für den b-Parameter liegen insgesamt näher beieinander als bei den restlichen Parametern. Für den c-Parameter lässt sich in Abbildung 6.7c) ebenfalls keine eindeutige Tendenz in Abhängigkeit der Wärmebehandlungsdauer erkennen. Insgesamt liegen die ermittelten Werte auch hier nah an der Parameterinterpolation zwischen TaAlO_4 und NbAlO_4 .

Für den Winkel β der monoklinen Kristallstruktur ergibt sich aus den ermittelten Werten kein erkennbar lineares Verhalten. Die Werte der „72 h-Proben“ zeigen ein lineares Verhalten, welches in Verlängerung den Wert von TaAlO_4 gut abbilden würde, jedoch einen signifikant niedrigeren Wert für NbAlO_4 ergeben würde. Bei den Proben, die 144 h wärmebehandelt wurden, lässt sich kein lineares Verhalten des Gitterparameters erkennen. Die Abweichungen der experimentellen Datenpunkte gegenüber der linearen Interpolation betragen weniger als 0,025 %. Für eine genauere Bewertung des Winkels β werden für zukünftige Arbeiten röntgenografische Experimente an Einkristallen für eine bessere Strukturaufklärung empfohlen. Unter Betrachtung der Qualität der Rietveld-Verfeinerung, sind die sehr geringen Abweichungen von β von der linearen Interpolation kein Grund, die Mischkristallreihe in Frage zu stellen. Die aus den Gitterparametern berechneten Volumina der Einheitszellen sind in Abbildung 6.7e) gezeigt.

In Abschnitt 4.1 (ab S. 57) und Abschnitt 5.1 (ab S. 99) sind die monoklinen Kristallstrukturen der beiden ternären Oxide detailliert beschrieben. Zwischen den Kristallstrukturen der beiden Oxide existiert ein Unterschied: In NbAlO_4 sind die Aluminium- und Nibbionen auf zwei Wyckoff-Positionen verteilt, wohingegen in TaAlO_4 die beiden Ionensorten auf jeweils einer eigenen Wyckoff-Lage zu finden sind und keine gegenseitige Substitution existiert. Eine Temperaturabhängigkeit der Besetzungsanteile ist weder in der Literatur nicht beschrieben, noch werden sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Im Zusammensetzungsbereich des quaternären Oxids $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$, zwischen $x = 1$ und $x = 0$, muss somit für Aluminium der Übergang von einer Verteilung auf zwei Wyckoff-Positionen zu einer Besetzung einer einzelnen Wyckoff-Position existieren. Die vorliegenden Rietveld-Analysen sind für eine Bewertung dieses Verhaltens nicht geeignet. Zukünftige Arbeiten an Einkristallen könnten darüber Aufschluss geben. Möglich ist ein linear von der Zusammensetzung abhängiges Abnehmen der Besetzungswahrscheinlichkeit von Aluminium auf der Refraktärmetallposition, von $x = 1$ hin zu $x = 0$.

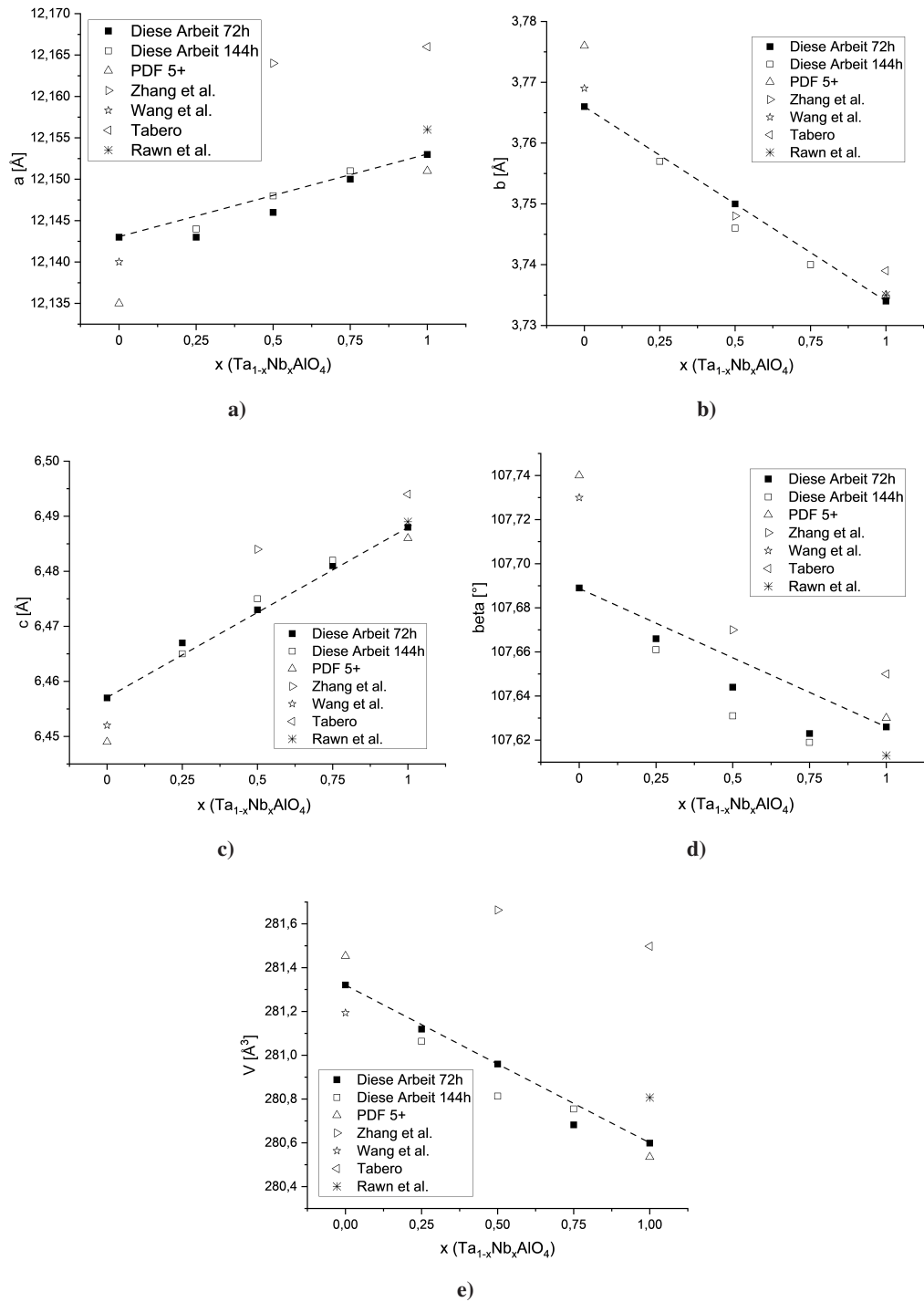


Abbildung 6.7: Gitterparameter von $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$: a) Gitterparameter a ; b) Gitterparameter b ; c) Gitterparameter c ; d) Gitterparameter β und e) Volumen der Einheitszelle. Allgemein angenommene Unsicherheit für die Gitterparameter a , b und c aus Abschnitt 2.2.2.1: $\leq 0,01$ Å. Werte aus dieser Arbeit und Literaturwerte [11, 143, 166, 170, 171].

6.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Aus den in Tabelle 6.1 (S. 148) genannten Proben werden nach den Wärmebehandlungen Bruchstücke entnommen. Sie werden in leitfähigem Warmeinbettmittel eingebettet, geschliffen, poliert und mit Kohlenstoff beschichtet. Diese Proben werden im Rasterelektronenmikroskop nach Hinweisen auf Zweitphasen untersucht. Für die 72 h wärmebehandelten Proben werden zusätzlich zu den Aufnahmen aus Sekundärelektronen und Rückstreuielektronen auch Daten aus der energiedispersiven Röntgenspektroskopie mitaufgezeichnet und in elementspezifischen Pixelbildern (Flächenanalyse) ausgegeben. Mit den röntgenspektroskopischen Daten lassen sich Rückschlüsse auf die Elementverteilung in den Phasen ziehen, wobei in den nachfolgenden Analysen die Ergebnisse nur qualitativ betrachtet werden. Dies liegt daran, dass im genutzten Energiespektrum bis 15 keV die detektierte Strahlung des Elektronenübergangs in die L-Schale von Niob nahezu die gleiche Energie hat, wie die Strahlung des Elektronenübergangs in die M-Schale von Tantal [23]. Emissionen von Übergängen in die K-Schale von Niob liegen energetisch über der verwendeten Beschleunigungsspannung. Die gemessenen Intensitäten der Emissionsstrahlung der Elektronenübergänge aus der M-Schale von Niob gehen im „Rauschen der Messung“ unter, und wären zudem wieder überlagert mit der Emissionsstrahlung der Elektronenübergänge aus der N-Schale von Tantal [23]. Für die 144 h wärmebehandelten Proben wird mit Aufnahmen der Rückstreuielektronen überprüft, ob sich die nach 72 h gebildeten Phasen wiederfinden lassen.

In Abbildung 6.8 sind die Aufnahmen für $\text{Ta}_{0,75}\text{Nb}_{0,25}\text{AlO}_4$ ($x = 0,25$; 72 h Wärmebehandlung) zu sehen. Bereits im Sekundärelektronenbild (Abbildung 6.8a)) lassen sich leichte Kontrastunterschiede erkennen, die in der Rückstreuielektronen-Aufnahme (Abbildung 6.8b)) sehr deutlich zu erkennen sind. Diese Kontraste lassen sich zwei Phasen zuordnen: Eine graue Matrixphase und eine hell abgebildete zweite Phase. Die Aluminium- und Sauerstoffverteilung ist im betrachteten Ausschnitt gleichbleibend (siehe Abbildung 6.8c) und Abbildung 6.8d)), wobei die zu erkennenden Strukturen so klein sind, dass das Wechselwirkungsvolumen des Elektronenstrahls zusammen mit den niedrigen Energieniveaus von Al und O ausreichend sein kann, sodass die Strukturen nicht mehr abgebildet werden. In Abbildung 6.8e) und Abbildung 6.8f) sind deutliche Kontrastunterschiede zu erkennen. Dabei fällt auf, dass die an Niob verarmten Zonen einen erhöhten Tantalanteil aufweisen. Die niobarmen Bereiche liegen an den in der Rückstreuielektronen-Aufnahme hell abgebildeten Stellen. Die grau abgebildete Matrix ist $\text{Ta}_{0,75}\text{Nb}_{0,25}\text{AlO}_4$. Es können zwei Hypothesen für die „helle“ Phase aufgestellt werden: a) es handelt sich um einen Rest an Tantalpentoxid mit gelöstem Al und Nb und b) es handelt sich um $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$ mit $x \approx 0$. Durch den konstant dargestellten Al-Anteil in Abbildung 6.8c) könnte Hypothese b) korrekt sein, da der Al-Anteil in TaAlO_4 gleich dem in $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$ ist. Unter Betrachtung der Resultate aus der Röntgendiffraktometrie aus Abschnitt 6.2.1 (S. 148) ist Hypothese a) jedoch wahrscheinlicher, und man muss davon ausgehen, dass die Auflösungsgrenze in der energiedispersiven Röntgenspektroskopie

für Aluminium in der untersuchten Probe unterschritten ist. Lügen zwei $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$ -Phasen mit $x_1 \approx 0,25$ und $x_2 \approx 0$ vor, so müssten die Reflexlagen im Röntgendiffraktogramm entweder doppelt auftauchen oder die gemessenen Reflexlagen eine Doppelspitze, eine Schulter oder eine signifikante Verbreiterung aufweisen. Dies ist nicht der Fall. Für $x = 0,25$ konnten zudem in den Röntgendiffraktogrammen (Abbildung 6.6, S. 151) Reste von Ta_2O_5 nachgewiesen werden. Aus der Untersuchung zur Nachweisgrenze des Röntgendiffraktometers ist in Abschnitt 2.2.2.1 (S. 12) gezeigt, dass 1,6 Vol.% Ta_2O_5 in TaAlO_4 nachgewiesen werden können. Somit ist dieser Wert als Mindestanteil an Zweitphase in der untersuchten Probe anzunehmen.

Nach 144 h Wärmebehandlung wird für die Zusammensetzung $x = 0,25$ die Rückstreu-elektronen-Aufnahme in Abbildung 6.9 erstellt. Nach wie vor zeigen sich Kontrastunterschiede, die die im vorigen Absatz beschriebenen Phasen erneut abbilden. Unter Hinzuziehen der Ergebnisse aus der Röntgendiffraktometrie lässt sich schlussfolgern, dass die Zweitphase Ta_2O_5 unter Lösung von Al und Nb weiterhin vorliegt. Aus Tabelle 6.1 geht nur ein kleiner Überschuss von 0,1 mol% an Ta_2O_5 aus der Einwaage hervor, welcher sich auch durch lange Wärmebehandlungszeiten nicht löst und nicht zu $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$ reagiert. Die verbleibenden Reste sind nicht vollständig reagiert. Trotzdem zeigen die Resultate, dass bei $x = 0,25$ die Phase $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$ keine signifikante Abweichung vom Verhältnis $(\text{Nb} + \text{Ta})\text{:Al:O } 1\text{:}1\text{:}4$ zulässt.

In Abbildung 6.10 sind die Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie mit Daten der energiedispersiven Röntgenspektroskopie für die Zusammensetzung $\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{AlO}_4$ ($x = 0,5$) gezeigt. Im Sekundärelektronenbild (Abbildung 6.10a)) sind leichte Kontrastunterschiede in den Körnern zu erkennen. Diese Kontraste zeigen sich in Abbildung 6.10b) sehr deutlich. Es ergibt sich ein ähnliches Gefügebild wie für $x = 0,25$. Leichte Unterschiede sind in der direkten Umgebung zwischen den hell abgebildeten Gebieten und der grauen Matrixphase zu erkennen. Bei einer Zusammensetzung von $x = 0,5$ sind weitere Graustufen im Abbild der Rückstreu-elektronen zu erkennen, was auf einen Gradienten in der Zusammensetzung hindeutet. Für $x = 0,25$ erscheinen die Grenzen zwischen den beiden Phasen ohne weitere Schattierungen. In Abbildung 6.10c) und Abbildung 6.10d) sind die Verteilungen von Aluminium und Sauerstoff zu sehen. In beiden Messung sind keine Unterschiede in der Punktdichte der Bilder zu erkennen. Die in Abbildung 6.10f) hell erscheinenden Flächen zeigen eine höhere Punktdichte und weisen damit eine höhere Tantalkonzentration auf. Diese Bereiche zeigen eine verringerte Niobkonzentration (siehe Abbildung 6.10e)). Im Gegensatz zu $x = 0,25$ ergibt die Messung auch zusätzlich Bereiche mit einer Niobanreicherung, die in Abbildung 6.10e) als helle Bereiche zu erkennen sind. Diese Bereiche sind in der Rückstreu-elektronen-Aufnahme schwarz dargestellt und deuten auf Porosität hin. Demzufolge handelt es sich bei den weißen Flächen in Abbildung 6.10e) um Fehler in der Berechnung der im Sensor gemessenen Intensitäten. Die Summe der Atomprozente der vier Elemente ergibt immer 100. Werden in einer Pore für alle Elemente kaum Intensitäten registriert, sind die errechneten Atomprozentzahlen nicht aussagekräftig.

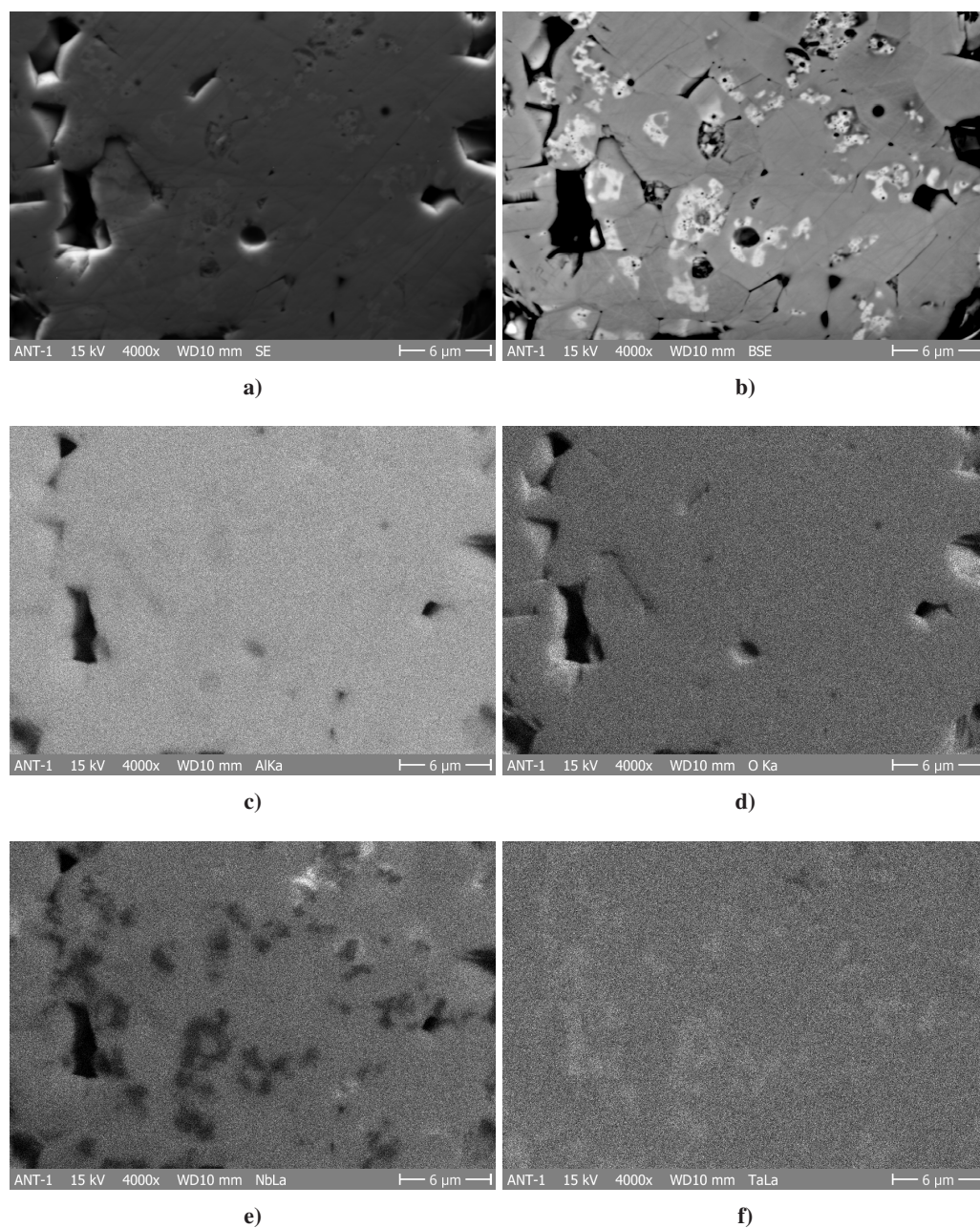


Abbildung 6.8: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen (mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie) der $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$ -Probe mit $x=0,25$ nach 72 h Wärmebehandlung; a) Sekundärelektronenaufnahme; b) Rückstreuелеlektronen-Aufnahme; c) Aluminium-Verteilung; d) Sauerstoff-Verteilung; e) Niob-Verteilung; f) Tantal-Verteilung.

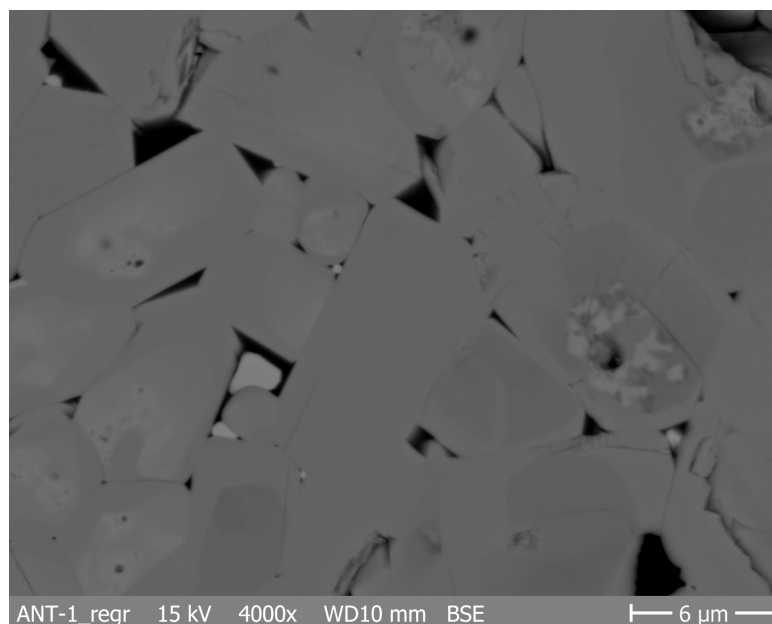


Abbildung 6.9: Rückstreuelektronen-Aufnahme der $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$ -Probe mit $x=0,25$ nach 144 h Wärmebehandlung.

In Abbildung 6.11 sind für $x=0,5$ nach 144 h Wärmebehandlung noch leichte Kontrastunterschiede zu erkennen. Eine Punktanalyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie an der mit dem roten Pfeil markierten Stelle, wies eine unveränderte Aluminiumkonzentration, gegenüber der grau dargestellten Matrixphase, und ein größeres Tantal zu Niob Verhältnis auf. Im Röntgendiffraktogramm konnten keine Reflexlagen einer zweiten Phase identifiziert werden. Die mit dem roten Pfeil markierte Phase muss somit einen Volumenanteil unter der Nachweisgrenze von 1,6 Vol.% in der Probe einnehmen. Dies wiederum bedeutet, dass die Zusammensetzung der gewünschten $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$ -Phase nahezu gleich der Einwaage sein muss und $x=0,5$ gilt. Eine genaue, quantitative Auswertung des Signals wird aufgrund der bereits erläuterten Überlappungen der Übergangsenergiewerte der Tantal- und Niobelektren nicht durchgeführt.

Die Auswertung der Aufnahmen von Proben mit $x=0,75$ nach 72 h Wärmebehandlung ergibt eine ähnliche Phasenverteilung wie für $x=0,5$. In Abbildung 6.12 sind die Bilder und Resultate der energiedispersiven Röntgenspektroskopie dargestellt. Das Sekundärelektronenbild (Abbildung 6.12a)) und die Rückstreuelektronen-Aufnahme (Abbildung 6.12b)) lassen deutlich abgegrenzte Bereiche mit verändertem Kontrast erkennen. Eine Zweitphase muss vorhanden sein. Zusätzlich ist ein einzelnes Korn mit anderer Morphologie als die übrigen hell dargestellten Bereiche erkennbar (roter Pfeil in Abbildung 6.12b)). In Abbildung 6.12c) und Abbildung 6.12d) ist kein Unterschied in der Verteilung der Sauerstoff- und Aluminiumatome zu sehen. In Abbildung 6.12e) ist zu erkennen, dass die in der Aufnahme der Rückstreuelektronen mit dem roten Pfeil markierte Stelle einen deutlich erhöhten Niobanteil aufweist. Es handelt sich um einen nicht ausreichend mit Aluminium- und Tantaloxid reagierten Rest Nb_2O_5 . Für die restlichen hell dargestellten Flächen ergibt sich die gleiche Schlussfolgerung wie für $x=0,5$ in den vorangegangenen Absätzen. Im Röntgendiffraktogramm der Probe mit $x=0,75$ lässt sich

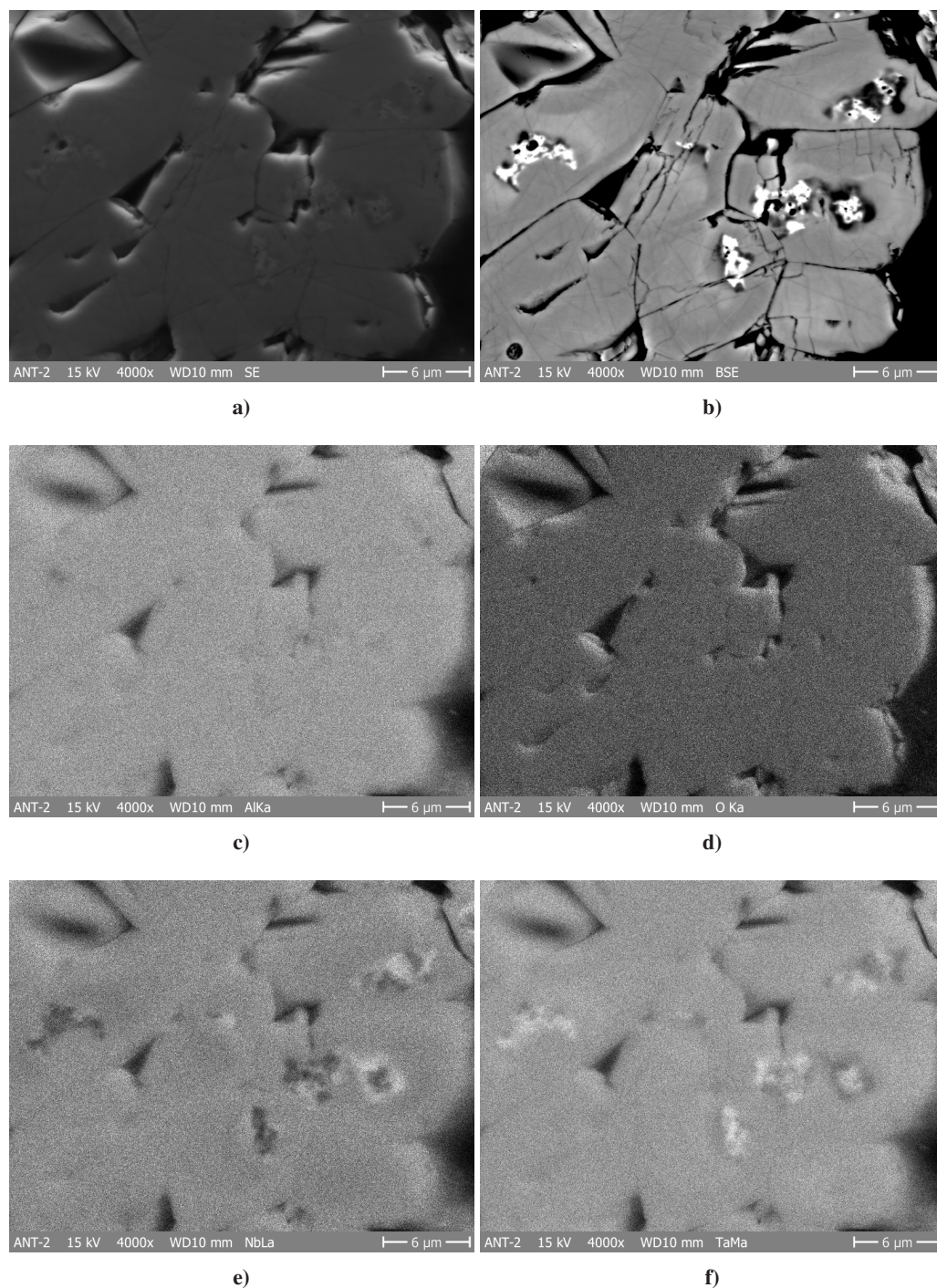


Abbildung 6.10: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen (mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie) der $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$ -Probe mit $x=0,5$ nach 72 h Wärmebehandlung; a) Sekundärelektronenaufnahme; b) Rückstreuelektronen-Aufnahme; c) Aluminium-Verteilung; d) Sauerstoff-Verteilung; e) Niob-Verteilung; f) Tantal-Verteilung.

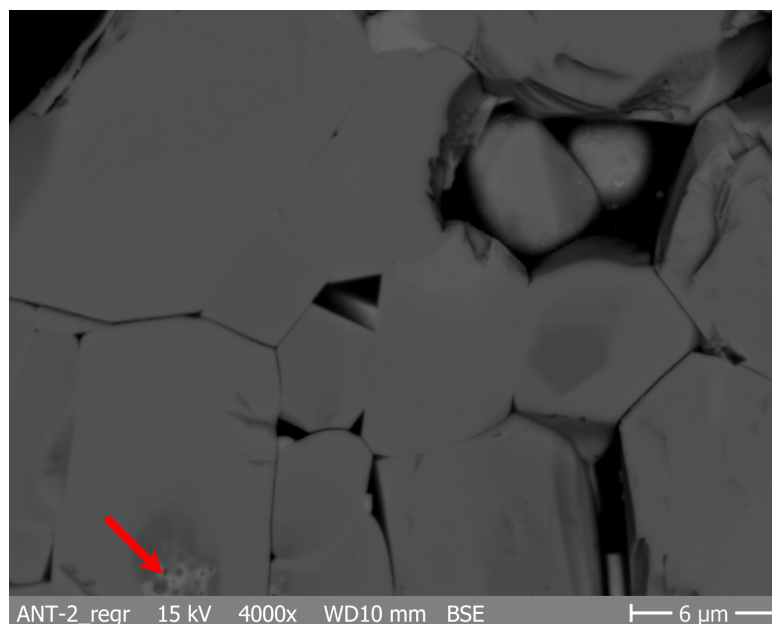


Abbildung 6.11: Rückstreuelektronen-Aufnahme der $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$ -Probe mit $x=0,5$ nach 144 h Wärmebehandlung.

bereits nach 72 h Wärmebehandlung keine Reflexlage einer Zweitphase erkennen. Die Volumenanteile, der in den Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops identifizierten Zweitphasen, müssen geringer sein als die Nachweisgrenze von 1,6 Vol.%. Die Zusammensetzung der Matrixphase weicht demzufolge nicht signifikant von der nominellen Zusammensetzung ab und $x=0,75$ kann für die Probe angenommen werden.

Nach 144 h Wärmebehandlung weist die Probe mit $x=0,75$ noch kleine Bereiche mit verändertem Kontrast in der Aufnahme der Rückstreuelektronen (Abbildung 6.13) auf. In den Röntgendiffraktogrammen lassen sich keine Reflexlagen einer Zweitphase erkennen, woraus auch für diese Probe wieder geschlossen wird, dass der Volumenanteil so klein ist, dass für die Betrachtung der Zusammensetzung der Hauptphase die Zweitphase vernachlässigt werden kann und $x=0,75$ für die Hauptphase angenommen wird.

Für $x=0,25$, $x=0,5$ und $x=0,75$ sind 144 h Wärmebehandlung mit Mörsern und erneutem Pressen nach 72 h Glühen nicht ausreichend, um eine vollständig homogene Probe aus den oxidischen Ausgangspulvern herzustellen. Die Pulver werden vor und während der initialen Probenherstellung nicht gemahlen und im Auslieferungszustand gemischt. Mahlen in einer Kugelmühle oder die Herstellung fein verteilter Oxidpartikel aus einer Fällungsreaktion könnten ausreichend kurze Diffusionswege ermöglichen, sodass die Proben keine Zweitphasen aufweisen. Trotz der im Auslieferungszustand verwendeten Oxidpulver konnte gezeigt werden, dass die verwendeten Wärmebehandlungszeiten für $x=0,5$ und $x=0,75$ ausreichend sind, um die Zweitphasenanteile so zu minimieren, dass sie in der Röntgendiffraktometrie zu keinen erkennbaren Reflexlagen führen. Einzig für $x=0,25$ sind auch nach 144 h Glühzeit noch Reflexlagen einer Zweitphase zu erkennen. Tantalpentoxid kann zu abnormalem Kornwachstum neigen [161]. Deshalb können Bereiche mit deutlich erhöhtem Tantalanteil in der Probe zurückbleiben, die noch deutlich längere Wärmebehandlungszeiten zum vollständigen Reagieren benötigen würden. Die

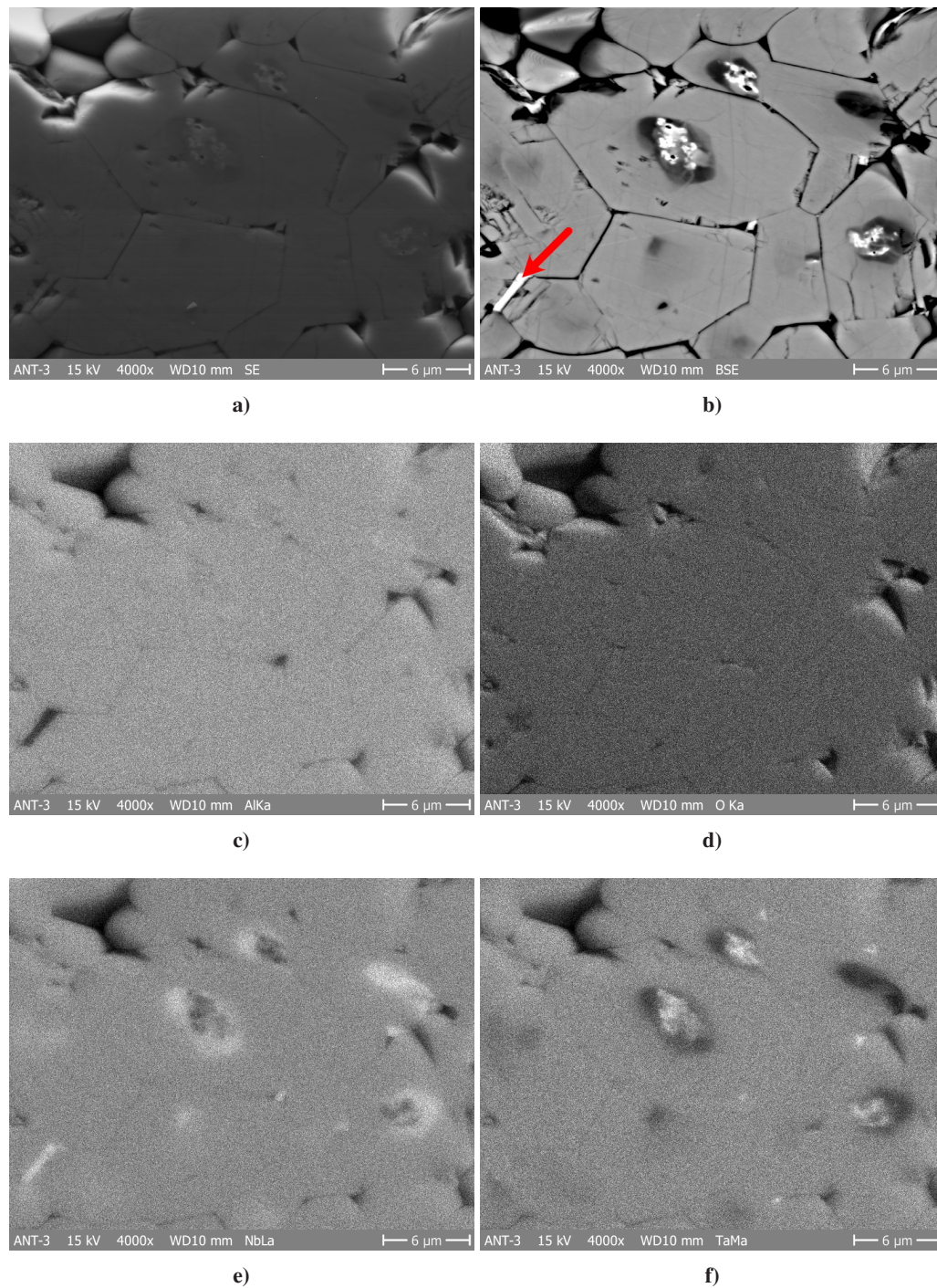


Abbildung 6.12: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen (mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie) der $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$ -Probe mit $x=0,75$ nach 72 h Wärmebehandlung; a) Sekundärelektronenaufnahme; b) Rückstreuelektronen-Aufnahme; c) Aluminium-Verteilung; d) Sauerstoff-Verteilung; e) Niob-Verteilung; f) Tantal-Verteilung.

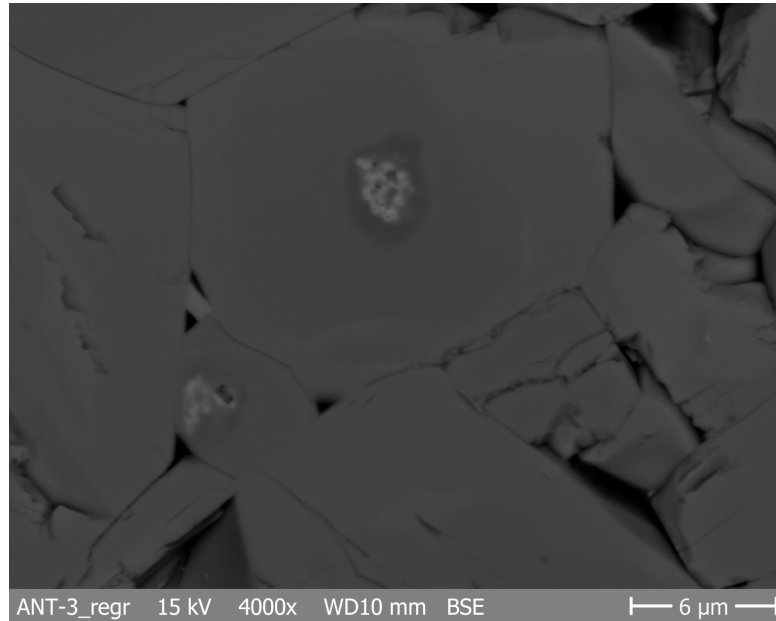


Abbildung 6.13: Rückstreuelektronen-Aufnahme der $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$ -Probe mit $x=0,75$ nach 144 h Wärmebehandlung.

Mischkristallreihe $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$ ist bei der untersuchten Temperatur 1500°C für $0 \leq x \leq 1$ durchgehend.

In Abbildung 6.14 ist der berechnete isotherme Schnitt des quasiternären Systems Al_2O_3 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5 bei 1300°C gezeigt. Die in Abschnitt 4.3 (S. 87) und Abschnitt 5.3 (S.

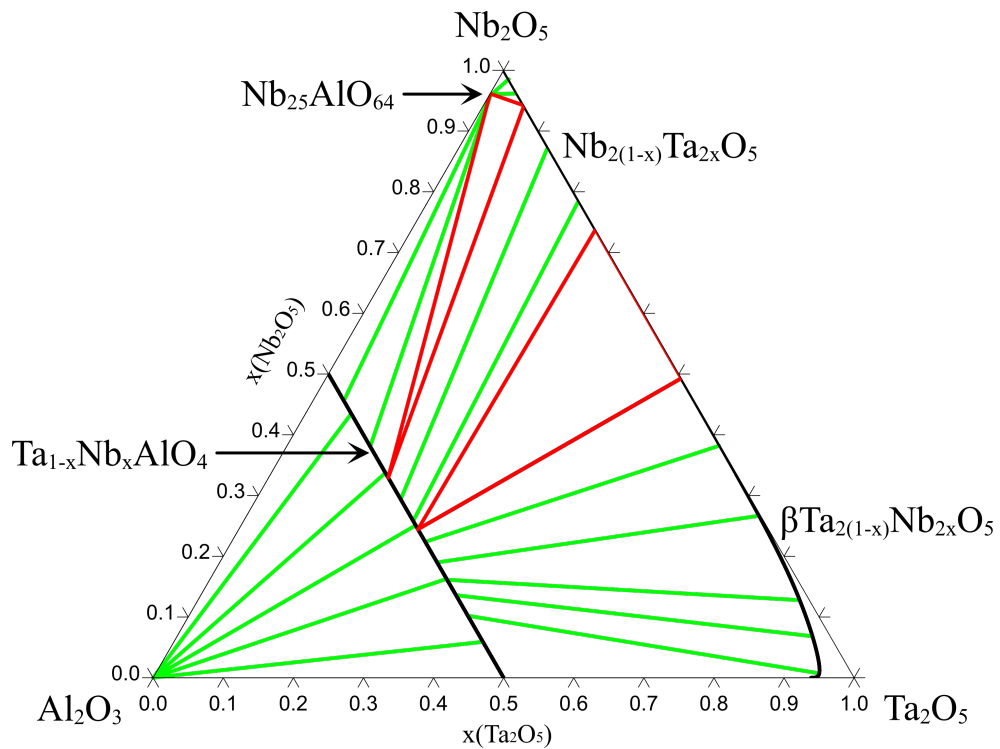


Abbildung 6.14: Berechneter isothermer Schnitt des quasiternären Systems Al_2O_3 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5 bei 1300°C mit Konoden in grüner Farbe.

130) optimierten thermodynamischen Parameter und Koeffizienten werden hierfür mit der Beschreibung des System $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ aus Luo et al. [164] kombiniert. Da Luo et al. abweichende Beschreibungen der binären Oxide verwendet, ist dieser Schritt nicht mit einem Assessment des quaternären Systems vergleichbar. Dennoch bietet der kombinierte Datensatz eine sinnvolle Möglichkeit die Phasengleichgewichte im quasiternären System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ zu berechnen. In grüner Farbe sind mögliche Konoden gezeigt. Da die Software Thermo-Calc zur Berechnung des Systems die Gasphase mit 0 mol% Anteil hinzuzieht, liegen für die Software keine Konoden im gezeigten Schnitt. Dies liegt jedoch ausschließlich an den mathematischen Bedingungen der Software. Deshalb sind die Konoden zur besseren Veranschaulichung auf Grundlage von Punktberechnungen im System eingezeichnet. Der Mischkristall $\text{TaAlO}_4\text{-NbAlO}_4$ ist als Teil dieses isothermen Schnitts als Verbindungslinie zwischen den beiden ternären Oxiden gezeigt. Mittels Differenz-Thermoanalyse könnte die Solidus- und Liquiduslinie des Temperatur-Konzentrations-Schnitts $\text{TaAlO}_4\text{-NbAlO}_4$ in weiterführenden Arbeiten untersucht werden. Wegen des inkongruenten Schmelzens von NbAlO_4 liegen die Konoden des Zweiphasengebietes „Schmelze + Festphase“ nicht in der Ebene dieses Schnitts und deshalb ist das System $\text{TaAlO}_4\text{-NbAlO}_4$ nicht quasibinär.

6.3 Zusammenfassung

Die empirisch aufgestellten Voraussetzungen von Goldschmidt [162] für Mischkristallreihen sind für $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$ erfüllt: a) die Ionenradien von Nb^{+5} und Ta^{+5} sind nahezu identisch, b) die Valenzen betragen jeweils +5 und c) die Endzusammensetzungen für $x=0$ und $x=1$ kristallisieren beide in der monoklinen Raumgruppe 12. Auf Basis dieser Grundlage wurden bei einer Temperatur von 1500°C die quaternären Proben mit $x=0,25$, $x=0,5$ und $x=0,75$ für 72 h und nach Aufmörsern und erneutem Pressen für weitere 72 h an Luft wärmebehandelt. Zur Charakterisierung der Proben wurden Röntgendiffraktogramme und Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen erstellt.

Durch die kombinierte Probencharakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie konnte gezeigt werden, dass sich eine durchgehende Mischkristallreihe $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{AlO}_4$ bei 1500°C ergibt. Mit einer einfachen Probensynthese aus Oxidpulvern im Auslieferungszustand konnten durch Mischen, Pressen und Wärmebehandeln für $x=0,5$ und $x=0,75$ Proben hergestellt werden, die keine Zweitphasenreflexe im Röntgendiffraktogramm aufweisen. Für $x=0,25$ ergeben sich durch den hohen Tantalpentoxidanteil noch detektierbare Reste an nicht vollständig reagiertem Pentoxid. Die in den Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops zu erkennenden Zweitphasen weisen einen sehr geringen Volumenanteil auf und beeinflussen dadurch die Zusammensetzung der Matrixphase nicht signifikant. Gitterparameter für die Mischkristallreihe wurden bestimmt und folgen größtenteils der Vegard'schen Regel zwischen den beiden Endzusammensetzungen. Ein möglicher Temperatur-Konzentrations-Schnitt wird postuliert, skizziert und als nicht quasibinär identifiziert.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Das quaternäre System Al-Nb-O-Ta und dessen Subsysteme sind hinsichtlich der Entwicklung von refraktären Verbundwerkstoffen sowie der Entwicklung von Wärmedämmschichten (TBC-Materialien) von Interesse. Um die bei der Herstellung und beim Langzeitbetrieb zu erwartenden Phasengleichgewichte abschätzen und berechnen zu können, wurden in dieser Arbeit experimentelle Untersuchungen durchgeführt und CALPHAD-Datensätze erstellt.

Binäre Subsysteme

Nach der Sichtung der Literaturlage konnten die CALPHAD-Datensätze für die binären Systeme Al-O, Al-Nb, Al-Ta und O-Ta übernommen werden. Für das binäre Nb-O System wurde eine Neumodellierung durchgeführt, da die bisher publizierten Datensätze nur für den metallreichen Bereich ausgelegt sind und Fehler bei Berechnungen im sauerstoffreichen Teil des Phasendiagramms auftreten. Neue Literaturwerte für Wärmekapazitäten, Enthalpien und Entropien wurden in der Neuoptimierung aufgenommen. Die Phasenbeschreibung des Niobdioxids wurde um die Phasenumwandlung bei 1080 K erweitert. Die thermodynamischen Parameter zur Beschreibung der Sauerstofflöslichkeit in Niob wurden auf Grundlage experimenteller Literaturdaten optimiert.

Al-Nb-O

Für das ternäre System Al-Nb-O wurden die publizierten experimentellen Arbeiten, die zum Teil widersprüchlich sind, überprüft. Insbesondere die Existenz und Stabilität der verschiedenen Niobaluminate im quasibinären Schnitt $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ wurden detailliert aufgeklärt. Hierfür wurden Proben aus Pulvermischungen hergestellt und in mehreren Schritten bis zu 300 h wärmebehandelt.

Für die Bestimmung der Phasengleichgewichte im quasibinären Schnitt $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ wurden röntgenografische Untersuchungen durchgeführt. Zwei ternäre Oxide wurden als thermodynamisch stabil identifiziert: NbAlO_4 und $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$. Beide Oxide besitzen eine stöchiometrische Zusammensetzung. $\text{Nb}_{11}\text{AlO}_{29}$ konnte im Rahmen der Arbeit in Proben nach kurzen Wärmebehandlungszeiten nachgewiesen werden. Das metastabile Oxid bildet sich zunächst aus den binären Oxiden Al_2O_3 und Nb_2O_5 , zersetzt sich über die Zeit hinweg aber in die stabilen ternären Oxide NbAlO_4 und $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$. Der Zersetzungsprozess dauert bei 1300°C mehrere hundert Stunden. Die in der Literatur beschriebenen Phasen $\text{Nb}_9\text{AlO}_{24}$ und $\text{Nb}_{49}\text{AlO}_{124}$ konnten aus hochreinen Ausgangspulvern nicht synthetisiert werden. Diese beiden Oxide sind somit metastabil und können in Proben möglicherweise durch Verunreinigungen stabilisiert vorliegen.

Der inkongruente Schmelzpunkt des stöchiometrischen Oxids NbAlO_4 konnte mittels Differenz-Thermoanalyse auf 1560°C festgelegt werden. Die thermophysikalischen Größen Wärmekapazität, Temperaturleitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit von NbAlO_4 wurden durch dynamische Differenzkalorimetrie und Laser-Flash-Analyse bestimmt. Für die Wärmekapazität wurde eine Regressionsfunktion bestimmt. Die Wärmeleitfähigkeit für ein perfekt dichtes Material wurde durch eine Porositätskorrektur der gemessenen Werte der porösen Probe errechnet.

Der CALPHAD-Datensatz wurde auf Grundlage der eigenen experimentellen Ergebnisse und von Literaturdaten erstellt. Die dafür notwendigen thermodynamischen Parameter und Koeffizienten wurden in einer CALPHAD-Optimierung ermittelt. Die Parameter und berechnete Phasendiagramme sind gezeigt. Das Zweiphasengebiet $(\text{Nb})+\text{Al}_2\text{O}_3$ ist über den gesamten Temperaturbereich bis zum Schmelzpunkt von Al_2O_3 stabil. Die gekoppelte Löslichkeit von Sauerstoff und Aluminium in Niob ist sehr gering. Damit ist die Nutzbarkeit von refraktären Verbundwerkstoffen aus Niob und Aluminiumoxid als Hochtemperaturwerkstoff gegeben. Die Bildung der im Werkstoff auftretenden Sekundärphase NbO ist auf Sauerstoffquellen zurückzuführen, die durch die Ausgangsmaterialien oder Syntheseverfahren eingebracht wurden.

Al-O-Ta

Aus der Literaturrecherche für das ternäre Subsystem Al-O-Ta wurden mehrere Fragestellungen bezüglich des quasibinären Schnitts $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ aufgeklärt: a) TaAlO_4 besitzt eine stöchiometrische Zusammensetzung und schmilzt kongruent; b) Die Löslichkeitsbereiche von Al_2O_3 in den beiden stabilen Ta_2O_5 -Modifikationen wurden bestimmt; c) Die Liquiduslinie wurde bestimmt.

Aus hochreinen Pulvern wurden Proben synthetisiert, wärmebehandelt und analysiert. Die Analysen der Röntgendiffraktogramme ergaben, dass TaAlO_4 stöchiometrisch zusammengesetzt ist und die Kristallstruktur der monoklinen Raumgruppe #12 zuzuordnen ist. Weitere ternäre Oxide existieren nicht. Die Homogenitätsbereiche von $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5$ und $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ wurden von 1300°C bis 1675°C im Bereich bis 10 mol% Al_2O_3 untersucht. Die Niedertemperaturmodifikation $\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$ wird stärker stabilisiert und konnte bis 1675°C nachgewiesen werden. Durch die Stabilisierung ergibt sich das Peritektikum $\text{L}+\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5\rightarrow\beta\text{Ta}_2\text{O}_5$.

Die thermophysikalischen Eigenschaften Wärmekapazität, Temperaturleitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit wurden für das ternäre Oxid TaAlO_4 bestimmt. Eine Regressionsfunktion wurde für die Wärmekapazität ermittelt. Für die Wärmeleitfähigkeit wurde eine Porositätskorrektur durchgeführt. Der kongruente Schmelzpunkt von TaAlO_4 wurde mittels Hochtemperatur-Differenz-Thermoanalyse bestimmt und beträgt 1685°C .

Die Lagen der Liquiduslinien im quasibinären Schnitt $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ wurden mittels Hochtemperatur-Differenz-Thermoanalyse im Bereich bis 2150°C bestimmt. Es zeigen sich zum Teil starke Unterkühlungseffekte der oxidischen Schmelze. Die ermittelten Liquiduspunkte aus der kombinierten Auswertung von Heiz- und Kühlkurven der

Differenz-Thermoanalyse wurden für die CALPHAD-Optimierung genutzt. Zusammen mit den weiteren experimentellen Daten wurden die thermodynamischen Parameter und Koeffizienten des Datensatzes optimiert. Die isothermen Schnitte im Festphasenbereich zeigen allesamt das Zweiphasengebiet (Ta)+Al₂O₃. Die gekoppelte Lösung von Sauerstoff und Aluminium in Tantal ist aufgrund der hohen thermodynamischen Stabilität von Al₂O₃ äußerst gering. Die Parameter und berechnete Phasendiagramme wurden gezeigt und diskutiert.

Al-Nb-O-Ta

Im quaternären System wurde der Schnitt NbAlO₄-TaAlO₄ hinsichtlich einer durchgängigen Mischkristallreihe untersucht. Die aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der beiden Endkomponenten zu erwartende Mischkristallreihe wurde durch röntgenografische Messungen bestätigt. Die Proben aus hochreinen Pulvern wurden bei 1300°C wärmebehandelt und anschließend untersucht. Die Gitterparameter zeigen einen Verlauf, der nahe an der Vegard'schen Gerade liegt. Der Schnitt ist aufgrund des inkongruenten Schmelzens von NbAlO₄ nicht quasibinär. Ein mögliches Phasendiagramm für diesen Schnitt wurde skizziert.

Ausblick

Die detaillierte Strukturaufklärung einiger Oxide muss zukünftig an Einkristallen durchgeführt werden. Die Einflüsse auf die inkomensurabel modulierte Struktur von β Ta₂O₅ können dadurch analysiert werden. Die detaillierte Untersuchung der Besetzungsanteile der Atome auf den jeweiligen Wyckoffpositionen und potenzielle Punktdefekte sind Arbeitspakete, um die Ergebnisse aus der Mischkristalluntersuchung von Nb_{1-x}Ta_xAlO₄ zu erklären. Eine Durchführung von Röntgendiffraktometrie an Einkristallen mit Synchrotronstrahlung kann Aufschluss über die offenen Fragen geben.

Für die industrielle Nutzung der vorgestellten Materialsysteme sind in zwei Anwendungsfeldern aktuelle Forschungsprojekte zugange. Einerseits die Entwicklung von refraktären Verbundwerkstoffen auf der Basis von Refraktärmetall zusammen mit Aluminiumoxid. Als zweite Anwendung zeigt sich die Verwendung von NbAlO₄ und TaAlO₄ als TBC-Materialien. Ebenso kann die Nutzung als EBC-Werkstoff untersucht werden. In allen Fällen sind die thermodynamischen Gleichgewichte mit Siliziumdioxid relevant. Im refraktären Verbundwerkstoff wird SiO₂ als Sinteradditiv oder als Mullit-bildende Zwischenschicht verwendet. SiO₂ ist eine häufig genutzte Oxidationsbarriere und Zwischenschicht zwischen Metallbauteil und keramischer Schutzschicht. Daraus ergibt sich der Bedarf der Analyse und Modellierung des Systems Al-Nb-O-Si-Ta und dessen Subsysteme.

A Anhang

A.1 Methoden

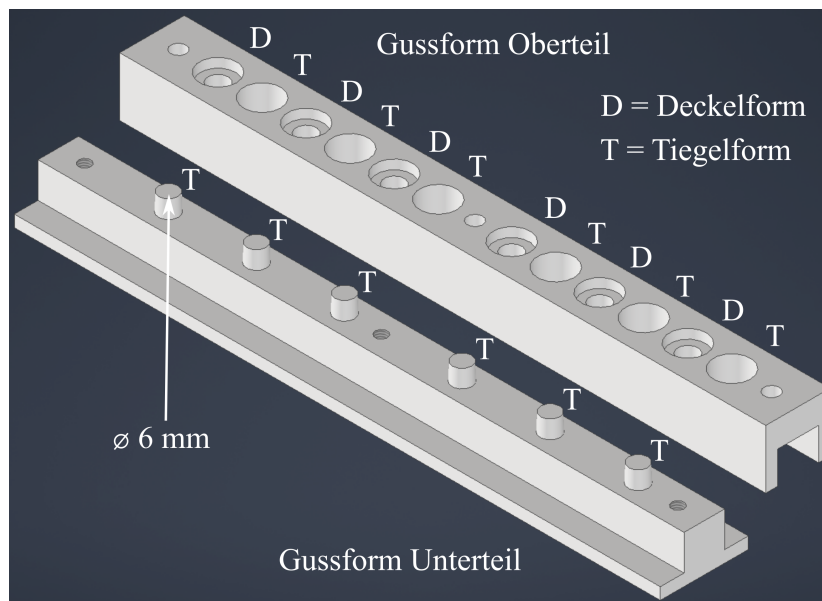


Abbildung A.1: CAD-Konstruktion der zweiteiligen 6 mm Gussform. Abmessungen der zusammengesetzten Gussform: Länge 22 cm, Höhe 2,5 cm, Breite 3 cm.

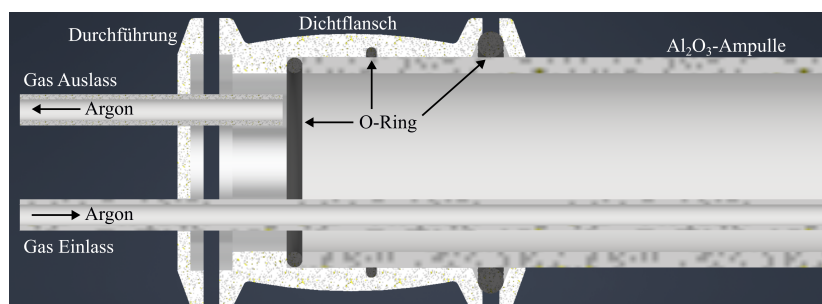


Abbildung A.2: CAD-Abbildung der Dichtung für die Ampulle der Gasreinigung.

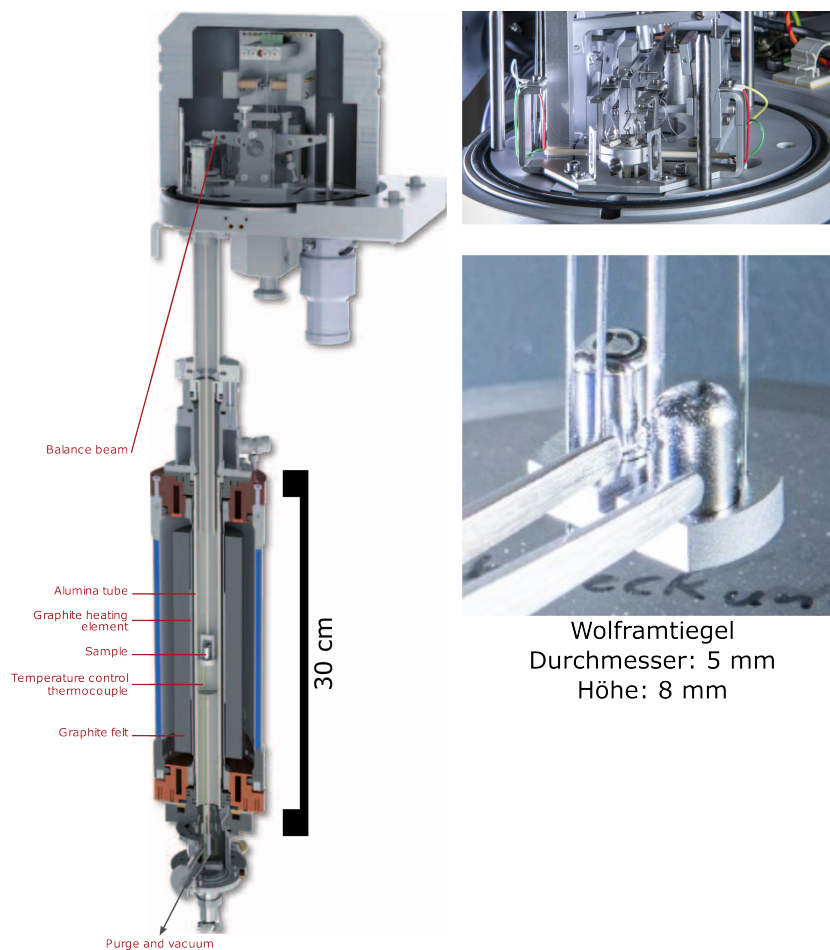


Abbildung A.3: Aufbau der setsys Evolution (links) STA [172]; Detailaufnahme der Waage und Probenhalter-Aufhängung (rechts oben) [173]; Probenhalter mit zwei Wolframtiegeln (rechts unten) [173].

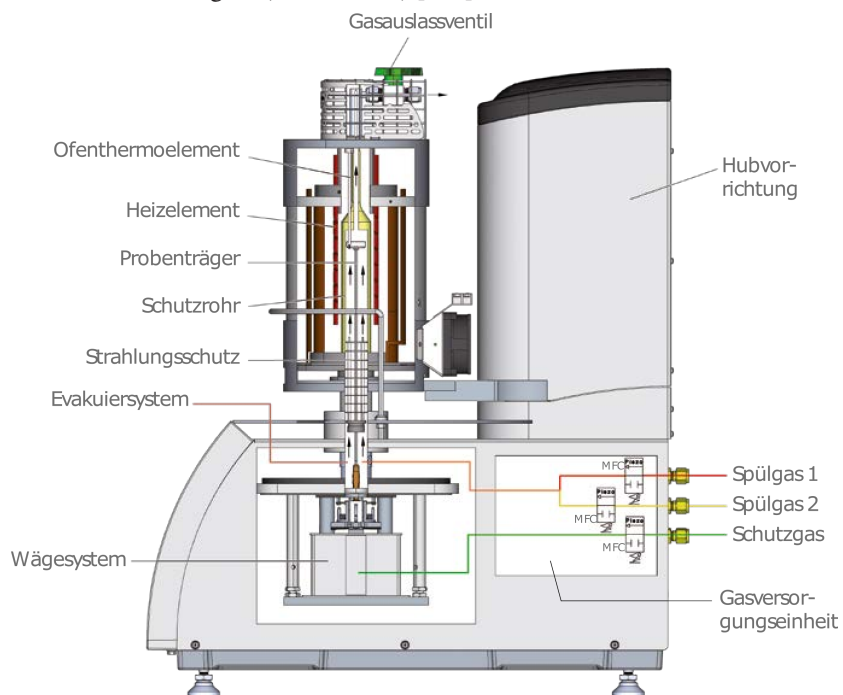
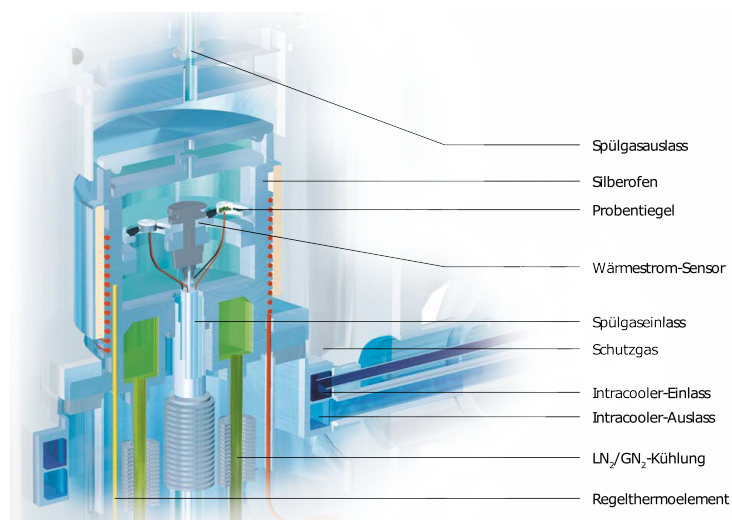
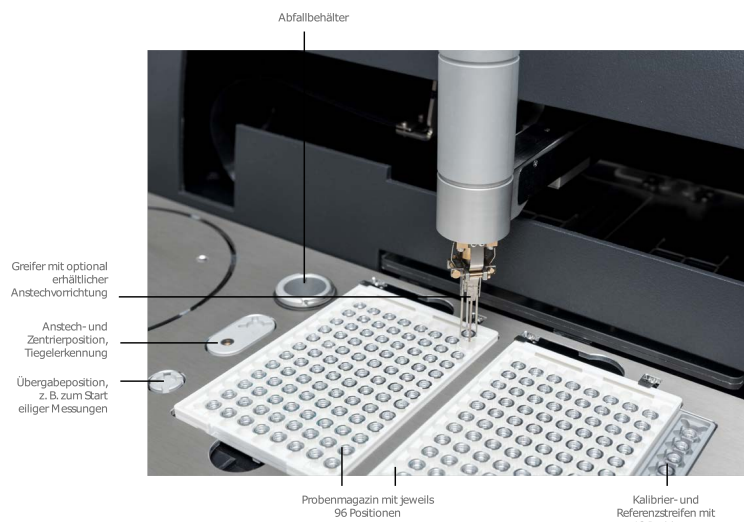


Abbildung A.4: Aufbau der STA 449 eco [174].



a)



b)

Abbildung A.5: Netzsch DSC 204 F1; a) Aufbau der DSC [175]; b) Probenwechsler mit Probenmagazin [175].

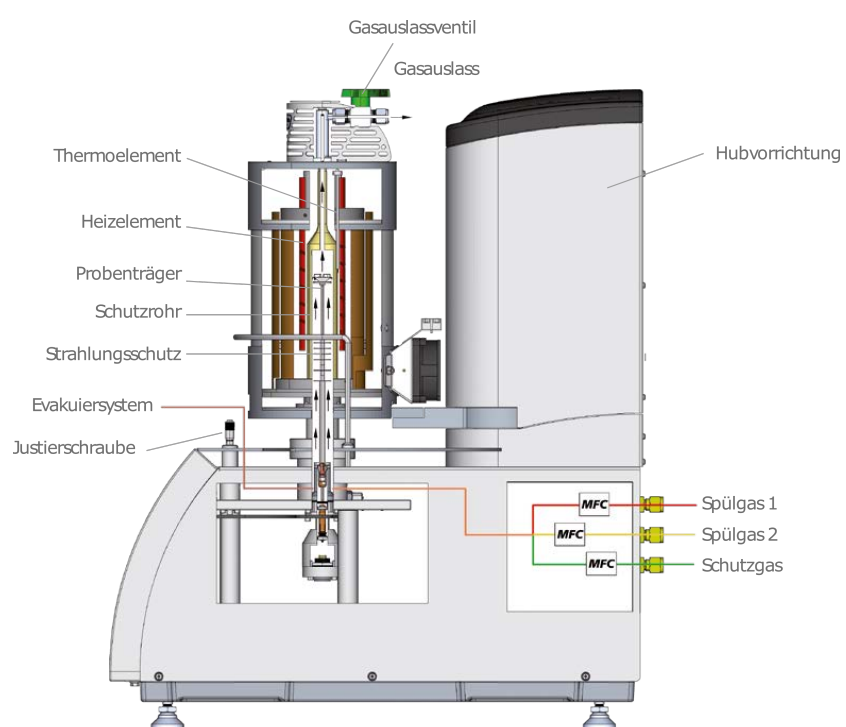


Abbildung A.6: Aufbau der DSC 404 F1 [176].

A.2 Literatur

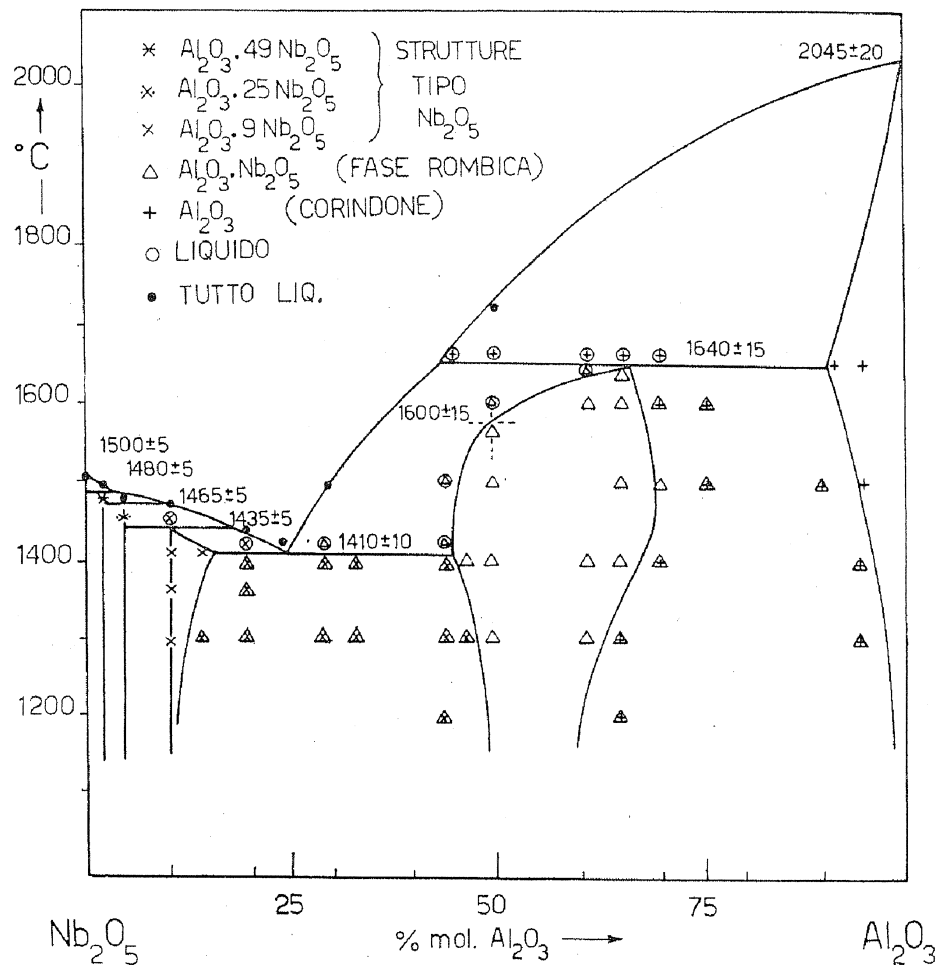


Abbildung A.7: Phasendiagramm des quasibinären Schnitts Al_2O_3 - Nb_2O_5 von Burdese et al. [105].

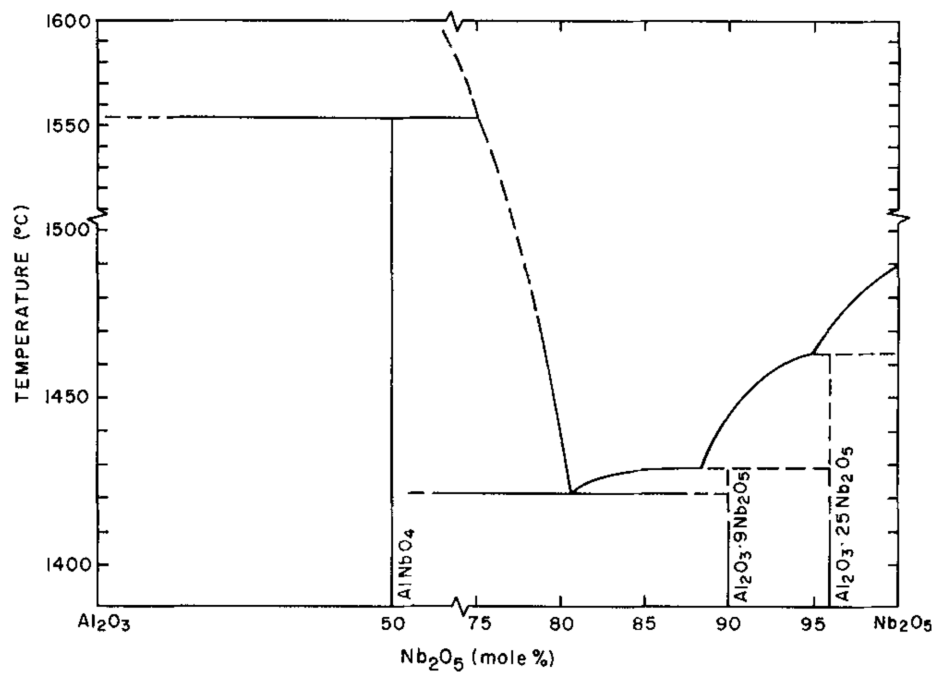


Abbildung A.8: Phasendiagramm des quasibinären Schnitts Al_2O_3 - Nb_2O_5 von Layden [106].

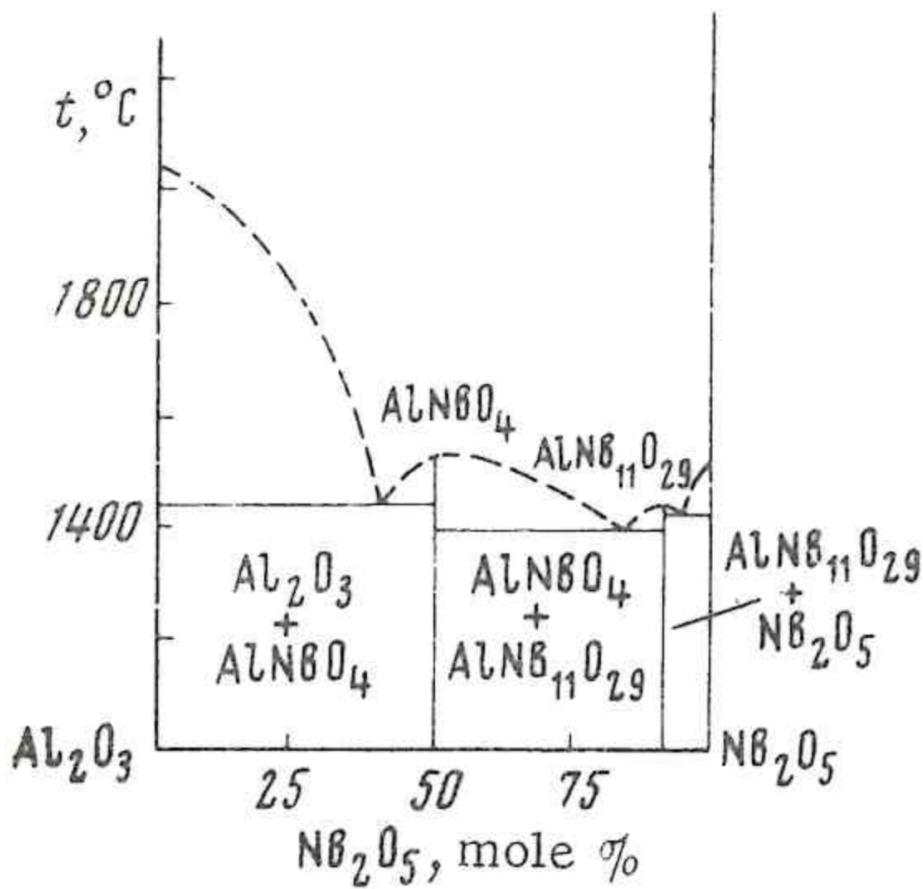
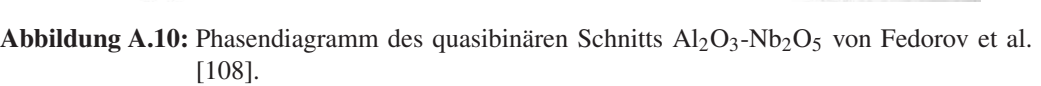


Abbildung A.9: Phasendiagramm des quasibinären Schnitts Al_2O_3 - Nb_2O_5 von Isupova et al. [107].



A.3 CALPHAD

A.3.1 Nb-O

Regressionsfunktionen zur Beschreibung des Einflusses der Phasenumwandlung (1080 K) auf die Wärmekapazität von NbO₂. Für die Beschreibung des Segments A (990 K bis 1080 K) ergibt sich Gleichung A.1 und für Segment B entsprechend Gleichung A.2 für 1080 K bis 1120 K. Die Parameter A und B werden in der Regression ermittelt und die daraus folgernden Gibbs-Energie-Funktionen sind nachfolgend gelistet.

$$C_P^{Peak A} = - \frac{A}{-555390 + 196020 \ln(990)} + \frac{A(-4 + 3 \ln(990))}{-412377075 + 145544850 \ln(990)} \cdot T$$

$$+ \frac{A(11 - 6 \ln(990))}{-362891826000 + 128079468000 \ln(990)} \cdot T^2$$

$$+ \frac{A(-2 + \ln(990))}{-112269658668750 + 39624585412500 \ln(990)} \cdot T^3 + A \cdot T^{-2} \quad (A.1)$$

$$C_P^{Peak B} = - \frac{3B}{-2132480 + 752640 \ln(1120)} + \frac{B(-4 + 3 \ln(1120))}{-597094400 + 210739200 \ln(1120)} \cdot T$$

$$+ \frac{B(99 - 54 \ln(1120))}{-5349965824000 + 1888223232000 \ln(1120)} \cdot T^2$$

$$+ \frac{B(-18 + 9 \ln(1120))}{-1872488038400000 + 660878131200000 \ln(1120)} \cdot T^3 + B \cdot T^{-2} \quad (A.2)$$

G_{NbO_2}

298,15 K < T < 990 K :

$$- 819994 + 354,50 \cdot T - 57,977 \cdot T \cdot \ln(T) - 0,025461 \cdot T^2 + 5,33165 \cdot 10^{-6} \cdot T^3$$

$$- 5,71008 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 + 585730 \cdot T^{-1}$$

990 K < T < 1080 K :

$$- 819994 + 10,08221854 \cdot T + 286,44078146 \cdot T \cdot \ln(T) - 3,897114586 \cdot T^2$$

$$+ 2,6748444 \cdot 10^{-3} \cdot T^3 - 6,95967652 \cdot 10^{-7} \cdot T^4 - 1,3661277 \cdot 10^8 \cdot T^{-1}$$

1080 K < T < 1120 K :

$$- 816627,0965 - 1168,368 \cdot T + 1461,731 \cdot T \cdot \ln(T) - 15,460675595 \cdot T^2$$

$$+ 0,009432786413 \cdot T^3 - 2,173089885 \cdot 10^{-6} \cdot T^4 - 797734270 \cdot T^{-1}$$

1120 K < T < 6000 K :

$$- 816627,0965 + 351,34 \cdot T - 57,977 \cdot T \cdot \ln(T) - 0,025461 \cdot T^2$$

$$+ 5,33165 \cdot 10^{-6} \cdot T^3$$

$$- 5,71008 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 + 585730 \cdot T^{-1}$$

$G_{NbO_2}^{bcc}$

298,15 K < T < 6000 K :

$$- 819994 + 354,50 \cdot T - 57,977 \cdot T \cdot \ln(T) - 0,025461 \cdot T^2 + 5,33165 \cdot 10^{-6} \cdot T^3$$

$$-5,71008 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 + 585730 \cdot T^{-1}$$

$G_{\text{Nb}_2\text{O}_5}^{\text{bcc}}$

$298,15 K < T < 700 K :$

$$-1942063,25 + 674,379374 \cdot T - 115,742 \cdot T \cdot \ln(T) - 0,0547895 \cdot T^2 \\ + 8,24945333 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 534527 \cdot T^{-1}$$

$700 K < T < 1500 K :$

$$-1967843,43 + 1010,19042 \cdot T - 166,3182 \cdot T \cdot \ln(T) - 0,010714595 \cdot T^2 \\ + 1,04697633 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 2995953 \cdot T^{-1}$$

$1500 K < T < 1785 K :$

$$-1970867,16 + 1053,49937 \cdot T - 172,7281 \cdot T \cdot \ln(T) - 0,006198805 \cdot T^2 \\ + 5,181745 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 2995953 \cdot T^{-1}$$

$1785 K < T < 6000 K :$

$$-1972115,84 + 1123,16395 \cdot T - 183,070934 \cdot T \cdot \ln(T)$$

A.3.3 Al-O-Ta

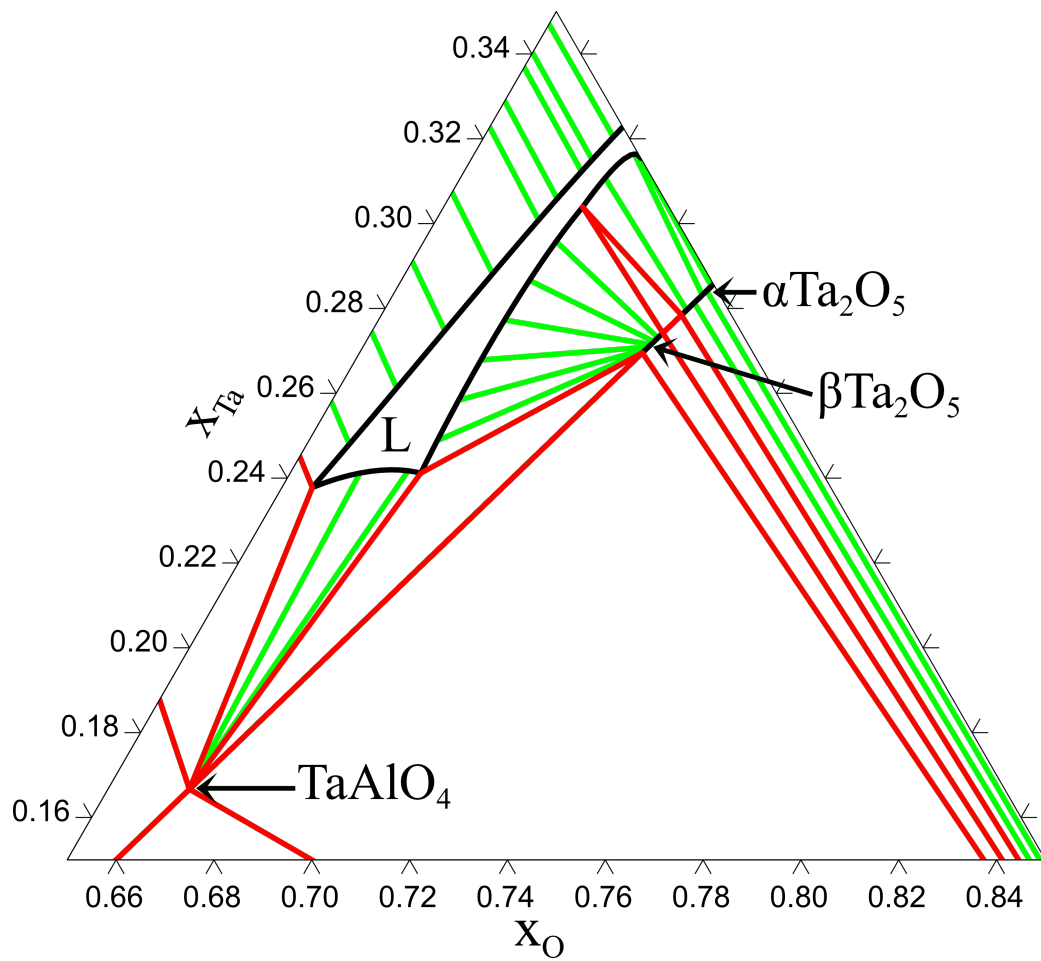


Abbildung A.12: Ausschnitt des berechneten isothermen Schnitts des Systems Al-O-Ta bei 1600°C im Bereich $0,65 \leq x(O) \leq 0,85$ / $0,15 \leq x(Ta) \leq 0,35$.

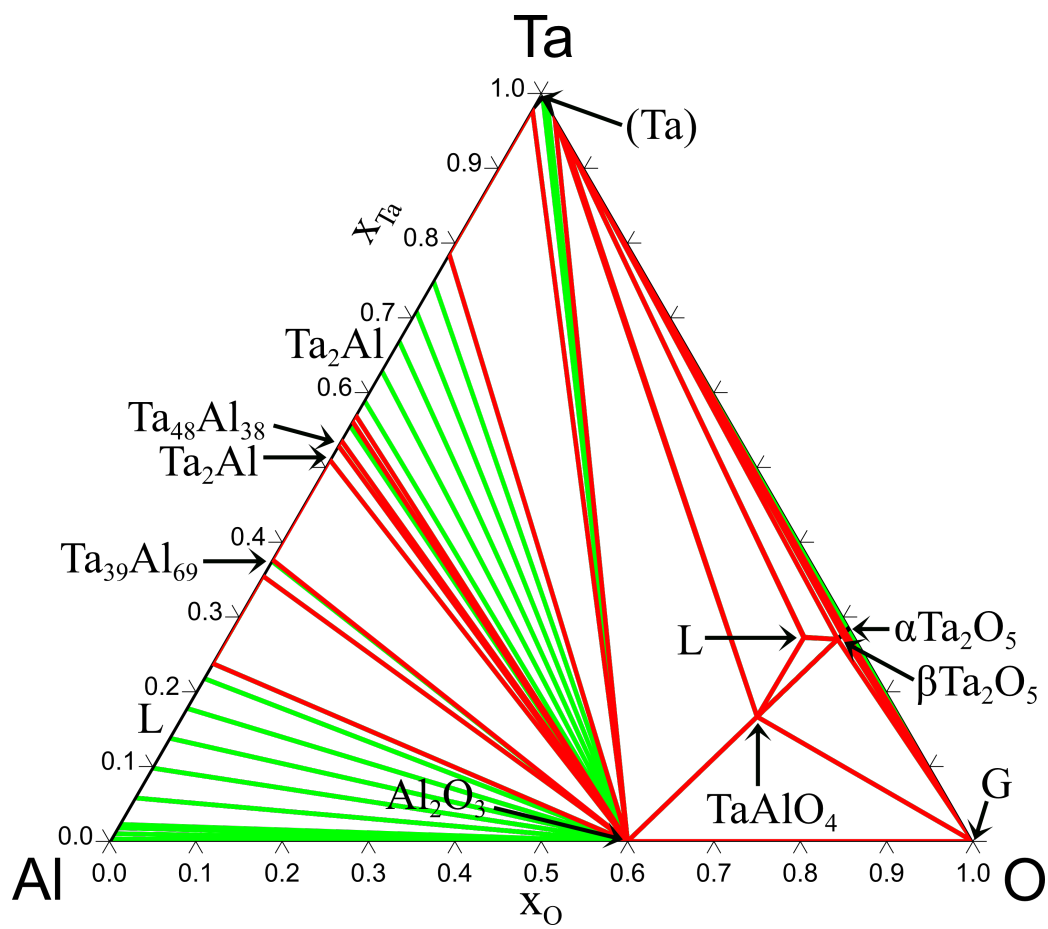
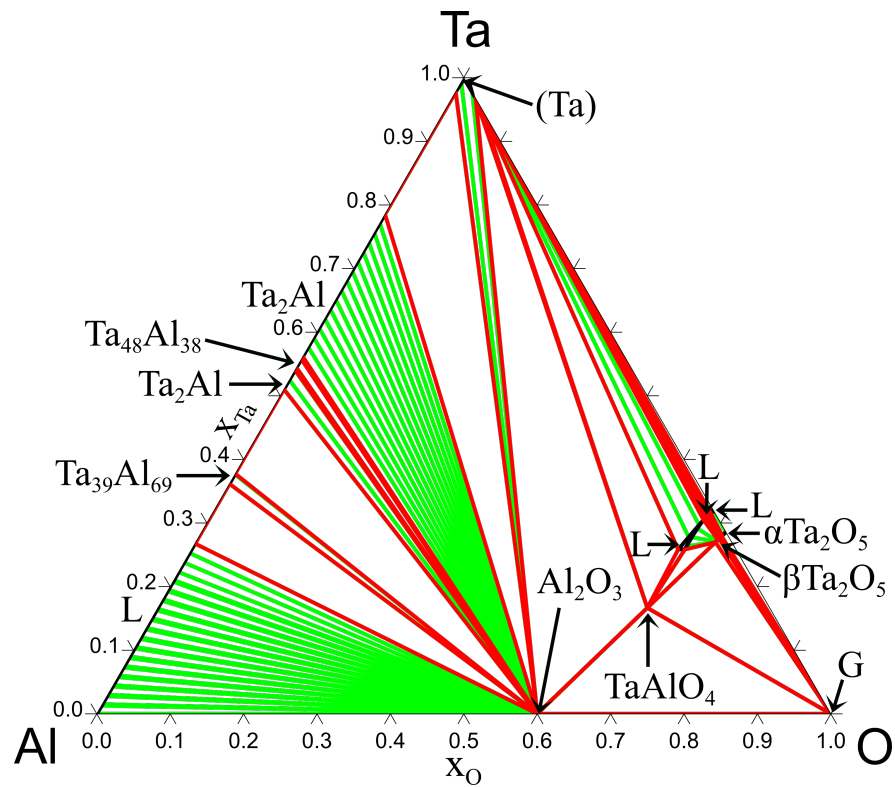
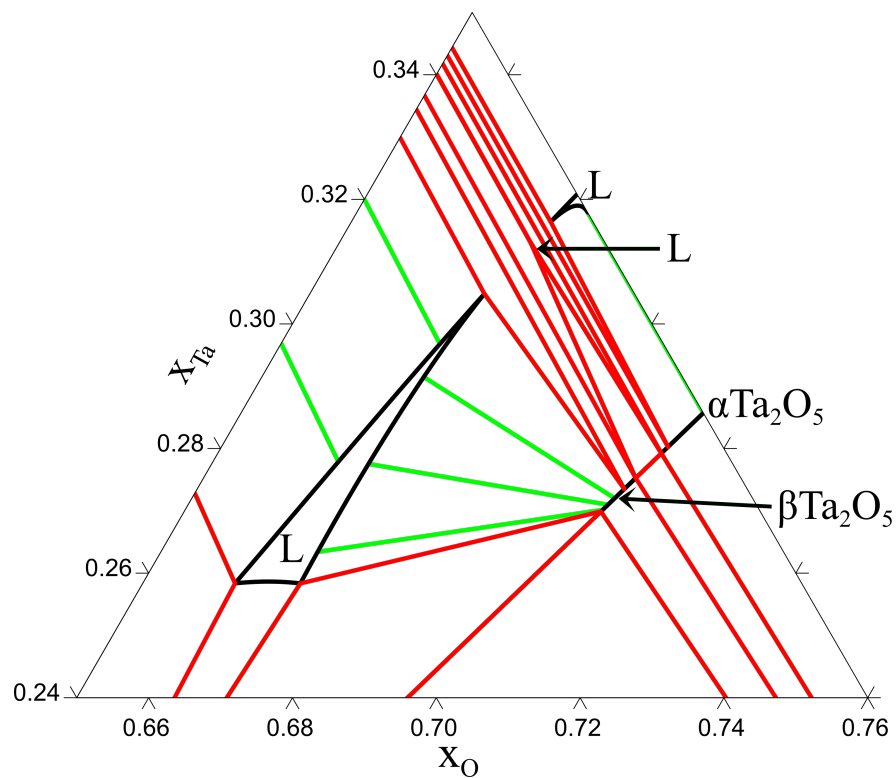


Abbildung A.13: Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei 1542°C.



a)



b)

Abbildung A.14: Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei 1570°C: a) gesamter Zusammensetzungsbereich; b) Vergrößerte Darstellung des Bereichs $0,65 \leq x(\text{O}) \leq 0,76$ / $0,24 \leq x(\text{Ta}) \leq 0,35$.

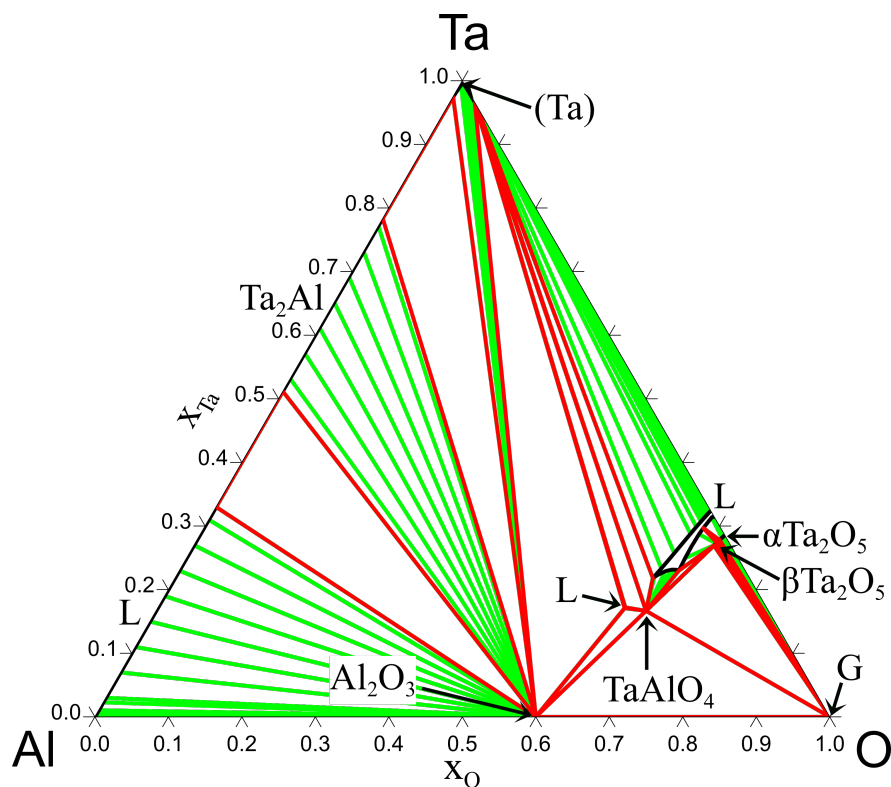


Abbildung A.15: Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei 1617°C.

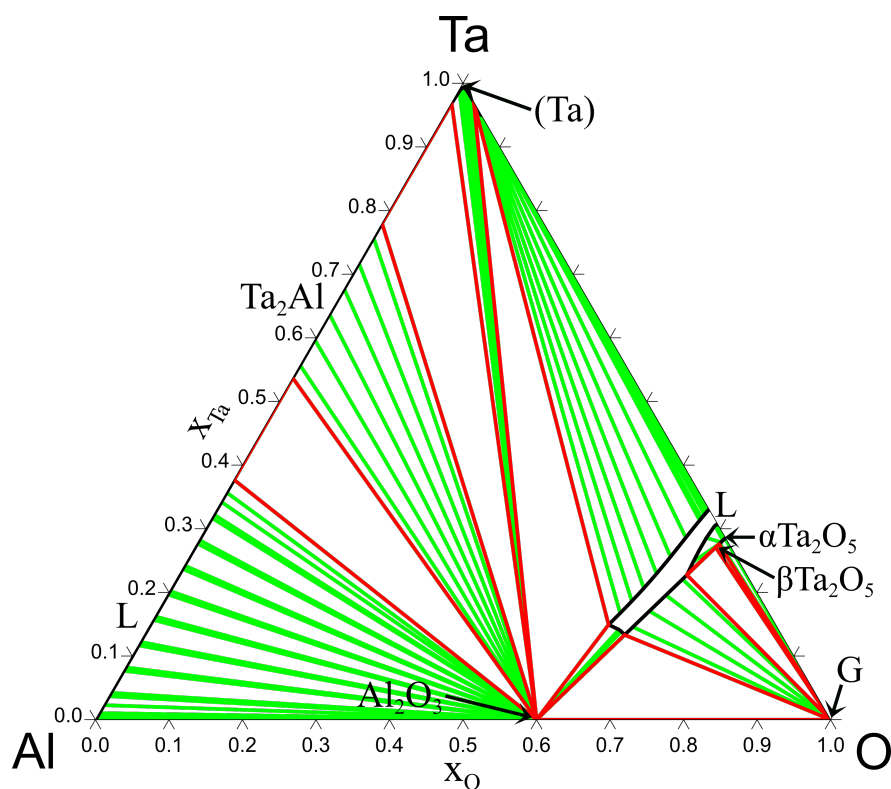


Abbildung A.16: Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei 1700°C.

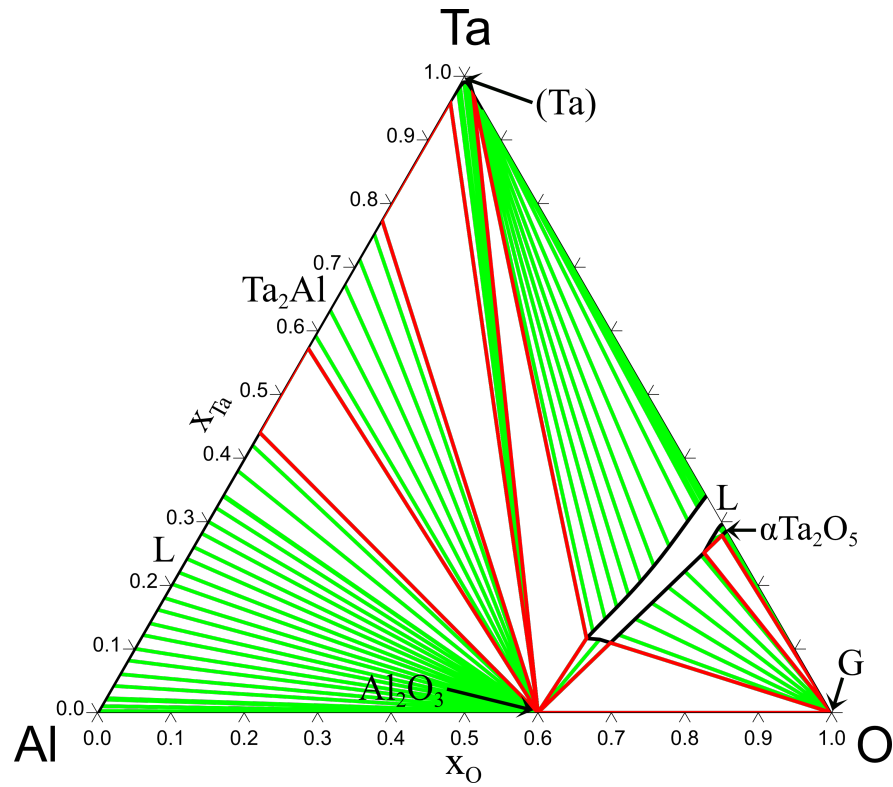


Abbildung A.17: Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei 1800°C.

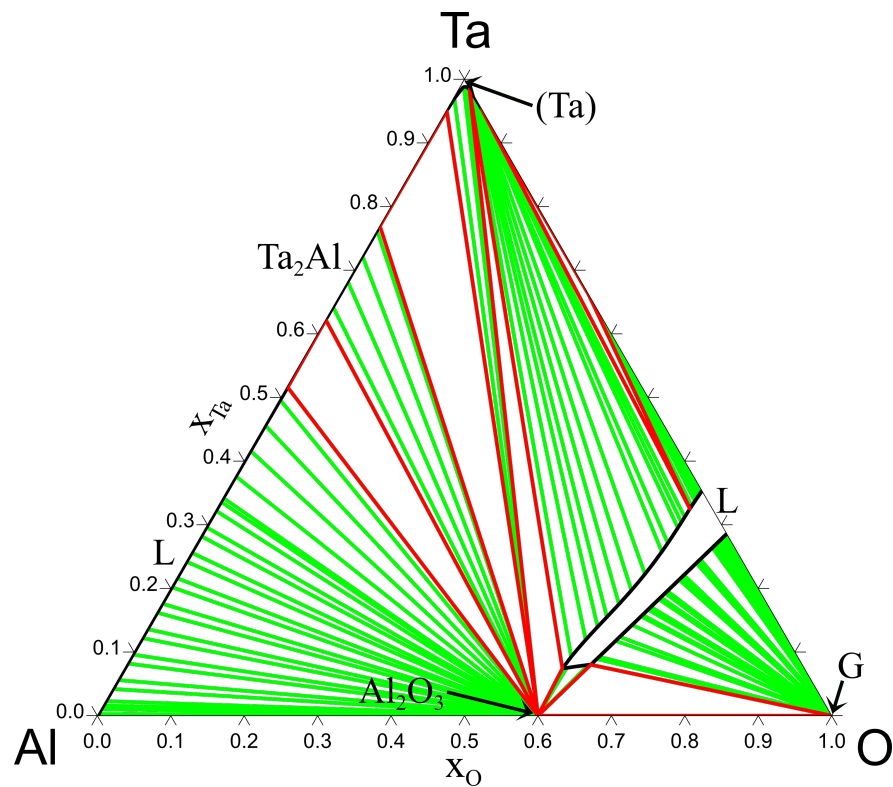


Abbildung A.18: Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei 1900°C.

A.4 Experimentelles

A.4.1 DTA

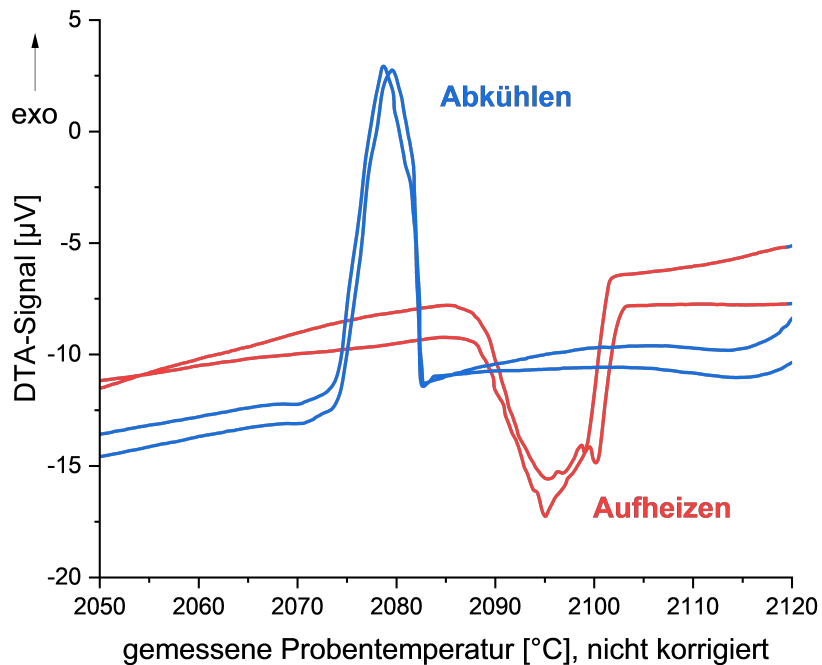


Abbildung A.19: DTA-Signale von Al_2O_3 .

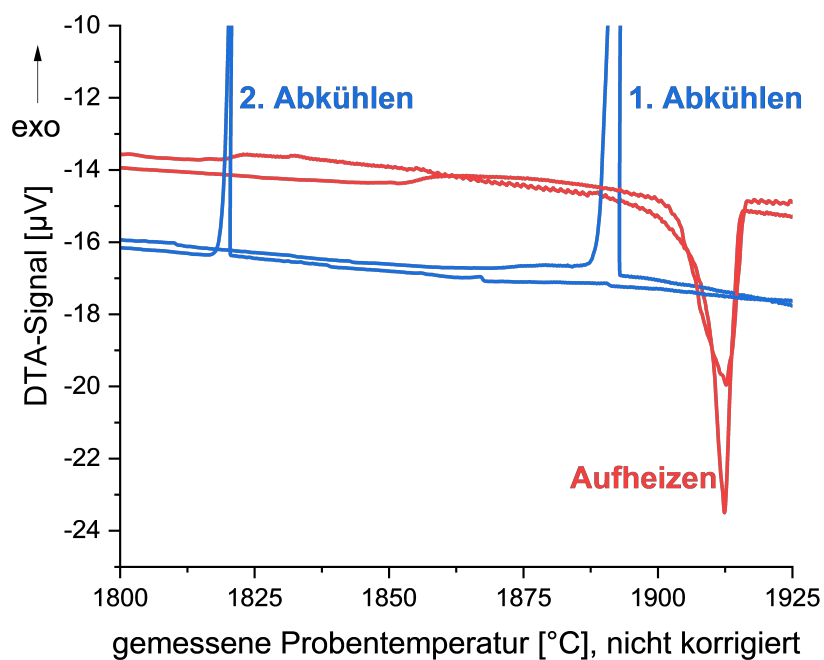
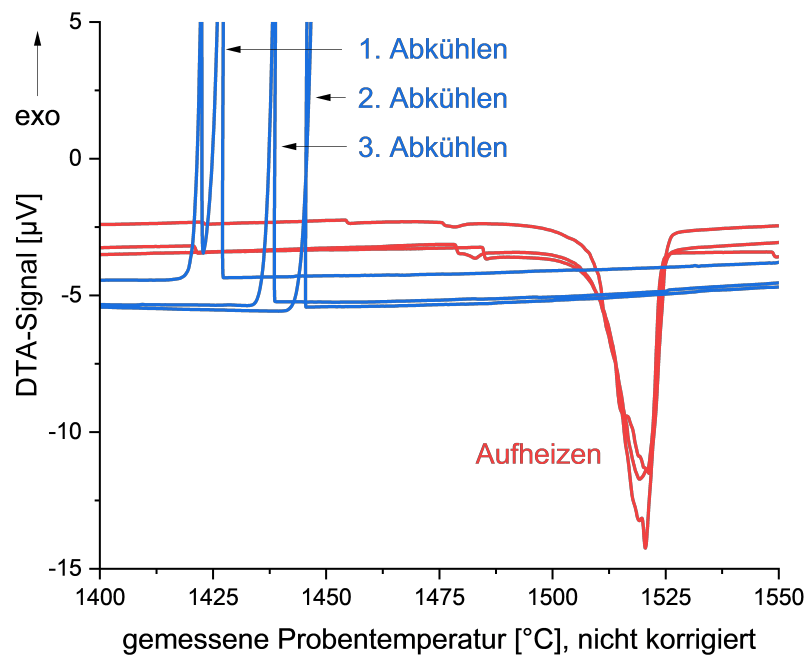
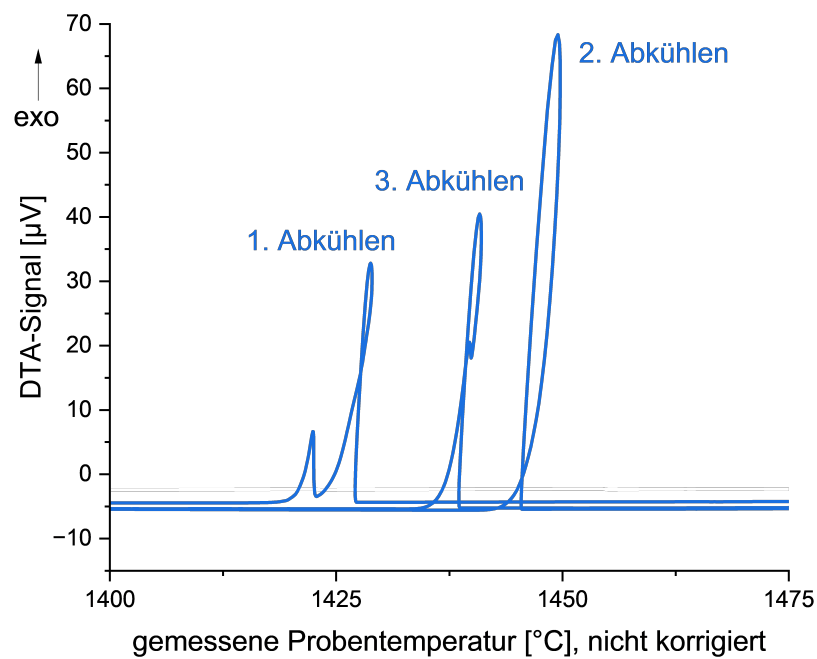


Abbildung A.20: DTA-Signale von Ta_2O_5 .

Abbildung A.21: DTA-Signale von Nb_2O_5 .Abbildung A.22: DTA-Signale von Nb_2O_5 : Abkühlkurven vergrößert dargestellt.

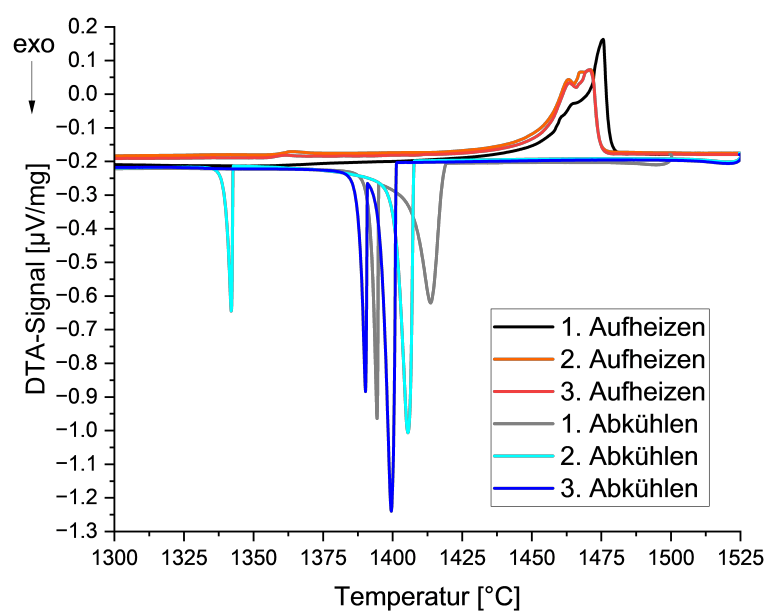


Abbildung A.23: DTA Signale der Aufheiz- und Abkühlsegmente zur Bestimmung des Schmelzpunkts von $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$.

A.4.2TG

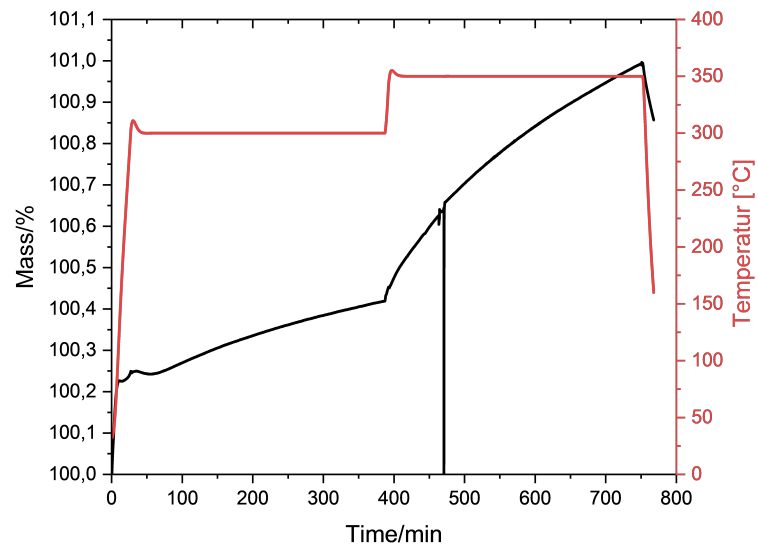


Abbildung A.24: TG-Analyse des Komposits Nb-Al₂O₃ bei 300 °C und 350 °C, mit je 6 h Haltezeit.

A.4.3 DSC

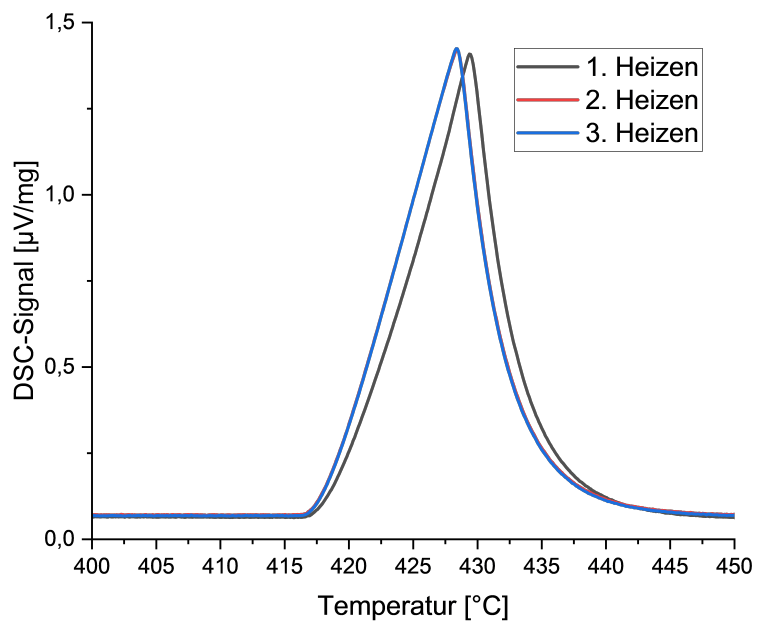


Abbildung A.25: DSC-Signal des Aufschmelzens von Zink. Gemessen in der DSC 404 F1 mit Platintiegel und Aluminiumoxid-Einsätzen und -Unterlegscheiben.

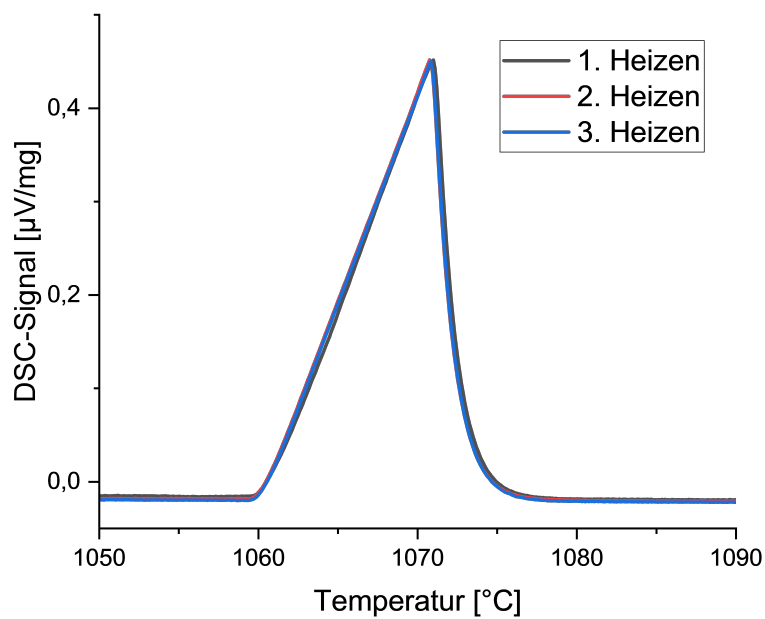


Abbildung A.26: DSC-Signal des Aufschmelzens von Gold. Gemessen in der DSC 404 F1 mit Platintiegel und Aluminiumoxid-Einsätzen und -Unterlegscheiben.

A.4.4 XRD

Tabelle A.1: 2θ Reflexlagen und Reflexintensitäten I von $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$. Die Intensitäten sind normiert auf den intensitätsstärksten Reflex.

2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I
5,944	8	30,009	3	44,704	6	59,84	26	73,914	71
8,403	49	30,777	28	45,579	12	60,139	33	74,283	152
8,942	3	31,498	115	46,729	15	60,298	18	74,662	19
9,849	7	31,586	150	46,845	8	60,517	21	75,256	117
11,913	9	32,129	20	47,366	23	60,694	74	75,881	10
12,314	2	32,382	146	47,555	248	61,254	32	76,539	10
12,976	14	33,128	198	48,164	8	61,908	6	77,075	29
16,852	25	34,105	34	48,508	41	62,266	40	77,35	27
17,369	214	34,289	13	49,105	52	62,479	12	78,048	35
17,927	9	34,633	5	49,63	9	63,085	21	78,41	58
18,365	5	35,023	15	50,289	137	63,975	165	78,795	22
18,63	24	35,2	55	50,699	102	64,924	16	79,213	16
18,762	123	35,45	217	51,02	35	65,367	4	79,289	9
19,787	5	35,953	28	51,383	116	66,553	130	79,418	44
20,494	3	36,294	190	51,56	25	67,01	111	79,652	22
21,066	3	36,416	16	51,853	7	67,827	4	79,813	10
21,444	5	36,479	22	52,007	10	68,184	14	80,07	14
21,985	3	36,832	18	52,314	8	68,643	2	80,814	5
22,895	3	37,154	4	52,581	190	69,161	6	81,132	7
23,445	20	37,252	6	52,971	156	69,271	3	82,402	22
23,788	299	38,065	25	53,654	44	69,372	3	82,643	37
23,933	20	38,562	15	54,322	140	69,589	5	83,418	72
24,716	756	38,885	169	54,671	373	70,014	19	84,45	35
24,894	67	39,676	2	54,785	172	70,769	9	85,312	41
25,59	1000	40,208	9	56,449	5	71,514	14	85,878	11
26,026	61	40,825	13	57,047	64	71,708	34	86,842	3
26,177	14	41,496	29	57,855	34	72,048	39	87,348	12
26,595	95	42,082	13	58,048	159	72,459	75	87,629	48
27,141	18	43,032	5	58,368	51	72,602	52	88,161	21
27,737	32	43,35	13	58,45	121	72,81	84	88,472	8
28,24	6	43,694	536	58,548	168	72,988	18	89,029	35
29,036	39	44,035	41	59,162	31	73,367	3	89,588	23
29,432	4	44,293	415	59,476	248	73,582	22	89,985	19

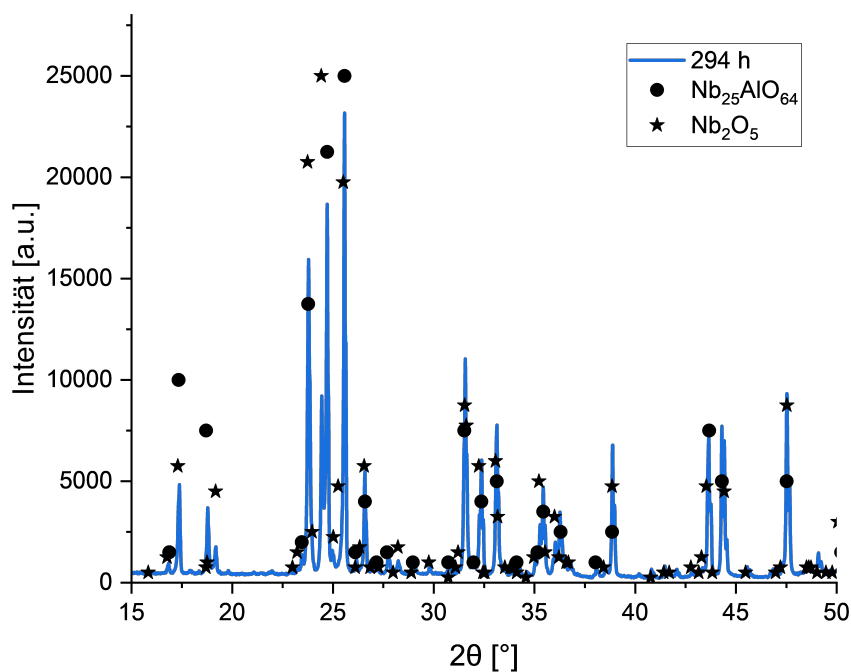


Abbildung A.27: Röntgendiffraktogramm der Probe mit der Zusammensetzung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{49}$ nach 294 h Wärmebehandlung bei 1300°C . Einzeldarstellung aus Abbildung 4.6.

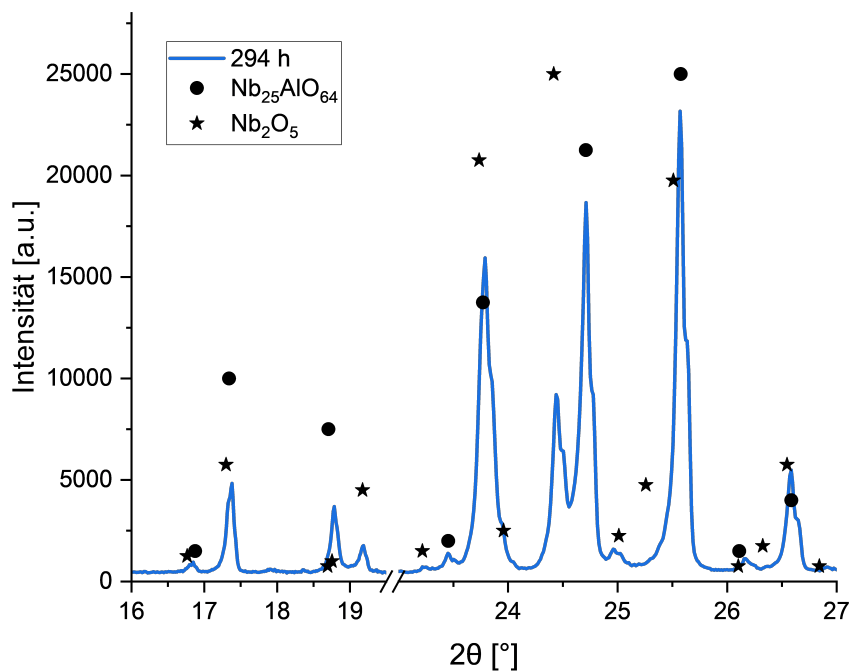


Abbildung A.28: Röntgendiffraktogramm der Proben mit der Zusammensetzung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{49}$ nach 294 h Wärmebehandlung bei 1300°C zum Nachweis von Nb_2O_5 als Zweitphase. Ausschnitt von Abbildung A.27.

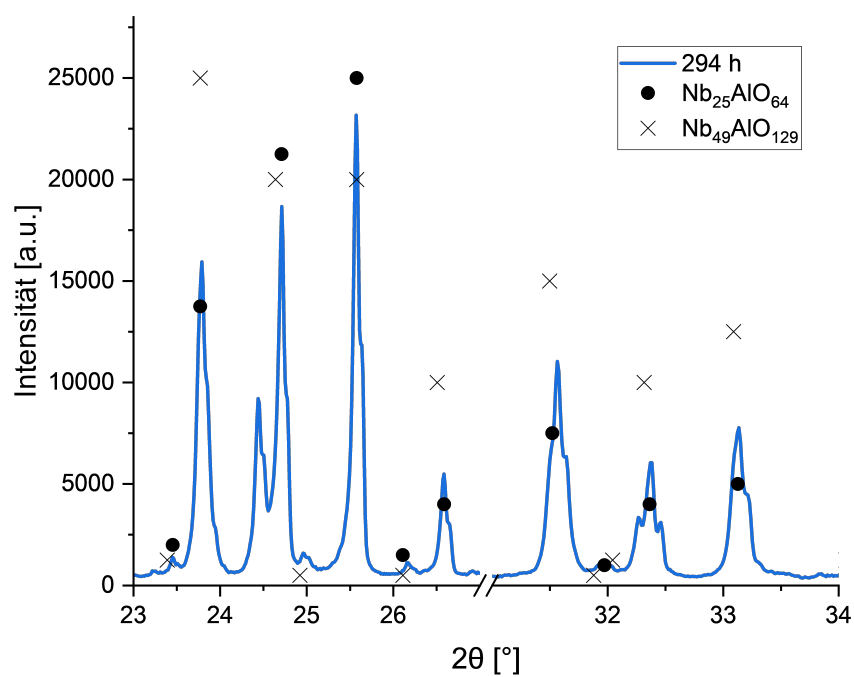


Abbildung A.29: Röntgendiffraktogramm der Proben mit der Zusammensetzung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{49}$ 294 h Wärmebehandlung bei 1300°C zur Unterscheidung von $\text{Nb}_{49}\text{AlO}_{124}$ und $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$. Ausschnitt von Abbildung A.27.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des Muffelofens LHT 08/18 mit den zwei verwendeten Aufbauten zur Probensynthese.	5
2.2	Schematische Darstellung des LORA-G Rohrofens mit der vorgeschalteten Gasreinigung.	7
2.3	Netzebenen und Bragg-Bedingung; a) Schematische Darstellung von parallelen Scharen von Netzebenen [10]; b) Schematische Darstellung der Reflexion von Röntgenstrahlung an Netzebenen und Herleitung der Bragg Gleichung [10].	9
2.4	Röntgendiffraktogramme von mechanischen Mischungen aus Ta ₂ O ₅ - und TaAlO ₄ -Pulver zur Bestimmung der Nachweisgrenze von Zweitphasen. Zusätzlich enthalten: Diffraktogramm von reinem Ta ₂ O ₅ und berechnetes Diffraktogramm für TaAlO ₄ (PDF-5+ 04-027-7972 [11]). Dargestellt ist der repräsentative 2θ-Bereich von 16° bis 27°.	13
2.5	Übergangsenergien mit zu erwartenden relativen Intensitäten im Röntgenspektrum bis 15 keV mit Werten von Johnson und White [24].	16
2.6	Signale der Differenz-Thermoanalyse der binären Oxide für die Bestimmung der Temperatur-Korrekturfunktion; a) Al ₂ O ₃ ; b) Ta ₂ O ₅ ; c) Nb ₂ O ₅ ; d) Schmelzpunkte binärer Oxide und die erstellte Regressionsgerade.	20
2.7	a) Skizze zur Veranschaulichung der Wärmeströme in einem dynamischen Differenzkalorimeter mit Plattensensor [35]; b) Kennlinien von Thermoelementen [36].	23
2.8	Beispielhafte Wärmeflusskurven zur Methodenbeschreibung von Wärmekapazitätsmessungen von Della Gatta et al. [27].	24
2.9	Signalkurven der dynamischen Differenzkalorimetrie von Saphir Referenzmessungen und die daraus ermittelte Unsicherheit des Wärmefluss-Signals der verwendeten Geräte; a) DSC 204 F1; b) DSC 404 F1.	27
2.10	CALPHAD-Schema	31
2.11	Einfluss der Redlich-Kister Terme auf die Mischungsenthalpie	34
2.12	Extrapolationsmethoden für CALPHAD-Berechnungen	36
2.13	Schema zur Extrapolation und Optimierung in der CALPHAD-Methode [61] (übersetzt).	37
3.1	Nb-O Phasendiagramm [67] (übersetzt). Gestrichelte Linien: geschätzte Daten.	40
3.2	Signale der Differenz-Thermoanalyse von Nb ₂ O ₅ in der setsys	44

3.3	Signale der Differenz-Thermoanalyse von Nb_2O_5 in der STA 449 eco	44
3.4	Untergitterbesetzung der Schmelzphase bei 2500°C	47
3.5	Anzahl der Untergitterplätze und Betrag der Ladung der Un- tergitter bei 2500°C	48
3.6	NbO_2 : Wärmekapazität, Enthalpie und Entropie	50
3.7	Berechnete Wärmekapazität (pro Mol Atome) von Niobpentoxid mit dem Datensatz von Massih und Pérez und neue Funktion dieser Arbeit zur Beschreibung von gelöstem Sauerstoff im Niob-Mischkristall.	52
3.8	Berechnetes Nb-O Phasendiagramm von 250 K bis 6000 K.	52
3.9	Berechnetes Nb-O Phasendiagramm (diese Arbeit) mit Da- tenpunkten zu invarianten Reaktionen und Homogenitätsbe- reichen [31, 74, 77, 78].	53
3.10	Berechnetes Nb-O Phasendiagramm im Hinblick auf die Schmelz- temperatur von NbO und NbO_2 und die invarianten Reaktio- nen in diesem Bereich: diese Arbeit (durchgezogene Linien) im Vergleich zur Berechnung mit dem Datensatz von Massih und Pérez [66] (gestrichelte Linien).	54
3.11	Berechnetes Nb-O Phasendiagramm im Hinblick auf die Schmelz- temperatur von Nb_2O_5 : diese Arbeit (durchgezogene Linien) im Vergleich zur Berechnung mit dem Datensatz von Massih und Pérez [66] (gestrichelte Linien).	55
4.1	Berechnetes Al-O Phasendiagramm	59
4.2	Berechnetes Al-Nb Phasendiagramm	61
4.3	Isothermer Schnitt des Systems Al-Nb-O bei 1100°C	62
4.4	Literaturvergleich des quasibinären Schnitts Al_2O_3 - Nb_2O_5	63
4.5	Röntgendiffraktogramme zur Stöchiometriebestimmung von NbAlO_4	68
4.6	Röntgendiffraktogramme von Proben mit der Zusammenset- zung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{49}$ nach 72 h, 222 h und 294 h Wärme- behandlung bei 1300°C	69
4.7	Röntgendiffraktogramme von Proben mit der Zusammenset- zung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{49}$ nach 72 h, 222 h und 294 h Wärme- behandlung bei 1300°C zum Nachweis von Nb_2O_5 als Zweit- phase. Ausschnitt von Abbildung 4.6.	70
4.8	Röntgendiffraktogramme von Proben mit der Zusammenset- zung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{49}$ nach 72 h, 222 h und 294 h Wär- mebehandlung bei 1300°C zum Nachweis der vollständigen Reaktion von Al_2O_3 . Ausschnitt von Abbildung 4.6.	70
4.9	Röntgendiffraktogramme von Proben mit der Zusammenset- zung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{49}$ nach 72 h, 222 h und 294 h Wärme- behandlung bei 1300°C zur Unterscheidung von $\text{Nb}_{49}\text{AlO}_{124}$ und $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$. Ausschnitt von Abbildung 4.6.	71
4.10	Röntgendiffraktogramme von Proben mit der Zusammenset- zung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{49}$ (2 % Al_2O_3) und $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{25}$ (3,8 % Al_2O_3) nach der Wärmebehandlung bei 1300°C	72

4.11	Röntgendiffraktogramme von Proben mit der Zusammensetzung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{49}$ (2 mol% Al_2O_3), $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{25}$ (3,8 mol% Al_2O_3) und reinem Nb_2O_5 nach der Wärmebehandlung bei 1300°C. Die Symbole zeigen die Reflexlagen der jeweiligen Phase mit den relativen Intensitätsverhältnissen aus den PDF-Karteien an.	73
4.12	Röntgendiffraktogramme von Proben mit der Zusammensetzung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{11}$ nach 72 h, 222 h und 294 h Wärmebehandlung bei 1300°C.	74
4.13	Röntgendiffraktogramme von Proben mit der Zusammensetzung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{11}$ nach 72 h, 222 h und 294 h Wärmebehandlung bei 1300°C zum Nachweis der vollständigen Lösung von Al_2O_3 . Identische Messdateien zu Abbildung 4.12 mit verändertem Ausschnitt des 2θ -Winkelbereichs.	75
4.14	Spezifische Wärmekapazität von NbAlO_4 : Experimentell bestimmt (blau & schwarz) [GRFS25], Maier-Kelley Regression (rot) [GRFS25], nach Kopp-Neumann (grün) [GRFS25], Gvelesiani [120] (violett) und Dichtefunktionaltheorie-Phononen-Rechnung [128] (orange).	77
4.15	Ergebnisse der Laser-Flash-Analyse von NbAlO_4	78
4.16	Röntgendiffraktogramme der NbAlO_4 Laser-Flash-Proben im Vergleich zum berechneten Diffraktogramm (PDF-5+, 01-073-6074).	79
4.17	Thermische Ausdehnung von NbAlO_4 und die daraus ermittelten mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten.	80
4.18	Signale der Differenz-Thermoanalyse von NbAlO_4 zur Bestimmung des Schmelzpunktes [GRFS25] (übersetzt).	81
4.19	Signale der Differenz-Thermoanalyse der Aufheizsegmente zur Bestimmung des Schmelzpunkts von $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$	82
4.20	Thermogravimetriesignale des Komposits $\text{Nb-Al}_2\text{O}_3$ bei unterschiedlichen Haltetemperaturen zwischen 100°C und 450°C, mit je 2 h Haltedauer.	83
4.21	Thermogravimetriesignale des feinkörnigen Komposits $\text{Nb-Al}_2\text{O}_3$ bei 300°C und 350°C, mit je 6 h Haltedauer. Massesignal geglättet.	84
4.22	Thermogravimetriesignale von Niobpulver in oxidierender Atmosphäre bei 400°C	86
4.23	Berechneter quasibinärer Schnitt $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ mit den von Fedorov et al. [108] akzeptierten Datenpunkten und den eigenen Messpunkten der simultanen thermischen Analyse.	88
4.24	Berechneter metastabiler quasibinärer Schnitt $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ mit den von Fedorov et al. [108] akzeptierten Datenpunkten und den eigenen Messpunkten der simultanen thermischen Analyse.	89
4.25	Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-Nb-O bei 25°C.	90
4.26	Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-Nb-O bei 1300°C.	91
4.27	Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-Nb-O bei 1399,5°C.	91

4.28	Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-Nb-O bei 1425°C.	92
4.29	Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-Nb-O bei 1500°C.	93
4.30	Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-Nb-O bei 1600°C.	94
4.31	Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-Nb-O bei 1800°C.	94
4.32	Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-Nb-O bei 2000°C.	95
4.33	Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-Nb-O bei 2200°C.	95
4.34	Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-Nb-O bei 2500°C.	96
5.1	Berechnetes Al-Ta Phasendiagramm	101
5.2	O-Ta Phasendiagramme (gerechnet)	102
5.3	Phasendiagramm des quasibinären Schnitts Al_2O_3 - Ta_2O_5 nach King et al. [144].	103
5.4	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Ta- Al_2O_3 -Verbundwerkstoffen von a) Zienert et al. [1] und b) Weidner et al. [5] (bearbeitet).	105
5.5	Skizziertes Phasendiagramm des quasibinären Schnitts Al_2O_3 - Ta_2O_5 mit Markierungen für die untersuchten Probenzusammensetzungen und Wärmebehandlungstemperaturen im Ta_2O_5 -reichen Gebiet.	107
5.6	Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Ta_2O_5 -reichen Proben im quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Ta_2O_5 , welche von 1000°C abgeschreckt wurden. Dargestellt ist der repräsentative 2θ -Bereich von 16° bis 26,5°.	108
5.7	Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Ta_2O_5 -reichen Proben im quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Ta_2O_5 , welche von 1300°C abgeschreckt wurden. Dargestellt ist der repräsentative 2θ -Bereich von 16° bis 27°.	108
5.8	Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Ta_2O_5 -reichen Proben im quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Ta_2O_5 , welche von 1500°C abgeschreckt wurden. Dargestellt ist der repräsentative 2θ -Bereich von 16° bis 26,5°.	109
5.9	Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Ta_2O_5 -reichen Proben im quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Ta_2O_5 , welche von 1600°C abgeschreckt wurden. Dargestellt ist der repräsentative 2θ -Bereich von 16° bis 27°.	110
5.10	Vergleich der Röntgendiffraktogramme von einphasigen $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Proben im quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Ta_2O_5 , welche von 1600°C abgeschreckt wurden. Dargestellt sind die repräsentativen 2θ -Bereiche 9,5° bis 10,5°, 19,5° bis 20,5° und 29,5° bis 30,5°.	111
5.11	Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Ta_2O_5 -reichen Proben im quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Ta_2O_5 , welche von 1675°C abgeschreckt wurden. Dargestellt ist der repräsentative 2θ -Bereich von 16° bis 27°.	112

5.12	Vergleich der Röntgendiffraktogramme von einphasigen $\alpha\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Proben im quasibinären Schnitt Al_2O_3 - Ta_2O_5 , welche von 1675°C abgeschreckt wurden. Dargestellt sind die repräsentativen 2θ -Bereiche 9,5° bis 10,5°, 19,5° bis 20,5° und 29,5° bis 30,5°.	113
5.13	Lichtmikroskopische Aufnahme von TaAlO_4 .	114
5.14	Spezifische Wärmekapazität von TaAlO_4 nach [GRFS25].	116
5.15	Ergebnisse der Laser-Flash-Analyse von TaAlO_4 .	117
5.16	Röntgendiffraktogramme der TaAlO_4 -Proben nach der Laser-Flash-Analyse im Vergleich zum berechneten Diffraktogramm (PDF-5+: 04-027-7972).	118
5.17	Signale der Differenz-Thermoanalyse der Probe aus 90 mol% Al_2O_3 / 10 mol% Ta_2O_5 .	120
5.18	Signale der Differenz-Thermoanalyse der Probe aus 90 mol% Al_2O_3 / 10 mol% Ta_2O_5 im Temperaturbereich des erwarteten Eutektikums.	121
5.19	Signale der Differenz-Thermoanalyse der Probe aus 80 mol% Al_2O_3 / 20 mol% Ta_2O_5 .	121
5.20	Signale der Differenz-Thermoanalyse der Probe aus 80 mol% Al_2O_3 / 20 mol% Ta_2O_5 im Temperaturbereich des erwarteten Eutektikums.	122
5.21	Signale der Differenz-Thermoanalyse der Probe aus 70 mol% Al_2O_3 / 30 mol% Ta_2O_5 .	123
5.22	Signale der Differenz-Thermoanalyse der Probe aus 60 mol% Al_2O_3 / 40 mol% Ta_2O_5 .	124
5.23	Signale der Differenz-Thermoanalyse von TaAlO_4 . Blau: Abkühlsegmente, Rot: Aufheizsegmente, Orange: artefaktbehaftetes Aufheizsegment. Kurven teilweise bereits publiziert in [GRFS25].	124
5.24	Signale der Differenz-Thermoanalyse der Probe aus 40 mol% Al_2O_3 / 60 mol% Ta_2O_5 .	125
5.25	Signale der Differenz-Thermoanalyse der Probe aus 30 mol% Al_2O_3 / 70 mol% Ta_2O_5 .	126
5.26	Signale der Differenz-Thermoanalyse der Probe aus 20 mol% Al_2O_3 / 80 mol% Ta_2O_5 .	127
5.27	Signale der Differenz-Thermoanalyse der Probe aus 10 mol% Al_2O_3 / 90 mol% Ta_2O_5 .	128
5.28	Signale der Differenz-Thermoanalyse der Probe aus 10 mol% Al_2O_3 / 90 mol% Ta_2O_5 . Getrennte Darstellung nach der Reihenfolge der Segmente des Experiments mit T_{max} 1900°C.	129
5.29	Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen von Proben nach Aufheizen auf 1700°C.	130
5.30	Auf Grundlage der Ergebnisse aus der Röntgendiffraktometrie und der thermischen Analyse postuliertes Phasendiagramm des quasibinären Schnitts Al_2O_3 - Ta_2O_5 .	131
5.31	Röntgendiffraktogramm der Probe aus 90 mol% Ta_2Al und 10 mol% Ta_2O_5 nach 168 h Wärmebehandlung.	132

5.32	Röntgendiffraktogramm der Probe aus 90 mol% Ta ₂ Al und 10 mol% Ta ₂ O ₅ nach 168 h Wärmebehandlung zum Nachweis der vollständigen Reaktion von Ta ₂ O ₅	133
5.33	Berechneter quasibinärer Schnitt Al ₂ O ₃ -Ta ₂ O ₅ mit Darstellung der Ergebnisse aus der Differenz-Thermoanalyse.	135
5.34	Ausschnitt des berechneten quasibinären Schnitts Al ₂ O ₃ -Ta ₂ O ₅ mit Darstellung der Ergebnisse aus der Röntgendiffraktometrie.	135
5.35	Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei 25°C.	136
5.36	Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei 1300°C.	137
5.37	Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei 1400°C.	137
5.38	Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei 1600°C.	138
5.39	Betrachtung der gemeinsamen Löslichkeit von Al und O in Tantal.	139
5.40	Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei 2000°C.	140
5.41	Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei 2500°C.	140
5.42	Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei 3000°C.	141
5.43	Untergitterbesetzungsanteile von Aluminium und Leerstellen in β Ta ₂ O ₅ bei 1300°C.	142
6.1	Berechneter quasibinärer Schnitt Nb ₂ O ₅ -Ta ₂ O ₅ [164] mit experimentellen Datenpunkten [167, 168].	146
6.2	Hypothetischer metastabiler isothermer Schnitt bei 1300°C des quasiternären Systems Al ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅ -Ta ₂ O ₅ (nach Alves [165]).	147
6.3	Vergleich der (110)-Reflexlagen in Abhängigkeit der Zusammensetzung von Ta _{1-x} Nb _x AlO ₄ ; a) Diese Arbeit; b) Zhang et al. [166].	148
6.4	(020)- und ($\bar{1}$ 13)-Reflexlagen in Abhängigkeit der Zusammensetzung von Ta _{1-x} Nb _x AlO ₄	149
6.5	Analyse der Einphasigkeit von Ta _{1-x} Nb _x AlO ₄ -Proben durch Betrachtung der möglichen Zweitphase Nb ₂ O ₅	150
6.6	Analyse der Einphasigkeit von Ta _{1-x} Nb _x AlO ₄ -Proben durch Betrachtung der möglichen Zweitphase Ta ₂ O ₅	151
6.7	Gitterparameter von Ta _{1-x} Nb _x AlO ₄ : a) Gitterparameter a; b) Gitterparameter b; c) Gitterparameter c; d) Gitterparameter β und e) Volumen der Einheitszelle. Allgemein angenommene Unsicherheit für die Gitterparameter a, b und c aus Abschnitt 2.2.2.1: $\leq 0,01$ Å. Werte aus dieser Arbeit und Literaturwerte [11, 143, 166, 170, 171].	153
6.8	Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen (mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie) der Ta _{1-x} Nb _x AlO ₄ -Probe mit x = 0,25 nach 72 h Wärmebehandlung; a) Sekundärelektronenaufnahme; b) Rückstreuелеktronen-Aufnahme; c) Aluminium-Verteilung; d) Sauerstoff-Verteilung; e) Niob-Verteilung; f) Tantal-Verteilung.	156
6.9	Rückstreuелеktronen-Aufnahme der Ta _{1-x} Nb _x AlO ₄ -Probe mit x = 0,25 nach 144 h Wärmebehandlung.	157

6.10	Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen (mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie) der $Ta_{1-x}Nb_xAlO_4$ -Probe mit $x = 0,5$ nach 72 h Wärmebehandlung; a) Sekundärelektronenaufnahme; b) Rückstreuielektronen-Aufnahme; c) Aluminium-Verteilung; d) Sauerstoff-Verteilung; e) Niob-Verteilung; f) Tantal-Verteilung.	158
6.11	Rückstreuielektronen-Aufnahme der $Ta_{1-x}Nb_xAlO_4$ -Probe mit $x = 0,5$ nach 144 h Wärmebehandlung.	159
6.12	Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen (mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie) der $Ta_{1-x}Nb_xAlO_4$ -Probe mit $x = 0,75$ nach 72 h Wärmebehandlung; a) Sekundärelektronenaufnahme; b) Rückstreuielektronen-Aufnahme; c) Aluminium-Verteilung; d) Sauerstoff-Verteilung; e) Niob-Verteilung; f) Tantal-Verteilung.	160
6.13	Rückstreuielektronen-Aufnahme der $Ta_{1-x}Nb_xAlO_4$ -Probe mit $x = 0,75$ nach 144 h Wärmebehandlung.	161
6.14	Berechneter isothermer Schnitt des quasiternären Systems $Al_2O_3-Nb_2O_5-Ta_2O_5$ bei $1300^\circ C$ mit Konoden in grüner Farbe.	161
A.1	CAD-Konstruktion der zweiteiligen 6 mm Gussform. Abmessungen der zusammengesetzten Gussform: Länge 22 cm, Höhe 2,5 cm, Breite 3 cm.	167
A.2	CAD-Abbildung der Dichtung für die Ampulle der Gasreinigung.	167
A.3	Aufbau der STA setsys Evolution	168
A.4	Aufbau der STA 449 eco [174].	168
A.5	Netzsch DSC 204 F1; a) Aufbau der DSC [175]; b) Probenwechsler mit Probenmagazin [175].	169
A.6	Aufbau der DSC 404 F1 [176].	170
A.7	Phasendiagramm des quasibinären Schnitts $Al_2O_3-Nb_2O_5$ von Burdese et al. [105].	171
A.8	Phasendiagramm des quasibinären Schnitts $Al_2O_3-Nb_2O_5$ von Layden [106].	172
A.9	Phasendiagramm des quasibinären Schnitts $Al_2O_3-Nb_2O_5$ von Isupova et al. [107].	172
A.10	Phasendiagramm des quasibinären Schnitts $Al_2O_3-Nb_2O_5$ von Fedorov et al. [108].	173
A.11	Ausschnitt des berechneten isothermen Schnitts des Systems Al-Nb-O bei $1399,5^\circ C$ im Bereich $0,70170 \leq x(O) \leq 0,70178 / 0,25435 \leq x(Ta) \leq 0,25444$	176
A.12	Ausschnitt des berechneten isothermen Schnitts des Systems Al-O-Ta bei $1600^\circ C$ im Bereich $0,65 \leq x(O) \leq 0,85 / 0,15 \leq x(Ta) \leq 0,35$	177
A.13	Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei $1542^\circ C$	178
A.14	Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei $1570^\circ C$: a) gesamter Zusammensetzungsbereich; b) Vergrößerte Darstellung des Bereichs $0,65 \leq x(O) \leq 0,76 / 0,24 \leq x(Ta) \leq 0,35$	179
A.15	Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei $1617^\circ C$	180
A.16	Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei $1700^\circ C$	180
A.17	Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei $1800^\circ C$	181
A.18	Berechneter isothermer Schnitt des Systems Al-O-Ta bei $1900^\circ C$	181

A.19	DTA-Signale von Al_2O_3	182
A.20	DTA-Signale von Ta_2O_5	182
A.21	DTA-Signale von Nb_2O_5	183
A.22	DTA-Signale von Nb_2O_5 : Abkühlkurven vergrößert dargestellt.	183
A.23	DTA Signale der Aufheiz- und Abkühlsegmente zur Bestimmung des Schmelzpunkts von $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$	184
A.24	TG-Analyse des Komposits $\text{Nb-Al}_2\text{O}_3$ bei 300 °C und 350 °C, mit je 6 h Haltedauer.	185
A.25	DSC-Signal des Aufschmelzens von Zink. Gemessen in der DSC 404 F1 mit Platintiegel und Aluminiumoxid-Einsätzen und -Unterlegscheiben.	186
A.26	DSC-Signal des Aufschmelzens von Gold. Gemessen in der DSC 404 F1 mit Platintiegel und Aluminiumoxid-Einsätzen und -Unterlegscheiben.	186
A.27	Röntgendiffraktogramm der Probe mit der Zusammensetzung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{49}$ nach 294 h Wärmebehandlung bei 1300°C. Einzeldarstellung aus Abbildung 4.6.	188
A.28	Röntgendiffraktogramm der Proben mit der Zusammensetzung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{49}$ nach 294 h Wärmebehandlung bei 1300°C zum Nachweis von Nb_2O_5 als Zweitphase. Ausschnitt von Abbildung A.27.	188
A.29	Röntgendiffraktogramm der Proben mit der Zusammensetzung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{49}$ 294 h Wärmebehandlung bei 1300°C zur Unterscheidung von $\text{Nb}_{49}\text{AlO}_{124}$ und $\text{Nb}_{25}\text{AlO}_{64}$. Ausschnitt von Abbildung A.27.	189

Tabellenverzeichnis

2.1	Ausgangsmaterialien	3
2.2	Einfluss der Präparationshöhe auf den θ -Wert in der Bragg-Brentano Geometrie.	12
2.3	Temperaturüberprüfung der setaram setsys Evolution	19
3.1	Vergleich der Standard-Bildungsenthalpien für NbO, NbO ₂ und Nb ₂ O ₅	42
3.2	Nb-O: CALPHAD-Parameter	46
3.3	Nb-O: Schmelzpunkte und invariante Reaktionen. Vergleich Berechnung mit Literatur	55
4.1	Al-Nb-O: ternäre CALPHAD-Parameter	89
4.2	Al ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅ : Invariante Reaktionen. Vergleich Berechnung mit Literatur	90
5.1	Gitterparameter von TaAlO ₄ . Allgemein angenommene Unsicherheit aus Abschnitt 2.2.2.1: $\leq 0,01 \text{ \AA}$	114
5.2	Al-O-Ta: ternäre CALPHAD-Parameter	134
5.3	Al ₂ O ₃ -Ta ₂ O ₅ : Invariante Reaktionen. Vergleich Berechnung mit Experimenten	134
5.4	Al-O-Ta: Berechnete ternäre Eutektika	142
6.1	Probentabelle für Ta _{1-x} Nb _x AlO ₄	148
6.2	Gitterparameter von Ta _{1-x} Nb _x AlO ₄ . Allgemein angenommene Unsicherheit aus Abschnitt 2.2.2.1: $\leq 0,01 \text{ \AA}$	151
A.1	2 θ Reflexlagen und Reflexintensitäten I von Nb ₂₅ AlO ₆₄ . Die Intensitäten sind normiert auf den intensitätsstärksten Reflex.	187

Eigene Veröffentlichungen

- [EBG⁺22] M. K. Eusterholz, T. Boll, J. Gebauer, A. Weidner, A. Kauffmann, P. Franke, H. J. Seifert, H. Biermann, C. G. Aneziris, und M. Heilmaier. “High-Temperature Ternary Oxide Phases in Tantalum/Niobium–Alumina Composite Materials”. *Adv. Eng. Mater.*, 24(8):2200161, 2022.
- [EBO⁺23] M. K. Eusterholz, T. Boll, V. Ott, M. Stüber, Y. Lu, J. Gebauer, S. Ulrich, A. Kauffmann, und M. Heilmaier. “Nanoscale Oxide Formation at α -Al₂O₃–Nb Interfaces”. *Adv. Eng. Mater.*, 25(14):2201441, 2023.
- [Geb24] J. Gebauer. “Aluminium – Niobium – Oxygen”. *Ternary Alloys: A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams, Volume 22: Refractory Material Systems for Industrial Applications*, 1-16, Materials Science International Services GmbH, Stuttgart, 2024.
- [Geb26] J. Gebauer. “Aluminium – Hafnium – Titanium”. *Ternary Alloys: A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams, Volume 24: Al-Ti-X Ternary Systems*, Materials Science International Services GmbH, Stuttgart, akzeptiert, Veröffentlichung ausstehend, 2026.
- [GFS22] J. Gebauer, P. Franke, und H. J. Seifert. “Thermodynamic Evaluation of the system Ta–O and Preliminary Assessment of the Systems Al–Nb–O and Al–Ta–O”. *Adv. Eng. Mater.*, 24(8):2200162, 2022.
- [GP24] J. Gebauer und A. Pisch. “Aluminium – Oxygen – Tantalum”. *Ternary Alloys: A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams, Volume 22: Refractory Material Systems for Industrial Applications*, 17-25, Materials Science International Services GmbH, Stuttgart, 2024.
- [GRFS25] J. Gebauer, M. Rohde, P. Franke, und H. J. Seifert. “Thermophysical Properties of NbAlO₄ and TaAlO₄”. *Int. J. Thermophys.*, 46(3):41, 2025.
- [ZGB⁺23] W. Zhao, J. Gebauer, T. Bergfeldt, M. Rohde, C. Ziebert, Y. Du, und H. J. Seifert. “Calorimetric Studies on Chemically Delithiated LiNi_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}O₂: Investigation of Phase Transition, Gas Evolution and Enthalpy of Formation”. *Batteries*, 9(5):275, 2023.

Literaturverzeichnis

- [1] T. Zienert, M. Farhani, S. Dudczig, C. G. Aneziris, “Coarse-grained refractory composites based on Nb-Al₂O₃ and Ta-Al₂O₃ castables”, *Ceram. Int.*, Vol. 44, Nr. 14, 16809–16818, 2018.
- [2] T. Zienert, D. Endler, J. Hubálková, P. Gehre, M. Eusterholz, T. Boll, M. Heilmaier, G. Günay, A. Weidner, H. Biermann, B. Kraft, S. Wagner, C. G. Aneziris, “Coarse-grained refractory composite castables based on alumina and niobium”, *Adv. Eng. Mater.*, Vol. 24, Nr. 8, 2200296, 2022.
- [3] B. Kraft, *Herstellung und Charakterisierung von Nb- und Ta-Al₂O₃-Verbundwerkstoffen für Hochtemperaturanwendungen*. Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, Dissertation, 2024.
- [4] D. Endler, T. Zienert, V. Roungos, J. Hubálková, P. Gehre, C. G. Aneziris, “Low Shrinkage, Coarse-Grained Tantalum–Alumina Refractory Composites via Cold Isostatic Pressing”, *Adv. Eng. Mater.*, Vol. 24, Nr. 8, 2200754, 2022.
- [5] A. Weidner, Y. Ranglack-Klemm, T. Zienert, C. G. Aneziris, H. Biermann, “Mechanical high-temperature properties and damage behavior of coarse-grained alumina refractory metal composites”, *Materials*, Vol. 12, Nr. 23, 3927, 2019.
- [6] J. Wang, L. Chen, L. Zhang, C. Su, J. Feng, “Influences of Al₂O₃ addition on the thermophysical properties of AlMO₄ (M = Ta, Nb) ceramics”, *Ceram. Int.*, Vol. 48, Nr. 23, Part A, 34697–34706, 2022.
- [7] H. Schmalzried, A. Pelton, “Zur geometrischen Darstellung von Phasengleichgewichten”, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, Vol. 77, Nr. 2, 90–94, 1973.
- [8] R. Bedford, G. Bonnier, H. Maas, F. Pavese, “Recommended values of temperature on the international temperature scale of 1990 for a selected set of secondary reference points”, *Metrologia*, Vol. 33, Nr. 2, 133–154, 1996.
- [9] N. Birks, G. Meier, F. Pettit, *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*. Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [10] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Springer Fachmedien, Wiesbaden, 2019.

- [11] S. N. Kabekkodu, A. Dosen, T. N. Blanton, “PDF-5+: a comprehensive Powder Diffraction File™ for materials characterization”, *Powder Diffr.*, Vol. 39, Nr. 2, 47–59, 2024.
- [12] D. Zagorac, H. Müller, S. Ruehl, J. Zagorac, S. Rehme, “Recent developments in the Inorganic Crystal Structure Database: theoretical crystal structure data and related features”, *Appl. Crystallogr.*, Vol. 52, Nr. 5, 918–925, 2019.
- [13] W. L. Bragg, “The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal”, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, Vol. 17, 43–57, 1912.
- [14] W. H. Bragg, W. L. Bragg, “The reflection of X-rays by crystals”, *Proc. R. Soc. Lond. A*, Vol. 88, Nr. 605, 428–438, 1913.
- [15] D. K. Smith, “Particle statistics and whole-pattern methods in quantitative X-ray powder diffraction analysis”, *Adv. X-Ray Anal.*, Vol. 35, Nr. A, 1–15, 1991.
- [16] H. M. Rietveld, “The crystal structure of some alkaline earth metal uranates of the type M_3UO_6 ”, *Acta Crystallogr.*, Vol. 20, Nr. 4, 508–513, 1966.
- [17] H. M. Rietveld, “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures”, *Appl. Crystallogr.*, Vol. 2, Nr. 2, 65–71, 1969.
- [18] L. Chen, M. Hu, J. Feng, “Mechanical properties, thermal expansion performance and intrinsic lattice thermal conductivity of $AlMO_4$ ($M=Ta, Nb$) ceramics for high-temperature applications”, *Ceram. Int.*, Vol. 45, Nr. 6, 6616–6623, 2019.
- [19] A. Reisman, F. Holtzberg, M. Berkenblit, M. Berry, “Reactions of the group VB pentoxides with alkali oxides and carbonates. III. Thermal and X-Ray phase diagrams of the system K_2O or K_2CO_3 with Ta_2O_5 ”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 78, Nr. 18, 4514–4520, 1956.
- [20] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2008.
- [21] G. H. Michler, *Kompakte Einführung in die Elektronenmikroskopie*. Springer Spektrum, Wiesbaden, 2019.
- [22] J. Bernardi, “Energy-dispersive X-ray spectroscopy”, in *Imaging Modalities for Biological and Preclinical Research: A Compendium, Volume 1*, 2053-2563, I.9.e–1 to I.9.e–9, IOP Publishing, 2021.
- [23] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 2005.
- [24] G. Johnson, E. White, *X-Ray Emission Wavelengths and keV Tables for Nondiffractive Analysis*. ASTM data series publication, American Society for Testing & Materials, Philadelphia, 1970.

- [25] DIN 51005:2022-03, “Thermische Analyse (TA) – Begriffe“, Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.
- [26] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der thermischen Analyse*. Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Springer, Berlin, 1989.
- [27] G. Della Gatta, M. J. Richardson, S. M. Sarge, S. Stølen, “Standards, calibration, and guidelines in microcalorimetry. Part 2. Calibration standards for differential scanning calorimetry (IUPAC Technical Report)”, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 78, Nr. 7, 1455–1476, 2006.
- [28] M. Löffler, O. Fabrichnaya, P. Hutterer, M. Lepple, “Phase equilibrium investigations and thermodynamic modelling of the $\text{ZrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ system”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 43, Nr. 16, 7668–7681, 2023.
- [29] S. Schneider, “Cooperative determination of the melting point of alumina”, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 21, Nr. 1, 115–122, 1970.
- [30] S. P. Garg, N. Krishnamurthy, A. Awasthi, M. Venkatraman, “The O-Ta (oxygen-tantalum) system”, *J. Phase Equilib.*, Vol. 17, Nr. 1, 63–77, 1996.
- [31] R. Elliott, “Columbium-oxygen system”, *Trans. Am. Soc. Metals*, Vol. 52, 990–1014, 1960.
- [32] H. Preston-Thomas, “The international temperature scale of 1990 (ITS-90)”, *metrologia*, Vol. 27, Nr. 1, 3–10, 1990.
- [33] S. Sarge, G. Höhne, W. Hemminger, *Calorimetry: Fundamentals, Instrumentation and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2014.
- [34] W. J. Boettinger, U. R. Kattner, K.-W. Moon, J. Perepezko, *NIST recommended practice guide: DTA and heat-flux DSC measurements of alloy melting and freezing*. National Institute of Standards and Technology, Washington, 2006.
- [35] G. Höhne, W. Hemminger, H. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*. Springer Berlin, Heidelberg, 2003.
- [36] F. Bernhard, *Handbuch der technischen Temperaturmessung*. Springer Berlin, Heidelberg, 2014.
- [37] DIN 51007:2023-07, “Thermische Analyse (TA) - Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) - Allgemeine Grundlagen“, Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.
- [38] H. Kopp, “III. Investigations of the specific heat of solid bodies”, *Philos. Trans. R. Soc. London*, Nr. 155, 71–202, 1865.
- [39] Y. U. Paulechka, “Heat capacity of room-temperature ionic liquids: a critical review”, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 39, Nr. 3, 033108, 2010.

- [40] P. Finster, J. Jung, M. Rohde, H. J. Seifert, C. Ziebert, “Heat capacity of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate for the liquid phase at elevated temperatures”, Chem. Thermodyn. Therm. Anal., Vol. 18, 100170, 2025.
- [41] DIN EN ISO 18755:2023, “Hochleistungskeramik – Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit monolithischer Keramik mit dem Flash-Verfahren“, Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.
- [42] L. Dusza, “Combined solution of the simultaneous heat loss and finite pulse corrections with the laser flash method”, High Temp. High Press., Vol. 27, Nr. 5, 467–473, 1995.
- [43] D. Salmon, G. Roebben, A. Lamberty, R. Brandt, “Certification of Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity up to 1025 K of a Ceramic Reference Material (BCR-724)”, Techn. Bericht, European Commission, Directorate-General Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, 2007.
- [44] K. Schlichting, N. Padture, P. Klemens, “Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia”, J. Mater. Sci., Vol. 36, 3003–3010, 2001.
- [45] H. J. Seifert, F. Aldinger, “Applied phase studies”, Z. Metallkd., Vol. 87, Nr. 11, 841–848, 1996.
- [46] A. T. Dinsdale, “SGTE data for pure elements”, Calphad, Vol. 15, Nr. 4, 317–425, 1991.
- [47] H. Lukas, S. G. Fries, B. Sundman, *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*. Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
- [48] N. Saunders, A. P. Miodownik, *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*. Elsevier, Oxford, 1998.
- [49] J. O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. F. Shi, B. Sundman, “Thermo-Calc and DICTRA, Computational tools for materials science”, Calphad, Vol. 26, Nr. 2, 273–312, 2002.
- [50] L. Kaufman, “The lattice stability of metals—I. Titanium and zirconium”, Acta Metall., Vol. 7, Nr. 8, 575–587, 1959.
- [51] M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman, J. Ågren, “A two-sublattice model for molten solutions with different tendency for ionization”, Metall. Trans. A, Vol. 16, Nr. 1, 261–266, 1985.
- [52] M. Temkin, “Mixtures of fused salts as ionic solutions”, Acta Physicochim. URSS, Vol. 20, 411, 1945.
- [53] B. Sundman, “Modification of the two-sublattice model for liquids”, Calphad, Vol. 15, Nr. 2, 109–119, 1991.

- [54] O. Redlich, A. Kister, “Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions”, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 40, Nr. 2, 345–348, 1948.
- [55] G. Cacciamani, “An introduction to the CALPHAD method and the compound energy formalism (CEF)”, *Tecnol. Metal., Mater. Min.*, Vol. 13, Nr. 1, 16–24, 2016.
- [56] C. G. Maier, K. K. Kelley, “An equation for the representation of high-temperature heat content data”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 54, Nr. 8, 3243–3246, 1932.
- [57] F. Kohler, “Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen: Kurze Mitteilung”, *Monatsh. Chem.*, Vol. 91, 738–740, 1960.
- [58] G. Toop, “Predicting ternary activities using binary data”, *Trans. TMS-AIME*, Vol. 223, 850–855, 1965.
- [59] C. Colinet, *Estimation des grandeurs thermodynamiques des alliages ternaires*. Dissertation, Université de Grenoble, 1967.
- [60] Y.-M. Muggianu, M. Gambino, J.-P. Bros, “Enthalpies of formation of liquid Bi-Ga-Sn tin alloys at 723 K—the analytical representation of the total and partial excess functions of mixing”, *J. Chim. Phys.*, Vol. 72, Nr. 1, 83–88, 1975.
- [61] U. R. Kattner, “The thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria”, *JOM*, Vol. 49, 14–19, 1997.
- [62] R. Schmid-Fetzer, D. Andersson, P. Chevalier, L. Eleno, O. Fabrichnaya, U. Kattner, B. Sundman, C. Wang, A. Watson, L. Zabdyr, M. Zinkevich, “Assessment techniques, database design and software facilities for thermodynamics and diffusion”, *Calphad*, Vol. 31, Nr. 1, 38–52, 2007.
- [63] N. Dupin, I. Ansara, “System Nb-O”, nicht mehr öffentlich zugänglicher Datensatz, 1999.
- [64] N. Dupin, I. Ansara, C. Servant, C. Toffolon, C. Lemaignan, J. Brachet, “A thermodynamic database for zirconium alloys”, *J. Nucl. Mater.*, Vol. 275, Nr. 3, 287–295, 1999.
- [65] N. Dupin, “Persönliche Mitteilung, CALPHAD Konferenz 2023, Boston”, 2023.
- [66] A. Massih, R. Jerlerud Pérez, “Thermodynamic evaluation of the Nb-O system”, *Techn. Bericht PM 05-002 v2*, Quantum Technologies AB, Stockholm, 2006.
- [67] T. B. Massalski, ed., *Binary alloy phase diagrams*. ASM International, Metals Park, 1990.
- [68] C. Nico, T. Monteiro, M. Graça, “Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects”, *Prog. Mater. Sci.*, Vol. 80, 1–37, 2016.

- [69] M. Aroyo, *International Tables for Crystallography, Volume A: Space-group symmetry*. IUCr Series. International Tables for Crystallography, Wiley, 2016.
- [70] K. Naito, T. Matsui, "Review on phase equilibria and defect structures in the niobium-oxygen system", *Solid State Ionics*, Vol. 12, 125–134, 1984.
- [71] K. T. Jacob, C. Shekhar, M. Vinay, Y. Waseda, "Thermodynamic properties of niobium oxides", *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 55, Nr. 11, 4854–4863, 2010.
- [72] K. Seta, K. Naito, "Calorimetric study of the phase transition in NbO_2 ", *J. Chem. Thermodyn.*, Vol. 14, Nr. 10, 921–935, 1982.
- [73] L. D. Landau, "On the theory of phase transitions", *Zh. eksp. teor. Fiz*, Vol. 7, Nr. 19–32, 926, 1937.
- [74] J. F. Marucco, "Thermodynamic study of the system NbO_2 – Nb_2O_5 at high temperature", *J. Solid State Chem.*, Vol. 10, Nr. 3, 211–218, 1974.
- [75] S. Kimura, "Phase equilibria in the system NbO_2 – Nb_2O_5 : Phase relations at 1300 and 1400 °C and related thermodynamic treatment", *J. Solid State Chem.*, Vol. 6, Nr. 3, 438–449, 1973.
- [76] K. Naito, N. Kamegashira, N. Sasaki, "Phase equilibria in the system between NbO_2 and Nb_2O_5 at high temperatures", *J. Solid State Chem.*, Vol. 35, Nr. 3, 305–311, 1980.
- [77] T. Matsui, K. Naito, "Vaporization study on the niobium-oxygen solid solution by mass-spectrometric method", *J. Nucl. Mater.*, Vol. 115, Nr. 2–3, 178–186, 1983.
- [78] W. Nickerson, C. Altstetter, "A study of the niobium-oxygen solid solution utilizing solid electrolytic cells", *Scripta Metall.*, Vol. 7, Nr. 2, 229–232, 1973.
- [79] E. Gebhardt, R. Rothenbacher, "Untersuchungen im System Niob-Sauerstoff, II. Lösung von Sauerstoff in Niob und Ausscheidungen von Oxiden aus übersättigten Mischkristallen", *Z. Metallk.*, Vol. 54, Nr. 11, 623–630, 1963.
- [80] R. Bryant, "The solubility of oxygen in transition metal alloys", *J. Less-Common Met.*, Vol. 4, Nr. 1, 62–68, 1962.
- [81] M. W. Chase, "NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed.", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 9, 1–1951, 1998.
- [82] P. Kofstad, P. B. Anderson, "Gravimetric studies of the defect structure of α - Nb_2O_5 ", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 21, Nr. 3–4, 280–286, 1961.
- [83] R. Norin, A. Magneli, "Neue diskrete Nioboxydphasen", *Naturwissenschaften*, Vol. 47, Nr. 15, 354–55, 1960.
- [84] H. A. Wriedt, "The Al-O (Aluminum-Oxygen) system", *Bull. Alloy Phase Diagrams*, Vol. 6, Nr. 6, 548–553, 1985.

- [85] S. Otsuka, Z. Kozuka, “Thermodynamic study of oxygen in liquid elements of group Ib to VIb”, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, Vol. 22, Nr. 8, 558–566, 1981.
- [86] V. Shevtsov, “Thermodynamics of Oxygen Solutions in the Fe-Al System (Translation)”, *Russ. Met.*, Nr. 1, 52–57, 1981.
- [87] J. R. Taylor, A. T. Dinsdale, M. Hillert, M. Selleby, “A critical assessment of thermodynamic and phase diagram data for the Al-O system”, *Calphad*, Vol. 16, Nr. 2, 173–179, 1992.
- [88] B. Hallstedt, “Thermodynamic calculation of some subsystems of the Al-Ca-Mg-Si-O system”, *J. Phase Equilib.*, Vol. 14, Nr. 6, 662–675, 1993.
- [89] O. Fabrichnaya, P. Perrot, S. Lakiza, P. Rogl, “Al-O binary phase diagram evaluation”, *Materials Science International Services GmbH*, Stuttgart, 2013.
- [90] B. Hallstedt, M. Hillert, M. Selleby, B. Sundman, “Modelling of acid and basic slags”, *Calphad*, Vol. 18, Nr. 1, 31–37, 1994.
- [91] V. T. Witusiewicz, A. A. Bondar, U. Hecht, T. Velikanova, “The Al-B-Nb-Ti system: IV. Experimental study and thermodynamic re-evaluation of the binary Al-Nb and ternary Al-Nb-Ti systems”, *J. Alloys Compd.*, Vol. 472, Nr. 1-2, 133–161, 2009.
- [92] N. Saunders, “System Al-Nb”, in *COST507, Vol. 2*, European Commission, Luxembourg, 1998.
- [93] C. Servant, I. Ansara, “Thermodynamic assessment of the Al-Nb system”, *J. Chim. Phys.*, Vol. 94, 869–888, 1997.
- [94] C. He, F. Stein, M. Palm, “Thermodynamic description of the systems Co-Nb, Al-Nb and Co-Al-Nb”, *J. Alloys Compd.*, Vol. 637, 361–375, 2015.
- [95] J. M. Fiorani, M. Badran, J. Joubert, J. Crivello, A. A. A. P. da Silva, G. C. Coelho, C. A. Nunes, N. David, M. Vilasi, “New approach to the compound energy formalism (NACEF) Part II. Thermodynamic modelling of the Al-Nb system supported by first-principles calculations”, *Calphad*, Vol. 80, 102522, 2023.
- [96] J. Jorda, R. Flükiger, J. Muller, “A new metallurgical investigation of the Niobium-Aluminium system”, *J. Less-Common Met.*, Vol. 75, Nr. 2, 227–239, 1980.
- [97] A. A. A. P. da Silva, G. C. Coelho, C. A. Nunes, J. M. Fiorani, N. David, M. Vilasi, “Nb-Al binary system: Reevaluation of the solubility limits of the (Nb), Nb₃Al, Nb₂Al and NbAl₃ phases at high temperatures”, *Mater. Res.*, Vol. 22, Nr. 5, 2019.
- [98] J.-M. Joubert, “Crystal chemistry and Calphad modeling of the σ phase”, *Prog. Mater. Sci.*, Vol. 53, Nr. 3, 528–583, 2008.

- [99] I. Ansara, T. Chart, A. F. Guillermet, F. Hayes, U. Kattner, D. Pettifor, N. Saunders, K. Zeng, "Thermodynamic modelling of solutions and alloys", *Calphad*, Vol. 21, Nr. 2, 171–218, 1997.
- [100] M. X. Zhang, Y. A. Chang, "Phase diagrams of Ti-Al-C, Ti-Y-O, Nb-Y-O, and Nb-Al-O at 1100 °C", *J. Phase Equilib.*, Vol. 15, Nr. 5, 470–472, 1994.
- [101] S. Morozumi, M. Kikuchi, T. Nishino, "Bonding mechanism between alumina and niobium", *Journal of Materials Science*, Vol. 16, 2137–2144, 1981.
- [102] G. Chesnokov, L. Kovba, L. Lykova, Y. Skolis, "An X-ray and DTA study of high-temperature interactions in the systems Nb-R₂O₃ (R= Y, Al, Cr)", *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)*, Vol. 21, Nr. 8, 1200–1203, 1986.
- [103] C. Scheu, G. Dehm, W. D. Kaplan, D. E. García, N. Claussen, "Microstructure of alumina composites containing niobium and niobium aluminides", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83, Nr. 2, 397–402, 2000.
- [104] T. N. Marieb, A. D. Kaiser, S. R. Nutt, D. L. Anton, D. M. Shah, "High-temperature deformation of Nb-18Al", in *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.: High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV*, vol. 213, 329–336, 1991.
- [105] A. Burdese, M. Lucco-Borlera, P. Rolando, "Sistemi tra anidride niobica ed ossidi di alluminio e cromo", *Atti Acca. Sci. Torino, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat.*, Vol. 99, Nr. 6, 1079ff, 1964/1965.
- [106] G. Layden, "The System Al₂O₃-Nb₂O₅", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 46, Nr. 10, 506, 1963.
- [107] E. Isupova, N. Godina, E. Keler, "Reactions in the systems Al₂O₃-Nb₂O₅ and Al₂O₃-Ta₂O₅", *Neorg. Mater.*, Vol. 6, Nr. 8, 1465–1469, 1970.
- [108] N. F. Fedorov, I. F. Andreev, R. M. Kasparyan, T. P. Smorodina, "Phase equilibria in the Al₂O₃-Nb₂O₅ system", *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, Vol. 7, Nr. 4, 643–647, 1971.
- [109] R. Norin, R. Hazell, J. Sletten, P. Nielsen, A. Lindberg, G. Jansen, B. Lamm, B. Samuelsson, "On the crystal structures of some phases in the Al₂O₃-Nb₂O₅-system", *Acta Chem. Scand.*, Vol. 23, Nr. 4, 1210–1214, 1969.
- [110] V. Trunov, L. Kovba, Y. Pol'shchikova, "Investigation of some double oxides of niobium", *Russ. J. Inorg. Chem.*, Vol. 13, 786–788, 1968.
- [111] I. Reimanis, "Niobium oxide-metal based seals for high temperature applications", *Techn. Bericht, Colorado School of Mines, Golden, CO (United States)*, 2006.
- [112] T. Vanderah, T. Collins, W. Wong-Ng, R. Roth, L. Farber, "Phase equilibria and crystal chemistry in the BaO-Al₂O₃-Nb₂O₅ and BaO-Nb₂O₅ systems", *J. Alloys Compd.*, Vol. 346, 116–128, 2002.

- [113] X. Z. Zhang, J. E. Zhou, Y. H. Jiang, C. R. Wu, C. Y. Lin, "Preparation and characterization of Nb₂O₅-Al₂O₃ system ceramics with different Al₂O₃ additions", *Key Eng. Mater.*, Vol. 544, 60–63, 2013.
- [114] V. Salvini, M. Santos, O. Borges, L. Falsetti, J. Rodrigues, P. Bonadia, E. Silva, J. Neto, A. Campos, V. Pandolfelli, "Nb₂O₅ solid solution in corundum: experimental evidence beyond thermodynamic predictions", *Ceram. Int.*, Vol. 52, Nr. 3, 4090–4095, 2026.
- [115] R. F. Cabral, M. H. Prado da Silva, J. B. de Campos, E. S. Lima, "Study of the sintering of mixtures Al₂O₃-Nb₂O₅ and Y₂O₃-Nb₂O₅", *Mater. Sci. Forum*, Vol. 727, 799–803, 2012.
- [116] N. Bondar, L. Koroleva, N. Toropov, "Phase equilibria in the system Y₂O₃-Nb₂O₅", *Neorgan. Mat*, Vol. 5, 1465–1468, 1969.
- [117] B. F. Pedersen, L. G. Sillén, D. Timm, K. Motzfeldt, O. Theander, H. Flood, "The crystal structure of aluminum niobium oxide (AlNbO₄)", *Acta Chem. Scand.*, Vol. 16, 421–430, 1962.
- [118] O. Greis, R. Ziel, D. García, N. Claussen, B. Breidenstein, A. Haase, "Crystal structure and morphology of disordered AlNbO₄ from X-ray powder diffraction", in *Materials Science Forum*, vol. 228-231, 825–830, 1996.
- [119] M. Ardit, M. Dondi, G. Cruciani, "Structural stability, cation ordering, and local relaxation along the AlNbO₄-Al_{0.5}Cr_{0.5}NbO₄ join", *Am. Mineral.*, Vol. 97, Nr. 5-6, 910–917, 2012.
- [120] G. Gvelesiani, I. Omiadze, A. Nadiradze, "High-temperature enthalpy and heat capacity of aluminum and yttrium niobates", *Inorg. Mater.*, Vol. 25, Nr. 12, 1757–1759, 1989.
- [121] K. Persson, "Materials Data on NbAlO₄ (SG:12)", Materials Project (Internetdatenbank), <https://next-gen.materialsproject.org>, 2014.
- [122] "Internetdatenbank für Phononenrechnungen", <https://github.com/atztogo/phonondb/tree/main/mdr>, 2018.
- [123] W. Zhang, N. Travitzky, P. Greil, "Formation of NbAl₃/Al₂O₃ composites by pressureless reactive infiltration", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 91, Nr. 9, 3117–3120, 2008.
- [124] H. B. Lee, H. Tezuka, E. Kobayashi, T. Sato, K. Do Woo, "Fabrication and mechanical properties of Al-based in situ nano-composites reinforced by Al₂O₃ and intermetallic compounds", *Mater. Trans.*, Vol. 53, Nr. 2, 428–434, 2012.
- [125] A. Mansurova, V. Chumarev, L. Leont'ev, R. Gulyaeva, N. Sel'menskikh, "Phase transformations during the interaction of Nb₂O₅ and FeNb₂O₆ with aluminum", *Russ. Metall. (Engl. Transl.)*, Vol. 2012, 929–934, 2012.

- [126] R. C. Svedberg, "Oxides associated with the improved air oxidation performance of some niobium intermetallics and alloys", in *Proceedings of the Symposium on Properties of High Temperature Alloys, with Emphasis on Environmental Effects*, 331–362, The Electrochemical Society, Inc., Princeton, 1976.
- [127] N. Pilling, R. Bedworth, "The oxidation of metals at high temperatures", *J. Inst. Met.*, Vol. 29, Nr. 3, 529–582, 1923.
- [128] O. A. Lopez Galan, "DFT- und Phononen-Rechnungen für NbAlO₄ und TaAlO₄". Unveröffentlichte Kommunikation, KIT INT, 2023.
- [129] F. R. Caliari, E. Garcia, F. Miranda, G. P. Filho, S. Sampath, "Phase evolution in plasma sprayed Nb₂O₅ coatings", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 41, Nr. 10, 5248–5257, 2021.
- [130] E. Storti, M. Neumann, T. Zienert, J. Hubáľková, C. G. Aneziris, "Metal-ceramic beads based on niobium and alumina produced by alginate gelation", *Materials*, Vol. 14, Nr. 19, 2021.
- [131] M. Oppelt, C. G. Aneziris, "Analysis and evaluation of different influencing factors in processing of hollow and full beads based on TRIP steel", *J. Alloys Compd.*, Vol. 634, 43–49, 2015.
- [132] J. Pringle, "The anodic oxidation of superimposed metallic layers: theory", *Electrochim. Acta*, Vol. 25, Nr. 11, 1423–1437, 1980.
- [133] V. T. Witusiewicz, A. A. Bondar, U. Hecht, J. Zollinger, V. M. Petyukh, O. S. Fomichov, V. M. Voblikov, S. Rex, "Experimental study and thermodynamic re-assessment of the binary Al–Ta system", *Intermetallics*, Vol. 18, Nr. 1, 92–106, 2010.
- [134] S. Mahne, B. Harbrecht, "Al₆₉Ta₃₉-a new variant of a face-centred cubic giant cell structure", *J. Alloys Compd.*, Vol. 203, 271–279, 1994.
- [135] A. Boulineau, J.-M. Joubert, R. Černý, "Structural characterization of the Ta-rich part of the Ta–Al system", *J. Solid State Chem.*, Vol. 179, Nr. 11, 3385–3393, 2006.
- [136] Y. Du, R. Schmid-Fetzer, "Thermodynamic modeling of the Al-Ta system", *J. Phase Equilib.*, Vol. 17, Nr. 4, 311–324, 1996.
- [137] H. Jehn, E. Olzi, "High temperature solid-solubility limit and phase studies in the system tantalum-oxygen", *J. Less-Common Met.*, Vol. 27, Nr. 3, 297–309, 1972.
- [138] J. L. Waring, R. S. Roth, "Effect of oxide additions on the polymorphism of tantalum pentoxide (system Ta₂O₅-TiO₂)", *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, Vol. 72A, Nr. 2, 175–186, 1970.
- [139] K. J. Meisner, R. Zaman, B.-C. Zhou, "Thermodynamic modeling of the Ta-O system", *Calphad*, Vol. 76, 102391, 2022.

- [140] E. Fromm, R. Kirchheim, "EMK-Messungen in den Sauerstoffsyste-men der Va-Metalle mit einem $\text{ThO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ Festelektrolyten", *Z. Metallk.*, Vol. 66, Nr. 3, 144–150, 1975.
- [141] E. Gebhardt, H. Seghezzi, "Untersuchungen im System Tantal-Sauerstoff", *Z. Metallk.*, Vol. 50, Nr. 9, 521–527, 1959.
- [142] Y. Feng, D. Zhao, Z. Pi, D. Huang, F. Zhang, "Phase equilibrium investigations of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ system: New experiments and thermodynamic modeling", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 107, Nr. 10, 6939–6954, 2024.
- [143] J. Wang, L. Chen, B. Li, L. Zhang, G. Xue, D. Zhang, B. Xu, Z. Ren, M. Wang, S. Yan, X. Sun, C. Liu, J. Feng, "Uncovering dominant mechanisms of nano-mechanical properties of AlTaO_4 ceramics from structural characteristics", *Ceram. Int.*, Vol. 50, Nr. 18, Part B, 33306–33314, 2024.
- [144] B. W. King, J. Schultz, E. A. Durbin, W. H. Duckworth, "Some properties of tantala systems", *Techn. Bericht BMI-1106*, Battelle Memorial Inst., Columbus, Ohio, 1956.
- [145] J. Williams, R. Tilley, G. Harburn, R. Williams, "An electron and X-ray diffraction study of L- Ta_2O_5 -type phases in L- Ta_2O_5 and some L- $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-M}_a\text{O}_b$ systems:(M= Al, Ti, Zr, Hf, W)", *J. Solid State Chem.*, Vol. 92, Nr. 2, 460–472, 1991.
- [146] R. J. Cava, J. Peck, W. F., J. J. Krajewski, G. L. Roberts, B. P. Barber, H. M. O'Bryan, P. L. Gammel, "Improvement of the dielectric properties of Ta_2O_5 through substitution with Al_2O_3 ", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 70, 1396–1398, 03 1997.
- [147] S. Schmid, V. Fung, "Incommensurate Modulated Structures in the $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ System", *Aust. J. Chem.*, Vol. 65, Nr. 7, 851, 2012.
- [148] I. Brown, D. Altermatt, "Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database", *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, Vol. 41, Nr. 4, 244–247, 1985.
- [149] J. E. Zhou, J. Zhang, X. Z. Zhang, X. B. Hu, "Effect of Al_2O_3 addition on microstructure, thermal expansion and mechanical properties of Ta_2O_5 ceramics", *Key Eng. Mater.*, Vol. 512-515, 631–634, 2012.
- [150] D. T. Murphy, V. Fung, S. Schmid, "Structural investigation of the incommensurate modulated $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ system", in *Aperiodic Crystals*, 187–193, Springer, Dordrecht, 2013.
- [151] R. S. Roth, J. L. Waring, "Effect of oxide additions on the polymorphism of tantalum pentoxide: III. "Stabilization" of the low temperature structure type", *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, Vol. 74A, Nr. 4, 485–493, 1970.
- [152] O. Yamaguchi, D. Tomihisa, T. Uegaki, K. Shimizu, "Formation and transformation of delta- Ta_2O_5 solid solution in the system $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 70, Nr. 11, C–335–C–338, 1987.

- [153] O. Harneit, H. Müller-Buschbaum, “AlTaO₄ mit AlNbO₄-Struktur”, Z. anorg. allg. Chem., Vol. 596, Nr. 1, 107–110, 1991.
- [154] K. Persson, “Materials Data on TaAlO₄ (SG:12)”, Materials Project (Internetdatenbank), <https://next-gen.materialsproject.org>, 2014.
- [155] B. Jasper-Tönnies, H. Müller-Buschbaum, “Synthese und Struktur von AlTaO₄”, Z. anorg. allg. Chem., Vol. 504, Nr. 9, 113–116, 1983.
- [156] T. Ercit, F. Hawthorne, P. Cerny, “The crystal structure of aluminotantite; its relation to the structures of simpsonite and the (Al,Ga)(Ta,Nb)O₄ compounds”, Can. Mineral., Vol. 30, Nr. 3, 653–662, 1992.
- [157] T. Huang, M. Rahaman, B. S. Bal, “Alumina–tantalum composite for femoral head applications in total hip arthroplasty”, Mater. Sci. Eng., C, Vol. 29, Nr. 6, 1935–1941, 2009.
- [158] G. Zhu, T. Lin, H. Cui, W. Zhao, H. Zhang, F. Huang, “Gray Ta₂O₅ nanowires with greatly enhanced photocatalytic performance”, ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 8, Nr. 1, 122–127, 2016.
- [159] A. M. Limarga, S. Shian, R. M. Leckie, C. G. Levi, D. R. Clarke, “Thermal conductivity of single- and multi-phase compositions in the ZrO₂–Y₂O₃–Ta₂O₅ system”, J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 34, Nr. 12, 3085–3094, 2014.
- [160] J. G. Hemrick, C. W. Kistler, A. A. Wereszczak, M. K. Ferber, “Thermal conductivity of alumina measured with three techniques”, J. Test. Eval., Vol. 31, Nr. 5, 438–442, 2003.
- [161] G. L. Brennecke, D. A. Payne, “Densification and grain growth for powder-derived Ta₂O₅–TiO₂ ceramics”, J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 115, Nr. 1346, 678–682, 2007.
- [162] V. M. Goldschmidt, “Die Gesetze der Krystallochemie”, Naturwissenschaften, Vol. 14, Nr. 21, 477–485, 1926.
- [163] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, Acta Cryst., Vol. 32, Nr. 5, 751–767, 1976.
- [164] P. Luo, X. Wu, W. Xiao, F. Zhang, Y. Wang, D. Huang, Y. Du, “Phase equilibria in the ZrO₂–Ta₂O₅–Nb₂O₅ system: experimental studies and thermodynamic modeling”, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 105, Nr. 1, 668–686, 2022.
- [165] E. H. S. Alves, “Investigação experimental sobre a estabilidade de fases em cerâmicas de Al₂O₃–Nb₂O₅–Ta₂O₅”, Masterarbeit, Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Alfenas, Brasil, 2021.
- [166] Y. Zhang, J. Wang, J. Song, L. Zhang, J. Tian, C. Gu, T. Su, J. Feng, “Ferroelastic structure AlNb_{1/2}Ta_{1/2}O₄ ceramics with improved thermophysical and mechanical properties”, Int. J. Appl. Ceram. Technol., Vol. 21, Nr. 1, 465–475, 2024.

- [167] F. Holtzberg, A. Reisman, "Sub-solidus equilibria in the system $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ", J. Phys. Chem., Vol. 65, Nr. 7, 1192–1196, 1961.
- [168] J. Hidde, C. Gugushev, D. Klimm, "Thermal analysis and crystal growth of doped Nb_2O_5 ", J. Cryst. Growth, Vol. 509, 60–65, 2019.
- [169] L. Vegard, "Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome", Z. Phys., Vol. 5, Nr. 1, 17–26, 1921.
- [170] P. Tabero, "Thermal expansion of MNbO_4 phases where $\text{M} = \text{Al, Cr, Fe, Ga}$ ", J. Therm. Anal. Calorim., Vol. 88, Nr. 1, 269–272, 2007.
- [171] C. J. Rawn, R. S. Roth, H. F. McMurdie, "Improved Crystallographic Data for AlNbO_4 ", Powder Diffr., Vol. 6, Nr. 1, 48–49, 1991.
- [172] SETARAM INSTRUMENTATION, CALUIRE, FRANKREICH: setsys Evolution DTA, DSC, TGA, simultaneous TGA-DTA and TGA-DSC, TMA/dilatometry. <https://intercovamex.com/wp-content/uploads/2019/06/SETSYS-Evolution-EN.pdf>, entnommen am 01.12.2023.
- [173] M. Breig, "Fotografie der setaram setsys Evolution am KIT". 2023.
- [174] NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland: Simultane Thermische Analyse–STA 449 F1 Jupiter. https://analyzing-testing.netzsch.com/_Resources/Persistent/4/e/7/c/4e7c79887c090f46f1bef32a7660b301adfff589/STA_449_F1_Jupiter_de_web.pdf, entnommen am 01.12.2023.
- [175] NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland: Dynamische Differenz-Kalorimetrie DSC 204 F1 Phoenix. https://analyzing-testing.netzsch.com/_Resources/Persistent/7/8/8/6/7886edde5058d09c8c62a563a48caef155b79b52/DSC_204_F1_Phoenix_de_web.pdf, entnommen am 01.12.2023.
- [176] NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland: Dynamische Differenz-Kalorimetrie – DSC 404 F1/F3 Pegasus. https://analyzing-testing.netzsch.com/_Resources/Persistent/7/d/2/5/7d25c1e579b91ab4a260b38ac134858364bc3e1e/DSC_404_F1_F3_Pegasus_de_web.pdf, entnommen am 01.12.2023.