The background of the cover is a high-magnification microscopic image of a material surface. The image shows a complex, textured structure with various grain boundaries and features. The entire image is overlaid with a strong blue color cast, which is darker in some areas and lighter in others, highlighting the surface irregularities. The text is positioned in the upper right quadrant of the image.

Modifizierung
der Werkstoffe
auf Basis von
Magnesiumsilicid

Nikolaus Reinfried

**Modifizierung der Werkstoffe auf Basis
von Magnesiumsilicid mit Hilfe
der Spark-Plasma-Synthese**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt
der Fakultät Maschinenwesen
der Technischen Universität Dresden

von
Dipl.-Ing. Nikolaus Reinfried
geb. am 30. 09. 1975 in Dresden

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. B. Kieback
Prof. Dr. rer. nat. habil. Yu. Grin
Prof. Dr. C. Schuster

Eingereicht am: 15.03.2006
Tag der Verteidigung: 09.02.2007

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2007

Zugl.: (TU) Dresden, Univ., Diss., 2007

978-3-86727-177-6

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2007

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2007

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-177-6

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis	ix
Abkürzungsverzeichnis	xi
Einleitung und Zielstellung	xiii
1 Literaturübersicht	1
1.1 Die intermetallische Phase Mg_2Si	1
1.1.1 Kristallstruktur und Bindung	2
1.1.2 Die schmelzmetallurgische Erzeugung	4
1.1.3 Die pulvermetallurgische Erzeugung	6
1.1.4 Erzeugung dünner Schichten	7
1.1.5 Elektrische und thermoelektrische Eigenschaften	7
1.1.6 Mechanische Eigenschaften	8
1.1.7 Die Anwendungen	8
1.2 Die binären Phasen Mg_2X ($X = Ge, Sn, Pb$)	9
1.3 Die ternären Phasen $Mg_2Si_{1-x}X_x$ und $Mg_{2-x/2}Si_{1-x}Sb_x$	10
1.4 Die ternären Phasen Li-Mg-X	10
1.4.1 Das System Li-Mg-Si	11
1.4.1.1 Untersuchungen zum Phasendiagramm	11
1.4.1.2 Intercalationsuntersuchungen von Li in Mg_2Si	13
1.4.1.3 Kristallstruktur der Phasen im System Li-Mg-Si	15
1.4.2 Phasen in den Systemen Li-Mg-X ($X = Ge, Sn, Pb, Sb$)	16
1.4.3 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	18
1.4.4 Raman-Streuung an Mg_2X -Phasen	19
1.5 Die thermische Stabilität von MgH_2	19
1.6 Das Verfahren der Spark-Plasma-Synthese	21
1.6.1 Grundlegende Vorgänge beim Sintern	21
1.6.2 Das Spark-Plasma-Sinter-Verfahren	22
1.6.3 Temperaturmessung im SPS-Prozess	24
1.7 Zusammenfassung und Zielsetzung	25
1.7.1 Spark-Plasma-Synthese	25
1.7.2 Mg_2Si -basierte Verbindungen	25
1.7.3 Das System Li-Mg-Si	26

2	Experimentelle Methoden	29
2.1	Probenpräparation	29
2.1.1	Hochenergiemahlen	29
2.1.2	Pulvermetallurgische Probenpräparation	30
2.1.3	Spark-Plasma-Synthese	31
2.1.4	Schmelzmetallurgische Probenpräparation	33
2.2	Untersuchungsmethoden	34
2.2.1	Röntgendiffraktometrische Untersuchungen	34
2.2.2	Mikroskopische Untersuchungen	35
2.2.3	Dichtebestimmung	35
2.2.4	Mechanische Untersuchungen	36
2.2.4.1	Dreipunktbiegung	36
2.2.4.2	Bestimmung des E-Moduls mit Ultraschall	38
2.2.4.3	Härteprüfung nach Vickers	40
2.2.5	Elektrische Transporteigenschaften	41
2.2.6	NMR-Messungen	41
2.2.7	Chemische Analyse	41
2.2.8	Thermische Analyse	42
2.3	Fehlerbetrachtung	42
3	Ergebnisse und Diskussion	43
3.1	Die Reaktionstemperatur bei der SPS-Umsetzung von MgH_2	43
3.2	Untersuchungen der SPS-Presswerkzeuge	45
3.2.1	Einfluss des Pressdruckes auf die SPS-Parameter	45
3.2.2	Die Temperaturverteilung	46
3.2.2.1	Zusammenfassung des Wissensstands	46
3.2.2.2	Experimenteller Aufbau	46
3.2.2.3	Beschreibung des SPS-Prozesses und dessen Parameter	48
3.2.3	Schlussfolgerung	58
3.2.4	Matrizendesign für Dreipunktbiegeproben	58
3.2.5	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	61
3.3	Synthese und Eigenschaften der intermetallischen Phase Mg_2Si	62
3.3.1	Schmelzmetallurgische Herstellung	62
3.3.2	Chemische Zusammensetzung	62
3.3.3	Festkörpersynthese während des SPS-Prozesses	65
3.3.4	Voruntersuchungen	65
3.3.5	Festkörpersynthese durch das Heißpressen	67
3.3.6	Optimierung der Herstellungsparameter	67
3.3.7	Thermoelektrische Eigenschaften	71
3.3.8	Zusammenfassung	73
3.4	Synthese und Eigenschaften der ternären Li-Mg-X-Phasen	74
3.4.1	Das System Li-Mg-Si	74
3.4.1.1	SPS-Synthese	75
3.4.1.2	Schmelzsynthese	80
3.4.1.3	Schmelzpunkte	90
3.4.1.4	Korrekturen im ternären Phasendiagramm Li-Mg-Si	92
3.4.1.5	Kristallstruktur	97
3.4.1.6	NMR-Messungen	112

3.4.1.7	Chemische Aktivität der $\text{Li}_2\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phasen	114
3.4.1.8	Spezifischer elektrischer Widerstand	116
3.4.1.9	Messung der Vickershärte	116
3.4.1.10	Zusammenfassung	120
3.4.2	Die Systeme Li-Mg-(Ge, Sn, Pb)	121
3.5	Die intermetallischen Phasen $\text{Mg}_2\text{X}_{1-x}\text{Y}_x$ und $\text{Mg}_{2-x/2}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$	125
3.5.1	Die Systeme $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{X}_x$	125
3.5.2	Das System Mg-Si-Sb	129
3.5.3	Zusammenfassung	133
3.6	Mechanische Eigenschaften	135
3.6.1	Mg_2Si	136
3.6.2	$\text{Mg}_2\text{Si} + \text{Mg}$	138
3.6.3	$\text{Mg}_2\text{Si} + \text{X}$	141
3.6.4	Schlussfolgerung	146
3.6.5	Zusammenfassung	146
4	Zusammenfassung und Ausblick	149
5	Literaturverzeichnis	153
6	Anhang	167
6.1	Tabellen	167
6.2	Phasendiagramme	172
6.3	Radienverhältnis und Elektronendichtekarte	174
	Danksagung	175
	Versicherung	177
	Lebenslauf	179

Abbildungsverzeichnis

1.1	Kristallstruktur von Mg_2Si	2
1.2	Phasendiagramm Mg-Si	5
1.3	Morphologie von Mg_2Si in Mg-Legierungen	8
1.4	Phasendiagramm Li-Mg-Si 1	12
1.5	Phasendiagramm Li-Mg-Si 2	13
1.6	Phasendiagramm Li-Mg-Si 3	14
1.7	Strukturmodelle der Li-Mg-X-Phasen	17
1.8	XRPD von $\beta\text{-MgH}_2$ und $\gamma\text{-MgH}_2$	20
1.9	Skizze des SPS-Systems	23
1.10	Simulation der Temperaturverteilung im SPS-Presswerkzeug	25
1.11	Schematische Darstellung der Arbeit	26
2.1	REM-Bilder der Ausgangspulver	30
2.2	Dichteverteilung im Presswerkzeug	31
2.3	Graphitmatrizen zwischen den Stempeln der SPS-Anlage	32
2.4	Tantalampulle	33
2.5	Präparation luftempfindlicher Pulver- und Einkristallproben	34
2.6	Schematischer Aufbau von SPS-Graphitwerkzeugen	37
2.7	Versuchsaufbau des Dreipunktbiegeversuchs	38
2.8	Schematische Bildschirmanzeige beim Impulsechoverfahren	39
2.9	Härteprüfung nach Vickers	40
3.1	Zersetzungstemperaturen von MgH_2	43
3.2	Widerstand in Abhängigkeit des Pressdruckes	45
3.3	Proben- und Matrizentemperatur	47
3.4	Matrize mit zwei Thermoelementen T_A und T_I	47
3.5	Schematische Darstellung der SPS-Parameter	49
3.6	Vergleich ausgewählter SPS-Daten	50
3.7	Schematische Darstellung der Temperaturverteilung	52
3.8	Vergleich der Temperaturen T_A und T_I	52
3.9	Abhängigkeit von R , ϱ und p vom Probendurchmesser	54
3.10	Dichte Randschicht der SPS-Mg-Proben	54
3.11	SPS-Leistung	56
3.12	Vergleich der SPS-Energie	57
3.13	Temperaturverteilung der fünfteiligen Matrize	59
3.14	Gefüge eines $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Mg}$ -Verbundwerkstoffs	60
3.15	REM-Bilder von Mg_2Si	62

3.16	Reaktionsschicht Mg_2Si zwischen Mg und Si	65
3.17	XRPD von MgH_2 (Ausgangszustand, gemahlen)	66
3.18	XRPD von heißgepresstem Mg_2Si	68
3.19	XRPD von Mg_2Si -SPS-Proben aus MgH_2 und Si	69
3.20	SPS-Daten unterschiedlich behandelte Pulvermischungen MgH_2/Si	70
3.21	Gefüge zweier SPS-Proben	71
3.22	Thermoelektrische Eigenschaft von Mg_2Si	72
3.23	Phasendiagramm Li-Mg-Si	74
3.24	XRPD von LiH, MgH_2	76
3.25	Gitterparameter der SPS- $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Proben	77
3.26	XRPD mit den Nebenphasen Mg und Si in $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$	78
3.27	SPS-Daten einer LiH/ MgH_2 /Si-Pulvermischung	79
3.28	XRPD mit den Nebenphasen Mg bzw. $\text{Li}_{18,4}\text{Mg}_{81,6}$	82
3.29	Gefüge von $\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,40}\text{Si}$ und $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$	83
3.30	Phasendiagramm Li-Mg-Si mit ausgewählten Proben	84
3.31	Gitterparameter von $\text{Li}_v\text{Mg}_2\text{Si}$, $\text{Li}_w\text{Mg}_{2-w}\text{Si}$ und $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$	85
3.32	WDXS-Daten von $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$	86
3.33	Gitterparameter der $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phasen	87
3.34	XRPD-Daten von $\text{Li}_v\text{Mg}_2\text{Si}$, $\text{Li}_w\text{Mg}_{2-w}\text{Si}$ und $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$	88
3.35	Temperaturabhängige XRPD-Daten von $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$	89
3.36	DTA-Messungen ausgewählter Li-Mg-Si-Phasen	90
3.37	DTA-Messung einer Mischung der Elemente Li, Mg, Si	91
3.38	Überarbeitetes Phasendiagramm Li-Mg-Si	93
3.39	Vergleich der theor. und exp. XRPDs von Li_8MgSi_6	95
3.40	Vergleich der theor. und exp. XRPDs von $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_4$	96
3.41	Morphologie der $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Kristalle	98
3.42	Entwicklung der oktaedrischen Morphologie	98
3.43	Gruppe-Untergruppe-Beziehungen 1	100
3.44	Strukturmodelle von $Fm\bar{3}m$ und $P\bar{4}3m$	101
3.45	Rietveld-Verfeinerung von $\text{Li}_{0,32}\text{Mg}_{1,84}\text{Si}$	102
3.46	Rietveld-Verfeinerung von $\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,40}\text{Si}$	102
3.47	Strukturmodelle von $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$	105
3.48	Vergleich der theor. und exp. XRPD-Daten von $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$	106
3.49	Rietveld-Verfeinerung von $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$	106
3.50	Elektronendichtekarten	108
3.51	Peakaufspaltung im XRPD von $\text{Li}_{0,60}\text{Mg}_{1,70}\text{Si}$	111
3.52	NMR-Signale	113
3.53	^6Li -NMR-Signal von $\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,40}\text{Si}$	114
3.54	Spezifischer elektrischer Widerstand der $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phasen	117
3.55	Vickershärte in Abhängigkeit der Zusammensetzung	118
3.56	„indentation size effect“ und Risse, verursacht durch Vickerseindrücke	119
3.57	Vergleich der Gitterparameter der Phasen $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{X}$	122
3.58	Pulverdiffraktogramme von $\text{Li}_w\text{Mg}_2\text{Ge}$ und $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Ge}$	123
3.59	Gitterparameter von $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	126
3.60	Gitterparameter von $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$	127

3.61	XRPD von $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$	128
3.62	Ausschnitt des Phasendiagramms Mg-Si-Sb	129
3.63	Gitterparameter der $\text{Mg}_{2-x/2}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Phasen	130
3.64	Gitterparameter von Mg_3Sb_2	131
3.65	XRPD-Muster im System Mg-Si-Sb	132
3.66	Maschinensteifigkeit	135
3.67	Vergleich des E-Moduls und des Kennwertes aus dem Dreipunktbiegeversuch	137
3.68	Abhängigkeit des Ultraschall-E-Moduls von der Dichte von Mg_2Si	138
3.69	Gefüge von $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Mg}$ -Verbundwerkstoffen	139
3.70	Spannungs-Dehnungs-Diagramm von $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Mg}$	140
3.71	Bruchflächen von $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Mg}$ -Verbundwerkstoffen	141
3.72	Abhängigkeit des Ultraschall-E-Moduls von der Dichte von $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{X}$	143
3.73	Gefüge von $(\text{Mg}_2\text{Si})_{60}(\text{Cr})_{40}$ und $(\text{Mg}_2\text{Si})_{60}(\text{TiAl})_{40}$	144
3.74	Mechanische Daten der Mg_2Si -Verbundwerkstoffe	145
6.1	Gruppe-Untergruppe Beziehungen 2	171
6.2	Binäre Phasendiagramme Mg-(H, Li, Sb), Li-Si	172
6.3	Binäre Phasendiagramme Mg-(Si, Ge, Sn, Pb)	173
6.4	Radienverhältnisse und Elektronendichtekarte	174

Tabellenverzeichnis

1.1	Phasen im System Li-Mg-Si	15
1.2	Phasenübersicht MgH_2	19
1.3	Bezeichnungen für das Spark-Plasma-Sintern	22
3.1	Standardbildungsenthalpien ausgewählter Substanzen	44
3.2	Zusammensetzung von Mg_2Si	63
3.3	Schmelzpunkte von Proben entsprechend $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$	81
3.4	Vergleich der Dichtewerte von Proben entsprechend $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$	90
3.5	Proben für die Evaluierung des Phasendiagrammes Li-Mg-Si	94
3.6	Vergleich der Gitterparameter von Li_8MgSi_6	95
3.7	Verfeinerung der Röntgendaten von $\text{Li}_{0,32}\text{Mg}_{1,84}\text{Si}$	103
3.8	Verfeinerung der Röntgendaten von $\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,40}\text{Si}$	104
3.9	Theoretischen Röntgendaten von $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$	107
3.10	Experimentelle Röntgendaten von $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$	110
3.11	Phasenbreiten der kubischen Phasen $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$	120
3.12	Phasenübersicht in den Systemen Mg-Si-X	125
3.13	Biegewert bei unterschiedlichen Probengeometrien	136
6.1	Verwendete Materialien	167
6.2	Gitterparameter, Schmelzpunkte und Dichte für Mg_2Si	168
6.3	Gitterparameter und Dichte für Mg_2X	169
6.4	Werte aus der Messung der Vickershärte	169

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
At.%	Atomprozent
B	thermischer Auslenkungsparameter
BSE	back scattered electron Rückstreuelektron
CFC	carbon fibre composite Kohlefaser-Verbundwerkstoff
DSC	Differential Scanning Calorimeter
DTA	Differenz-Thermoanalyse
EDXS	Energiedispersive Röntgenstrahlspektroskopie
Gew.%	Gewichtsprozent
HF-Ofen	Hochfrequenzofen
HV	Vickershärte
HVL	Vickershärte unter wirkender Last
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MAS	Magic Angle Spinning
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Kern-Spin-Resonanz
ODS	oxyd-dipersion-strengthened Dispersionsverfestigung durch die Bildung von Oxiden
OES	Optische Emissionsspektroskopie
PID-Regler	Proportional-Integrator-Differenziator-Regler
R-Wert	Güte-Wert einer Strukturverfeinerung
SE	secondary electron Sekundärelektron
SiAlON	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ Mischkeramik
SPS	Spark Plasma Sintering
Tab.	Tabelle
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
WC	Wolframcarbide
WDXS	Wellenlängendispersive Röntgenstrahlspektroskopie
XRD	X-ray Diffraction Röntgenbeugung
XRPD	X-ray Powder Diffraction Röntgenbeugung an Pulverproben

Einleitung

Energieeinsparung, -umwandlung und -speicherung sind heute von großer Bedeutung. Bauteile, die beschleunigten Bewegungen ausgesetzt sind, sollten möglichst leicht sein, Batterien sollten eine hohe Energiedichte bei höchstmöglicher Lebensdauer aufweisen, und thermoelektrische Elemente sollten einen hohen Wirkungsgrad für eine günstige, einfache und dauerhafte Energieumwandlung haben. Für eine Reihe dieser Anwendungen bieten intermetallische Phasen mit ihren oft geringen Dichten, hohen Festigkeiten und Steifigkeiten, guten Korrosionsbeständigkeiten und elektrischen Eigenschaften im Vergleich zu gewöhnlichen Metallen eine Lösung. Weitere Verbesserungen der Eigenschaften können durch Variation der Zusammensetzungen und Kombination mit anderen Werkstoffen erreicht werden. Insbesondere Silicide bieten eine große Vielfalt an Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften.

Gegenüber den bestimmten chemischen können die physikalischen Eigenschaften in gewissen Grenzen durch das Gefüge des Werkstoffs beeinflusst werden. So zeigen z. B. Werkstoffe, die ein feinkörniges Gefüge aufweisen, eine höhere Härte als der gleiche grobkristalline Werkstoff. Durch die Herstellungsbedingungen kann das Gefüge manipuliert werden. Die Pulver- und Sinter-technologie bietet bei metallischen (Pulvermetallurgie) und keramischen Werkstoffen durch die Pulverherstellung, -kompaktierung und -formgebung und den anschließenden Sintervorgang Möglichkeiten, das Gefüge in gewissen Grenzen gezielt zu beeinflussen.

Neben der Material- und Energieeinsparung bei der pulvermetallurgischen Herstellung von Masenteilen z. B. im Automobilbau, können im Vergleich zu schmelzmetallurgisch erzeugten Produkten nahezu beliebige Verbundwerkstoffe hergestellt werden, die über Schmelzverfahren nicht zugänglich sind. Dies sind beispielsweise Hartmetall-Werkzeuge basierend auf Wolframcarbide-Cobalt, keramische Stoffe wie SiAlON aus einem Gemisch von Si_3N_4 und Al_2O_3 , Metall-Keramik-Verbunde wie Al_2O_3 /Titan oder Gradientenwerkstoffe bei denen anwendungsrelevante Eigenschaften räumlich verändert werden, wie z. B. der Porenraum bei Filtern.

Die Spark-Plasma-Synthese [1; 2] als ein modernes Verfahren der Pulvermetallurgie bietet durch eine direkte Probenheizung die Kompaktierung eines Pulverpresslings in kürzerer Zeit, bei insgesamt niedrigeren Temperaturen des Sintergutes und ein feinkörnigeres Gefüge als bei konventionellen Verfahren wie Heißpressen oder heißisostatisches Pressen. Schwer sinterbare Materialien wie z. B. SiC, Al_2O_3 oder Materialkombinationen bei Schichtverbunden wie ZrO_2 /Edelstahl lassen sich durch diese Technik herstellen.

Zielstellung

Basierend auf der intermetallischen Phase Magnesiumsilicid (Mg_2Si) sollen in dieser Arbeit mit Hilfe der Pulvermetallurgie und der Spark-Plasma-Synthese Möglichkeiten untersucht werden, die mechanischen Eigenschaften dieses leichten, hochtemperaturbeständigen, harten aber spröden Materials zu beeinflussen. Eine Möglichkeit stellen Verbundwerkstoffe dar. Mit möglichst hohen Gehalten an Mg_2Si , um die geringe Dichte und die hohe Festigkeit auszunutzen, werden Verbunde mit Magnesium und Aluminium untersucht. Um die Temperaturbeständigkeit von Mg_2Si nutzen zu können, werden Kombinationen mit Titan, Chrom und Vanadium analysiert, die ebenfalls einen hohen Schmelzpunkt zeigen.

Eine andere Möglichkeit, um die Eigenschaften von Mg_2Si zu beeinflussen, ist die Legierungsbildung. Die Variation der Bindungsverhältnisse z. B. durch den Einbau von Lithium soll den metallischen Charakter von Mg_2Si vor allem im Hinblick auf eine reduzierte Sprödigkeit betonen. Die Erstellung präziser Daten über die Härte, die Dichte, den Schmelzpunkt und die strukturellen Änderungen im System Lithium-Magnesium-Silicium ist angestrebt, um die Eigenschaftsänderungen in Bezug auf Mg_2Si zu beschreiben. In Analogie dazu sollen die Systeme Lithium-Magnesium-(Germanium, Zinn, Blei) untersucht werden. Damit kann ein entscheidender Beitrag für die Lösungen und Erklärungen der in der Literatur geschilderten Probleme der Auf- und Entladezyklen sowie die strukturelle Desintegration von Mg_2Si bzw. Mg_2Ge , Mg_2Sn und Mg_2Pb als Anodenmaterial für Lithium- bzw. Lithium-Ionen-Batterien gegeben werden.

Neben den werkstoffwissenschaftlichen Gesichtspunkten wird die verwendete SPS-Technik hinsichtlich der Temperatur- und Stromverteilung innerhalb des Presswerkzeuges diskutiert. Der Einfluss eines Temperaturgradienten im Zusammenwirken des Stromflusses und des Pressdruckes auf das Gefüge soll durch die Reaktion des elektrisch schlecht leitenden Magnesiumhydrids in das gut leitende Magnesium während des SPS-Prozesses untersucht werden. Um mit Hilfe der SPS-Technik stäbchenförmige Proben für die mechanische Charakterisierung mittels des Dreipunkt-biegeversuchs herstellen zu können, werden innerhalb dieser Arbeit neue Werkzeuge entwickelt und ihre Eigenschaften optimiert.

1 Literaturübersicht

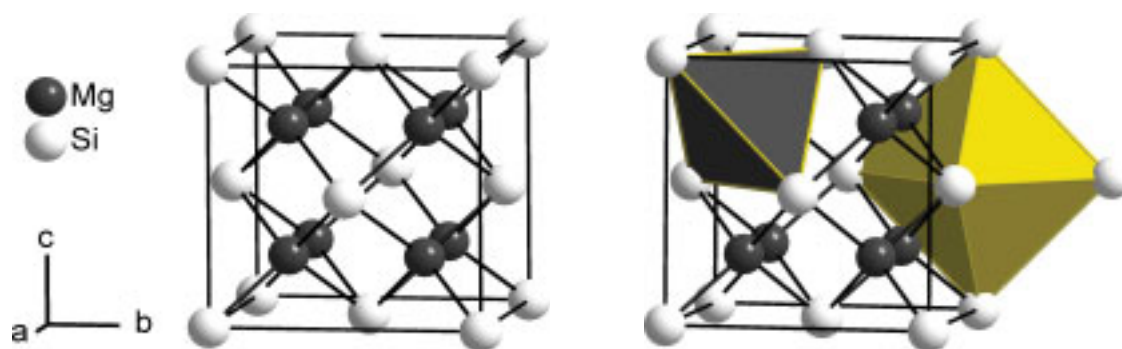
In diesem Kapitel wird eine Übersicht der unterschiedlichen Phasen in den binären Systemen Mg_2X und den ternären Systemen $Mg_2X_{1-y}Y_y$, Li-Mg-X ($X, Y = Si, Ge, Sn, Pb$) und Mg-Si-Sb gegeben. Diese Materialsysteme werden vorwiegend für thermoelektrische Elemente und als Lithium- bzw. Lithium-Ionen-Batterien untersucht und angewendet. Ebenso werden die Besonderheiten von Magnesiumhydrid als Ausgangsmaterial für die pulvermetallurgische Herstellung dieser Materialien sowie die verwendete Technik des Spark-Plasma-Sinterns dargestellt.

1.1 Die intermetallische Phase Mg_2Si

„Werden in ein Metall Atome eines zweiten Metalls solange eingebaut, bis eine neue Kristallstruktur gebildet wird, dann bezeichnet man diese als intermetallische Phase“ [3]. Intermetallische Phasen sind stabil und meist hart und spröde. Diese Raumtemperatursprödigkeit resultiert aus dem komplizierten Aufbau der Phasen. Ihre Struktur besteht aus zwei sich durchdringenden Untergittern mit Atomen von zum Teil stark unterschiedlichen Radien. Deshalb sind die für die Gleitung und damit auch für die plastische Verformung bedeutsamen Peierlsspannungen und Burgers-Vektoren im Vergleich zu denen der Ausgangskomponenten groß. Die plastische Verformung wird dadurch behindert.

Unter intermetallischen Phasen lassen sich, gekennzeichnet durch ihre chemische Zusammensetzung, Kristallstruktur und Eigenschaften einige spezielle Gruppen definieren: die Laves-, Hume-Rothery-, Zintl-, Grimm-Sommerfeldsche-Phasen und Einlagerungsverbindungen. Die hier interessierenden Zintl-Phasen zeichnen sich durch einen stark heteropolaren Bindungscharakter und eine durch elektronische Faktoren bedingte Zusammensetzung aus. Als Zintl-Phasen werden Verbindungen bezeichnet, die aus zwei oder mehr metallischen oder halbmethallischen Hauptgruppenelementen bestehen, die einen großen Unterschied in ihrer Elektronegativität aufweisen [4]. Entsprechend dem Zintl-Konzept werden in einer Phase A_mX_n die Valenzelektronen der Kationen A auf die Anionen X übertragen, um das Oktettprinzip zu erfüllen. Das Element X ist bestrebt, die Elektronenkonfiguration des folgenden Edelgases zu erreichen. Dieses Konzept verknüpft die gesamte Valenzelektronenanzahl mit der Bindigkeit der Metallatome [5]. Gemäß dem Zintl-Konzept lässt sich die Phase Mg_2Si als $Mg_2^{2+}Si^{4-}$ schreiben, das exakt dieser (8-N)-Regel entspricht.

Im System Mg-Si tritt Mg_2Si als einzige thermodynamisch stabile Phase auf. Sie schmilzt kongruent, und es lässt sich kein Homogenitätsbereich messen. Die intermetallische Phase Mg_2Si ist spröde und zeigt eine blaue Farbe, eine geringe Dichte von $1,98 \text{ g/cm}^3$ und einen hohen Schmelzpunkt von 1085 °C [6–10].



Mg _{66,67} Si _{33,33} (At.%), Mg _{63,38} Si _{36,62} (Gew.%)							
Raumgruppe	Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	Besetzung	
<i>Fm</i> $\bar{3}m$ (Nr. 225):	Si	4a	0	0	0	1	
	16 Positionen	□	1/2	1/2	1/2		
	12 Atome	Mg	8c	1/4	1/4	1/4	1

Abb. 1.1: Kristallstruktur von Mg₂Si (links) mit dem repräsentativ hervorgehobenen Tetraeder- und Oktaederplatz (rechts) und einigen kristallographischen Daten aus [11]. □ bedeutet Leerstelle.

1.1.1 Kristallstruktur und Bindung

Mg₂Si kristallisiert in der Raumgruppe *Fm* $\bar{3}m$ (Nr. 225) im sogenannten Antifluorittyp (anti-CaF₂-Typ) mit einem Gitterparameter von 6,353 Å (vgl. **Tab. 6.2**). Im CaF₂-Typ oder auch AX₂-Typ werden die Kationen (Ca²⁺) würfelförmig von 8 Anionen (F⁻) umgeben, wohingegen die Anionen tetraedrisch von 4 Kationen umgeben sind. Bei dem Antifluorittyp oder auch A₂X-Typ werden die Kationen- und Anionenplätze vertauscht [12]. Im Fall von Mg₂Si werden die Si-Anionen (Si⁴⁻) würfelförmig von 8 Mg-Kationen (Mg²⁺) umgeben (vgl. **Abb. 1.1**).

In den Arbeiten [13] und [14] wird die chemische Bindung im Antifluorittyp am Beispiel von CaF₂ und Mg₂Si bzw. Mg₂Pb diskutiert. „Geht man von der Annahme aus, dass Mg als Mg²⁺-Ion und Si als Si⁴⁺-Ion vorliegt, so verbleibt für jede der 8 von Si zu Mg hingehenden kovalenten Bindungen ein Elektron.“ Demnach ist eine Hybridbindung bestehend aus zwei entgegengesetzten Spins in den 8 Valenzrichtungen nicht möglich. „Man kann sich vorstellen, dass zu einem bestimmten Zeitpunkt 4 Richtungen nach den Eckpunkten eines gleichseitigen Tetraeders im Sinne einer normalen Hybridfunktion betätigt sind, während die anderen frei bleiben. Die nicht von einer kovalenten Bindung erfassbaren Mg-Atome sind dann als Mg²⁺-Ionen durch Ionenbindung an den Restkörper gebunden. In einer zweiten möglichen Form werden die freigebliebenen Valenzen besetzt, während die früheren unbesetzt bleiben. Das Gesamtsystem wird also durch Überlagerung zweier entarteter Zustände beschrieben.“ Der Vergleich der Ionenradien und der kovalenten Radien in Bezug auf den Gitterparameter ergibt in [14] die Schlussfolgerung, dass eine weitgehend kovalente Bindung in Mg₂Si vorliegt (vgl. Abb. 6.4).

Der Bindungscharakter zwischen Mg und Si wird in [15] anhand der Elektron-Spin-Resonanz von Mn-dotiertem Mg₂Si in grober Abschätzung zu mehr als 50 % als kovalent beschrieben. Die kovalente Bindung wird ebenfalls in [14; 16–18] genannt und in [19] mit 92 % und einem geringen ionischen Bindungsanteil spezifiziert.

Die Elektronendichteverteilung in Mg₂Si wird in [20] mit Hilfe von Daten aus Röntgenbeugungsuntersuchungen an Pulvern beschrieben, woraus sich das Fehlen von Leitfähigkeitselektronen, wie bei Halbleitern erwartet, ergibt. Gleichzeitig werden aufgrund der unregelmäßigen Elektronendichteverteilung, die um die Si-Plätze als nahezu kugelsymmetrisch und um die Mg-Plätze abweichend von der Kugelsymmetrie beschrieben wird, kovalente Bindungen zwischen den Si-Atomen angenommen. Zu erwähnen ist ebenfalls die Bestimmung des Mg-Gehalts mit 63,34 Gew.%, der geringfügig unterhalb des theoretischen Wertes von 63,38 Gew.% liegt. Diese Abweichung mag vernachlässigbar klein erscheinen, wird jedoch in Abschnitt 3.3.2 (S. 62) näher beschrieben.

In [21; 22] wird die Verteilung der Valenzelektronen von Mg₂Si intensiv mit Hilfe von Röntgenbeugung an Einkristallen unterschiedlicher Größe untersucht. Bei der Darstellung einer Elektronendichtekarte kann im Gegensatz zu [20] eine kugelsymmetrische Verteilung um die Mg-Atome und eine Verzerrung um die Si-Atome in Richtung der nächsten Mg-Atome gezeigt werden. Die Temperaturfaktoren sind in [21] mit $B_{\text{Mg}} = 0,764 \text{ \AA}^2$ und $B_{\text{Si}} = 0,548 \text{ \AA}^2$ angegeben. Der Ionisationsgrad wurde in [21] durch Integration über die Ladungswolken zu $\text{Mg}^{+1,5}$ und Si^{-1} abgeschätzt. Ausgehend von Mg₂Si bzw. Mg₈Si₄ pro Elementarzelle ergibt sich daraus die Summe von 8 Elektronen pro Elementarzelle, die sich im Raum zwischen den Ionen befinden. Die Ionenradien leiten sich anhand des Minimums der Elektronendichte zwischen benachbarten Atomen mit $r_{\text{Mg}} = 1,00 \text{ \AA}$ und $r_{\text{Si}} = 1,75 \text{ \AA}$ ab, die mit dem experimentell ermittelten Gitterparameter von $6,351 \text{ \AA}$ übereinstimmen. In [23] wird die effektive Ladung eines fiktiven Mg-Si-Moleküls mit $-0,370$ Elektronen für Si und $+0,185$ Elektronen für Mg berechnet und ebenfalls der kovalente Bindungscharakter in der Phase Mg₂Si betont.

Um die Struktur von Mg₂Si zu beschreiben, bietet sich in Betrachtung der Ladungsverhältnisse die Darstellung $\text{Mg}_2^{2+}\text{Si}^{4-}$ an, wohingegen die kovalente Bindung im geometrischen Sinne anhand des Gitterparameters und der maximalen Raumerfüllung mit den entsprechenden kovalenten Radien nach Pauling von Mg ($1,40 \text{ \AA}$) und Si ($1,17 \text{ \AA}$) erklärbar ist.

Diffusionsuntersuchungen zur Bildung von Siliciden sind in [24] detailliert beschrieben. Dabei konnte mit Hilfe von Xenon-Ionen als Marker festgestellt werden, dass Mg in Si diffundiert und die bewegliche Spezies in Mg₂Si ist. Ein aufgedampfter Mg-Film reagiert mit einem Si-Substrat zur Bildung von Mg₂Si schon ab $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Neben der unter normalen Bedingungen existierenden Mg₂Si-Phase wird in [25; 26] und [27] von einer Hochdruckphase berichtet. Aus den Daten in [25] ergibt sich nach der Behandlung bei 30 kbar und $900 \text{ }^\circ\text{C}$ eine hexagonale Phase mit $a = 7,20 \text{ \AA}$ und $c = 8,12 \text{ \AA}$. Sie zeigt eine Dichte von $2,35 \text{ g/cm}^3$ im Vergleich zu $2,02 \text{ g/cm}^3$ für Mg₂Si unter Normalbedingungen. In [26] wird die Hochdruckphase ($60\text{--}65 \text{ kbar}$, $600\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$) in einem rhombischen Kristallsystem mit $a = 4,48 \text{ \AA}$, $b = 5,94 \text{ \AA}$ und $c = 8,22 \text{ \AA}$ beschrieben. Die Dichte wird experimentell mit $2,30 \text{ g/cm}^3$ und röntgenographisch mit $2,340 \text{ g/cm}^3$ bestimmt.

In [27] wird die Hochdruckphase (70 kbar, 650 °C) in der Raumgruppe $P\bar{6}2m$ (Nr. 189) beschrieben. Mit den Gitterparametern für $a = 7,158(5)$ Å und $c = 4,138(3)$ Å ergibt sich eine theoretische Dichte von $2,08$ g/cm³, die mit dem experimentell ermittelten Wert von $2,14(10)$ g/cm³ vergleichbar ist, aber von den Werten aus [25] ($2,35$ g/cm³) und [26] ($2,40$ g/cm³) abweicht. Auffällig bei den Angaben aus [27] ist die geringe Reinheit der Substanz mit 92 At.% und die Probenmenge von 32 mg, wodurch sich Zweifel bei der chemischen Zusammensetzung ergeben.

1.1.2 Die schmelzmetallurgische Erzeugung

Im Jahre 1858 erwähnte F. Wöhler erstmalig eine Verbindung Mg₂Si [28]. Die Erzeugung des selbstentzündlichen Siliciumwasserstoffes war das Ziel der Untersuchung, welches sich durch die Reaktion von Salzsäure mit einem „Silicium-Magnesium“ (Mg₂Si) bildet:



Eine Zusammenfassung der Arbeiten bis 1911 findet sich in [29]. Eine ausführliche Literaturübersicht der Arbeiten von 1858-1935 über unterschiedliche Phasen im System Mg-Si, über die Synthese, einige Eigenschaften und Reaktionen von Mg₂Si wird in [30] gegeben. Dabei ist festzuhalten, dass von der Existenz einer Si-reichen Phase MgSi berichtet wird, die jedoch bisher nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte. In [31] wird die Ausscheidungssequenz von Mg₂Si in Al ausführlich beschrieben und neben der stabilen kubischen β -Mg₂Si-Phase eine hexagonale stäbchenförmige β' -Phase mit einem Mg/Si-Verhältnis von 1,7/1 sowie eine monokline β'' -Phase mit einem Verhältnis von $\leq 1/ \geq 1$ bestimmt, die in [32] als Mg₅Si₆ bezeichnet wird. Weitere bisher unbekannte Phasen mit Mg/Si-Verhältnissen von ~ 1 und < 1 werden genannt. Untersuchungen an dünnen durch Ionenstrahl-Sputtern erzeugten Mg-Si-Schichten ergeben in Substratnähe eine ca. 700 Å dicke amorphe Schicht mit einem Mg/Si-Verhältnis von 0,6/1 überdeckt von einer 300 Å dicken kristallinen Schicht mit einem Mg/Si-Verhältnis von ca. 0,85/1 [33; 34].

Das System Mg-Si wurde erstmals von Lebeau und Bossuet im Jahre 1908 untersucht [6], denen die Reinstdarstellung von Mg₂Si gelang. Bewiesen wurde die Zusammensetzung durch Gefügeuntersuchungen und chemische Analyse [30]. Genauere schmelzmetallurgische Untersuchungen des binären Mg-Si-Systems sind im Jahre 1909 bekannt gegeben worden [35]. Dabei wurde das Hauptproblem bei der schmelzmetallurgischen Synthese, die richtigen Umgebungsbedingungen zu finden, ausführlich geschildert. Viele Tiegelmateriale reagieren mit Silicium oder Magnesium und der Dampfdruck des Magnesiums mit 600 Pa bei ca. 1100 °C [8] erfordert geschlossene Gefäße, einen Überdruck der umgebenden Atmosphäre oder einen entsprechenden Ausgleich der Abdampf- oder Reaktionsverluste [8; 35–38]. Die aus der Literatur bekannten Werte des Schmelzpunktes für Mg₂Si variieren zwischen 1070 °C [39] und 1102 °C [40] (vgl. **Tab. 6.2**).

Die Gewinnung von Mg₂Si-Einkristallen mit Hilfe des modifizierten Bridgman-Verfahrens wird in [41] beschrieben, um den Einfluss von Spannungen in [111]-Richtung auf das Raman-Spektrum von Mg₂Si zu untersuchen. Die Mg₂Si-Schmelze befindet sich dabei in einem Graphittiegel und

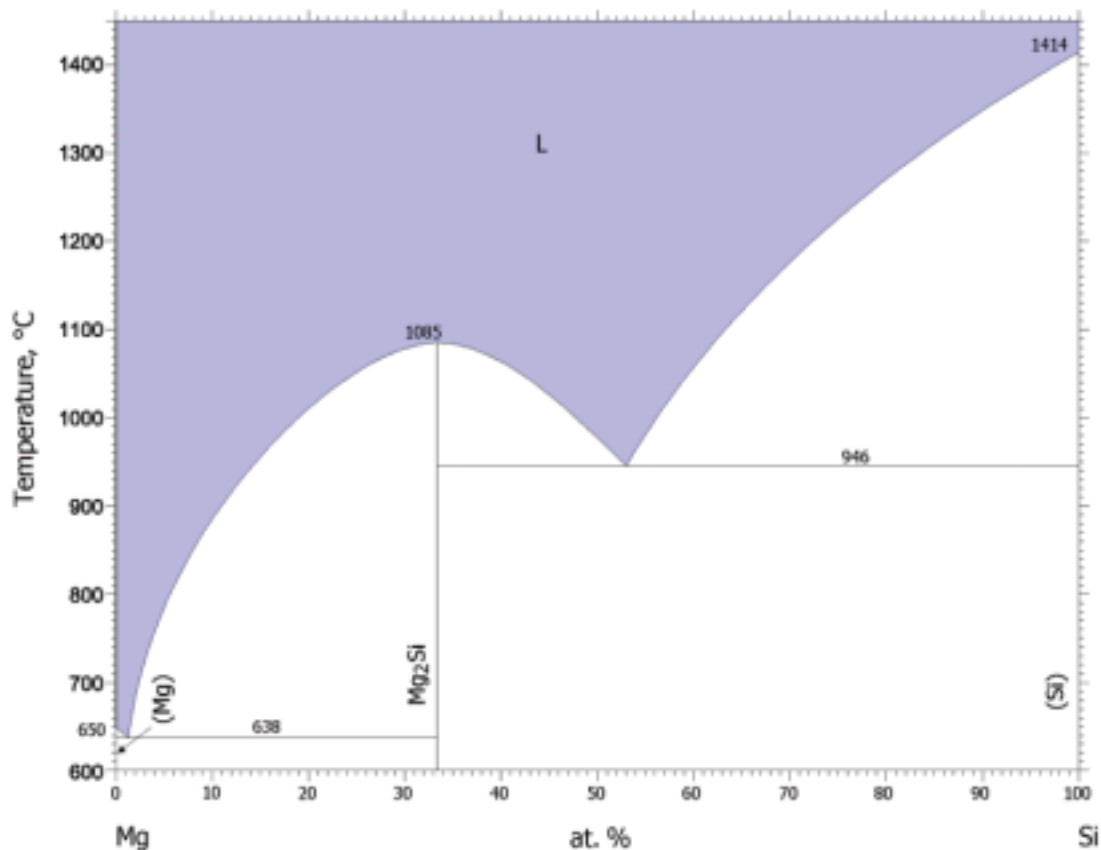


Abb. 1.2: Phasendiagramm Mg-Si nach Hashemi et al. aus [42].

ist mit einer dünnen Schicht einer KCl-Schmelze bedeckt. Der Graphittiegel ist durch einen Deckel verschlossen und vollständig von einer in einem Korundtiegel befindlichen KCl-Schmelze umgeben. Das ganze System wird dabei von einem trockenen Argon-Strom unter atmosphärischem Druck umspült.

Die Probleme der reaktiven Mg_2Si -Schmelze erschweren die Temperaturmessung durch Thermoelemente im direktem Kontakt. Basierend auf Daten von Silicium wird eine Volumenzunahme des Mg_2Si beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand vermutet, die zur Zerstörung der verwendeten Thermoelemente führte [8] (vgl. 3.3.1 S. 62). Ebenfalls konnte ein geringer Temperaturunterschied von 20 °C zwischen dem Schmelzpunkt von Mg_2Si und der Siedelinie des Mg bei 600 Pa festgestellt werden. Schon bei geringen Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung tritt das Mg- Mg_2Si -Eutektikum mit 98,8/1,2 At.% Mg/Si und einem Schmelzpunkt von 638 °C im Mg-reichen und das Si- Mg_2Si -Eutektikum mit 47/53 At.% Mg/Si und einem Schmelzpunkt von 946 °C im Si-reichen Gebiet auf (vgl. **Abb. 1.2**) [42]. Deswegen ist es äußerst schwierig, Mg_2Si schmelzmetallurgisch ohne geringe Gehalte des Eutektikums zu erhalten [37].

Eine oktaedrische Morphologie von aus einer Mg-reichen Schmelze gewonnenen Mg_2Si -Kristallen wird in [6] gezeigt und beschrieben. Al(Li)- Mg_2Si -Legierungen wurden hinsichtlich ihres Gefüges und der eutektischen Reaktion $L \Leftrightarrow \text{Al(Li)} + \text{Mg}_2\text{Si}$ in [43] untersucht. Auffällig ist die Be-

schreibung der unterschiedlichen Kristallmorphologie der Mg_2Si -Kristalle, die als Oktaeder und Oktaeder mit abgeflachten Ecken gezeigt werden. Die Morphologie der eutektischen Zusammensetzung Mg - Mg_2Si wird in [44] mit Hilfe selektiver Sublimation untersucht. Je nach Erstarrungsgeschwindigkeit konnten Fasern und Plättchen unterschieden werden. Die Morphologie und das Ausscheidungsverhalten von Mg_2Si in Mg - Si -Legierungen wird in [45] erforscht und durch K_2TiF_6 , KBF_4 und Kombination aus beiden beeinflusst. So kann die Größe von Mg_2Si -Ausscheidungen von $100\ \mu m$ auf $20\ \mu m$ gesenkt und die dendritische zu einer polyedrischen Morphologie verändert werden. Der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften ist nicht beschrieben worden.

In [46] wird auf das „bemerkenswerte“ Reaktionsvermögen der Mg_2X -Phasen ($X = Si, Ge, Sn, Pb$) mit Wasser nach folgender Gleichung hingewiesen:



Die relative Stabilität von Mg_2Si an Luft wird durch eine dünne Oxidschicht erklärt, die sich bildet, sobald Mg_2Si Umgebungsbedingungen ausgesetzt wird. Diese Oxidschicht besteht nach [47] größtenteils aus MgO , wobei ein geringer Teil von $< 5\ %\ SiO_2$ nicht ausgeschlossen werden kann.

1.1.3 Die pulvermetallurgische Erzeugung

Um die bei der schmelzmetallurgischen Erzeugung von Mg_2Si auftretenden Probleme vor allem des Dampfdruckes von Mg und der Reaktivität der Schmelze mit Tiegelmaterialien und der Atmosphäre zu umgehen, wurde die Bildung von Mg_2Si mit Hilfe des mechanischen Legierens in letzter Zeit von verschiedenen Gruppen [48–70] untersucht. Mit unterschiedlichen Methoden (Kugelmahlen, BMA - bulk mechanical alloying, RPW - repeated plastic working) wird versucht, die Festkörperreaktion von Mg_2Si aus elementaren Mg und Si zu erreichen. Dabei ergibt sich, dass die Pulverpartikelgröße der Ausgangskomponenten Mg und Si , die sich je nach Forschergruppe zwischen einigen mm und wenigen μm befindet, auf die Bildung von Mg_2Si offensichtlich keine Einwirkung hat. Der vollständige Umsatz zu Mg_2Si wird nicht erreicht, so dass eine zusätzliche Wärmebehandlung des Gemisches notwendig ist. In den meisten Arbeiten werden Verunreinigungen durch Abrieb von den Apparaten (z. B. Fe) oder die Bildung von Oxiden festgestellt.

Phasenreines Mg_2Si kann aus MgH_2 und Si mit Hilfe des SPS-Verfahrens erzeugt werden [71; 72]. Die Bildung von Mg_2Si aus einer Pulvermischung von MgH_2 und Si wurde in [71] temperaturabhängig mit Hilfe von Röntgenbeugung untersucht. Dabei konnte ab $430\ ^\circ C$ die Bildung von Mg_2Si festgestellt werden, wobei ebenfalls noch Si und MgH_2 nebeneinander vorliegen. Mit steigender Temperatur nehmen die Intensitäten der Mg_2Si -Reflexe zu und gegenläufig von Si und MgH_2 ab. Die Reaktion zu Mg_2Si konnte von der Zersetzung des MgH_2 nicht separiert werden. Ab $600\ ^\circ C$ liegt Mg_2Si phasenrein vor.

Die Erzeugung hochreinen Si-Pulvers aus der Verbrennung von Reisschrot wird in [73] beschrieben. Ausgehend von diesem Rohstoff und der Reaktion mit Mg wird Mg_2Si erzeugt und hinsichtlich der thermoelektrischen Eigenschaften in [74] und [75] charakterisiert.

1.1.4 Erzeugung dünner Schichten

Halbleitende Mg_2Si -Schichten werden seit einigen Jahren im Hinblick auf optoelektronische Anwendungen in der Silicium-Technologie untersucht [76]. Mit unterschiedlichen Techniken (Ionenstrahlen, Laser, reaktive Abscheidung aus der Gasphase) wird versucht, auf bis zu 200 °C heißen Silicium-Substraten Mg_2Si -Schichten wachsen zu lassen [33; 34; 77–83]. Die Bildung von 200 nm bis 200 μm dicken, teilweise riss- und porenfreien Mg_2Si -Schichten wird berichtet. Während des Schichtwachstums können Konzentrationsgradienten gemessen werden, die nicht der stöchiometrischen Zusammensetzung entsprechen [82]. In [84] wird dies anhand von TEM-Aufnahmen durch teilweise amorphe und nanokristalline Phasen und Phasengemische aus Mg_2Si und Si erklärt, wobei röntgendiffraktometrische Messungen nur die Reflexe von Mg_2Si und Si aufweisen. Daraus wurde abgeleitet, dass sich Mg_2Si -Keime bilden und Mg_2Si die einzige Phase im System Mg-Si ist.

1.1.5 Elektrische und thermoelektrische Eigenschaften

Mg_2Si ist ein n-Halbleiter [85; 86], der nach [87] ein Eigenhalbleiter ist und den elektrischen Verbindungshalbleitern zugeordnet wird. In [88] wird anhand der temperaturabhängigen Messung der Debye-Temperatur das Halbleiterverhalten bestätigt. Nach [89; 90] und [91] wird ein indirekter Bandübergang beschrieben, allerdings findet sich in [92] die Angabe über einen direkten Übergang und die berechnete Bandlücke zwischen 0,37 eV und 1,3 eV. Anhand von dünnen Mg_2Si -Schichten auf Si-Substraten wird in [78; 81] der indirekte Bandübergang bei 0,74 eV und zwei direkte Übergänge bei 0,83 eV und 0,99 eV bestimmt, die in der Größenordnung der Werte aus [93] mit 0,75 eV für die optische Bandlücke und 0,95 eV und 1,05 eV für die direkten Übergänge liegt. Der Wert des ersten Bandübergangs stimmt mit den in [46; 48; 89; 94–96] ermittelten Werten zwischen 0,6–0,86 eV überein. In [97] wird am Beispiel von Mg_2Si auf einige im Antifluorittyp kristallisierende Silicide eingegangen, wobei eine Übersicht über die Bandstrukturen und die Ladungsdichteverteilungen gegeben ist.

Durch Dotierung mit Aluminium, Antimon, Tellur oder Bismut können die n-halbleitenden Eigenschaften verstärkt werden [98–102]. Für Aluminium wird dies in [96] nicht bestätigt. Mit Silber und Kupfer lassen sich p-halbleitende Eigenschaften erzeugen [90; 96; 99; 100].

Aufgrund der thermoelektrischen Eigenschaften von Mg_2Si und der damit verbundenen möglichen Anwendung für eine Energieumwandlung, besteht lebhaftes Interesse Mg_2Si zu modifizieren, um den Wirkungsgrad zu erhöhen. Dabei wurden hauptsächlich die Mischkristalle in den Reihen $\text{Mg}_2\text{X}_{1-y}\text{Y}_y$ ($X, Y = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) untersucht. Die meisten Arbeiten verwenden das mechanische Legieren und einen anschließenden Sinterprozess, um die gewünschte Zusammensetzung und Eigenschaft zu erhalten [48; 65; 67; 103–112].

Der dimensionslose thermoelektrische Gütefaktor ZT beschreibt diese Materialeigenschaft. Dabei bedeutet T die absolute Temperatur und Z berechnet sich nach:

$$Z = S^2 \frac{\sigma}{\kappa} \quad (1.4)$$

Für die Erhöhung der thermoelektrischen Effizienz besteht die Forderung nach einem hohen Wert des Seebeckkoeffizienten S und der elektrischen Leitfähigkeit σ und gleichzeitig einem niedrigen Wert der thermischen Leitfähigkeit κ . Für den praktischen Einsatz gilt $ZT \geq 1$ [113]. Eine weitere charakteristische Größe ist der Leistungsfaktor $S^2\sigma$, der für Mg_2Si bei 373 K mit $7,8 \cdot 10^{-6} \text{Wcm}^{-1} \text{K}^{-2}$ in [114] bestimmt wurde. Nach [98] beträgt $S^2\sigma$ für Sb-dotiertes Mg_2Si bei 500 K $24 \cdot 10^{-6} \text{Wcm}^{-1} \text{K}^{-2}$. Im Vergleich liegt der Leistungsfaktor eines handelsüblichen Thermoelements auf Basis von $\text{Bi}_2\text{Te}_{3,3}$ bei 312 K mit $2350 \cdot 10^{-6} \text{Wcm}^{-1} \text{K}^{-2}$ deutlich höher [115].

1.1.6 Mechanische Eigenschaften

Untersuchungen an Mg_2Si -Einkristallen zeigen, dass unterhalb von ca. 230 °C ein sprödes Materialverhalten auftritt [116]. Oberhalb von 240 °C kann plastische Verformung beobachtet werden. Die Bruchfestigkeit sinkt mit steigender Temperatur von 100 MPa bei Raumtemperatur auf 10 MPa bei 630 °C. Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit der Bruchfestigkeit und des kleinen Aktivierungsvolumens wird in [116] angenommen, dass sich die plastische Verformung hauptsächlich durch das Gleiten der Versetzungen entlang der $\{110\}$ -Ebenen vollzieht.

1.1.7 Die Anwendungen

Die verbreitetste Anwendung der intermetallischen Phase Mg_2Si ist die Partikelverstärkung von Mg- und Al-Legierungen. Durch das Erscheinungsbild, wie in **Abb. 1.3** gezeigt, werden bestimmte Ausscheidungsformen von Mg_2Si auch als „Chinesenschrift“ bezeichnet [118–121]. Durch eine geeignete Legierungszusammensetzung, Herstellung, Verarbeitung und Wärmebehandlung las-

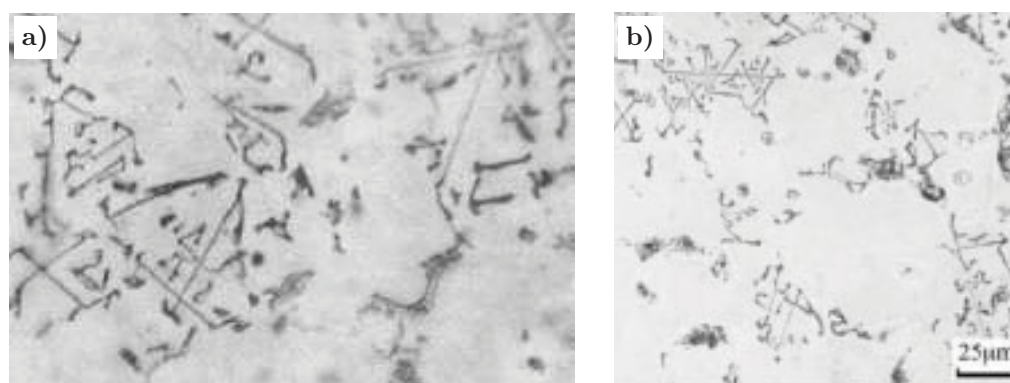


Abb. 1.3: Morphologie von Mg_2Si -Ausscheidungen in Mg-Legierungen, die als sogenannte „Chinesenschrift“ bezeichnet wird: **a)** aus [117], **b)** aus [118].

sen sich die mechanischen Eigenschaften der Mg- und Al-Leichtbaulegierungen durch Ausscheidungen von Mg_2Si verbessern [6; 122–131].

Für bewegte Leichtbauteile, die vergleichsweise hoher Temperatur ausgesetzt werden, bietet sich dieses Material als ein interessanter Werkstoff an [6; 37; 130]. In [6; 132] wurde die schmelzmetallurgische Herstellung und Charakterisierung einer Mg_2Si -reichen Mg-Legierung untersucht. Durch die hohe Sprödigkeit von Mg_2Si wird der Einsatz als Strukturwerkstoff im Leichtbau jedoch limitiert.

Die Herstellung von höheren Silanen (Si_nH_{2n+2} , $n > 2$) durch die Säurezersetzung von pulvermetallurgisch erzeugtem Mg_2Si wurde von Fehér et al. in einigen Arbeiten beschrieben [52; 133–135] und in [75] erwähnt. Allerdings wird heutzutage das Müller-Rochow-Verfahren für die großtechnische Erzeugung von Silanen, speziell dem weniger pyrophoren Methylsilan CH_3SiH_3 , eingesetzt. Silane werden auf verschiedenste Weise verwendet, z. B. für die Modifikation von Kunststoffen oder die Erzeugung amorpher Siliciums für die Solarzellenbeschichtungen, sowie die Erzeugung von Reinstsilicium.

In [136] wird die Erzeugung nanokristallinen Siliciumcarbids (SiC) mit Hilfe von Mg_2Si und Kohlenstofftetrachlorid (CCl_4) beschrieben. Die Herstellung von nanokristallinem Si gelingt durch die Oxidation von Mg_2Si durch Brom [137]. In [138] wird über die Bildung von Mg_2Si aus Mg und SiO und die Comproportionierung von Mg_2Si und SiO berichtet mit dem Ziel, nanokristallines Si zu erzeugen. Ein Schichtverbund aus SiO_2 und Mg wird in [139] untersucht, bei dem die Bildung von Mg_2Si ab 500 °C geschildert wird.

Ti- und Mg-reiche Verbundwerkstoffe im System Mg-Ti-Si werden in [140] und [141] untersucht. Die binäre Ti_5Si_3 -Phase wird neben Mg_2Si für den Korrosionswiderstand, der bei $Mg_{88}Ti_5Si_7$ höher ist als bei $Mg_{60}Ti_{10}Si_{30}$, verantwortlich gemacht.

Ein weiteres Argument für die Verwendung von Mg_2Si sind die geringen Kosten der Ausgangsmaterialien, die vor allem durch die gute Verfügbarkeit bedingt sind.

1.2 Die binären Phasen Mg_2X ($X = Ge, Sn, Pb$)

Analog zu Mg_2Si bilden sich mit anderen Elementen der Gruppe 14 (IVA) die binären intermetallischen Phasen Mg_2Ge , Mg_2Sn und Mg_2Pb , die ebenfalls im Antifluorittyp kristallisieren, eine blaue Farbe zeigen sowie hart und spröde sind [46]. Statt der homologen Phase Mg_2C sind bisher die Phasen MgC_2 und Mg_2C_3 bekannt. Mit steigendem Atomradius ($Si \rightarrow Pb$) wird der Gitterparameter größer, der spezifische Widerstand, die Hallkonstanten und die Thermokraft sinken. Statt des halbleitenden Charakters für Mg_2Si , Mg_2Ge und Mg_2Sn wird ein metallisches Verhalten bei Mg_2Pb beobachtet [46; 86; 142–146], obwohl z. B. in [85] auch Mg_2Pb zu den Halbleitern gezählt wird. In [143] wird der Übergang vom halbleitenden Charakter zum metallischen Verhalten in dem Substitutionsmischkristall $Mg_2Sn_{1-x}Pb_x$ festgestellt, wobei keine Zusammensetzung angegeben ist. Mg_2Ge zeigt in dieser Reihe den höchsten Schmelzpunkt, die größte Bindungsfestigkeit und die größte Elektronenbeweglichkeit [46].

In [144] werden bei der Probenpräparation die schon genannten Probleme des Mg-Dampfdrucks und die Reaktion der Mg_2X -Phasen mit Wasser erwähnt. Kompakte Mg_2Sn -Proben zerfallen

innerhalb von wenigen Tagen in ein gelbes, solche aus Mg_2Pb innerhalb weniger Stunden in ein schwarzes Pulver, wobei die Reaktionsschritte oder die Analysen der Pulver nicht angegeben sind [46]. Auf die stark hygroskopischen Mg_2X -Phasen wird ebenfalls in [86] hingewiesen.

1.3 Die ternären Phasen $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{X}_x$ ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Sb}$) und $\text{Mg}_{2-x/2}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$

Die Eigenschaften von Mg_2Si unter Erhalt der Struktur des Antifluorittyps können durch Ersetzung der Anionen durch die Homologen des Si (Ge, Sn, Pb) beeinflusst werden, wobei sich Mischkristalle ausbilden können [100; 109–112; 147–149]. Im System $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ kann eine vollständige Mischkristallreihe beobachtet werden ($0 \leq x \leq 1$) [150], die ebenfalls für $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ in [147] anhand der Gitterparameter einer für 24 h kugelmahlenden Pulvermischung aus Mg_2Si und Mg_2Sn bestimmt wird. Dies steht im Widerspruch zu der in [151] bestimmten Mischungslücke, die im quasibinären Schnitt Mg_2Si - Mg_2Sn mit 40-60 At.% Mg_2Si angegeben ist. Im System $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Pb}_x$ werden keine Mischkristalle beobachtet. Weitere Kombinationen innerhalb dieser Reihe sind möglich, wie dies z. B. für $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{Sn}_y$, hergestellt für die thermoelektrische Anwendung, in [110] gezeigt ist.

Der quasibinäre Schnitt Mg_2Si - Mg_3Sb_2 wurde im ternären System Mg-Si-Sb in [152] untersucht. Si wird bis zu 25 At.% von Sb substituiert. Die Besetzungsdichte der Mg-Position sinkt mit steigendem Sb-Gehalt entsprechend der Formel $\text{Mg}_{2-x/2}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$, die sich aus der Elektronenkonfiguration von Mg, Si und Sb ableiten lässt. Neben Mg_2Si und der ternären Phase $\text{Mg}_{2-x/2}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ ist eine polymorphe Transformation des hexagonalen α - Mg_3Sb_2 in das kubische β - Mg_3Sb_2 bei ca. 1100 °C festgestellt worden [152; 153].

1.4 Die ternären Phasen Li-Mg-X ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Sb}$)

In den folgenden Abschnitten wird eine Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Phasen und Kristallstrukturen der Systeme Li-Mg-X ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) gegeben. Detailliert werden die bisher bekannten Phasendiagramme im System Li-Mg-Si gegenübergestellt.

Aus den Literaturquellen können hauptsächlich zwischen den Li-intercalierten Mg_2X -Phasen [10; 68; 120; 154–159] und den Verbindungen entsprechend des Zintl-Konzeptes [5; 160–162] wie folgt unterschieden werden:

$\text{Li}_v\text{Mg}_2\text{X}$ mit einem variablen Li-Mg-Verhältnis von **$\text{Li} : \text{Mg} = v : 2$** , demzufolge Lithium in das Mg_2X -Gitter eingebaut wird, ohne das Wirtsgitter zu verändern und

$\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{X}$ mit einem festen Li-Mg-Substitutionsverhältnis von **$\text{Li} : \text{Mg} = 2 : 1$** , welches dem Zintl-Konzept entspricht und eine ladungsausgeglichene Phase darstellt und somit zwei Li-Atome ein Mg-Atom ersetzen.

Für die Anwendung der Mg_2X -Phasen als Anodenmaterial für Li-Ionen-Batterien werden in den Literaturquellen [120; 154; 157–159] die Verbindungen entsprechend $\text{Li}_v\text{Mg}_2\text{X}$ diskutiert. In Abschnitt 3.4.1 wird das System Li-Mg-Si detailliert beschrieben, wobei die Bildung der Phase $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ eindeutig nachweisbar ist.

1.4.1 Das System Li-Mg-Si

1.4.1.1 Untersuchungen zum Phasendiagramm

In ersten bekannten Arbeiten am ternären System Mg-Si-Li werden ausführliche Beschreibungen zu Zintl-Phasen gegeben [5; 163; 164]. Fünf ternäre Phasen werden beschrieben, die in zwei Verbindungsklassen eingeteilt sind: die salzartigen, Mg-reichen Zintl-Phasen als Varianten der Mg_2Si -Struktur [165] und die Li-reichen Zintl-Phasen. Li_8MgSi_6 wird als Si-reichste Phase im ternären System genannt. Die monokline Phase kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 10). Die Phasen und Phasengleichgewichte sind in **Abb. 1.4** dargestellt.

Im Bezug auf den quasibinären Schnitt $\text{Mg}_2\text{Si-Li}_4\text{Si}$ wird eine Abnahme des Gitterparameters von Mg_2Si (6,404 Å) mit zunehmendem Li-Gehalt auf 6,379(3) Å für $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$ festgestellt, der dann mit steigendem Li-Gehalt wieder zunimmt. Hierbei sei auf **Tab. 6.2** verwiesen, in der sich unterschiedliche Angaben zum Gitterparameter von Mg_2Si befinden. Eine Abnahme der Dichte mit steigendem Li-Gehalt wurde festgestellt. Deutliche Halbleitereigenschaften werden für die kubischen Phasen $k1$ und $k2$ beschrieben. Für die drei hexagonalen Phasen $h1-3$ findet sich die Bezeichnung $\text{Li}_{2+x}\text{Mg}_{1-x}\text{Si}_{1-x/4}$ [5].

In den Arbeiten [155] und [156] wird das ternäre Li-Mg-Si-System erneut diskutiert. Das Phasendiagramm ist in **Abb. 1.5** dargestellt und ausgewählte Daten der in dieser Arbeit gefundenen vier ternären Phasen sind in **Tab. 1.1** zusammengefasst. Bis auf Li_2MgSi stehen diese im Widerspruch zu den Beschreibungen in [5], vor allem im Hinblick auf die hier interessierende Mg₂Si-reiche Seite des Phasendiagramms. Kritisch zu betrachten ist die verwendete Probenpräparation über das Lichtbogenschmelzen unter Argondruck ($1,01 \cdot 10^5$ Pa) bezüglich der Abdampfverluste von Magnesium, obwohl eine Li-Mg-Vorlegierung [155] genutzt wurde. Eine nachfolgende Wärmebehandlung in unter Argonatmosphäre geschlossenen Tantal-Ampullen bei 200 °C sollte eine Homogenisierung ermöglichen. Allerdings finden sich keine Hinweise auf die Ermittlung der Probenzusammensetzung.

In [154] wird das ternäre System Li-Si-Mg im Hinblick auf ein temperaturbeständiges Elektrodenmaterial für wiederaufladbare Lithium-Batterien durch elektrochemische coulometrische Titration untersucht und ein hypothetisches Phasendiagramm bei 400 °C aufgestellt. Außer den bekannten binären wird nur die Phase $\text{Li}_v\text{Mg}_2\text{Si}$ genannt, deren spezifische Energie ca. 35 % höher ist als das zur Zeit für thermische Batterien verwendete Materialsystem $\text{Li}_7\text{Si}_3\text{-Li}_{13}\text{Si}_4$.

In der neuesten bekannten Arbeit [10] zum ternären Li-Mg-Si-System finden sich sowohl theoretische als auch experimentell ermittelte Daten, die in **Abb. 1.6** dargestellt sind. Die in [156] beschriebenen Phasen konnten in [10] bis auf Widersprüche im Mg_2Si -reichen Gebiet bestätigt werden. Statt der Phase LiMg_2Si wird die Löslichkeit von Li in Mg_2Si mit der Phasenbreite $0 < v < 0,91$ in $\text{Li}_v\text{Mg}_2\text{Si}$ beschrieben. Die Probenpräparation geschieht mit dem tiegelfreien

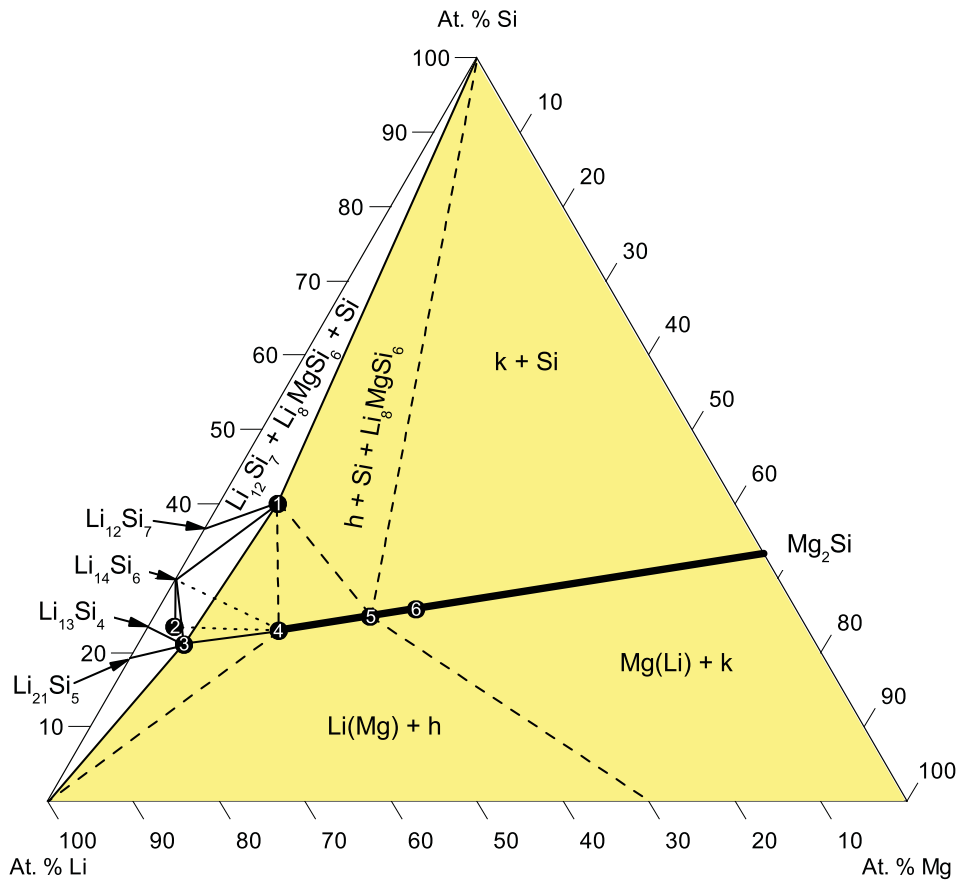


Abb. 1.4: Das Phasendiagramm Li-Mg-Si aus [5] bei Raumtemperatur (die Proben wurden bis kurz über den Schmelzpunkt (ca. 1100 °C) erhitzt und innerhalb von 10 h abgekühlt). Die durchgezogenen Linien bezeichnen quasibinäre Schnitte, gestrichelt sind die angenommenen Phasengrenzen und -gleichgewichte dargestellt. Das Phasengleichgewicht der kubischen Phase $k1$ erstreckt sich von Mg_2Si bis zu Punkt **6**, $k2$ von **6** bis **5**, die hexagonalen Phasen $h1$, $h2$ und $h3$ bis **4**. Die Phase $Li_{14}MgSi_4$ ist mit Nummer **3**, $Li_{13-x}Mg_xSi_4$ mit **2** und Li_8MgSi_6 mit **1** beschriftet.

Levitationsschmelzverfahren unter strömendem Argon. Presslinge mit ca. 0,5 g, bestehend aus den Elementen, wurden eingesetzt. Es wird beschrieben, dass durch genaue Temperaturführung das Abdampfen von Mg nahezu vermieden werden kann. Metallographische Untersuchungen zeigen stets mehrphasige Gefüge. Allerdings findet sich kein Hinweis, wie die Zusammensetzung ermittelt wurde. Mit Hilfe des Software-Pakets „Pandat“ wurde das ternäre Phasendiagramm berechnet, wobei sich laut [10] gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten ergeben.

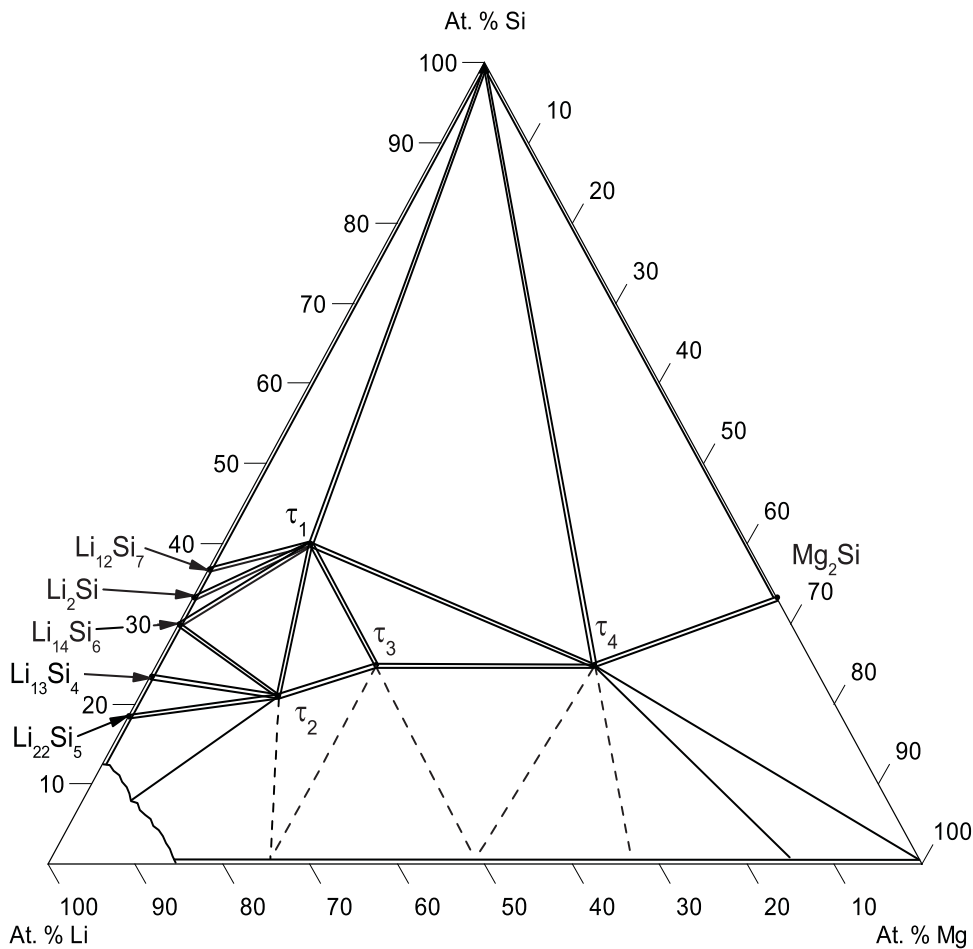


Abb. 1.5: Phasendiagramm Li-Mg-Si aus [156] bei 200 °C mit den gefundenen Phasen τ_1 Li_5MgSi_4 , τ_2 $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_4$, τ_3 Li_2MgSi und τ_4 LiMg_2Si .

1.4.1.2 Intercalationsuntersuchungen von Li in Mg_2Si

Wie anfangs erwähnt sind Lithium- und Lithium-Ionen-Batterien und -Akkumulatoren Gegenstand aktueller Forschungen, da diese aufgrund des geringen Gewichtes eine hohe spezifische Energiedichte aufweisen. Neben der Anwendung für Mobiltelefone oder Notebooks, werden ebenso temperaturbeständige Materialsysteme für Elektroden untersucht. Um effizientere Trägermaterialien für die Lithium-Intercalation zu finden, besteht großes Interesse für Mg_2Si aufgrund seiner geringen Dichte und der Möglichkeit, Li in den Oktaederlücken einzubauen. Die Erkenntnisse jüngerer Forschung werden in den folgenden Abschnitten zusammengefasst mit dem Ziel, den Zusammenhang zwischen dem Intercalationsvorgang von Li in Mg_2Si und der Kristallstruktur zu verstehen.

Als eine effektive Methode für die Erzeugung der Phase $\text{Li}_v\text{Mg}_2\text{Si}$ wird das mechanische Legieren bezeichnet [68; 157–159]. Allerdings sind bei dieser Methode die Verunreinigung durch Abrieb von den Mahlaggregaten sowie auch mögliche Sauerstoffkontamination kritisch zu betrachten.

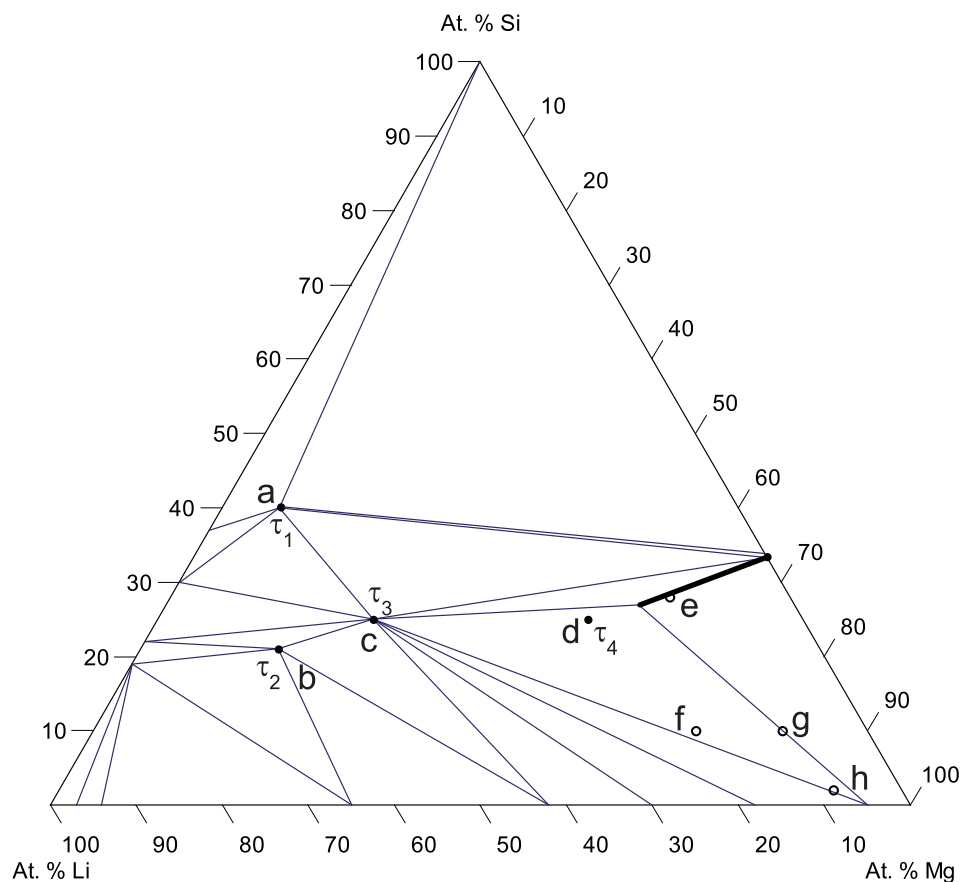


Abb. 1.6: Das in [10] theoretisch berechnete und durch einige experimentelle Daten überprüfte Phasendiagramm Li-Mg-Si bei 200 °C. Zum Vergleich sind die „ τ -Phasen“ aus [156] eingezeichnet, wobei für τ_1 statt Li_5MgSi_4 aus [156] die Zusammensetzung Li_8MgSi_6 aus [163] angenommen wird.

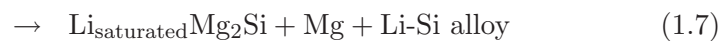
Bei der elektrochemischen Reaktion von Li mit Mg_2Si konnte keine kontinuierliche Änderung des Gitterparameters festgestellt werden [157]. Freies Mg sowie eine Li-Mg-Verbindung wurden röntgenographisch detektiert.

In den Arbeiten [158; 159] wurde ebenfalls versucht, Li elektrochemisch in Mg_2Si einzubauen. Laut den Röntgendaten wird eine Li_2MgSi -Phase gefunden. Nach dem ersten Ladevorgang konnte freies Magnesium nachgewiesen werden, so dass die Rückbildung von Mg_2Si aus Li_2MgSi unvollständig abläuft. Mg_2Si wird als mögliches Anodenmaterial für Li-Batterien in [167] erwähnt, allerdings tritt während der ca. 70 untersuchten Lade- und Entladungszyklen eine strukturelle Instabilität auf, die als Übergang vom kristallinen zum amorphen Zustand interpretiert wird.

Während der Intercalation von Li in Mg_2Si werden in [120] folgende Reaktionsschritte angenommen:

Tab. 1.1: In der Literatur beschriebene Phasen im System Li-Mg-Si.

Verbindung	Phasenbreite	Raumgruppe	x-Wert	Gitterparameter Å	Dichte g/cm ³	Literatur
$\text{Li}_{2+x}\text{Mg}_{1-x}\text{Si}_{1-x/4}$	$0,1 < x < 0,4$	$P6_3mc$	0,33	$a = 4,488(1)$ $c = 7,999(3)$	1,407(1)	[5; 164]
			0,20	$a = 4,483(1)$ $c = 23,98(1)$	1,479(1)	
$\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Si}$	$0 < x < 1$	$Fm\bar{3}m$	0,20	$a = 6,379(3)$	1,749(2)	[5; 164]
		$Pm\bar{3}m$	0,05	$a = 12,797(7)$	1,693(3)	
$\text{Li}_{14}\text{MgSi}_4$	keine	$I\bar{4}3d$		$a = 10,697(2)$	-	[5]
$\text{Li}_{13-x}\text{Mg}_x\text{Si}$	$0 < x < 0,5$	$Cmmm$	0,3	$a = 9,142(5)$ $b = 13,06(1)$ $c = 4,488(2)$	1,287(2)	[5]
Li_8MgSi_6	keine	$P2_1/m$		$a = 12,701(2)$ $b = 4,347(1)$ $c = 10,507(2)$ $\beta = 107,58(1)^\circ$	-	[163; 166]
$\tau_1 \text{Li}_5\text{MgSi}_4$	-	-		-	-	[155; 156]
$\tau_2 \text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_4$	keine	$I\bar{4}3m$		$a = 10,688(3)$	-	
$\tau_3 \text{Li}_2\text{MgSi}$	keine	$F\bar{4}3m$		$a = 6,370(2)$	-	
$\tau_4 \text{LiMg}_2\text{Si}$	keine	$Fm\bar{3}m$		$a = 6,388(2)$	-	
$\text{Li}_v\text{Mg}_2\text{Si}$	$0 < v < 0,91$	$F\bar{4}3m$		$a = 6,35-6,38$	-	[10]
$\text{Li}_v\text{Mg}_2\text{Si}$	$0 < v < 3,25$	-		-	-	[154]



Während der Reaktionen (Li-Ein- und -Ausbau) wurde aufgrund der Volumenänderung die Zerstörung der Elektrode beobachtet.

1.4.1.3 Kristallstruktur der Phasen im System Li-Mg-Si

In **Tab. 1.1** ist eine Übersicht der bisher bekannten Phasen im System Li-Mg-Si gegeben. In [164] wird eine hexagonale Phase der Zusammensetzung $\text{Mg}_{1-x}\text{Li}_{2-x}\text{Si}_{1-x/4}$ mit $0,1 < x < 0,4$ angegeben, welche im Na_3As -Typ kristallisiert. Eine kubische Phase $\text{Mg}_{1+x}\text{Li}_{2-2x}\text{Si}$ ($Fm\bar{3}m$), die im Li_3Bi -Typ kristallisiert, wird für $x = 0,2$ mit einem Gitterparameter von $6,379(3)$ Å angegeben und als matt-schwarz beschrieben.

Basierend auf der Arbeit [164], wird in [160; 161] der ionische Leiter $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Si}$ theoretisch untersucht. Zwei Strukturmodelle ($P\bar{4}3m$ mit $a = 6,4$ Å und $Fm\bar{3}m$ mit $a = 12,8$ Å) wurden erstellt, wobei eine Besetzung der Oktaederplätze durch Li und eine Überstruktur aufgrund der geordneten Besetzung der Mg- und Li-Plätze diskutiert wird.

Bei Untersuchungen in [120] wird angenommen, dass sich Li in Mg_2Si löst und die freien Oktaederplätze im Mg_2Si -Gitter besetzt. Anhand von XRD-Messungen ist eine Vergrößerung des Gitterparameters mit steigendem Li-Gehalt festzustellen. Des Weiteren wird freies Mg detektiert, wofür allerdings keine Erklärung gegeben wird.

Der Reaktionsmechanismus bei der elektrochemischen Zugabe von Li in Mg_2Si wird in [157] untersucht. Sobald Li in Mg_2Si eingeführt wird, findet eine Reaktion entsprechend:



statt, wobei sich ebenfalls die Bezeichnung entsprechend $\text{Li}_v\text{Mg}_2\text{Si}$ mit $0 < v < 3,88$ findet. Im Bezug auf die Arbeit in [160] können die experimentellen Daten mit dem Modell in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit einem Gitterparameter von $a = 12,830 \text{ \AA}$ erklärt werden.

1.4.2 Phasen in den Systemen Li-Mg-X (X = Ge, Sn, Pb, Sb)

Kubisch flächenzentrierte Legierungen der Zusammensetzung Li_2MgX mit raumzentrierter Unterstruktur werden in [162] untersucht. Für die mit dieser Arbeit im Zusammenhang stehenden Proben mit den Bruttozusammensetzungen Li_2MgX (X=Si, Ge, Sn, Pb) werden im Röntgenpulverdiffraktogramm kubische Reflexe genannt, allerdings wird die wahre Probenzusammensetzung selbstkritisch betrachtet.

Das System Li-Mg-Ge wird in [168] auf der Suche nach Anodenmaterialien für Li-Batterien untersucht. Dabei wird anhand von Beugungsuntersuchungen mit Röntgen- und Neutronenstrahlen angenommen, dass sich Li auf den Oktaederlücken in der Mg_2Ge -Struktur befindet und sich eine Phase $\text{Li}_x\text{Mg}_2\text{Ge}$ mit $x = 0,92$ bildet. Im Vergleich zu Mg_2Ge wird ein geringer Anstieg des interatomaren Abstands Ge-Mg von $2,76 \text{ \AA}$ auf $2,80 \text{ \AA}$ gemessen. Ein Li-Ge-Abstand von $3,87 \text{ \AA}$ wird im Vergleich zu den Atomabständen in den Phasen LiGe ($3,515 \text{ \AA}$ [169]) und Li_9Ge_4 ($3,308 \text{ \AA}$ [170]) mit den gemessenen Daten nicht in Verbindung gebracht. Ebenso lassen sich laut [168] keine mit metallischem Li vergleichbaren Li-Li-Abstände finden. Li-Ge-Abstände von $1,32 - 3,5 \text{ \AA}$ werden in [168] tabelliert, wobei der Abstand von $1,32 \text{ \AA}$ geometrisch und physikalisch fragwürdig ist. Demzufolge wird die Annahme einer festen Li-Lösung in Mg_2Ge unterstützt, wobei ebenso angenommen wird, dass sich Li **nicht** auf den idealen Oktaederplätzen befindet, wie dies in **Abb. 1.7a** skizziert ist. Anhand des geringen Li-Ionenradius von $0,59 \text{ \AA}$ wird eine hypothetische $\text{Li}_6\text{Mg}_2\text{Ge}$ -Struktur, wie in **Abb. 1.7a** dargestellt, angenommen.

In [171; 172] wurde die Kristallstruktur von Li_2MgPb anhand von Neutronenbeugungsexperimenten an Pulverproben mit einer kubisch flächenzentrierten Struktur beschrieben, wobei die Atompositionen folgendermaßen bestimmt wurden: Pb im Ursprung (000), Li auf Oktaederplätzen ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$) und Li und Mg auf den Tetraederplätzen ($\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$) und ($\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$). Der Gitterparameter für Mg_2Pb wird mit $6,813 \text{ \AA}$ und für Li_2MgPb mit $6,781 \text{ \AA}$ angegeben.

Drei Modelle zur Strukturbeschreibung von Li_2MgSi , die in Ordnungs-Unordnungsbeziehung zueinander stehen, wurden aufgestellt [162]. Die Atompositionen, wie in [171] beschrieben, mit der

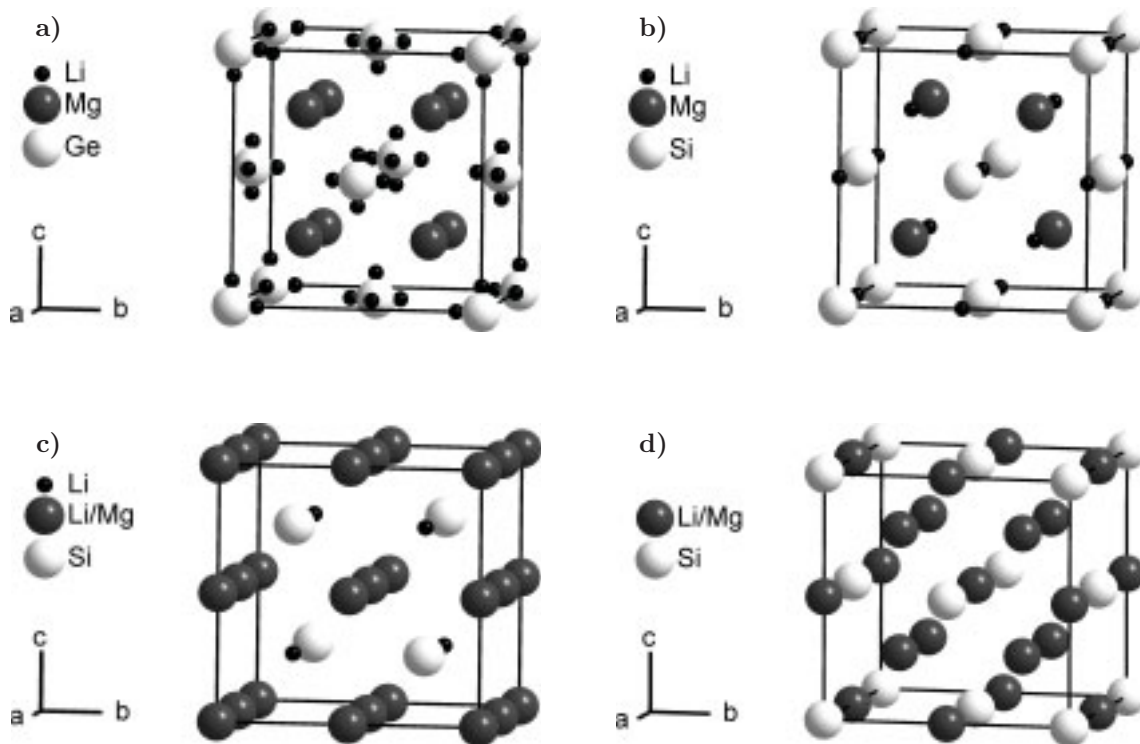


Abb. 1.7: Strukturmodelle der Li-Mg-X-Phasen mit **a)** $\text{Li}_6\text{Mg}_2\text{Ge}$ nach [168], **b)** Li_2MgSi $F\bar{4}3m$, **c)** $\text{Li}(\text{Li}/\text{Mg})_2\text{Si}$ $Fm\bar{3}m$ (Heusler) und **d)** $(\text{Li}/\text{Mg})_3\text{Si}$ $Fm\bar{3}m$ (DO3) nach [162].

Differenzierung gleicher Atomsorten auf unterschiedlichen Positionen mit (1) oder (2), wurden bei folgenden drei Modellen verwendet ($X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$):

Modell 1 (**Abb. 1.7b**) Raumgruppe $F\bar{4}3m$ (Nr. 216) mit den Atompositionen $4X$ in $4a$ (000), $4\text{Li}(1)$ in $4b$ ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$), $4\text{Li}(2)$ in $4c$ ($\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$) und 4Mg in $4d$ ($\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$).

Modell 2 (**Abb. 1.7c**) Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) mit den Positionen $4X$ in $4a$ (000), $4\text{Li}(1)$ in $4b$ ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$), $4\text{Li}(2) + 4\text{Mg}$ statistisch verteilt in $8c$ ($\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$) und ($\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$). In **Abb. 1.7c** ist der Ursprung der Elementarzelle auf die Wyckoff-Lage $8c$ verschoben.

Modell 3 (**Abb. 1.7d**) Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) mit den Positionen $4X$ in $4a$ (000), $\text{Li}(1) + \text{Mg}(1)$ im Verhältnis 2:1 statistisch verteilt in $4b$ ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$) und 8 Atome eines Gemisches aus $\text{Li}(2) + \text{Mg}(2)$ im Verhältnis 2:1 statistisch in $8c$ ($\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$) und ($\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$) verteilt.

Für den speziellen Fall Li_2MgSi wird von sehr linienreichen Pulverdiffraktogrammen berichtet, die keinen merklichen Anteil einer kubischen Phase aufweisen. Die in dem Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe Li_2MgGe auftretenden Linien einer kubisch flächenzentrierten Phase lassen sich sowohl dem Modell 1 als auch dem Modell 2 zuordnen. Für Li_2MgPb ist eine Zuordnung schwierig, allerdings wird Modell 3 eindeutig ausgeschlossen.

Der quasibinäre Schnitt entlang der Linie $\text{Mg}_2\text{Pb}-\text{Li}_4\text{Pb}$ wird in [173] untersucht. Entsprechen der Formel $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Pb}$ werden Proben zwischen $x = 0,12$ und $x = 0,85$ schmelzmetallur-

gisch hergestellt. Anhand des Gitterparameters zwischen 6,799 Å für Mg_2Pb und 6,805 Å für $\text{Li}_{0,96}\text{Mg}_{1,53}\text{Pb}$ und der pyknometrisch bestimmten Dichte zwischen 5,487 g/cm³ (Mg_2Pb) und 5,146 g/cm³ ($\text{Li}_{0,96}\text{Mg}_{1,53}\text{Pb}$) wird der Mischkristall als Additions- bzw. Leerstellentyp bezeichnet. Aus den experimentellen Daten wird der Additionstyp mit zusätzlichen Lücken angenommen, wobei zwei Li-Atome ein Mg-Atom substituieren und somit der Oktaederplatz durch Li entsprechend der Zusammensetzung partiell besetzt wird.

In [174] wird Mg_3Sb_2 als Anodenmaterial für Li-Batterien untersucht. Die Bildung einer ternären LiMgSb -Verbindung, die im MgAgAs -Typ kristallisiert, wird vermutet ($F\bar{4}3m$, Nr.216). Der MgAgAs -Typ wird auch als Halb-Heusler-Phase bezeichnet und kann wie in **Abb. 1.7b** dargestellt werden. Die $4d$ -Lage ist dabei nicht besetzt.

1.4.3 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Um die chemische Umgebung des Lithiums zu untersuchen, wurde die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) eingesetzt. Im Festkörper führen die inneren Wechselwirkungsmechanismen zu erheblichen Verbreiterungen der NMR-Signale verglichen mit den schmalen, bewegungsausgemittelten NMR-Resonanzen in Flüssigkeiten. Zu nennen sind die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der kernmagnetischen Momente untereinander, die Wechselwirkung von elektrischen Kernquadrupolmomenten mit lokalen, inhomogenen, elektrischen Feldern und die Anisotropie der chemischen Verschiebung. Jede einzelne dieser Wechselwirkungen liefert Informationen zur strukturellen Charakterisierung, jedoch sind ihre individuellen Beiträge bei gleichzeitiger Anwesenheit oft nur schwer aus den Spektren zu gewinnen. Mit Hilfe der MAS-Technik können die genannten Wechselwirkungen ausgemittelt oder zumindest beträchtlich reduziert werden, so dass flüssigkeitsähnliche, hochaufgelöste NMR-Spektren entstehen. Aus ihnen ist die isotrope chemische Verschiebung direkt ablesbar [175].

Die Li-Position in der Phase $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$, welche der Phase $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Si}$ in Bezug auf die Ladungsbilanz sehr ähnlich ist, wird in [176; 177] untersucht. Zwei unterscheidbare Li-Signale können durch Li-MAS-NMR bestimmt werden, die dem Oktaeder- und Tetraederplatz, auf denen sich das Li befindet, entsprechen. Mit steigendem x in $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$ verschiebt sich das Signal, welches der Tetraeder-Lücke zugeordnet wird. Die verringerte Besetzung dieser Position kann diese Messung erklären. Die Verwendung des ^6Li -Isotopes mit Kernspin $I = 1$ ist günstiger, da die quadrupolare Wechselwirkung vernachlässigbar ist und die beiden Positionen durch deutlich voneinander getrennte Signale im Vergleich zum ^7Li (Kernspin $I = \frac{3}{2}$) zu detektieren sind. Die natürliche Häufigkeit der beiden Isotope beträgt ca. 95% ^7Li und 5% ^6Li , wobei das kommerziell erhältliche Li-Metall fast ausschließlich das ^7Li -Isotop enthält.

In der schon erwähnten Arbeit [159] wird ebenfalls ^7Li -NMR durchgeführt, um die Li-Position im Kristallgitter von Li_2MgSi zu beurteilen. Im Vergleich zu einer Mg_2Si -Elektrode, die mit Li infiltriert wurde und der Li_2MgSi -Phase, die durch mechanisches Legieren erzeugt wurde, wird hier eine verschwindend kleine Verschiebung des stärksten Peaks im NMR-Spektrum um 1,3 ppm festgestellt. Diese geringe Verschiebung der Peaks wird mit der gleichen chemischen Umgebung des Li in beiden Proben erklärt.

1.4.4 Raman-Streuung an Mg₂X-Phasen

In [86] werden Raman-Untersuchungen an Mg₂Si, Mg₂Ge und Mg₂Sn durchgeführt. Die Raman-aktive Mode F_{2g} der Mg₂X-Phasen spiegelt die Vibration der Mg-Atome wider, wobei die X-Atome fest bleiben. Raman-Untersuchungen an Li_vMg₂Si werden in [79] mit dem Verschwinden der F_{2g} -Mode nach der elektrochemischen Behandlung von Mg₂Si beschrieben, das auf eine amorphe Struktur des untersuchten Li_vMg₂Si-Films zurückgeführt wird. Starke Fluoreszenzbänder werden gemessen, deren Erscheinung durch Li-Salze an der Oberfläche erklärt wird.

1.5 Die thermische Stabilität von MgH₂

In der vorliegenden Arbeit wird für die pulvermetallurgische Herstellung von Mg₂Si-basierten Werkstoffen ausschließlich MgH₂ als Ausgangsstoff eingesetzt. Im folgenden sind neben den strukturellen Informationen (vgl. **Tab. 1.2**) die Zersetzungsreaktionen der unterschiedlichen Modifikationen des Hydrids gegenübergestellt (vgl. **Abb. 6.2**). Da Magnesium als Wasserstoffspeicher interessant ist, wird die Ab- und Desorption von Wasserstoff in Magnesium in einigen Arbeiten unter unterschiedlichen Bedingungen wie DSC-Messungen unter H₂- [178; 180] oder Ar-Atmosphäre [184; 185] oder gepresstes MgH₂-Pulver in einer Hochdruckzelle [183] untersucht [179; 181; 186–189].

Aus den druck- und temperaturabhängigen Untersuchungen von Magnesiumhydrid in [184] werden zwischen der tetragonalen Gleichgewichtsphase α -MgH₂ (Rutil-Struktur) und den hexagonalen bzw. orthorhombischen Hochdruckphasen β - bzw. γ -MgH₂ unterschieden, deren Zersetzungstemperaturen zwischen 350 °C und 430 °C liegen. In [178–181] finden sich anhand der XRPD-Daten die Bezeichnung β -MgH₂ für die Gleichgewichtsphase α -MgH₂ aus [183; 184]. Durch Druckeinwirkung von 2,5–8 GPa kann die tetragonale Phase in die orthorhombische γ -MgH₂-Modifikation umgewandelt werden, welches in [183] an MgH₂ und MgD₂ durch Röntgen- und Neutronenbeugung beschrieben ist. In [189] finden sich berechnete strukturelle Daten zu

Tab. 1.2: Phasenübersicht der unterschiedlichen MgH₂-Modifikationen. In dieser Arbeit wird in Anlehnung an [178–181] die tetragonale Modifikation mit β -MgH₂ bezeichnet

Kristallsystem	Raumgruppe	Gitterparameter in Å			Bezeichnung, Literaturquelle
tetragonal	$P4_2/mnm$	$a = 4,5168$	$c = 3,0205$		β -MgH ₂ [178–181]
		$a = 4,5010(1)$	$c = 3,0100(1)$		α -MgH ₂ [183]
		$a = 4,517$	$c = 3,020$		α -MgH ₂ [184]
hexagonal	-	$a = 4,53$	$c = 10,99$		β -MgH ₂ [184]
orthorhombisch	$Pbcn$	$a = 4,53$	$b = 5,44$	$c = 4,93$	γ -MgH ₂ [178–181]
		$a = 4,5051(2)$	$b = 5,4179(2)$	$c = 4,9168(2)$	γ -MgH ₂ [183]

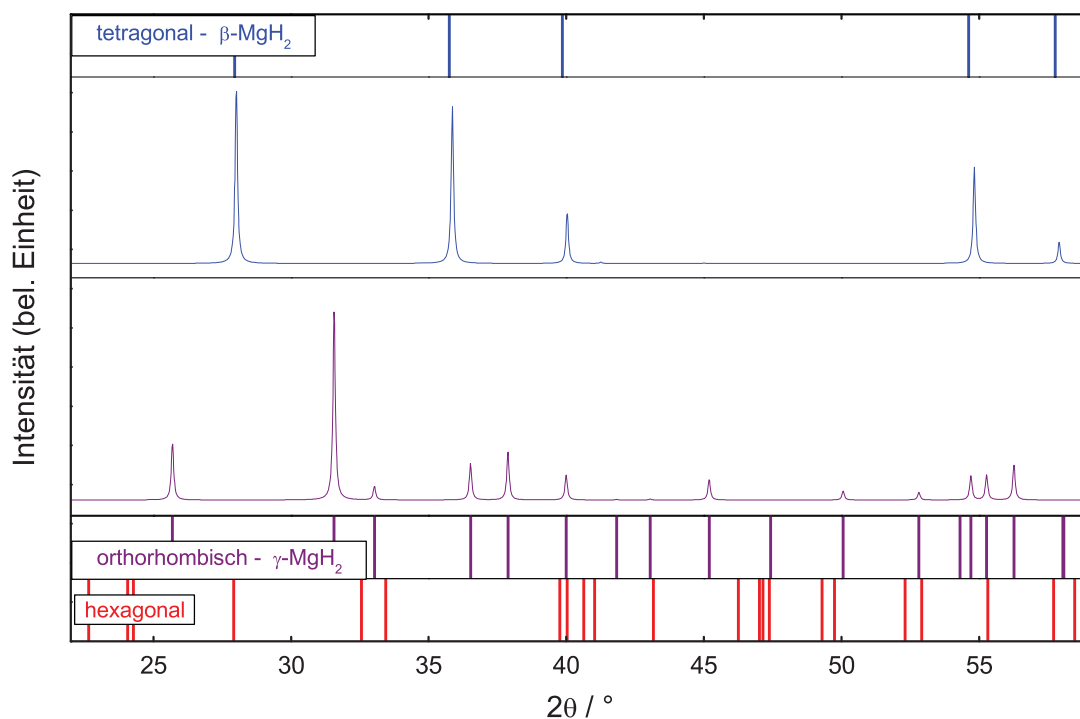


Abb. 1.8: Berechnete XRPD-Muster der unterschiedlichen MgH_2 -Modifikationen aus [184]. Die vertikalen Linien geben die Reflexlagen an.

weiteren MgH_2 -Modifikationen. Da sich außer in [184] keine weiteren Angaben über die hexagonale Hochdruckphase finden ließen, die dort als $\beta\text{-MgH}_2$ bezeichnet ist, wird in Anlehnung an die Literatur [178–181] die Bezeichnung $\beta\text{-MgH}_2$ für die tetragonale Gleichgewichtsphase in dieser Arbeit verwendet. In **Abb. 1.8** sind die XRPD-Muster und die Peak-Lagen des tetragonalen $\beta\text{-MgH}_2$ und des orthorhombischen $\gamma\text{-MgH}_2$ dargestellt. Für die hexagonale Modifikation konnte aus den Literaturquellen die Peak-Lage berechnet werden.

Anhand von DSC-Messungen konnte abweichend von den Daten in [184] eine Verminderung der Zersetzungstemperatur durch Kugelmahlen von $\beta\text{-MgH}_2$ von 444 °C (15 h Mahldauer) auf 426 °C (35 h) in [178] festgestellt werden. $\gamma\text{-MgH}_2$ konnte mit einer Zersetzungstemperatur von 404 °C detektiert werden. Nach einer 100-stündigen Mahlung werden durch Röntgenbeugung die zwei Hydrid-Phasen $\beta\text{-MgH}_2$ und $\gamma\text{-MgH}_2$ detektiert, die in DSC-Untersuchungen unterschiedliche Zersetzungstemperaturen zeigen ($<388\text{ °C}$ für $\gamma\text{-MgH}_2$, 407 °C für $\beta\text{-MgH}_2$). Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass sich das $\gamma\text{-MgH}_2$ bei 390 °C vollständig zersetzt hat. Die Zersetzungstemperatur von MgH_2 kann durch Kugelmahlen von 447 °C auf 397 °C bzw. 367 °C gesenkt werden [187], wobei die unterschiedlichen Modifikationen von MgH_2 nicht erwähnt werden, die nach den obigen Daten eine Erklärung der registrierten Zersetzungstemperaturen sind.

Der Beginn der Zersetzung von nicht näher spezifiziertem MgH_2 wird in [185] zwischen 270 °C und 280 °C durch die mechanische Aktivierung von MgH_2 in einer Kugelmühle mit Hilfe von DSC-Messungen detektiert. Eine Zersetzungstemperatur des MgH_2 von 240 °C wurde nach dem Kugelmahlen durch DSC-Messungen bestimmt [188], die, wie in [185] genannt, deutlich unter den

bisher berichteten Temperaturen liegt. Die Wasserstoffaufnahme und -abgabe an auf Palladium aufgedampften Mg-Schichten wurde in [186] untersucht. Dabei ist die Zersetzung von MgH_2 im Ultrahochvakuum (10^{-5} Pa) schon ab 170°C bestimmbar, wobei nicht angegeben ist, welche Modifikation vorliegt.

Zusammenfassend geht aus den beschriebenen Untersuchungen hervor, dass die tetragonale Gleichgewichtsphase durch Druckeinwirkung in die orthorhombische γ -Modifikation umgewandelt werden kann. Die Zersetzungstemperatur von MgH_2 hängt neben der Umgebungstemperatur von der Kristallstruktur, Strukturfehlern und den Umgebungsbedingungen (Druck, Kontakt zu anderen Elementen) in starkem Maß ab.

1.6 Das Verfahren der Spark-Plasma-Synthese

1.6.1 Grundlegende Vorgänge beim Sintern

Beim Sintern wird bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur das mit einer großen freien Energie versehene disperse System (z. B. ein Pulverpressling) in einen stabileren Zustand überführt, wobei die treibende Kraft des Vorgangs die Differenz der freien Energie zwischen Ausgangs- und Endzustand ist. Die konkreten Wege des Differenzausgleiches bestehen in der Reduzierung aller äußeren und inneren Oberflächen (Begrenzungsfläche des Pulverkörpers, offene Poren, geschlossene Poren, Korngrenzen), dem Abbau von Defekten und, bei mehrphasigen Systemen mit Löslichkeit, in der Aufhebung von Ungleichgewichtszuständen [190].

Zu Beginn des Sinterns kommt es zur Kontaktbildung zwischen den sich berührenden Teilchen. Die zum Wachstum des Sinterhalses führenden Materialtransportmechanismen können viskoses Fließen, Verdampfung und Wiederkondensation sowie Leerstellen- und Atomtransportmechanismen sein. Für die Kontaktbildung haben Volumen-, Oberflächen- und Korngrendiffusion die größte Bedeutung. Eine Zentrumsannäherung der Pulverteilchen wird besonders durch Versetzungsklettern und -kriechen sowie durch Materialtransport aus der Kontaktkorngrenze über das benachbarte Volumen erreicht (Coble-, Nabarro-Herring-Mechanismus) [3].

Im Schwindungsstadium wird der Porenraum der Proben durch einen in die Poren gerichteten Materialstrom aufgefüllt, so dass das Volumen der Probe geringer wird (Schwindung). Dies geschieht hauptsächlich durch gerichtete Selbstdiffusion aber auch durch diffusionsgesteuerte Kriechvorgänge, Versetzungskriechen und durch Vorgänge der superplastischen Verformung.

Im Spätstadium des Sinterns tritt neben einem weiteren Kornwachstum der Vorgang der Diffusionskoaleszenz auf (Ostwald-Reifung), in dessen Verlauf große Poren wachsen und kleine Poren verschwinden. Während des gesamten Sinterprozesses ist in der Regel eine Sphäroidisierung der Poren zu beobachten.

In heterogenen Systemen überlagern sich Sintervorgänge auf der Basis von Selbstdiffusion, bei der Platzwechsel von gittereigenen Bausteinen ausgeführt werden, durch solche, die durch Fremddiffusion (gitterfremde Bausteine) verursacht werden. Dabei kommt es in Abhängigkeit von der Löslichkeit der Komponenten zu Materialtransport und zur Phasenbildung. Sowohl die Richtung des Materialflusses als auch die Verteilung der neu gebildeten Phasen sind in Bezug auf den ursprünglichen Teilchenkontakt von der Größe der partiellen Diffusionskoeffizienten (D_A ,

D_B) abhängig. Tritt ein großer Unterschied auf ($D_A \gg D_B$), ist ein starker Materialstrom von A nach B und ein entgegengesetzter Leerstellenstrom festzustellen. Es kommt zur Ausbildung von Diffusionsporosität (Frenkel-Effekt) und zur Verschiebung der Ausgangskontaktkorngrenzen (Kirkendall-Effekt) [191].

1.6.2 Das Spark-Plasma-Sinter-Verfahren

Basierend auf einer Anlage von Taylor [192] aus dem Jahre 1933, welcher ein Verfahren patentierte, elektrischen Strom für die Sinterung von elektrisch leitfähigen Pulvern bei gleichzeitiger Anwendung eines Pressdruckes zu nutzen, ist das Spark-Plasma-Sintern eine Weiterentwicklung bei der die heutigen technischen Möglichkeiten ausgereizt werden. Eine Vielzahl von unterschiedlichen Verfahren sind bekannt, die eine Verdichtung von Pulverschüttungen mit Unterstützung von elektrischem Strom bewirken. Einige Bezeichnungen der Verfahren sind in **Tab. 1.3** aufgeführt. Eine weitere Übersicht wird in [71] gegeben. Zusammenfassend und vereinfachend kann man diese Verfahren auch als Heißpressverfahren bezeichnen, die eine direkte Probenheizung mit sehr schnellen Prozesszeiten von wenigen Minuten ermöglichen.

Innerhalb dieser Arbeit wird eine Anlage SPS 515S Dr. Sinter[®] der Firma Sumitomo Coal Mining Co. Ltd. genutzt, welche in **Abb. 1.9** schematisch dargestellt ist, und die von der Firma gewählte Bezeichnung SPS verwendet. Eine ausführliche Beschreibung der drei Module Reaktionskammer mit Werkzeug, Puls-Strom-Generator und Analyseneinheit findet sich in [71]. Mit Hilfe der Analyseneinheit werden Prozessparameter wie Temperatur, Stempelweg, Strom,

Tab. 1.3: Unterschiedliche in der Literatur verwendete Bezeichnungen für dem Spark-Plasma-Sintern ähnliche Methoden. Zusammengefasst werden diese Methoden z. B. in [193; 194] unter dem Kürzel FAST (Presskraft $p \leq 200$ kN, Pulsdauer 1 ms-30 ms, $U \leq 50$ V, $I \leq 50$ kA).

	Bezeichnung	Charakteristik	Literaturquelle
EDS	Electro Discharge Sintering	einzelne Pulse werden durch einen Kondensator erzeugt	[195]
FAPS	Field Assisted Powder Sintering	gepulster Gleichstrom	[194]
FAS	Field Assisted Sintering	gepulster Gleichstrom	[193]
FAST	Field Assisted Sintering Technique	gepulster Gleichstrom	[193]
PAS	Plasma Activated Sintering	gepulster Gleichstrom beim Aufheizen gefolgt von konstantem Gleichstrom während der Haltephase	[196]
PCHIP	Pulsed Current Quasi-Isostatic Pressing	gepulster Gleichstrom mit entsprechendem Werkzeugdesign	[197]
PECS	Pulse Electric Current Sintering	gepulster Gleichstrom	[193]
PEDC	Pulse Electric Discharge Consolidation	Gleich- und Wechselstrom in gepulster Form	[198]
PDS	Pulse Discharge Sintering	gepulster Gleichstrom, der während der Haltephase von einem konstanten Gleichstrom überlagert wird	[199]
PS	Plasma Sintering	gepulster Gleichstrom	[200]
P ² C	Plasma Pressure Compaction	gepulster Gleichstrom	[201]

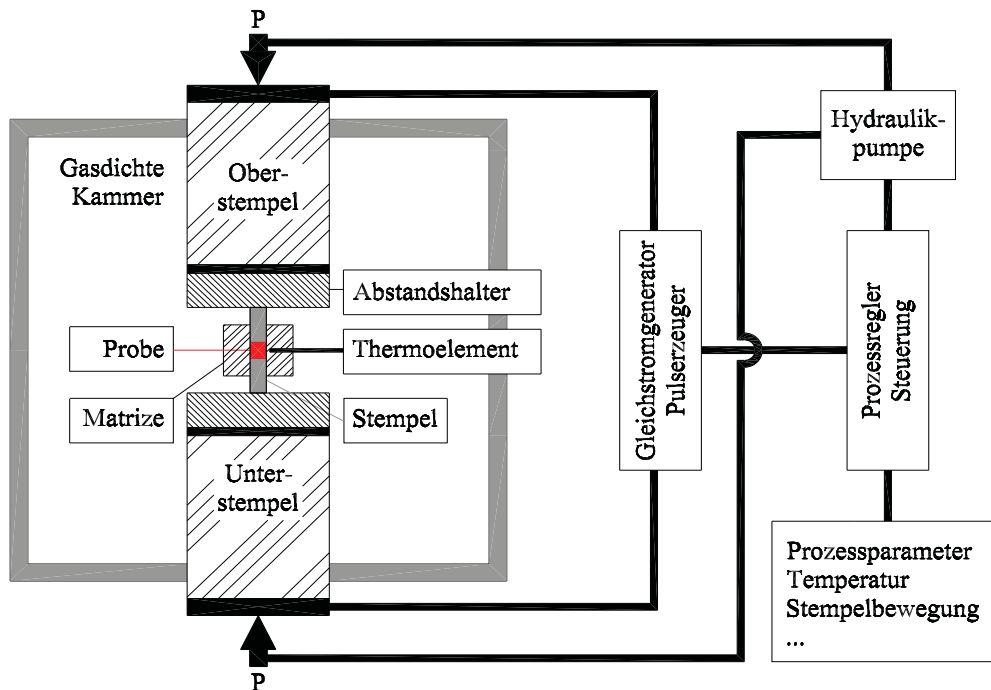


Abb. 1.9: Schematische Darstellung des SPS-Systems in Anlehnung an [1; 2].

Spannung, Pressdruck und Kammerinnendruck aufgezeichnet, die *in situ* Beobachtungen wie Verdichtung der Probe oder Gasentwicklung in der Kammer erlauben. Zu betonen ist hier, dass der gesamte Prozess über die Temperatur gesteuert wird. Das heißt, Strom und Spannung stellen sich entsprechend einer vorgegebenen Temperatur ein (PID-Regler).

Üblicherweise werden Graphitwerkzeuge verwendet (vgl. **Abb. 2.3**), da diese elektrisch leitfähig, unter Argon bzw. Vakuum bis zu hohen Temperaturen von mehr als 2000 °C beständig und je nach Qualität bis zu 50 MPa Pressdruck mechanisch stabil sind.

Zu den Vorteilen des SPS-Verfahrens wird die im Vergleich zum konventionellen Sintern kürzere Sinterdauer von wenigen Minuten und die niedrigere Temperatur des gesamten Sinterkörpers gezählt, die sich bei entsprechendem Ausgangspulver vor allem günstig auf die Feinkristallinität des Gefüges auswirken. Durch SPS lassen sich schwer sinterbare Materialien wie z. B. Al_2O_3 verdichten [202]. Detaillierte Untersuchungen zu den im Einzelnen ablaufenden Prozessen während des SPS-Verfahrens sind wenig bekannt. Die elektrische Energie des gepulsten Gleichstromes wird in Joule'sche Wärme umgewandelt. Es wird angenommen, dass die Kontaktbildung der Pulverpartikel am Anfang des Sinterstadiums durch den hohen Strom begünstigt wird, da ein Funkenüberschlag von einem Teilchen zum anderen mögliche Oxidschichten aufbrechen oder adsorbierte Gase entfernen kann. Bei weiterem Funkenüberschlag wird die Bildung eines Plasmas angenommen, das dem Verfahren seinen Namen gibt [1; 2].

Der Materialtransport in Form von Verdampfen und Kondensieren wird durch das Plasma gefördert. Zusätzlich wirkt der äußere Druck der Stempel auf die Pulverpartikel, so dass die Kontaktbildung verstärkt stattfindet und das Halswachstum begünstigt wird. Bedingt durch

den geringeren Querschnitt des Sinterhalses im Vergleich zu den Pulverpartikeln und dem gepulsten Strom ist die Temperatur kurzzeitig höher als in den umgebenden Bereichen. Dadurch laufen die oben beschriebenen Transportvorgänge wie viskoses Fließen, Verdampfung und Wiederkondensation, Volumen-, Oberflächen- und Korngrenzendiffusion im Sinterhals schneller ab. Die durch den gepulsten Strom temporär auftretenden hohen Temperaturen im Halsbereich im Vergleich zu der niedrigeren Temperatur im Inneren der Pulverpartikel könnte die Ursache sein, warum angenommen wird, das Sintern fände insgesamt bei niedrigeren Temperaturen statt. Die Eigenkühlung durch den Wärmefluss vom Sinterhals in das Innere der Pulverpartikel, sobald kein Strom fließt, ist eine Erklärung für die geringere Temperatur der gesamten Probe. In Folge der eben beschriebenen Vorgänge kann eine Verdichtung der Probe zu einem kompakten Körper in sehr kurzer Zeit erreicht werden.

1.6.3 Temperaturmessung im SPS-Prozess

Da die Temperaturmessung essentiell für Synthese und Eigenschaftsmodifizierung ist, wurde in einigen Arbeiten [71; 193; 203; 204] versucht, die Temperaturverteilung innerhalb des Presswerkzeuges und des Pulverpresslings zu messen und/oder zu simulieren, wie dies in **Abb. 1.10** dargestellt ist. Ein Temperaturunterschied bis zu 200 °C zwischen Matrizenwand, an der die Temperatur gemessen wird, und der Probe kann zu Fehlinterpretationen bei Phasenbildungen oder erzielten Eigenschaften der Probekörper führen. Eine inhomogene Temperaturverteilung in Werkzeug und Probe wird vor allem während der Aufheizphase festgestellt. So ist die Temperatur im Stempel deutlich höher als in der Matrize. Bei längerer Haltezeit ist ein radialer Temperaturgradient vom Inneren zum Äußeren aufgrund der Wärmeabstrahlung vorhanden. Bei hohen Prozesstemperaturen (> 1000 °C) kann die Temperatur der Stempel bis zu 500 °C höher sein als die Temperatur in Probe und Matrize. Dies ergibt sich aus dem geringeren Querschnitt der Stempel und der damit höheren Stromdichte und stärkeren Entwicklung Joule'scher Wärme.

Eine detaillierte Darstellung des Temperaturunterschieds zwischen Probeninneren und Matrize am Beispiel der Zersetzung von Magnesiumhydrid während des SPS-Prozesses findet sich in [71; 72]. In [205] wird der Einfluss elektrisch isolierender Matrizen auf die Zersetzungstemperatur von MgH_2 untersucht. Es wird festgestellt, dass bei Verwendung einer elektrisch leitfähigen Graphitmatrize die Werte der Zersetzungstemperatur von MgH_2 aus dem SPS-Prozess (431 °C) und aus DTA-Messungen (437 °C) gut übereinstimmen. Wird eine elektrisch isolierende Korundmatrize verwendet und dem MgH_2 Graphit zugemischt, sinkt die Zersetzungstemperatur auf 366 °C. Durch den Zusatz von Graphit wird eine gewisse elektrische Leitfähigkeit erreicht, so dass der Strom durch das Pulver fließen muss. Demnach führen lokale Temperaturerhöhungen im Bereich der Graphitteilchen zu einer Zersetzung des MgH_2 , wobei insgesamt eine niedrigere Temperatur gemessen wird. Das bestätigt die oben beschriebenen Vorgänge.

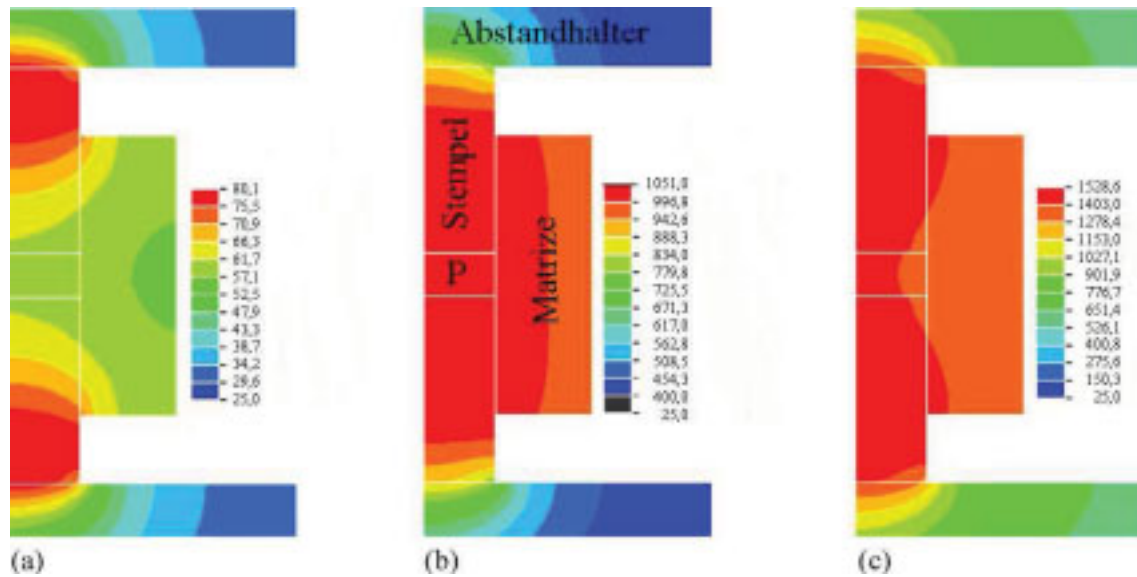


Abb. 1.10: Die Simulation der Temperaturverteilung im SPS-Presswerkzeug aus [193] bei einer Matrizenoberflächentemperatur von: a) 56 °C, b) 983 °C und c) 1309 °C (die Skala in den Abbildungen ist größer als die einzelnen Werte der Simulation). Gezeigt ist jeweils die Hälfte der Matrize mit Stempeln und Probe (P).

1.7 Zusammenfassung und Zielsetzung

1.7.1 Spark-Plasma-Synthese

Wie im klassischen Sintermodell an zwei kugelförmigen Teilchen beschrieben, werden vor allem die Vorgänge, die zur Kontakthalsbildung und -wachstum führen durch den gepulsten Gleichstrom beschleunigt. Da die temporär und lokal auftretenden Überhitzungen im Kontaktbereich nicht direkt gemessen werden können, erscheint die Sintertemperatur niedriger, als bei herkömmlichen Sinterverfahren. Mit Hilfe des SPS-Verfahrens können im Vergleich zu konventionellen Sinterverfahren die Prozesszeiten von einigen Stunden auf wenige Minuten reduziert werden, um nahezu 100 % dichte Körper zu erzeugen.

1.7.2 Mg₂Si-basierte Verbindungen

Über schmelz- und pulvermetallurgische Verfahren ist bisher im System Mg-Si nur die Phase Mg₂Si nachweisbar, wohingegen an dünnen, gesputterten Mg-Si-Schichten und Mg-Si-Ausscheidungen in Aluminium Legierungen von Mg₂Si abweichende Zusammensetzungen hauptsächlich auf der Si-reichen Seite erzeugt werden können. Diese Zusammensetzungen sind jedoch aufgrund der nanometerskaligen Struktur fraglich und stellen eher ein Gemisch aus Mg₂Si und Si bzw. Mg dar.

Bisher sind keine mechanischen Eigenschaften für pulvermetallurgisch aus MgH₂ und Si über das SPS-Verfahren erzeugte Mg₂Si-Proben bekannt. Die pulvermetallurgische Herstellung der ternären Phasen Mg₂Si_{1-x}X_x (X = Ge, Sn, Pb) ist bisher nur aus den Elementen bekannt. Im System Mg-Si-Sb wurden bisher nur schmelzmetallurgisch hergestellte Proben untersucht

1.7.3 Das System Li-Mg-Si

Es werden drei unterschiedliche ternäre Phasendiagramme mit teilweise widersprüchlichen Angaben beschrieben. Hauptsächlich kann zwischen den Li-intercalierten Mg_2Si -Phasen und den $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Si}$ -Phasen, die dem Zintl-Konzept entsprechen, unterschieden werden. In den Systemen Li-Mg-X (X = Si, Ge, Pb, Sb) werden unterschiedliche Strukturmodelle beschrieben, die jedoch bisher zu keinem Modell geführt haben, mit dem die experimentellen Daten zufriedenstellend erklärt werden können. Ebenso sind bis jetzt keine exakten kristallographischen Daten für die kubischen ternären Li-Mg-Si-Phasen im Mg_2Si -reichen Gebiet bekannt.

Zielsetzung

Wie in **Abb. 1.11** dargestellt, werden die SPS- und Schmelzsynthese für die Herstellung Mg_2Si -basierter Materialien genutzt, die anschließend durch unterschiedliche Methoden charakterisiert werden.

In den Materialsystemen basierend auf Mg_2Si sollen durch die Umsetzung von Pulvermischungen aus MgH_2 und Si mit Hilfe des SPS-Verfahrens kompakte Proben für die mechanische Charakterisierung mittels Dreipunktbiegeversuch und Ultraschallmessungen nach dem Impuls-Echo-Verfahren erzeugt werden. Dabei bieten sich vor allem Verbundwerkstoffe mit einem hohen

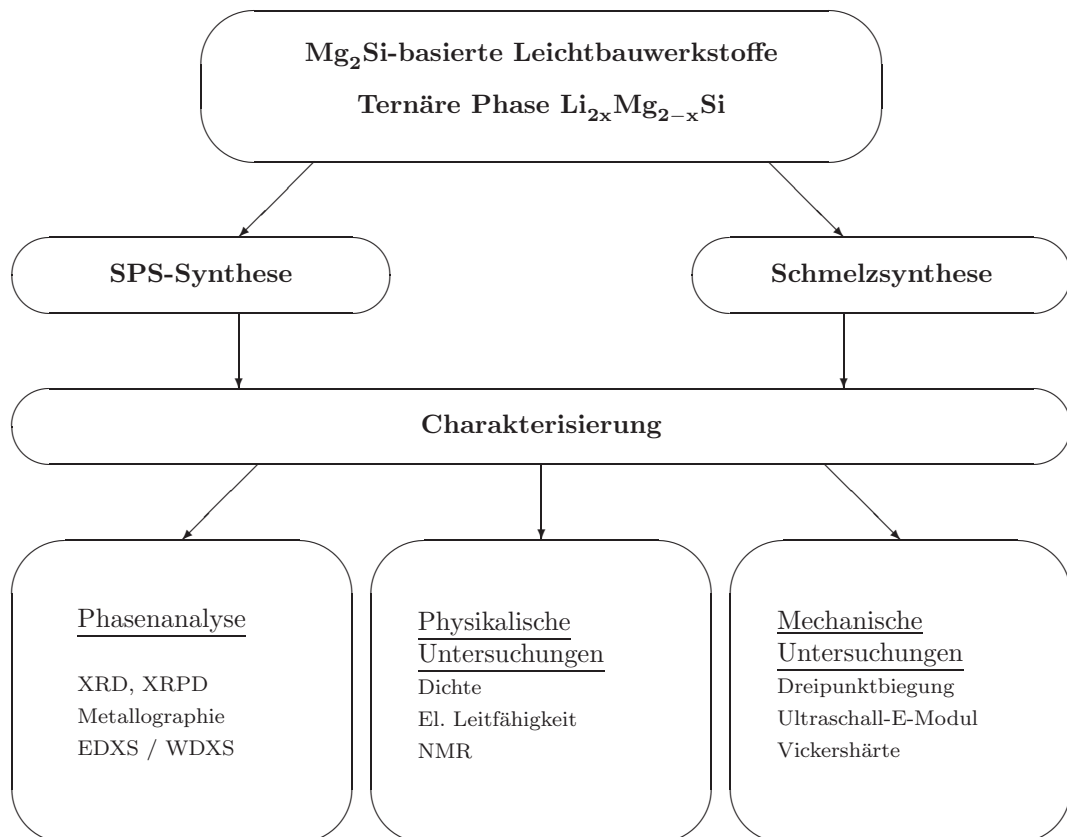


Abb. 1.11: Schematische Darstellung der Arbeit

Anteil an Mg_2Si an, wobei die geringe Dichte, die hohe Härte und die Temperaturbeständigkeit von Mg_2Si genutzt werden sollen.

Die im Patent [72] formulierte SPS-Synthese aus MgH_2 , Si und X (X = Ge, Sn, Pb) und der Mischkristalle in den Systemen $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{X}_x$ soll hier experimentell überprüft werden. Dazu werden Pulvermischungen aus MgH_2 , Si und Ge und im Fall des duktilen Sn bzw. Pb die spröde α -Sn-Modifikation bzw. die Vorlegierungen Mg_2Sn bzw. Mg_2Pb verwendet. Analog soll für die Herstellung des Mischkristalls $\text{Mg}_{2-x/2}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ die SPS-Technik für die Umsetzung der Pulvermischungen aus MgH_2 , Si und Sb verwendet werden, wodurch erstmalig die pulvermetallurgische Herstellung gezeigt werden kann.

Proben im System Li-Mg-Si sollen mit Hilfe der SPS-Technik aus LiH, MgH_2 und Si erzeugt werden. Aufgrund der hohen Reaktivität der Li-Mg-Si-Phasen mit Spuren von Sauerstoff und Feuchtigkeit, die aufgrund der Vakuumtechnik während des SPS-Prozesses nicht vollständig ausgeschlossen werden können, ist durch die Schmelztechnik in geschlossenen Tantal-Ampullen eine detaillierte Untersuchung angestrebt. Dadurch sollen die widersprüchlichen Angaben der Literatur bezüglich des ternären Phasendiagramms und der Frage nach einer Lithium-intercalierten Phase Mg_2Si aufgeklärt werden. In Analogie zu Li-Mg-Si sind die Verbindungen mit Ge, Sn und Pb schmelzmetallurgisch herzustellen und röntgenographisch zu charakterisieren.

2 Experimentelle Methoden

2.1 Probenpräparation

Um möglichst oxidfreie Proben herzustellen und zu charakterisieren, wurden alle Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre (trockenes Argon, $< 1 \text{ ppm O}_2$, $< 1 \text{ ppm H}_2\text{O}$) in Handschuhboxen der Firma MBraun durchgeführt. Diese Handschuhboxen sind mit Detektoren und Reinigungsvorrichtungen für Sauerstoff und Wasser ausgerüstet. Andere Gase wie Stickstoff, Kohlenoxide oder Kohlenwasserstoffe werden nicht detektiert und entfernt. Bei einem Überdruck von 2-6 mbar innerhalb der Box kann gewährleistet werden, dass Gase nicht von außen eindringen. Der Zugang wird durch Schleusen gewährleistet. Es wurde mit möglichst reinen Ausgangsmaterialien gearbeitet (s. **Tab. 6.1**). Wie in den folgenden Abschnitten beschrieben, erfolgte die Herstellung und Untersuchung von Proben außerhalb der Argonbox in geschlossenen mit Argon gefüllten Gefäßen oder im Vakuum.

2.1.1 Hochenergiemahlen

Während des hochenergetischen Mahlprozesses in einer Planetenkugelmühle, Attritor o.a. werden die Pulverpartikel durch wiederholte Verformungs-, Verfestigungs-, Aufbrech- und Wiederverschweißungsvorgänge (Reib- oder Kaltverschweißen) zerkleinert und in einen hochenergetischen Zustand versetzt. Dieser zeichnet sich vor allem durch Gitterstörungen wie Versetzungen aus und kann zu amorphen Strukturen führen. Bei zwei oder mehr verschiedenen Ausgangspulvern kann eine Vermischung bis zum atomaren Niveau erreicht werden, so dass dieser Prozess auch als „Mechanisches Legieren“ bezeichnet wird. Außerdem können bei mehrkomponentigen Systemen chemische Reaktionen während des Hochenergiemahlens stattfinden und werden mit dem Begriff „Mechanochemie“ bezeichnet.

Technisch wird das mechanische Legieren z. B. bei der Erzeugung von ODS-Superlegierungen angewendet. Dispersionsverfestigungen von Al-, Cu-, Fe- und Ti-Legierungen sowie das Erzeugen nanokristalliner oder amorpher Pulver oder intermetallischer Phasen können ebenfalls durch Hochenergiemahlen erreicht werden.

Die im einzelnen ablaufenden Prozesse während des Mahlens, sowie die unterschiedlichen Parameter während des Mahlvorganges (Mahlbechergröße und -form, Kugelgröße und -anzahl, Verhältnis Pulvermenge zu Kugelmenge, ...) werden in einer Vielzahl von Arbeiten diskutiert, wobei hier auf die Arbeiten [110; 206] und [191] und der darin aufgeführten Literatur verwiesen sei.

2.1.2 Pulvermetallurgische Probenpräparation

Für die Herstellung von Mg_2Si wurde basierend auf vorangegangenen Arbeiten [71] Magnesiumhydrid und Silicium verwendet (vgl. **Abb. 2.1** und **Tab. 6.1**). Die beiden Pulver sind spröde und lassen sich mit Hilfe einer Planetenkugelmühle sehr gut zerkleinern und vermischen, was sich günstig auf das Gefüge der gesinterten Proben auswirkt. Die Pulvermischungen wurden in einer Planetenkugelmühle Pulverisette 7 der Firma Fritsch erzeugt, wobei ausschließlich abriebfeste SiAlON-Keramik verwendet wurde. Es wurde keine Kontamination der Proben durch SiAlON festgestellt.

Unterschiedliche Becher (25 ml, 45 ml und 220 ml Fassungsvermögen) und Kugeln (12 mm und 15 mm Durchmesser) standen zur Verfügung, wodurch die Mahlergie, die auf die Pulverpartikel wirkt, und die verarbeitete Pulvermenge verändert werden konnten. Das Si-Pulver wurde für einige Versuche in Fraktionen von $< 40 \mu\text{m}$ und $< 100 \mu\text{m}$ gesiebt, um dann mit MgH_2 gemahlen zu werden. Die Mahlbecher wurden in der Box befüllt und durch eine verschraubbare Klammer gasdicht verschlossen. Der Sauerstoffgehalt des Si-Pulvers lag nach dem Mahlvorgang bei der Verwendung von Dichtungen aus Teflon-Flachringen unterhalb der Nachweisgrenze.

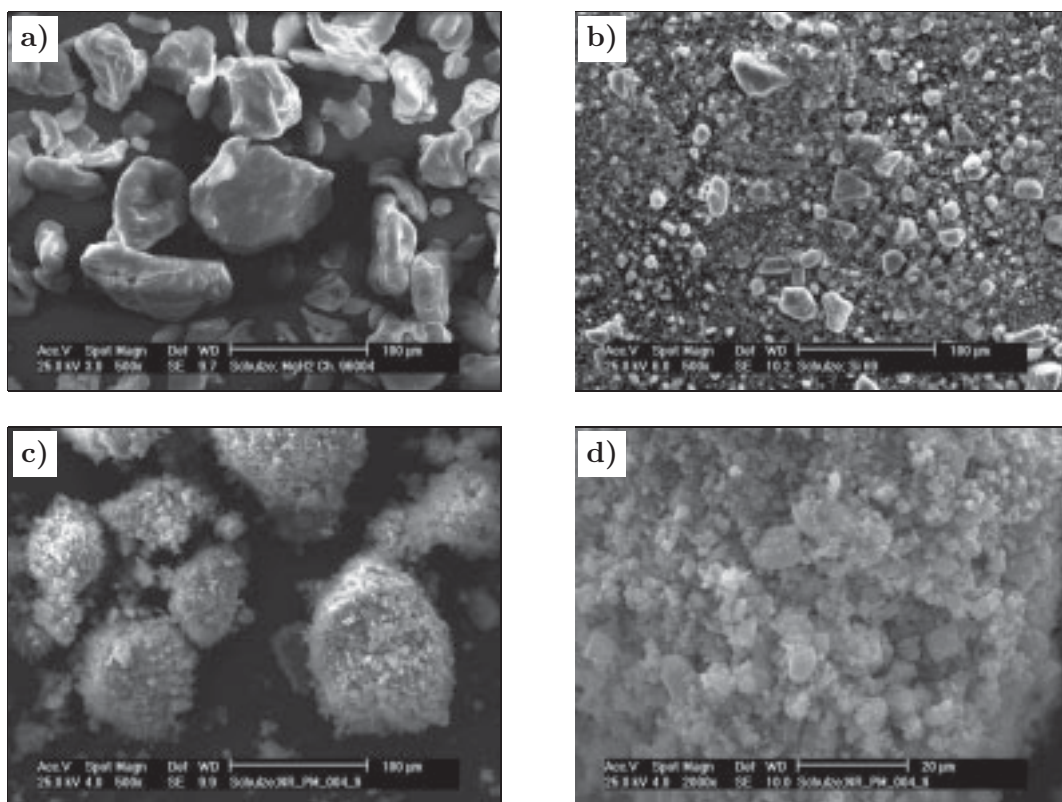


Abb. 2.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Ausgangspulver MgH_2 und Si und der Pulvermischung MgH_2/Si nach dem Hochenergiemahlprozess. **a)** Ausgangspulver MgH_2 (20-120 μm), **b)** gemahlene Si-Stücke nach 1 h Mahldauer bei 600 U/min ($< 100 \mu\text{m}$), **c)** Agglomerate des Pulvergemisches MgH_2/Si nach 1 h Mahldauer und 600 U/min, **d)** Vergrößerung der Oberfläche eines Agglomerats aus **c)**.

Ternäre Pulvermischungen der Übergangsmetalle mit MgH_2/Si bzw. Mg_2Si wurden in einem Taumelmischer hergestellt, der eine ausreichende Vermischung der Komponenten gewährleistete.

2.1.3 Spark-Plasma-Synthese

Für die Herstellung von Proben mit Hilfe des SPS-Verfahrens dienen im einfachsten Fall zylindrische Werkzeuge mit schwebender Matrize, da hier die Dichte-, Druck- und Spannungsverteilung am günstigsten sind (vgl. **Abb. 2.2** und **Abb. 2.3**). Als Standardwerkstoff für Heißpresswerkzeuge wird Graphit wegen der guten chemischen, thermischen und mechanischen Stabilität verwendet. Es wurden Proben mit 10 mm Durchmesser und für die Ermittlung des E-Moduls durch Ultraschall mit 15 mm und 25 mm Durchmesser hergestellt. Biegeproben konnten mit Hilfe von Matrizen mit einer rechteckigen Aussparung hergestellt werden (vgl. **Abb. 2.6**). Um die Stabilität des Graphitwerkzeuges zu erhöhen, wurde die Matrize mit einer mit Kohlenstofffaser verstärkten Graphithülle ummantelt (CFC). Dadurch können Proben mit einem Pressdruck bis 100 MPa verdichtet werden. Im Vergleich dazu beträgt der übliche Pressdruck 35 MPa. Auch Matrizen aus dem Graphitwerkstoff ISO63 mit einer Biegefestigkeit von 120 MPa laut Herstellerangaben, bedurften des CFC-Mantels. Allerdings ist die Druckbeständigkeit besser als beim preiswerteren Standardgraphit CB28. Um die Lebensdauer der Werkzeuge zu erhöhen und eine Reaktion der Probe mit dem Werkzeug zu vermeiden, wird zwischen Probe und Werkzeug eine Graphitfolie gebracht, die beim Probenwechsel erneuert wird. Bei möglichen Reaktionen mit Graphit kann die Folie durch beliebige andere Werkstoffe ersetzt werden, wobei vor allem Tantal-, Niob- oder Molybdänfolie Verwendung finden.

Bei den Proben, die auf Mg_2Si basieren, wurden Ober- und Unterseite mit Tantalfolie geschützt, die sich nach Ausstoßen der Probe leicht von der Oberfläche lösen ließ, wohingegen die Graphitfolie an der Probe haftete und mechanisch entfernt wurde. Eine Reaktion des Kohlenstoffes aus

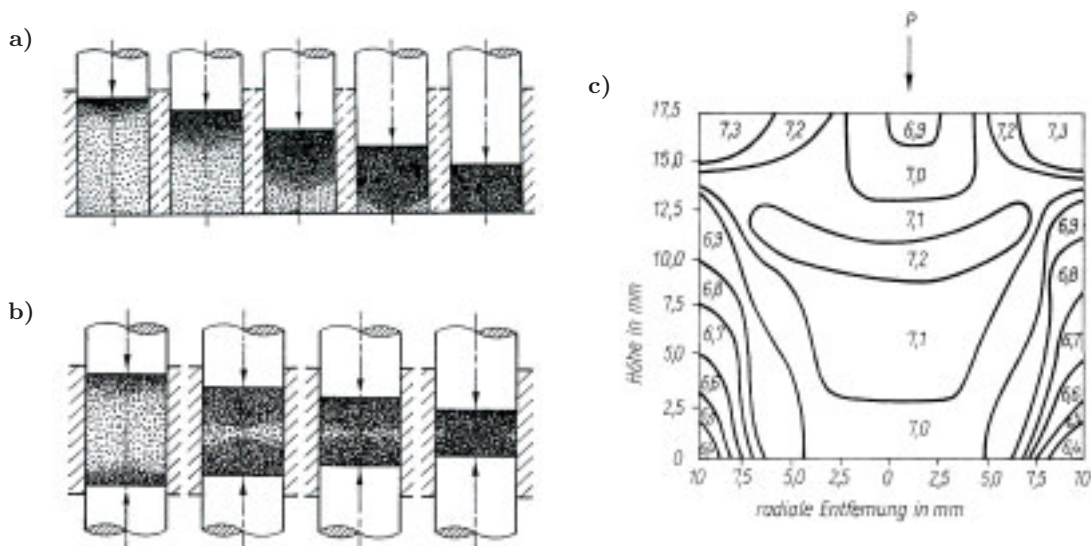


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Dichteverteilung im Presswerkzeug bei **a)** einseitig, **b)** zweiseitig wirkendem Pressdruck nach [207] und **c)** anhand von Härteeindrücken ermittelte Dichteverteilung eines einseitig gepressten Nickelpresslings aus [191], S. 99.

der Folie oder dem Werkzeug mit der Probe konnte in keinem Fall festgestellt werden. Ebenso stellten sich keine Verunreinigungen der Probe mit Tantal ein. Die Tantalfolie versprödete mit der Zeit, was einerseits temperaturbedingt (Kornwachstum) und andererseits diffusionsbedingt (Si-Diffusion) ist.

Die in der Handschuhbox befüllten Matrizen wurden in sogenannten Schlenk-Gefäßen transportiert, die gasdicht verschließbar und vakuumbeständig sind. Der Einbau der Werkzeuge zwischen die Stempel der SPS-Anlage erfolgte unter Argonstrom.

Während des SPS-Prozesses können folgende Daten aufgezeichnet und interpretiert werden:

Die Verschiebung des Unterstempels erlaubt z. B. eine Aussage über den Verlauf der Probenverdichtung.

Die Prozesstemperatur als wichtigster Parameter für die Phasenbildung und Verdichtung.

Strom und Spannung erlauben z. B. Aussagen über eine Veränderung der Leitfähigkeit der Probe und korrelieren mit der Temperatur.

Der Kammerinnendruck zeigt an, ob sich Gase entwickeln, die aus Probe oder Werkzeug entweichen.

Der Pressdruck wird meistens konstant gehalten.

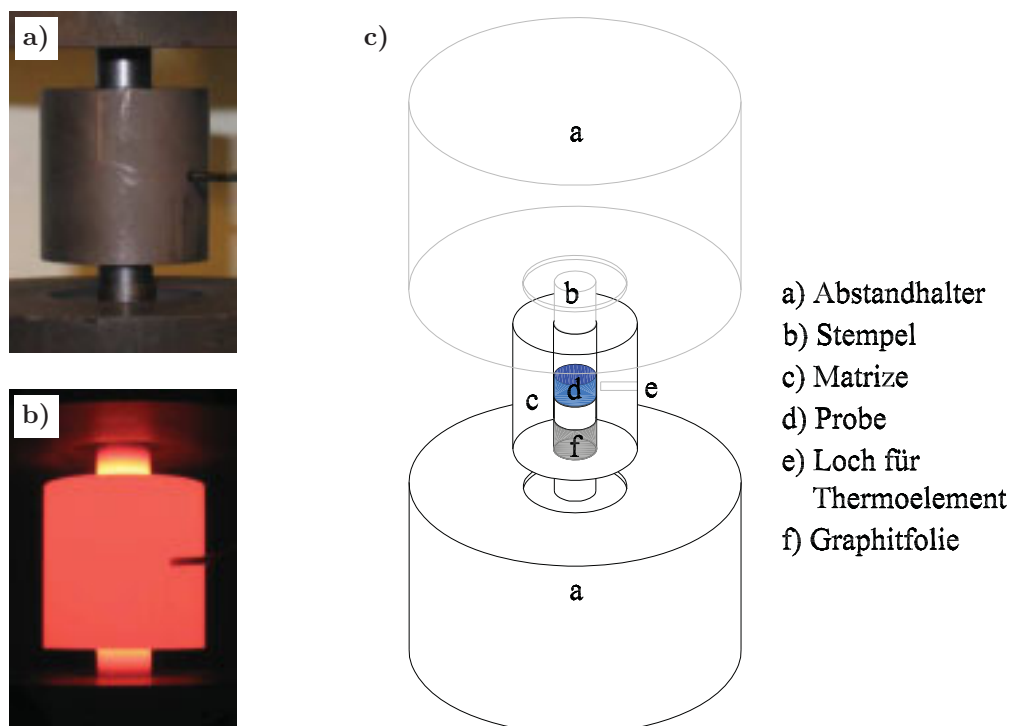


Abb. 2.3: Graphitmatrizen zwischen den Stempeln der SPS-Anlage bei a) 25 °C, b) 950 °C und c) zeigt eine maßstabsgetreue Skizze. Die Höhe und der Durchmesser der Matrize beträgt jeweils 30 mm, der Stempeldurchmesser 10 mm.

Für die Zersetzungsreaktion von MgH_2 ist neben der Stempelverschiebung und den Kurven von Strom und Spannung der Kammerinnendruck ein Indikator für die Entwicklung von Wasserstoff. Die Darstellung des Kammerinnendrucks wird im folgenden als Vakuumkurve bezeichnet.

2.1.4 Schmelzmetallurgische Probenpräparation

Für die Proben in den binären Systemen Mg-X und den ternären Systemen Li-Mg-X (X = Si, Ge, Sn, Pb) wurden die Elemente entsprechend der gewünschten Zusammensetzung eingewogen. Mit Hilfe eines Lichtbogenofens wird eine entsprechende Kappe mit dem Ta-Rohr verschweißt. Das nun auf der einen Seite verschlossene Rohr wird mit den jeweiligen Elementen befüllt und auf der anderen Seite auf gleiche Weise verschlossen. Um eine Reaktion der Edukte während des Verschweißens zu vermeiden, wurde beim Befüllen der Ampulle darauf geachtet, dass ausreichend Abstand zwischen der Schweißnaht und den Edukten ist. Eine Reaktion während des Schweißens kann durch starke Dampfbildung des Mg in der Reaktionskammer des Lichtbogenofens festgestellt werden.

Durch die Verwendung von verschließbaren Ta-Ampullen, wie in **Abb. 2.4** skizziert, kann das Abdampfen von Mg bei den folgenden hohen Synthesetemperaturen bis zu $1300\text{ }^\circ\text{C}$ verhindert werden. Der Mg-Dampf im Inneren der Ampulle kondensiert während der Abkühlphase tropfenförmig an den Wandungen und der Probe. Die Bildung von Tantal-siliciden wird bei langen Haltezeiten bei hohen Temperaturen beobachtet, die mit einer Zerstörung der Ta-Ampulle und somit der gesamten Probe verbunden ist. Die Ampullen wurden induktiv in einem evakuierbaren Glaskolben innerhalb der Argonbox durch ein Hochfrequenzfeld aufgeheizt, um zu testen, ob die Ampullen dicht sind, und/oder für eine Wärmebehandlung in evakuierten ($< 10^{-5}\text{ Pa}$), mit Argon gespülten Quarzglasampullen eingeschmolzen und im Kammer- oder Rohrofen der gewünschten Temperatur ausgesetzt.

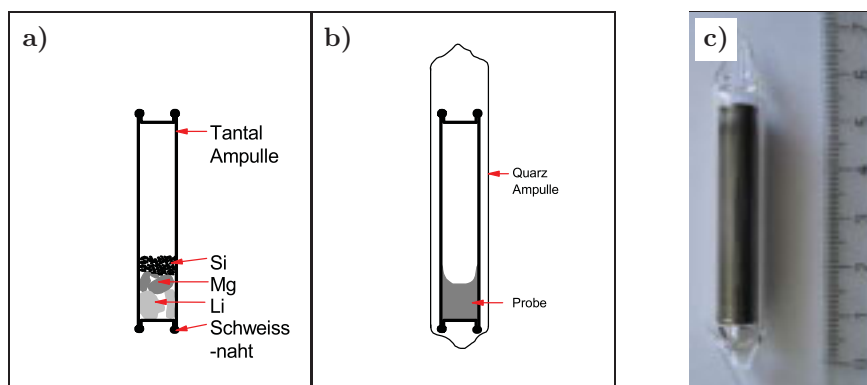


Abb. 2.4: Prinzipieller Aufbau der schmelzmetallurgischen Probenpräparation, **a)** nach dem Verschließen der Ampulle, **b)** nach der Wärmebehandlung in der Hochfrequenzspule und **c)** Foto einer in Quarz eingeschmolzenen Ta-Ampulle nach der Wärmebehandlung im Ofen.

2.2 Untersuchungsmethoden

Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Untersuchungen bei Raumtemperatur und unter Normaldruck durchgeführt.

2.2.1 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Als schnelles Analyseverfahren dient die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD) für die Phasenanalyse der Edukte und Produkte. Es wurden hochauflösende Kameras (Huber G670) mit Guinier-Geometrie verwendet. Als Strahlungsquelle diente, soweit nicht anders angegeben, eine Kupferfeinfokusröhre ($\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) und zur Detektion ein Bildplattensystem. Die in einer Achat-Reibschale zerkleinerten und pulverisierten Proben werden auf einen transparenten dünnen Film (Captonfolie) aufgetragen, der vorher mit Vaseline beschichtet wurde, um die Pulverpartikel auf dem Film zu fixieren. Der Film wird auf einen Träger gespannt und die Probe in Durchstrahlgeometrie analysiert.

Luft- und/oder feuchtigkeitsempfindliche gepulverte Proben werden in MARK-Röhrchen der Firma Hilgenberg gefüllt, welche durch einen Zweikomponentenkleber verschlossen werden, wie dies in **Abb. 2.5** dargestellt ist. Durch feine Pulverpartikel an der Wandung des Röhrchens konnten diese nicht wie üblich zugeschmolzen werden. Eingesetzt wurden Röhrchen mit einem Durchmesser von 0,1 mm, 0,2 mm und 0,3 mm je nach Materialsystem und Streuvermögen und einer Wandstärke von jeweils 0,01 mm. Diese Kapillaren werden auf einem Träger montiert und unter Rotationsbewegung in Reflexionsgeometrie auf dem Gerät STADIP-MP der Firma Stoe vermessen. Für die Bestimmung des Gitterparameters werden die Proben mit feinem, als Standard dienendem LaB_6 -Pulver vermischt. Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme erfolgte mit dem Programmpaket WinCSD [208]. In diesem sind unter anderen Möglichkeiten zur

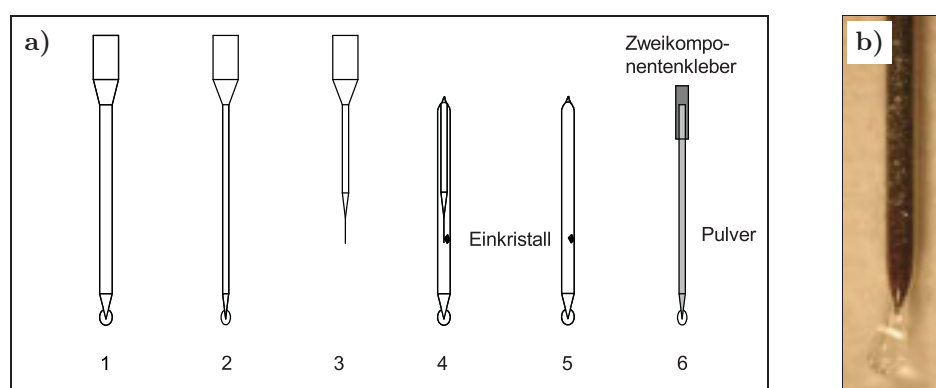


Abb. 2.5: Präparation für die Analyse luftempfindlicher Pulver- und Einkristallproben in sogenannten MARK-Röhrchen. **a)** die Teilbilder zeigen schematisch: **1** und **2** MARK-Röhrchen mit 0,2 und 0,1 mm Außendurchmesser, **3** Röhrchen mit ausgedünnter Spitze, um die Kristalle zu führen, **4** eingeklemmter und **5** haftender Einkristall in einem zugeschmolzenen Röhrchen und **6** Pulverprobe in zugeklebtem MARK-Röhrchen. **b)** zeigt das untere Ende eines mit Pulver gefüllten MARK-Röhrchens mit 0,2 mm Außendurchmesser und 0,01 mm Wandstärke.

Peaksuche und Profilanpassung sowie ein Algorithmus zur Gitterparameterverfeinerung enthalten. Zur graphischen Darstellung und zur einfachen Phasenidentifizierung wurde das Programm WinXPOW [209] verwendet.

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Einkristalle werden in zugeschmolzenen MARK-Röhrchen (**Abb. 2.5**) entweder mit einem IPDS (Image-Plate-Detector-System (Bildplatten-Detektor)), Stoe GmbH, Graphit-Monochromator, MoK α $\lambda = 0,71073$ Å, 32 kV, 56 mA) oder an einem Vierkreis-Diffraktometer AFC-7 (Rigaku/MSK, Graphit-Monochromator, MoK α $\lambda = 0,71073$ Å, 50 kV, 40 mA, CCD-Detektor) vermessen. Die Analyse erfolgt mit den Programmen WinCSD [208] und WinGX [210].

2.2.2 Mikroskopische Untersuchungen

Röntgenographische Methoden geben Phasenanalysen wieder, deren Nachweisgrenze in der Praxis bei ca. 3-5 Vol.% liegt. Liegt eine Komponente unterhalb dieser 3-5 Vol.% in einer Probe vor, können die metallographischen Methoden genauere Daten geben und zeigen das Gefüge des Werkstoffs. Die wasserempfindlichen Mg₂Si-Proben sowie die Mg₂Si-Verbundwerkstoffe als auch die Li-armen Proben im System Li-Mg-Si wurden an Luft präpariert. Nach einigen Schleifschritten mit SiC-Papier (Körnung 150, 300, 600 und 1200) und einer öligen Suspension wurden die Polierschritte mit Diamantsuspension (Diamantkorngröße 9 μm , 6 μm , 3 μm , 1 μm) durchgeführt. Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Li-reichen Proben im System Li-Mg-Si wurden in einer speziell eingerichteten Argonbox [211] metallographisch präpariert und charakterisiert. Mit Hilfe der Lichtmikroskopie können Gefügebestandteile unterschieden werden, die im Rasterelektronenmikroskop (REM, XL 30, Phillips Inc. LaB₆-Filament, Si(Li)-Detektor) mit Hilfe der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDXS) mit einer Genauigkeit von 2-10 % [212] oder der Wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie (WDXS, Elektronenstrahlmikrosonde SX 100 CAMECA, W-Haarnadelfilament, 25 kV) mit einer Genauigkeit von 0,5-2 % [212] analysierbar sind. Proben für lichtmikroskopische Untersuchungen wurden in Epoxidharz eingebettet. Für EDXS- und WDXS-Untersuchungen wird ein elektrisch leitfähiges Einbettmittel verwendet.

2.2.3 Dichtebestimmung

Die Dichte der zylinderförmigen SPS-Proben wurde nach mechanischer Bearbeitung geometrisch ermittelt. Wurde eine entsprechende Probengeometrie nicht erreicht, erfolgte die Dichtebestimmung archimedisch nach folgender Gleichung:

$$\rho = \frac{m_L \cdot \rho_F}{m_L - m_F} \quad (2.1)$$

dabei ist m_L die Masse der Probe an Luft, m_F die Masse der Probe in der Flüssigkeit und ρ_F die Dichte der verwendeten Messflüssigkeit. Für wasserempfindliche Proben konnte wasserfreies Hydrauliköl mit einer Dichte von 0,877 g/cm³ bei 20 °C verwendet werden. Ein weiterer Vorteil ist die höhere Viskosität und Oberflächenspannung des Öls, so dass der Porenraum der Proben bei der Dichtermittlung berücksichtigt wird, da das Öl kaum in die Poren eindringen kann.

Des Weiteren konnte mit Hilfe eines Heliumpyknometers die Materialdichte bestimmt werden. Wie bei einem Flüssigkeitspyknometer wird das Volumen der Probe bestimmt, allerdings wird hier Helium als gasförmiges Medium verwendet, das leicht in alle offenen Poren eindringen kann. Es wird das Heliumpyknometer Accu Pyc 1330 der Firma Micromeritics verwendet. In die Messzelle mit definiertem Volumen und der zu untersuchenden Probe wird Helium bis zum Gleichgewichtsdruck bei 100 Pa gepresst. Bei der Expansion in eine zweite Zelle mit definiertem Volumen (Expansionsvolumen) wird ebenfalls der Gleichgewichtsdruck gemessen, woraus sich mit Hilfe der folgenden Gleichung das Probenvolumen ermitteln lässt:

$$V_{Probe} = V_{Zelle} - V_{Exp} \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right) \quad (2.2)$$

dabei bedeutet V_{Probe} das Probenvolumen, V_{Zelle} das Volumen der leeren Messzelle, V_{Exp} das Expansionsvolumen, P_1 der Gleichgewichtsdruck nach Begasung der Messzelle und P_2 der Gleichgewichtsdruck nach Öffnung der Messzelle und Verbindung mit dem Expansionsvolumen. Nachdem die Messzelle mit der Probe 10 mal mit Helium gespült ist, wurden 25 Messungen durchgeführt. Mit Hilfe des zuvor bestimmten Probengewichtes kann die Dichte berechnet werden.

Bei den Arbeiten in der Argonbox hat das Edelgas Argon neben der schützenden Funktion die Eigenschaft schwerer (1670 g/m^3) als Luft (1225 g/m^3) zu sein, was sich bei Präzisionswägungen bemerkbar macht, da das Probengewicht abhängig von den äußeren Bedingungen ist. Die verwendeten Waagen sind mit Proben der Dichte 8 g/cm^3 kalibriert, woraus folgt, dass die Werte des Gewichts von Proben, die stark von der Dichte 8 g/cm^3 abweichen, einer Korrektur bedürfen. Vor allem bei Dichten kleiner als 8 g/cm^3 beträgt die Abweichung bei Wägung in Luft und Argon ca. 1-2 mg. Eine Korrektur bei der Einwaage der pulver- und schmelzmetallurgisch erzeugten Proben wurde aufgrund der Waagengenauigkeit von 1 mg nicht durchgeführt. Bei der Dichtermittlung im Heliumgaspyknometer stand für die Bestimmung des Probengewichtes eine genauere Waage zu Verfügung, wobei sich die Dichtekorrektur auf 1 mg/cm^3 auswirkt.

2.2.4 Mechanische Untersuchungen

2.2.4.1 Dreipunktbiegung

Für die Versuche wurden Biegeproben mit den Abmessungen ca. $18 \text{ mm} \times 3,5 \text{ mm} \times 3,5 \text{ mm}$ bzw. $21 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ in den in **Abb. 2.6** beschriebenen Matrizen erzeugt. Die Probenoberfläche wurde vor der Untersuchung mit SiC-Papier geschliffen, um planparallele Flächen zu erhalten. Dadurch waren die Abmessungen der Proben unterschiedlich. Die Versuche wurden an einer Prüfmaschine der Firma Zwick Z005 mit einer maximalen Kraft von 2,5 kN bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 1 mm/min . Der Auflagerabstand wurde durch Ausmessen der Auflagereindrücke auf den relativ weichen Mg-Proben bestimmt und betrug bei den unterschiedlichen Versuchsreihen 9-14 mm. Die Radien der Auflager betragen 2,5 mm, und der Radius des Joches ist 5 mm (vgl. **Abb. 2.7**).

Für den elastischen Bereich wird die für Metalle geltende Beziehung

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (2.3)$$

verwendet. Laut dem Hook'schen Gesetz ist die Spannung σ proportional der Dehnung ε , und der E-Modul ist unabhängig von der Spannung.

Die Biegebruchfestigkeit σ_b kann nach [213] mit folgender Gleichung bestimmt werden:

$$\sigma_b = \frac{M_b}{W_b} = \frac{3}{2} \cdot \frac{F \cdot l}{b \cdot h^2} \quad (2.4)$$

dabei bedeuten M_b das Biegemoment, W_b das Widerstandsmoment, b die Probenbreite, h die Probenhöhe, l der Auflagerabstand und F die gemessene Kraft. Während des Biegeversuchs treten bei einem symmetrischen Querschnitt in der einen Randfaser Zug- und in der gegenüberliegenden Druckspannungen auf, die linear mit dem Abstand von der neutralen Faser zum Rand zunehmen. Die maximalen Spannungen treten in den Randzonen auf. Wird die Streck- bzw. Quetschgrenze erreicht, kommt es zur plastischen Verformung. Anhand der Wegänderung des Joches, die der Durchbiegung der Probe entspricht, kann die Randfaserdehnung der Probe nach [214] mit folgender Gleichung bestimmt werden:

$$\varepsilon_b = \frac{600hf}{l^2} \quad (2.5)$$

ε_b Randfaserdehnung
 f Durchbiegung der Probe

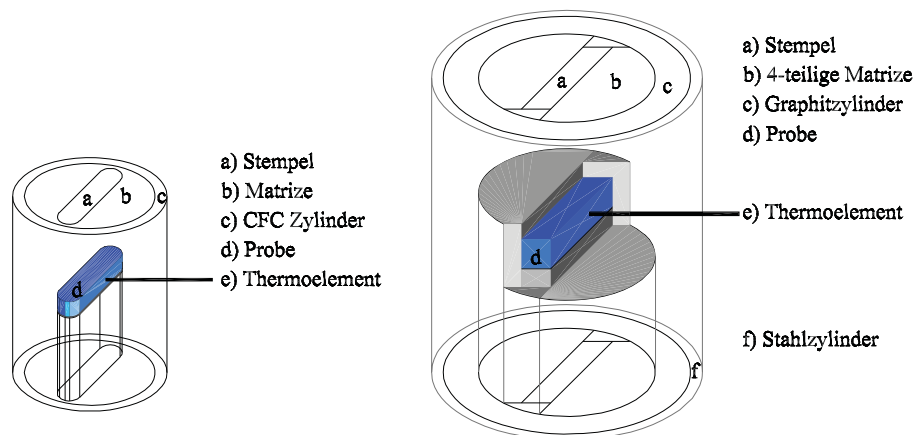


Abb. 2.6: Maßstabgetreue Darstellung zweier SPS-Graphitwerkzeuge für die Herstellung von Stäbchen. Links ist eine einteilige und rechts eine fünfteilige Matrize dargestellt. In beiden Fällen erfolgt eine mechanische Stabilisierung durch einen Zylinder aus CFC oder Stahl. Die Aussparung des links dargestellten Werkzeuges ist 3,5 mm breit und 18 mm lang, die des rechts dargestellten 5 mm \times 21 mm.

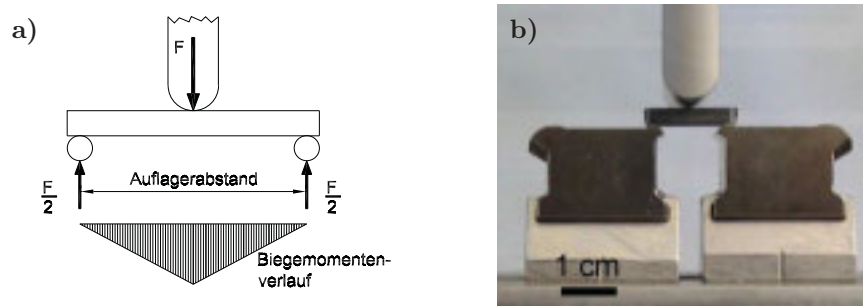


Abb. 2.7: Versuchsaufbau des Dreipunktbiegeversuchs in a) schematisch und b) fotografisch dargestellt.

Der E-Modul kann aus den Daten des Dreipunktbiegeversuchs entsprechend der DIN ENV 843-2 (Mechanische Eigenschaften bei Raumtemperatur; Bestimmung des E-Moduls) nach folgender Gleichung bestimmt werden:

$$E = \frac{F_2 - F_1}{s_1 - s_2} \cdot \frac{l^3}{4bh^3} \quad (2.6)$$

- E E-Modul
- F_1 unteres Kraftniveau der Aufzeichnung
- F_2 oberes Kraftniveau der Aufzeichnung
- s_1 aufgezeichnete Verschiebung der Probe in der Einspannvorrichtung im Kraftintervall $F_1 - F_2$
- s_2 aufgezeichnete Verschiebung der Vergleichsprobe in der Einspannvorrichtung im Kraftintervall $F_1 - F_2$

Als Vergleichsprobe dient eine 10 mm dicke Wolframcarbidplatte mit einem Durchmesser von 50 mm. Bedingt durch die größere Dimension im Vergleich zu den getesteten Proben und dem Wolframcarbidwerkstoff kann man davon ausgehen, dass das aufgezeichnete Kraft-Weg-Diagramm die Verformung der Maschine widerspiegelt und somit in obiger Rechnung berücksichtigt ist. Aufgrund der aufwendigen Probenpräparation wurden mindestens zwei und maximal sechs Biegestäbchen getestet und mit Mg_2Si und dem aus MgH_2 erzeugten Mg sowie einer kommerziellen Al-Legierung (Al-Pb-Cu-Mg-Mn) und Wolframcarbid/Kobalt verglichen. Das untere Limit der Biegekraft für die Berechnung des E-Moduls wurde auf 70 N festgelegt, da oberhalb dieser Kraft ein annähernd lineares Verhalten zwischen Kraft und Weg bis zum Beginn der plastischen Verformung oder zum Bruch vorhanden ist.

2.2.4.2 Bestimmung des E-Moduls mit Ultraschall

Alternativ wurde der E-Modul an zylindrischen Proben, deren Deckflächen planparallel geschliffen sind, durch das Impulsechoverfahren mit Ultraschall bestimmt.

Schallschwingungen sind mechanische Schwingungen und damit an ein elastisches Medium gebunden. Man unterscheidet zwischen den symmetrischen Dehnwellen (Longitudinalwellen), bei

denen Stauchungen und Dehnungen im Material wechseln und den asymmetrischen Biege-Wellen (Transversalwellen), die aufeinanderfolgende Biegungen im Material darstellen [213–215]. Die Schallwellen breiten sich in einem Medium mit einer charakteristischen Schallgeschwindigkeit aus, woraus sich nach [214] mit folgenden Gleichungen der E-Modul bestimmen lässt:

$$v_L = \sqrt{\frac{E(1-\mu)}{\rho(1+\mu)(1-2\mu)}} \quad v_T = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\mu)}} \quad (2.7)$$

$$E = 4 \cdot 10^{-3} \rho \frac{\frac{3}{4}v_L^2 - v_T^2}{\frac{v_L^2}{v_T^2} - 1} \quad (2.8)$$

In diesen Gleichungen wird die Einheit der Schallgeschwindigkeiten v_L (longitudinal) und v_T (transversal) in m/s und die der Dichte ρ in g/cm³ eingesetzt, um den E-Modul in der Einheit MPa zu erhalten. Die Querkontraktionszahl ist mit μ bezeichnet.

Das sogenannte Impulsechoverfahren erlaubt die Zeitmessung zwischen einem Sendepuls und einem von der Rückwand reflektierten Rückwandecho, wie dies in **Abb. 2.8** skizziert ist. Aus der Laufzeit des Rückwandechos t_R kann die Geschwindigkeit berechnet werden, woraus sich bei bekannter Materialdichte der E-Modul wie oben beschrieben ermitteln lässt. Die Messungen erfolgten mit sogenannten Sender-Empfänger-Prüfköpfen der Firma Krautkrämer mit einer Frequenz von 5 MHz. Daraus ergibt sich eine Wellenlänge von ca. 1 mm. Anhand der Anzeige eines Oscilloscopes der Firma Tektronix TDS 210 wurde die Laufzeit zwischen zwei aufeinanderfol-

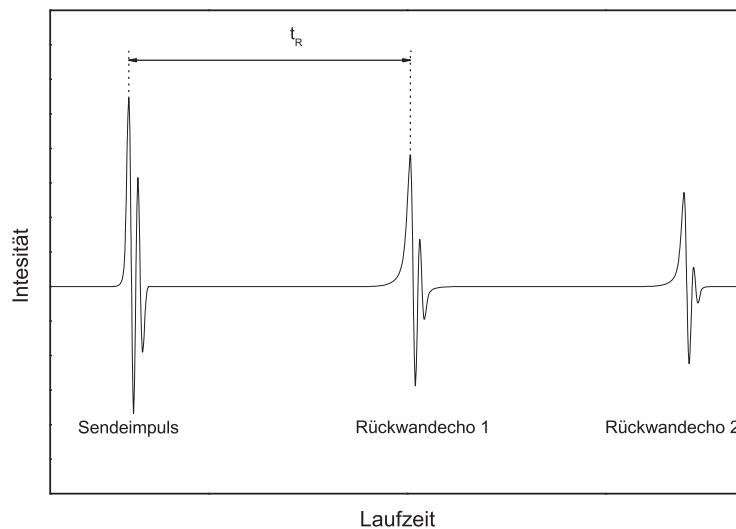


Abb. 2.8: Schematische Bildschirmanzeige beim Impulsechoverfahren, aus der die Laufzeit des Rückwandechos t_R abgelesen werden kann. Bei bekannter Probendicke berechnet sich die Geschwindigkeit nach $v = \frac{2s}{t_R}$. Da die Laufzeit des Echos gemessen wird, muss der doppelte Weg berücksichtigt werden.

genden Echos vermessen. Als Referenz diente eine Aluminiumprobe, an der die in der Literatur angegebenen Werte der Schallgeschwindigkeiten reproduziert werden konnten.

Eine Schwächung (Absorption und Streuung) der Ultraschallwellen wird durch Inhomogenitäten des Gefüges hervorgerufen. Der Einfluss der Korngröße spielt dabei eine geringe Rolle, da die Wellenlänge des Ultraschalls größer als die Korngröße ist. Bei Sinterkörpern spielt die Porosität eine große Rolle, da die Ultraschallwellen durch Reflexionen an Grenzflächen geschwächt werden. Mit Hilfe von Ultraschall kann somit auf die Porosität geschlossen werden [215].

2.2.4.3 Härteprüfung nach Vickers

Die Härteprüfung nach Vickers erfolgte in Anlehnung an die DIN EN ISO 6507 (1997) an metallographisch präparierten Proben, mit einem Gerät der Firma Anton Paar GmbH (MHT-10 Microhardness Tester), welches an ein in einer Argonbox befindlichen Lichtmikroskop der Firma Zeiss angeschlossen ist. Ein Diamant-Eindringkörper in Form einer geraden Pyramide mit quadratischer Grundfläche mit einem festgelegten Winkel zwischen gegenüberliegenden Flächen wird in die Oberfläche einer Probe eingedrückt, und die Diagonalen d_1 und d_2 des Eindrucks, der nach Rücknahme der Prüfkraft F auf der Prüffläche entsteht, werden gemessen (vgl. **Abb. 2.9**).

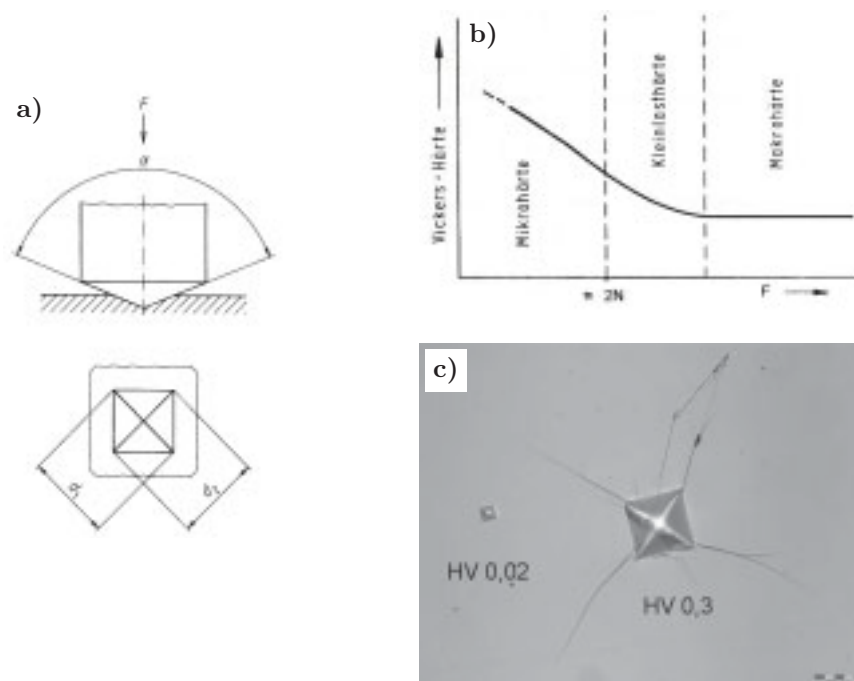


Abb. 2.9: a) Prüfprinzip nach Vickers aus DIN EN ISO 6507-1, 1997, S. 3; b) Prüfkraftabhängigkeit der Härte aus [213]; c) Härteeindrücke HV 0,02 und HV 0,3 in einer polierten Oberfläche einer schmelzmetallurgisch erzeugten Mg_2Si -Probe.

Mit der mittleren Länge der Diagonalen d wird die Vickershärte HV folgendermaßen berechnet (g Erdbeschleunigung - 9,80665 m/s²):

$$HV = \frac{2 \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{g} \cdot \frac{F}{d^2} \quad (2.9)$$

Laut Definition werden in Abhängigkeit von der Prüfkraft drei Prüfstufen festgelegt: erstens die Makrohärte mit einer Prüfkraft größer als 49,03 N, zweitens die Kleinlasthärte im Bereich 1,961 N und 49,09 N und drittens die Mikrohärte zwischen 0,098 N und 1,961 N. Die Pyramide als Eindringkörper liefert unabhängig von der gewählten Prüfkraft F stets geometrisch ähnliche Eindrücke. Für den Bereich der Makrohärte (HV 5 bis HV 100) ist die Vickershärte prüfkraftunabhängig. Innerhalb des Bereiches der Kleinlasthärte wird unterhalb von HV 0,5 ($F < 5$ N) die ermittelte Vickershärte zunehmend von der Prüfkraft abhängig (vgl. **Abb. 2.9b**).

Es wurde mit einer Prüfkraft von 0,1961 N (HV 0,02) und 2,942 N (HV 0,3) jeweils 10 Eindrücke gesetzt. Die Kraft wurde in 5 s aufgebracht und 10 s gehalten. Die Diagonalen der Eindrücke wurden viermal vermessen und aus den Mittelwerten die Härte entsprechend Gleichung 2.9 berechnet.

2.2.5 Elektrische Transporteigenschaften

Der spezifische elektrische Widerstand, die thermische Leitfähigkeit und der Seebeckkoeffizient wurden mit einer Vierpunkt-Gleichstrom-Apparatur in Argonatmosphäre zwischen Raumtemperatur und 3,8 K gemessen. Die stäbchenförmigen Proben wurden vor dem Kontaktieren geschliffen, um mögliche Oxidschichten zu entfernen. Die Kontaktdrähte werden mit einem elektrisch leitfähigen Kleber befestigt.

2.2.6 NMR-Messungen

Anhand von Li-MAS-NMR-Signalen kann auf die veränderte chemische Umgebung des Lithiums in der Phase $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ geschlossen werden. In Bezug auf einen LiCl/D₂O-Standard werden mit einem Spektrometer AVANCE der Firma Bruker und einem Magnetfeld von 11,74 T die MAS-Spektren bei unterschiedlichen Rotationsfrequenzen aufgenommen. Die Sendefrequenz betrug für das ⁶Li-Isotop $\omega/2\pi = 73,601$ MHz und für das ⁷Li-Isotop $\omega/2\pi = 194,373$ MHz. Die Messungen wurden mit einem Bruker-CP-MAS-DVT-Messkopf aufgezeichnet. Die Proben (0,03 g) wurden mit trockenem SiO₂-Pulver (0,2 g) verdünnt, um Wirbelströme in den metallischen Verbindungen zu vermeiden. Dieses Pulvergemisch wurde in einen Zirkoniumdioxid-Rotor (4 mm Durchmesser) gefüllt und verschlossen.

2.2.7 Chemische Analyse

Wasserstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffanalysen wurde mittels der Trägergas-Heissextraktionsmethode (LECO TC-436 DR, Ofen: EF 500) durchgeführt. Je nach Probenzustand (Pulver, Stücke), Anteil des zu detektierenden Elements und der Proben-dichte wurde ca. 10-80 mg Pro-

benmaterial in Zinnkapseln eingewogen und gasdicht verschlossen. Die Zinnkapsel wird in eine Nickelkapsel gegeben, mit einer Zinntablette als Schmelzhilfsmittel versetzt und die gesamte Anordnung in einem Graphittiegel aufgeschmolzen und in die Gasphase überführt. Der Stickstoffgehalt wurde mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren, der Wasser- und Sauerstoffgehalt spektroskopisch ermittelt. Aus dem Mittelwert von mindestens drei Messungen ergeben sich die Analysenwerte.

2.2.8 Thermische Analyse

Die thermischen Analysen (DSC, DTA, TG) wurden mit Aufheizraten zwischen 5 K/min und 20 K/min unter strömendem Argon (ca. 0,1 l/min) in Geräten der Firma Netzsch (STA 409 Pt/Pt-Rh-Thermoelement) durchgeführt. Die Untersuchung luftempfindlicher und bis über den Schmelzpunkt von Mg₂Si erhitzter Proben wurden in geschlossenen Tantal-Tiegeln durchgeführt, um das Verdampfen des Mg zu vermeiden. Als Referenz diente bei allen Messungen ein leerer Tiegel. TG-Messungen wurden nicht korrigiert, so daß es während der Messung zu fiktiven Masseänderungen durch Auftrieb und Konvektion kam. Dabei nimmt die relative Masse des Tiegels während des Aufheizens scheinbar um 1 - 2 % zu. Dies wurde bei der Auswertung der Kurven berücksichtigt. Die Auswertung erfolgte mit einer Software der Firma Netzsch.

2.3 Fehlerbetrachtung

Für die Fehlerbetrachtung wurde die Größtfehlerabschätzung nach folgender Gleichung durchgeführt:

$$\begin{aligned}\Delta G &= \left| \frac{\partial}{\partial x} f(x_1, \dots, x_n) \right| \cdot \Delta x_1 + \dots + \left| \frac{\partial}{\partial x} f(x_1, \dots, x_n) \right| \cdot \Delta x_n \\ &= \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial}{\partial x_i} f(x_1, \dots, x_n) \right| \cdot \Delta x_i\end{aligned}\quad (2.10)$$

Standen genügend Proben oder Messungen zur Verfügung ist die mittlere Standardabweichung angegeben.

Der Fehler der Zusammensetzung bei den pulvermetallurgisch und schmelzmetallurgisch erzeugten Proben liegt bei maximal 0,2 At.% bei einem maximalen Wägefehler von 0,001 g.

Der Fehler ist in der Schreibweise z. B. 1,881(2) g/cm³ angegeben und bezieht sich nach IUPAC auf die einfache Standardabweichung 1σ. Im Vergleich dazu bezieht sich die Fehlerangabe bei der Schreibweise (1,881 ± 0,002) g/cm³ auf ≥ 2σ.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Die Reaktionstemperatur bei der SPS-Umsetzung von MgH_2

Wie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, wurde für die SPS-Synthese der binären und ternären Verbindungen und der Verbundwerkstoffe MgH_2 als Ausgangsstoff eingesetzt. Dabei ist der Einfluss der Mahlparameter auf die strukturellen Änderungen und die Reaktionstemperatur erkennbar.

In **Abb. 3.1** ist der Kammerinnendruck (Vakuumkurve) unterschiedlicher Pulvermischungen mit MgH_2 während der SPS-Umsetzung über der Temperatur dargestellt, der die Reaktion des Hydrides widerspiegelt. Aus der Abweichung von der Basislinie kann der Beginn der Reaktion des Hydrides abgelesen werden. Aufgrund der unterschiedlichen MgH_2 -Modifikationen und unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen (vgl. Abb. 3.17) wird die Peaktemperatur als Zersetzungstemperatur gewertet und nicht der Beginn des Anstieges. So kann, wie in Abschnitt

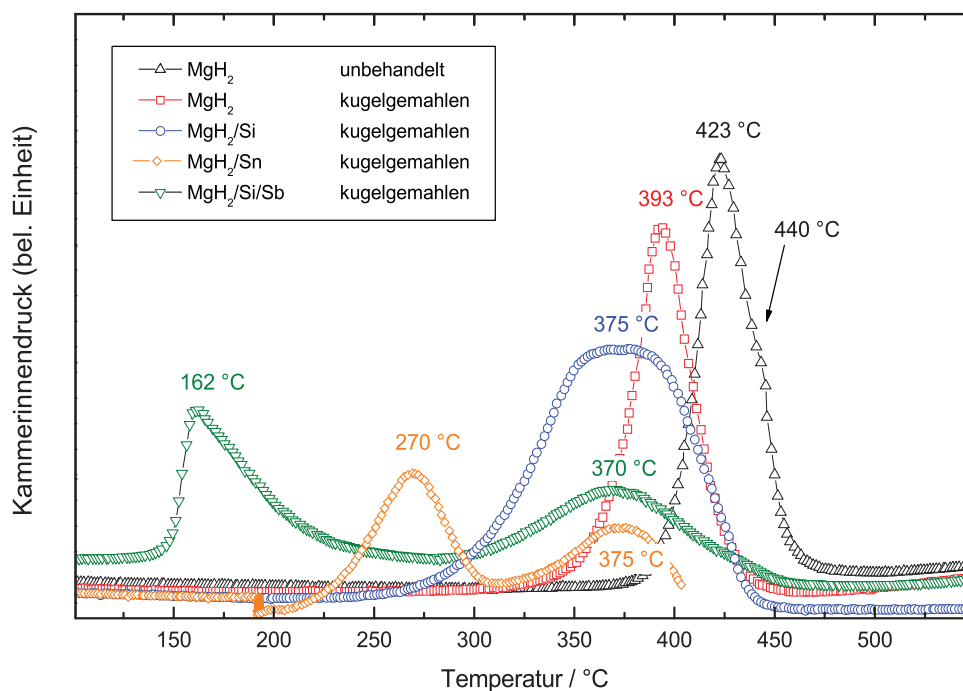


Abb. 3.1: Abhängigkeit der Zersetzungstemperaturen von MgH_2 von der mechanischen Aktivierung und von der chemischen Umgebung. Angegeben sind jeweils die Peaktemperaturen.

3.3.4 erwähnt, bei einer Heizrate von 20 K/min die Zersetzung des unbehandelten β -MgH₂ bei ca. 430 °C sowohl aus den SPS- als auch aus den DTA/TG-Daten ermittelt werden [71]. Die kleine Schulter bei 440 °C kann durch relativ große Pulverpartikel (120 μ m) und/oder durch die Oxidschicht erklärt werden [183].

Kann zum einen die Reaktionstemperatur durch die mechanisch aktivierte β - γ -Umwandlung des MgH₂-Pulvers reduziert werden, zeigt sich zum anderen der Einfluss der binären Phasenbildungen Mg_xX_y. Im Falle einer kugelmahlenden Mischung aus MgH₂, Si und Sb beginnt die Zersetzung des Hydrides bereits bei 135 °C und ist mit der Bildung von Mg₃Sb₂ verbunden. Der Beginn der Reaktion, der durch mechanische Aktivierung beeinflusst wird, liegt mit 340 °C deutlich höher. Wird z. B. Cr mit MgH₂ und Si im Taumelmischer vermengt, ohne dass sich die Pulverpartikelgröße ändert, beginnt die Zersetzung bei 240 °C. Vermutlich liegt die Ursache in der veränderten Leitfähigkeit der Pulvermischung und der dadurch bedingten Aktivierung während der SPS-Synthese.

Demnach wird die Umsetzung von MgH₂ während des SPS-Prozesses in einer Graphitmatrize hauptsächlich durch folgende Faktoren, die entsprechend ihrer Wirkung angeordnet sind, beeinflusst:

- die Temperatur,
- die „chemische“ Umgebung, die zu einer Phasenbildung Mg_xX_y führt,
- die Pulverpartikelgröße,
- die elektrische und thermische Leitfähigkeit der Pulvermischung und
- Oxidschichten, die einen direkten Kontakt der beteiligten Elemente behindern.

Gemäß den Daten aus **Abb. 3.1** scheint neben der Temperatur die Phasenbildung der binären Mg_xX_y-Verbindungen den größten Einfluss auf die Zersetzungstemperatur zu haben. So findet wie eben erwähnt die Bildung von Mg₃Sb₂ schon ab 135 °C statt, wohingegen die Phasen Mg₂Sn und Mg₂Si erst bei 230 °C bzw. 260 °C gebildet werden. Die Daten der Standardbildungsenthalpien und Schmelzpunkte von Mg₂Si, Mg₂Sn und Mg₃Sb₂ aus **Tab. 3.1** geben keinen Aufschluss für eine eindeutige Interpretation, so dass hier wie oben beschrieben mehrere Effekte in unterschiedlicher Gewichtung ihren Beitrag liefern. Allerdings ist auffällig, dass Mg₃Sb₂ in dieser

Tab. 3.1: Standardbildungsenthalpien und Schmelzpunkte ausgewählter Substanzen.

Zusammensetzung	Schmelzpunkt aus [42] °C	Standardbildungsenthalpie bei 298 K aus [216] kJ/mol	Zersetzungstemperatur von MgH ₂ °C
Mg ₂ Si	1085	-75	260
Mg ₂ Sn	771	-	230
Mg ₃ Sb ₂	1245	-284	150

Serie den höchsten Schmelzpunkt und die negativste Standardbildungsenthalpie aufweist und den Zersetzungspunkt von MgH_2 durch die Phasenbildung von Mg_3Sb_2 am weitesten absenkt.

3.2 Untersuchungen der SPS-Presswerkzeuge

3.2.1 Einfluss des Pressdruckes auf die SPS-Parameter

Um die Dichte von Sinterkörpern zu erhöhen, ist neben der Temperatur und der Pulvervorbehandlung der mechanische Pressdruck ein wichtiger Parameter. Die mechanische Stabilität der Graphitpresswerkzeuge kann durch Stahl- oder CFC-Zylinder erhöht werden, so dass Pressdrücke bis 130 MPa möglich sind. Durch die Kraft, den vergleichsweise hohen Stromdurchfluss und die daraus resultierende Temperatur bilden nun die Stempel die Schwachstelle im System. Bei Temperaturen über 1300 °C und Pressdrücken von 100 MPa ist eine Verformung der Stempel mit zunehmender Zeit (> 30 min) zu beobachten. In einigen Fällen brechen die Stempel jedoch schon bei niedrigeren Drücken und Temperaturen, was durch Materialfehler oder ungenaue Maße der Stempel, die ein leichtes Verkippen des Werkzeuges zwischen den Stempeln der Anlage zur Folge haben, verursacht werden kann.

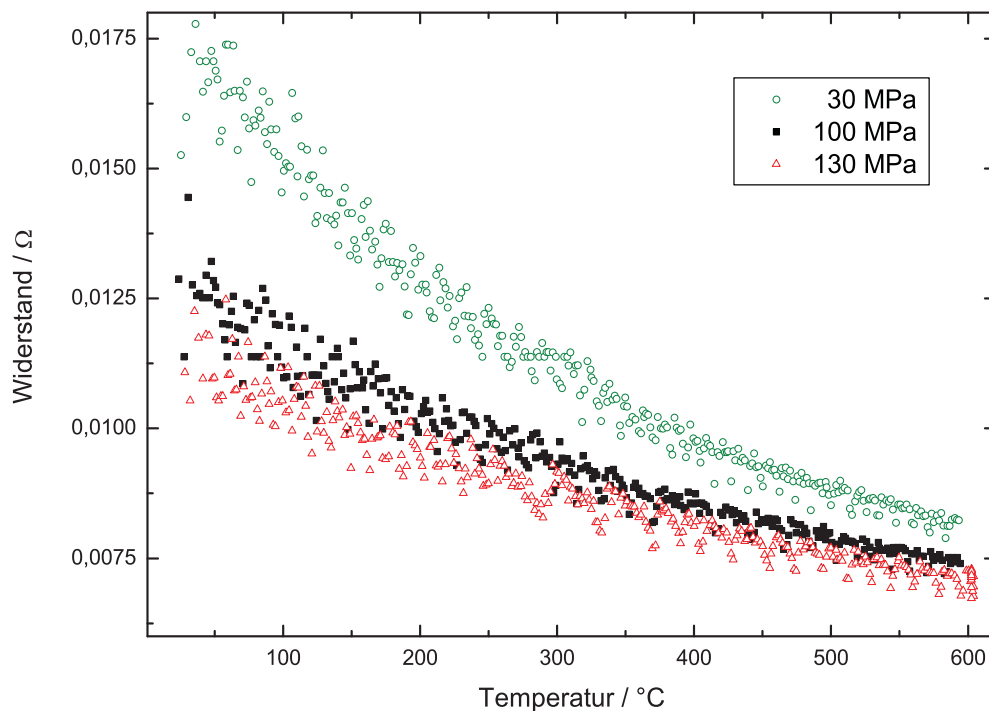


Abb. 3.2: Der elektrische Widerstand sinkt mit steigender Temperatur und wird vor allem im niedrigen Temperaturbereich stark vom Pressdruck bestimmt. Untersucht wurde eine kugelmahlene MgH_2/Si -Pulvermischung, die mit 20 K/min auf 600 °C in einem Graphitwerkzeug mit dem Innendurchmesser von 10 mm aufgeheizt wurde.

Durch den höheren Druck wird der Kontaktwiderstand zum einen zwischen Stempel, Graphitfolie und Matrize zum anderen in der gepulverten Probe zwischen den Pulverpartikeln reduziert. Andererseits nimmt der Widerstand des Graphits mit steigender Temperatur ab. Zusätzlich steigen die elektrische und thermische Leitfähigkeit an, so dass der Stromfluss erhöht werden muss, um die gleiche Temperatur im Presswerkzeug wie bei denselben Bedingungen mit niedrigerem Pressdruck zu erreichen.

Am einfachsten lässt sich dieser Effekt durch den Widerstand darstellen (vgl. **Abb. 3.2**). Bei sonst gleichen Parametern kann man deutlich den Einfluss des Pressdruckes auf den elektrischen Widerstand erkennen, der mit steigender Temperatur abnimmt. Eine Veränderung des Widerstandes im Bereich der Zersetzung des MgH_2 ist nicht erkennbar. Im Vergleich dazu sei auf die Strom- und Spannungskurve in **Abb. 3.6** verwiesen. Mit steigendem Pressdruck kann die Dichte der Probe erhöht werden, so dass sich aus einer MgH_2/Si -Pulvermischung bei 30 MPa eine Dichte von $1,881(2) \text{ g/cm}^3$ für Mg_2Si ergibt, für 100 MPa, $1,972(2) \text{ g/cm}^3$ und für 130 MPa, $1,973(2) \text{ g/cm}^3$.

3.2.2 Die Temperaturverteilung

Im folgenden wird anhand des Übergangs einer elektrisch und thermisch schlecht leitenden MgH_2 -Probe in eine Mg-Probe mit guter Leitfähigkeit während des SPS-Prozesses, die Temperaturmessung an unterschiedlichen Positionen der Graphitmatrize diskutiert, die Rückschlüsse auf den Stromfluss in Probe und Matrize erlaubt.

3.2.2.1 Zusammenfassung des Wissensstands

Aus den experimentellen und theoretischen Betrachtungen z. B. in [193] und anderen Arbeiten, deren Ergebnisse in [71] (S. 41 ff.) zusammengefasst sind, ist während des SPS-Prozesses (Aufheizen, Halten) eindeutig ein Temperaturgradient vom Inneren der Matrize zum Rand feststellbar. Bei elektrisch leitfähigem Material ist die Probe heißer und bei elektrisch isolierendem kühler als die Probenseite der Matrize. Mit zunehmender Heizrate erhöht sich bei elektrisch leitfähigem Material die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Matrize, die durch eine Isolation der Matrize mit einem Kohlenstofffließ reduziert werden kann. Bei $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ kann diese Differenz bis zu $450 \text{ }^\circ\text{C}$ betragen (siehe Literatur in [71]). Am heißesten sind in allen bisherigen Untersuchungen die Stempel des Werkzeuges, da dort die Stromdichte am größten ist. Jedoch sind bisher keine Arbeiten bekannt, die den Stromfluss und damit die Temperaturverteilung im Werkzeug untersuchen.

3.2.2.2 Experimenteller Aufbau

Zusätzlich zu den in [71] durchgeführten Vergleichsmessungen der Temperatur direkt in der Probe aus MgH_2 und der Matrizen temperatur, wie dies in **Abb. 3.3** dargestellt ist, wurde die Temperatur an der Matrizenaußenseite gemessen. In **Abb. 3.3** ist im Bereich 2 deutlich die starke Temperaturerhöhung der Proben temperatur (T_P) erkennbar, die mit der Zersetzung von MgH_2 zusammenhängt. Durch die benötigte Umwandlungsenergie und den Übergang des

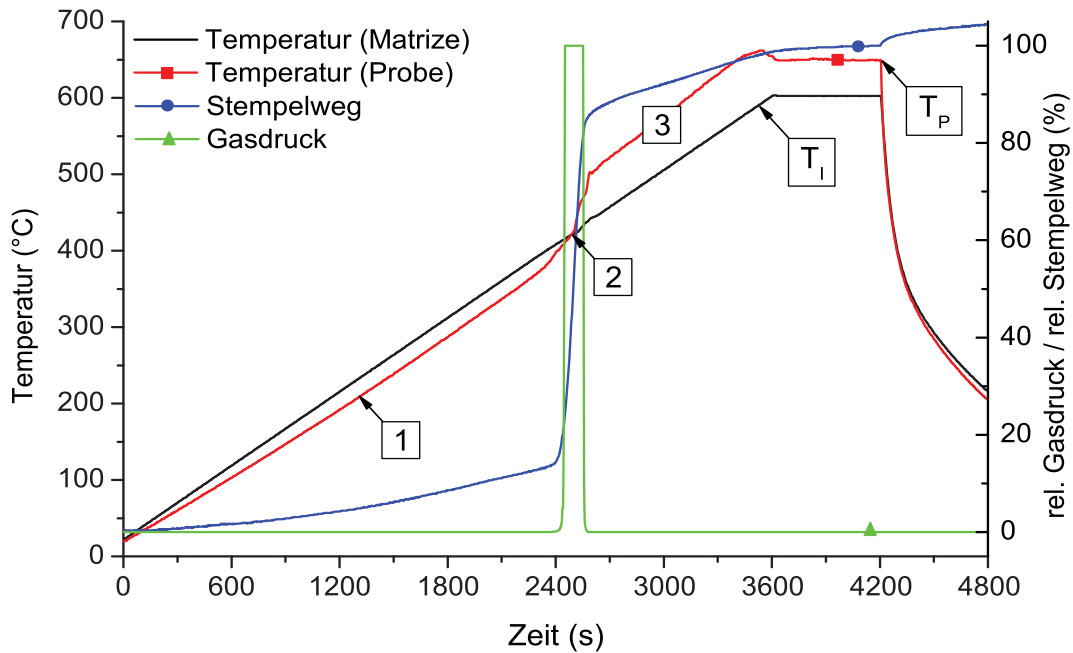


Abb. 3.3: Kopie aus [71] (S. 60 Abb. 18) mit eingefügten Symbolen und eingerahmten Bezeichnungen. „Zeitliche Änderung von Temperatur (schwarz, rot), Stempelweg (blau) und Gasdruck (grün) beim Aufheizen von MgH_2 -Pulver bis zu einer Matrizentemperatur von $600\text{ }^\circ\text{C}$.“

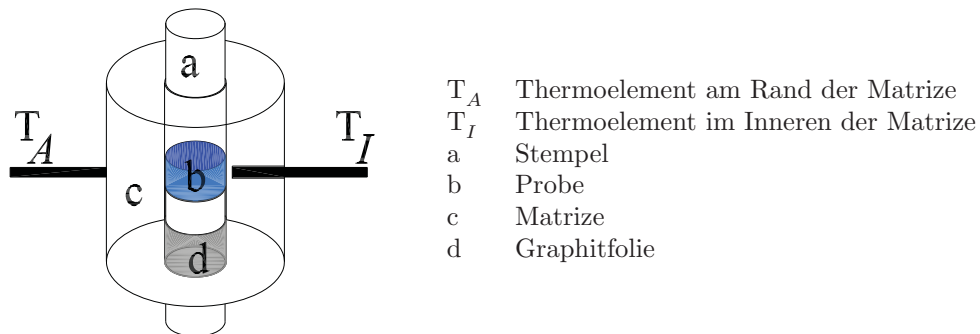


Abb. 3.4: Messung der Temperatur im Inneren der Matrice über das SPS-Thermoelement T_I und der Temperatur an der Matrizenaußenseite über ein zusätzliches Thermoelement T_A , welches durch eine Vertiefung an der Oberfläche der Matrice fixiert wird.

elektrisch schlecht leitenden MgH_2 -Pulvers ($\rho < 230\text{ }\mu\Omega\text{m}$ für die Pulvermischung $\text{MgH}_2/\text{C}_{\text{Graphit}}$ [71]) in einen Mg-Körper mit einem erheblich geringeren Widerstand (Mg: $\rho = 0,0046\text{ }\mu\Omega\text{m}$, Graphit ISO63 $\rho = 16\text{ }\mu\Omega\text{m}$) muss von der SPS-Anlage ein höherer Strom und eine höhere Spannung geregelt werden, um die Soll-Temperatur des SPS-Thermoelements im Inneren der Matrice bei T_I zu erreichen.

Die hier interessierende Frage ist, ob sich durch den Strom- und Spannungsanstieg die Temperaturverteilung im gesamten Werkzeug ändert. Oder anders formuliert: kann aufgrund des Übergangs einer elektrisch und thermisch schlecht leitenden in eine Probe mit guter Leitfähigkeit aufgrund der Temperaturmessung auf den Stromfluss in Probe und Matrize geschlossen werden.

Dazu wurde neben dem Thermoelement (T_I), welches ca. 0,2 mm von der Matrizeninnenwand entfernt ist und zur Steuerung des Prozesses dient, ein Thermoelement an die Außenseite (T_A) der Matrize geführt (vgl. **Abb. 3.4**), um damit die Temperatur als Wirkung des Stromflusses an der Probenseite und an der Außenseite der Matrize vergleichen zu können.

Als zusätzlicher Parameter wurden Matrizen mit unterschiedlichen Innendurchmessern (6 mm, 8 mm, 10 mm, 15 mm) verwendet. Daraus ergeben sich bei gleichbleibender Höhe von 30 mm und einem Außendurchmesser von 30 mm unterschiedliche Wandstärken (12 mm, 11 mm, 10 mm und 7,5 mm). Die Füllhöhe des mit Graphitfolie ummantelten Pulvers ist bei allen Versuchen gleich (5,5 mm). Ebenso werden die Prozessparameter mit einer Heizrate von 50 K/min, einer Haltezeit von 5 min und einer Presskraft von 2,4 kN beibehalten. Es wurden zwei Versuchsreihen mit einer maximalen Temperatur von 500 °C und 550 °C durchgeführt. Die niedrigere Temperatur wurde gewählt, um während der Zersetzungsreaktion des Hydrides den Versuch zu stoppen. Entsprechend wurde die höhere Temperatur von 550 °C untersucht, um die vollständige Umwandlung zu bewirken. Zusätzlich kann die Bildung einer flüssigen Phase vermieden werden, da die Temperatur aufgrund der hohen Heizrate kurzzeitig oberhalb des Schmelzpunktes von Mg liegen kann.

Als Versuchsmaterial wurde unbehandeltes MgH_2 -Pulver verwendet (vgl. 1.5), um die erhaltenen Daten mit Literaturdaten zu vergleichen, weil MgH_2 in den nachfolgenden Versuchen als Ausgangsmaterial dient, und weil die Umwandlung vom elektrisch isolierenden MgH_2 in das elektrisch leitende Mg während des SPS-Prozesses anhand der Verschiebung der Stempel und der Veränderung des Kammerinnendrucks deutlich angezeigt wird. Vergleichsmessungen wurden an denselben Matrizen mit den gleichen Parametern aber ohne Proben durchgeführt.

3.2.2.3 Beschreibung des SPS-Prozesses und dessen Parameter

Die beiden Versuchsreihen mit den maximalen Temperaturen von 500 °C bzw. 550 °C zeigen die gleichen Charakteristika. Während der Versuche ändern sich zu unterschiedlichen Zeiten und über unterschiedliche Dauer die in **Abb. 3.5** schematisch dargestellten Messdaten, die in **Abb. 3.6** gegenübergestellt sind. Diese zeitliche Verschiebung vor allem der Signale der Vakuumkurve und der Leistung kann durch die Trägheit des Systems und die unterschiedlichen Sensoren erklärt werden. Eine exakte Zuordnung der einzelnen Prozesse (Stromänderung, Verdichtung der Probe, Gasentwicklung, ...) ist durch deren zeitliche Überlagerung hier nicht möglich. Allerdings kann durch die folgenden Beschreibungen und Abbildungen eine Erklärung gegeben werden.

Der Beginn der Zersetzung des Hydrides wird zuerst durch den sich verändernden Kammerinnendruck registriert. Die benötigte Umwandlungsenergie wird den Stempeln und der Matrize in Form von Wärme entzogen, so dass es nach kurzer Zeit zu einem leichten Abfall der Matrizeninnentemperatur T_I kommt. Dies hat zur Folge, dass die Soll-Temperatur unterhalb des

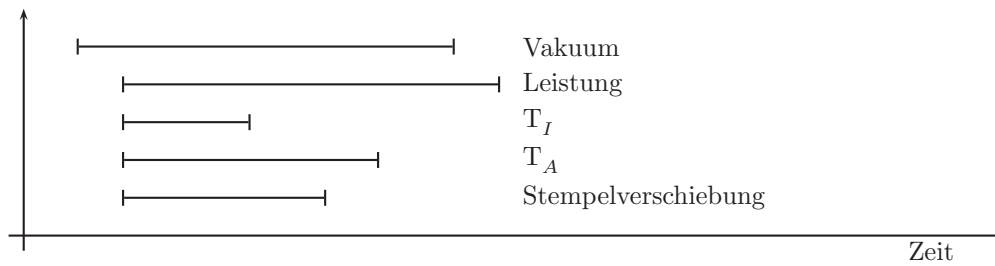


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der zeitabhängigen SPS-Parameter während der Zersetzung von MgH_2 .

Grenzwertes des PID-Reglers liegt, so dass im selben Augenblick der Strom und die Spannung der Anlage höher geregelt werden. Nach relativ kurzer Zeit ist der Wert der Soll-Temperatur bei T_I wieder erreicht, was durch den kurzen Balken in **Abb. 3.5** veranschaulicht ist. Die Umwandlung des Hydrides ist zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht abgeschlossen, weshalb die Leistung der SPS-Anlage (Strom und Spannung) weiterhin steigt, was sich durch das zweite Thermoelement an der Außenseite der Matrize (T_A) bemerkbar macht. Parallel zum Leistungsanstieg und dem Temperaturabfall von T_I nimmt die Temperatur T_A zu und die Verdichtung der Probe, die durch die Stempelverschiebung angezeigt wird, setzt ein. Ein Großteil des MgH_2 ist nun umgewandelt und eine annähernd dichte Probe liegt vor. Dadurch ändert sich die elektrische und thermische Leitfähigkeit der Probe. Obwohl die Leistung weiterhin hoch ist, sinkt die Temperatur T_A , da nun mehr Strom durch die Probe fließt. Die Endphase der Umwandlungsreaktion wird durch den sinkenden Kammerinnendruck beschrieben, der bei ca. 520 °C wieder sein Minimum erreicht hat. Dementsprechend sinkt die Leistung geringfügig ab, um bei einem höheren Niveau als vor der Zersetzungsreaktion wieder anzusteigen, damit die Soll-Temperatur von 550 °C erreicht wird. Diese Niveaus sind durch die gestrichelten Linien im Leistungsdiagramm in **Abb. 3.6** abgeschätzt. Während der Haltezeit sinkt die SPS-Leistung kontinuierlich ab, da durch die Wärmeleitfähigkeit des gesamten Systems ein Gleichgewicht angestrebt wird, das durch die abnehmende Temperaturdifferenz zwischen T_I und T_A gemessen werden kann. Mit der folgenden detaillierten Beschreibung wird versucht die einzelnen Vorgänge näher zu betrachten und den Einfluss der unterschiedlichen Probendurchmesser darzustellen.

3.2.2.3.1 Während des Aufheizens können anhand der ersten Ableitung der Temperaturkurve der Matrizenaußentemperatur T_A drei in **Abb. 3.6** dargestellte Bereiche festgelegt werden:

Bereich 1, in dem ein Anstieg der ersten Ableitung auftritt, d.h. die Heizrate bei T_A steigt. Damit wird der Beginn der Zersetzung des MgH_2 und der Beginn der Verdichtung angezeigt.

Bereich 2, in dem die erste Ableitung von T_A wieder fällt bzw. sogar negativ wird und die maximale Abweichung vom linearen Verhalten von T_A widerspiegelt. Die Heizrate bei T_I sinkt, und

Bereich 3, in dem die erste Ableitung von T_A einen negativen Wert hat bzw. null ist, demzufolge die Heizrate bei T_A nicht mehr steigt, sondern sinkt bzw. konstant ist.

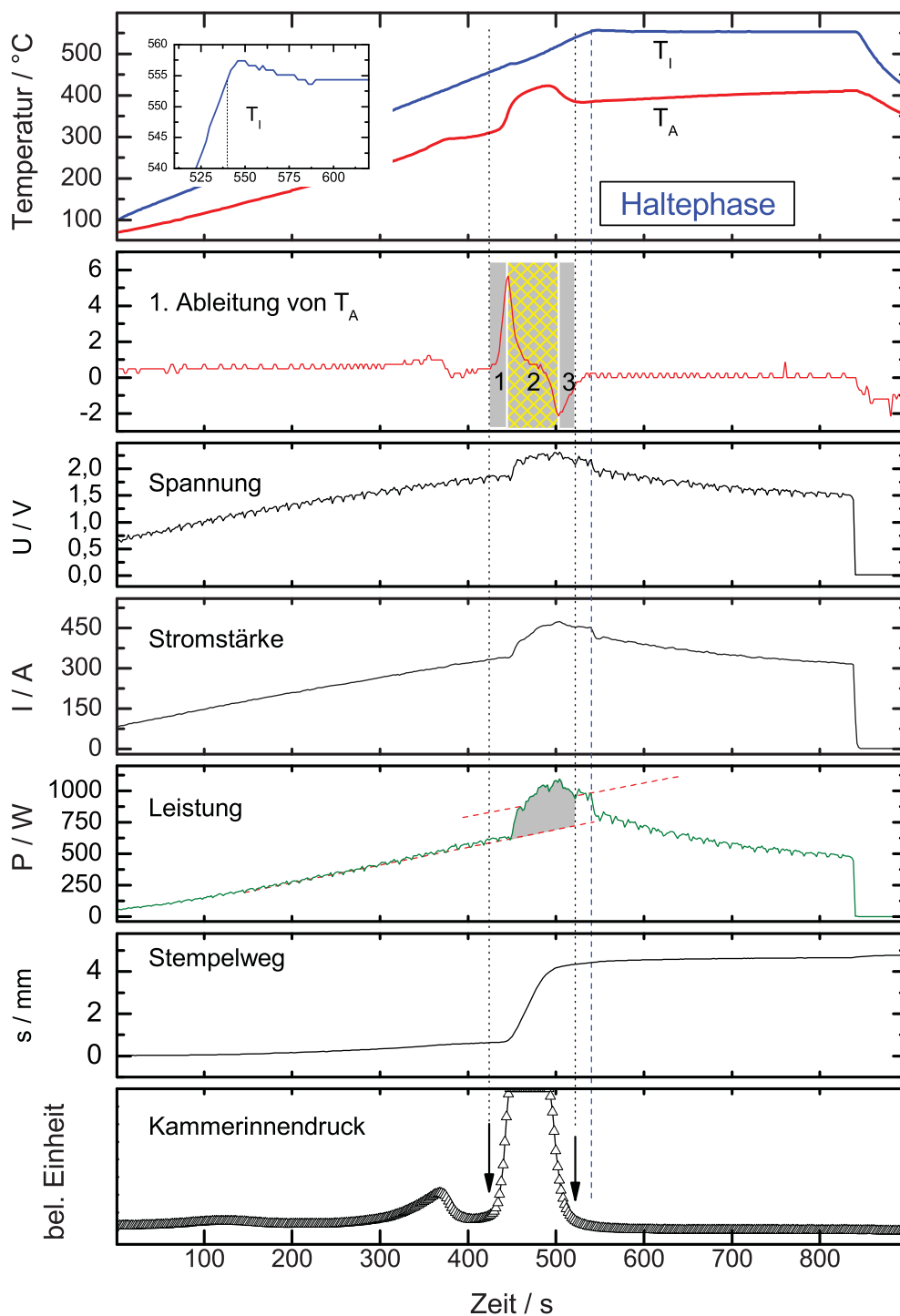


Abb. 3.6: Ausgewählte SPS-Daten, die bei einer MgH_2 -Probe mit einem Durchmesser von 15 mm aufgenommen wurden. Die vertikalen, punktierten Linien kennzeichnen den Beginn und das Ende der durch die Vakuumkurve angezeigten Zersetzung von MgH_2 . Die vertikale gestrichelte Linie trennt die Aufheiz- und Haltephase.

Anschließend nimmt die Heizrate bei T_A wieder einen konstanten Wert an und wird null nach Erreichen der maximalen Temperatur von 500 °C bzw. 550 °C. Dieses Verhalten kann mit dem Verlauf der Stromstärke, der Verschiebung der Stempel und der Vakuumkurve, die den Kammerinnendruck widerspiegelt, korreliert werden.

Im ersten Bereich steigt die Stromstärke an, sobald die Zersetzung von MgH_2 einsetzt. Dies erklärt sich durch die benötigte Umwandlungsenergie und die unterschiedliche Leitfähigkeit der Pulverschüttung von MgH_2 und dem verdichteten Mg. Parallel dazu ist ein Temperaturanstieg bei T_A festzustellen und eine geringere Heizrate bei T_I . In **Abb. 3.6** ist das deutlich bei der Matrize mit der geringsten Wandstärke von 7,5 mm (Innendurchmesser 15 mm) erkennbar und lässt sich durch die Trägheit des Systems erklären. Aufgrund der notwendigen Umwandlungsenergie und der höheren elektrischen und thermischen Leitfähigkeit der verdichteten und umgewandelten Pulvermischung wird der Sollwert der Temperatur an der Probe während der Aufheizphase nicht mehr erreicht und somit eine höhere Stromstärke von der Anlage geregelt. Ein Großteil des Stromes fließt durch die Matrize und wird in Joule'sche Wärme umgewandelt, die durch T_A gemessen werden kann. Der andere Teil fließt durch die Probe, deren Temperatur oberhalb T_I liegt (vgl. **Abb. 3.3**). Sobald die Soll-Temperatur bei T_I wieder erreicht ist (Bereich 2), wird die Stromstärke reduziert, so dass es im Bereich 3 zu einem geringeren Anstieg der Temperatur an der Außenseite der Matrize kommt. Insgesamt fließt mehr Strom durch das Graphitwerkzeug, der eine höhere Probertemperatur als bei T_I gemessen bewirkt.

3.2.2.3.2 Der Beginn der Zersetzung des Hydrides kann unabhängig von dem verwendeten Matrizeninnendurchmesser anhand der ersten Abweichung von der Basislinie der Vakuumkurve in zwei Bereiche unterteilt werden. Der erste Peak bei ca. 410 °C kann der Pulverfraktion mit geringer Partikelgröße zugeordnet werden, gefolgt von dem Hauptpeak bei ca. 440 °C, der die vollständige Zersetzungsreaktion des Hydrides widerspiegelt. Dieser geringfügig höhere Wert im Vergleich zu den in [71] bestimmten Daten bei einer Heizrate von 20 K/min mit 437 °C bei der DTA-Messung und 429 °C während des SPS-Prozesses anhand des Kammerinnendrucks kann durch die höhere Heizrate von 50 K/min erklärt werden. Mit steigender Heizrate ergeben sich scheinbar höhere Zersetzungstemperaturen [71], da bei gegebener Wärmeleitfähigkeit des Graphitwerkzeuges die Temperaturdifferenz zwischen Probe und SPS-Thermoelement größer wird. Jedoch sind vor allem die Signale der Vakuumkurve bei höheren Heizraten deutlicher, die hier für die Interpretation genutzt werden.

Betrachtet man in **Abb. 3.6** das obere Diagramm, ist bei der Probe mit 15 mm Durchmesser kurzzeitig eine Temperatur über 550 °C ablesbar. Dies kann durch die Steuerungstechnik der SPS-Anlage mittels PID-Regler und dem Strom- und Wärmefluss der Probe und des Werkzeuges erklärt werden und steht in keinem Zusammenhang mit der Zersetzung des MgH_2 . Vor allem bei hohen Heizraten von > 100 K/min können mehr als 75 °C Unterschied zwischen der Soll-Temperatur und der gemessenen Temperatur liegen. Die Soll-Temperatur von 550 °C wird nicht exakt erreicht, da geringe Temperaturunterschiede zwischen dem zu eichenden Regler und dem Thermoelement von ca. ± 4 °C bestehen.

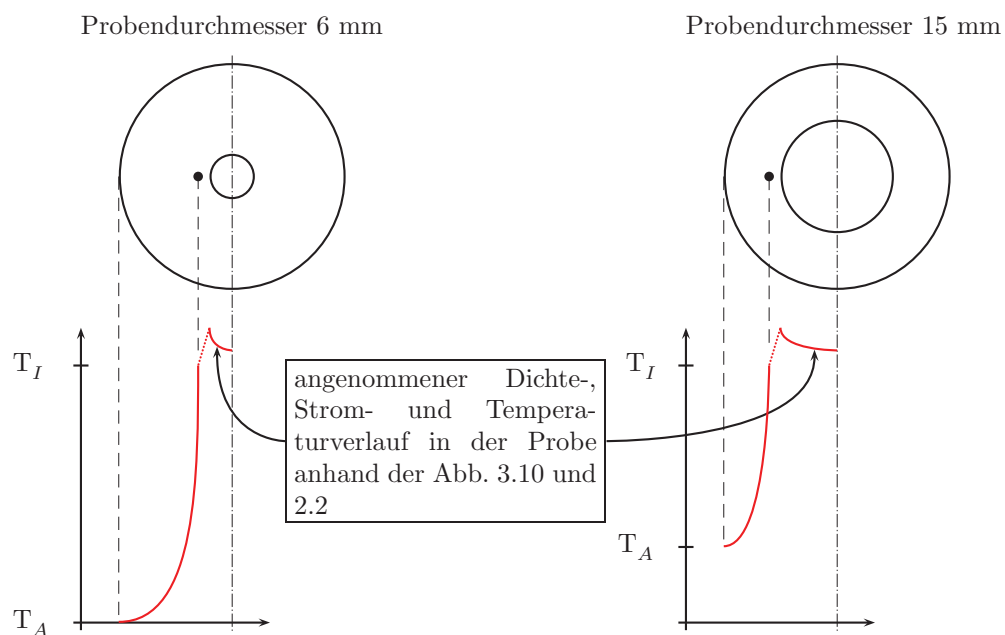


Abb. 3.7: Schematische Darstellung der Temperaturverteilung im Presswerkzeug und in der Probe bei der SPS-Temperatur $T_I = 500 \text{ °C}$ (gemessen bei •) und einer Heizrate von 50 K/min .

3.2.2.3.3 Die Temperaturwerte der Matrizeninnenwand T_I liegen bei allen Versuchen stets über den Werten der Matrizenaußenwand T_A (vgl. **Abb. 3.7** und **3.8**). Dies kann hauptsächlich

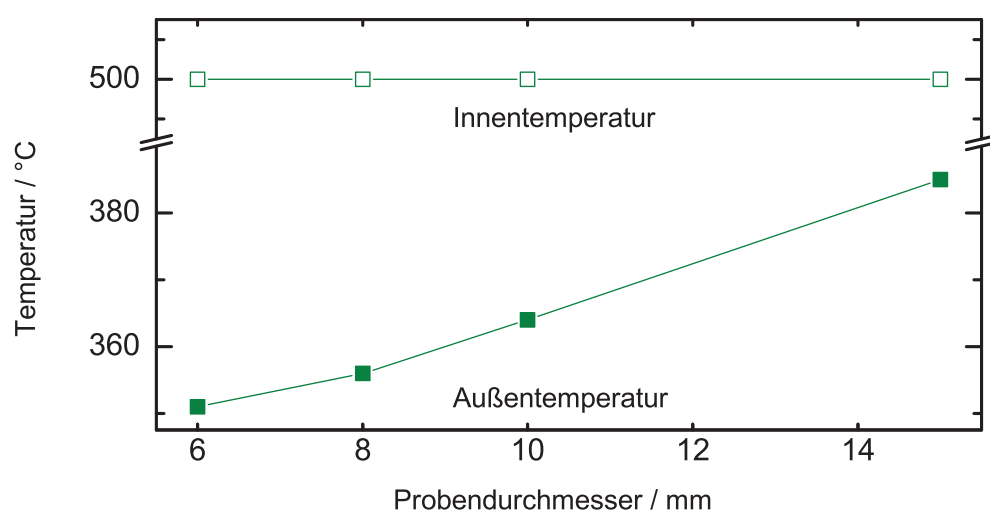


Abb. 3.8: Vergleich der Matrizeninnen- und -außentemperatur in Abhängigkeit des Probendurchmessers.

durch die Wärmeabstrahlung erklärt werden, da der Energietransport in Richtung des Temperaturgefälles $T_I \rightarrow T_A$ der Fläche und dem Abstand proportional ist. Allerdings könnte man auch annehmen, dass eine höhere Stromstärke in der Probe als in dem der Probe zugewandten Randbereich der Matrize auftritt. Wie die Temperatur und Stromverteilung in der Probe ist, kann hier nur vermutet werden. Ein Hinweis ergibt sich aus der Dichteverteilung (vgl. **Abb. 2.2**) im Pulverpressling und dem Gefüge der Probe (vgl. **Abb. 3.10**). Mit steigender Temperatur wird die Differenz zwischen T_I und T_A größer und beträgt bei 500 °C ca. 150 °C. Der größte Unterschied tritt bei der Matrize mit der größten Wandstärke auf, wie dies in **Abb. 3.8** erkennbar ist. Umgekehrt ist die Temperaturdifferenz zwischen T_I und T_A bei der Matrize mit der geringsten Wandstärke am kleinsten. Während der Haltephase wird die Temperaturdifferenz mit zunehmender Zeit aufgrund des sich einstellenden Gleichgewichts im gesamten System kleiner.

3.2.2.3.4 Betrachtet man nur den Widerstand der Matrize, ergibt sich:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (3.1)$$

Daraus resultiert in der Matrizenwand ein höherer Widerstand R bei kleinerer Wandstärke. Dabei entspricht die Länge l der Höhe, A der Fläche des Kreisrings (Querschnitt der Matrize) und ρ dem spezifischen elektrischen Widerstand der Matrize. Anhand der SPS-Daten des Stromes und der Spannung sinkt der Widerstand bei 500 °C jedoch mit abnehmender Wandstärke (vgl. **Abb. 3.9**), was durch den größeren Stempeldurchmesser und die gute Leitfähigkeit des metallischen Mg bedingt ist.

3.2.2.3.5 Die Dichte der Proben nimmt entgegen den Erwartungen trotz geringerem Pressdruck zu (**Abb. 3.9**). Bei gleicher Presskraft sinkt der Pressdruck bei größerem Probendurchmesser. Im Gegenzug nimmt der Widerstand ab und die Temperatur bei T_A steigt. Die einfachste Erklärung für die größere Dichte mit steigendem Probendurchmesser ist die Temperatur. So kann angenommen werden, dass die Probertemperatur T_P mit steigendem Probendurchmesser größer wird. Dies scheint jedoch erst im Zustand der metallischen Proben der Fall zu sein, da die Zersetzungsreaktion des MgH_2 unabhängig von dem verwendeten Probendurchmesser in dem Temperaturintervall zwischen 444 °C und 550 °C stattfindet.

Da der spezifische elektrische Widerstand des verwendeten Graphits ISO63 mit $16 \mu\Omega m$ höher als der von Magnesium ($0,0046 \mu\Omega m$) ist, wird der Großteil des Stromes durch die Probe fließen und mehr Joule'sche Wärme in der Probe erzeugt als in der Matrize.

Betrachtet man das Gefüge der Probe mit dem Durchmesser von 10 mm in **Abb. 3.10**, deren Prozess nach 500 °C gestoppt wurde, ist eine erhöhte Porosität im Probeninneren festzustellen. Ebenso fällt die dichte Randschicht vor allem in radialer Richtung auf. Dieses Phänomen könnte folgendermaßen erklärt werden.

Möglicherweise ist die Temperaturverteilung in der Probe nicht gleichmäßig. Demnach ist der Stromfluss in der Matrize und Probe ebenfalls ungleichmäßig. So kann man sich vorstellen, dass aufgrund der Dichteverteilung im Pulverpressling (vgl. **Abb. 2.2**) der Stromfluss im Rand der Probe größer als im Inneren ist. Dies hätte eine höhere Temperatur in diesem Bereich zur Folge

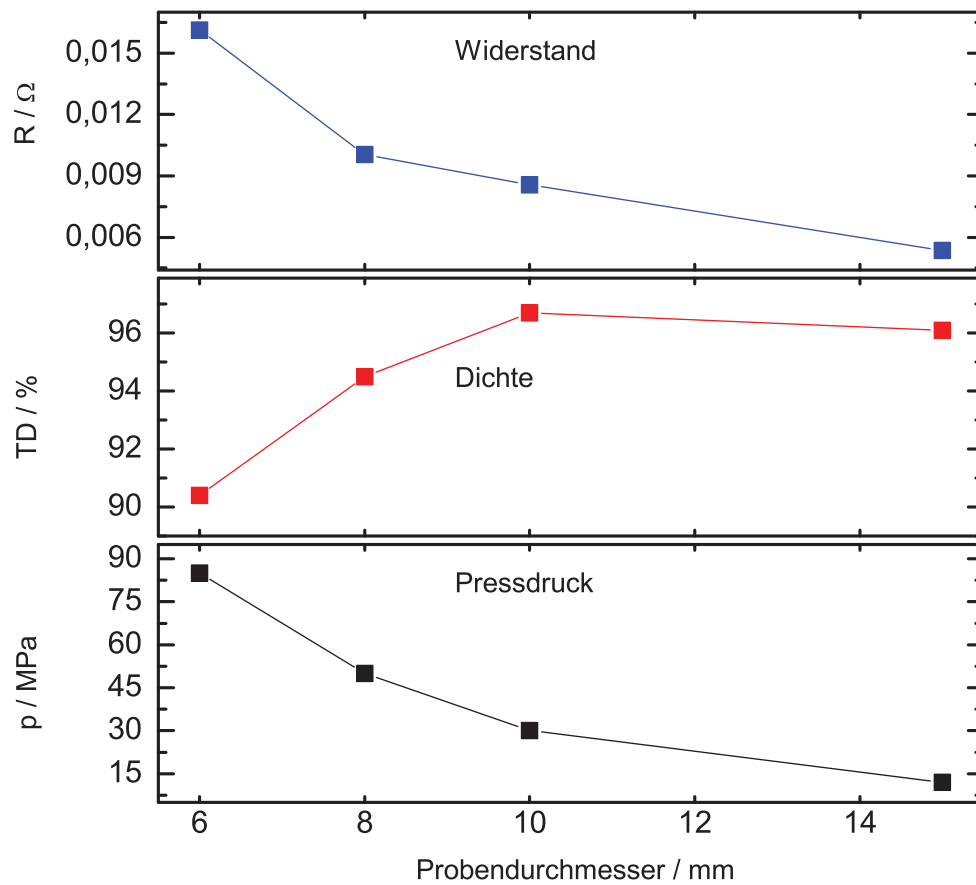


Abb. 3.9: Abhängigkeit des Gesamtwiderstandes R bei 500 °C, der Dichte ρ und des Pressdruckes p vom Probendurchmesser (TD - theoretische Dichte von Mg mit $1,738 \text{ g/cm}^3$).

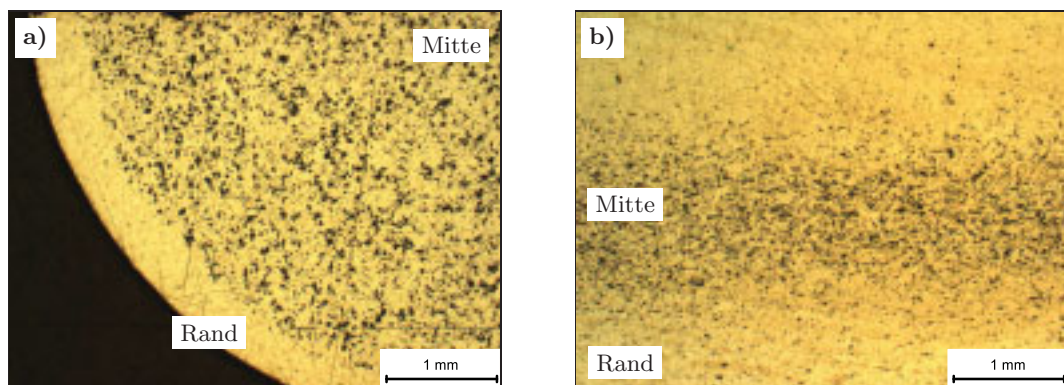


Abb. 3.10: Lichtmikroskopische Abbildung einer SPS-Mg-Probe aus MgH_2 mit 10 mm Durchmesser und ca. 5 mm Höhe in **a)** radial und **b)** axial geschnitten. Deutlich ist die dichte Randschicht zu erkennen.

wodurch der Sintervorgang begünstigt wird und die Dichte weiter steigt. Im Vergleich dazu zeigen Proben, die bis 600 °C im SPS-Prozess umgesetzt werden, ein dichtes Gefüge.

Da in der gesinterten Probe weder röntgenographisch (MgH_2) noch durch chemische Analyse Wasserstoff nachgewiesen werden kann, ist davon auszugehen, dass sich die Randschicht nach der Zersetzung des Hydrides bildet bzw. für Wasserstoff durchlässig ist. Befände sich noch Wasserstoff im Inneren der Probe und wäre die Randschicht undurchlässig für Wasserstoff, so sollte sich durch den sich bildenden Druck bei der Zersetzung des MgH_2 und der Temperatur von 500 °C, die ein plastisches Verformen von Mg ermöglicht, eine sphärische Porenform einstellen, die nicht beobachtet wurde.

Andererseits könnte man jedoch annehmen, dass aufgrund der Wasserstoffdiffusion die Zersetzungsreaktion von MgH_2 vor allem im Randbereich der Probe eher abgeschlossen ist als im Inneren. Demnach läge zuerst im Randbereich metallisches Mg vor, wodurch der Stromfluss begünstigt wird, demzufolge die Temperatur größer ist und entsprechend die Dichte zunimmt. Allerdings sollte dann im Inneren der Probe noch Wasserstoff vorhanden sein.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass aufgrund der unterschiedlichen Dichte der Proben in Abhängigkeit des Probendurchmessers und der Porosität am Beispiel einer 10 mm-Probe die Temperatur und als deren Ursache die Stromdichte in den Proben und im Werkzeug zumindest zu bestimmten Zeiten ungleichmäßig ist.

3.2.2.3.6 Die Leistungen des SPS-Systems, die sich aus den Strom- und Spannungswerten ergeben, sind in **Abb. 3.11** dargestellt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass diese Daten das gesamte, stromdurchflossene System betreffen. Dies sind hauptsächlich die Stromkabel, die Stempel der Anlage, die Graphit-Spacer und das Graphitwerkzeug. Deutlich erkennbar ist die höhere Leistung bei der Verwendung der leeren Matrize. Als Widerstand wirkt ausschließlich Graphit, so dass ein relativ hoher Strom geregelt werden muss, um die geforderte Temperatur an der Matrizeninnenseite T_I zu erreichen. Wird dieselbe Matrize mit MgH_2 befüllt, ist die notwendige Leistung, um die entsprechende Temperatur zu erreichen, geringer. Aufgrund des elektrisch isolierenden MgH_2 -Pulvers wird der direkte Stromfluss vom Ober- zum Unterstempel verhindert. Der Widerstand der Matrize ist damit groß genug, die in Joule'sche Wärme umgewandelte Energie zu erzeugen, die notwendig ist, um die Soll-Temperatur zu erreichen.

Der starke Anstieg der Leistung im Bereich der Zersetzungsreaktion des MgH_2 ist deutlich in **Abb. 3.11** ab ca. 450 s erkennbar (ca. 440 °C). Da der Strom und die Spannung im gleichen Maße steigen, ist eine Veränderung des sich daraus berechnenden Widerstandes, wie in **Abb. 3.2** dargestellt, nicht erkennbar. Danach kann nicht direkt auf eine Veränderung der Probenleitfähigkeit geschlossen werden.

In **Abb. 3.6** sind für die Matrize mit dem Innendurchmesser von 15 mm unter anderem die Temperatur an der Innen- und Außenseite der Matrize sowie die Parameter des Stempelweges und des Kammerinnendruckes, die die Zersetzungsreaktion von MgH_2 anzeigen, dargestellt. Deutlich ist der Anstieg der Matrizenaußentemperatur erkennbar sobald die Zersetzungsreaktion des Hydrides beginnt. Gleichzeitig steigen der Strom und die Spannung und die Verdichtung der Probe setzt ein. Ist die Umwandlung des MgH_2 -Pulvers zu dem elektrisch gut leitenden Mg

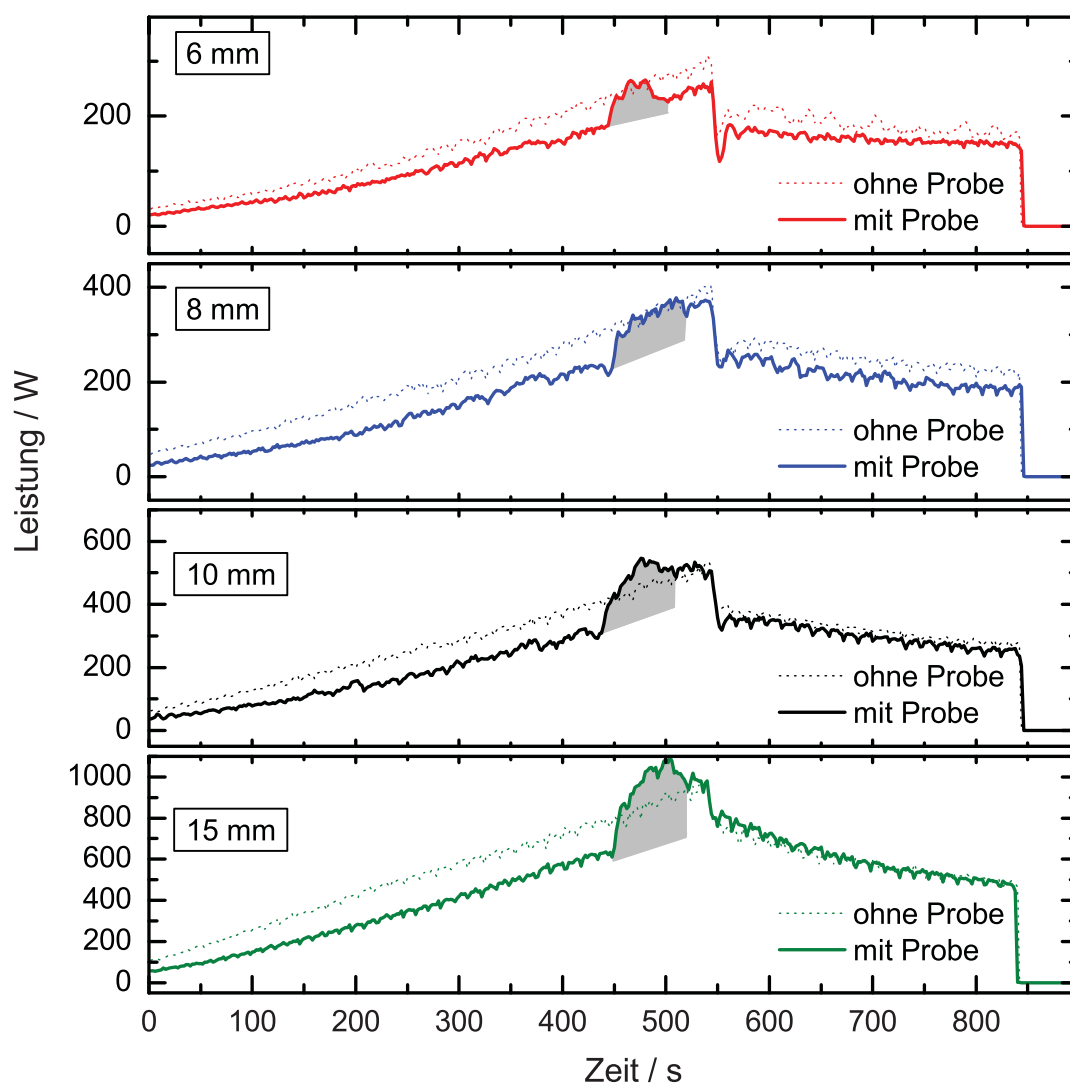


Abb. 3.11: Leistung der SPS-Anlage bei Verwendung unterschiedlicher Graphitwerkzeuge jeweils ohne und mit der MgH_2 -Probe. Die zusätzliche Leistung, bedingt durch die benötigte Umwandlungsenergie und die höhere elektrische Leitfähigkeit ist durch die markierte Fläche abgeschätzt. Die Zersetzung des Hydrides beginnt anhand der Vakuumkurve aus Abb. 3.6 bei ca. 450 s ($440\text{ }^\circ\text{C}$).

abgeschlossen, sinkt die Stromstärke leicht ab. Beim weiteren Aufheizen steigt die Stromstärke, wie im Bereich vor der Zersetzungsreaktion, wiederum leicht an, um nach Erreichen der Soll-Temperatur und der Haltezeit von 5 min bis zum Ende des Temperaturprogramms erneut zu sinken. Das Absinken während der Haltezeit kann durch die Wärmeleitfähigkeit und -strahlung begründet werden, so dass weniger Energie benötigt wird, um die Soll-Temperatur zu halten. Betrachtet man die markierte Fläche unterhalb der Kurve, die die zusätzliche SPS-Leistung darstellt, kann dieser zusätzliche Energieaufwand im Falle der Matrize mit dem Innendurchmesser von 15 mm mit ca. 21 kJ bestimmt werden und hauptsächlich durch zwei Dinge begründet wer-

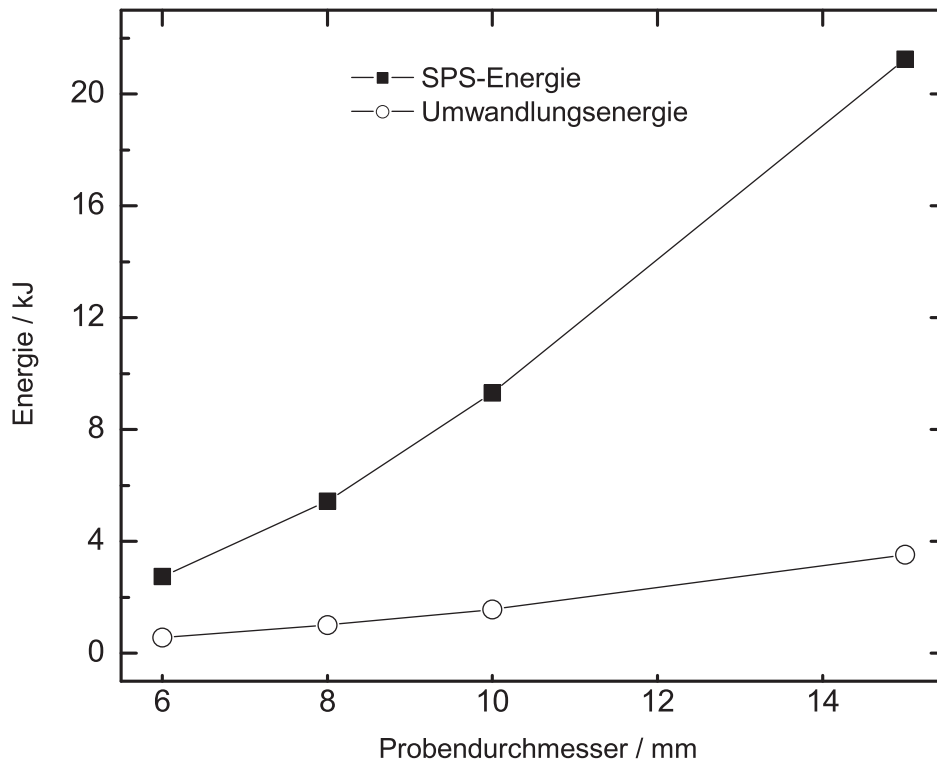


Abb. 3.12: Vergleich der Umwandlungsenergie, die aus DTA-Messungen abgeschätzt wurde, und der zusätzlichen SPS-Energie, die sich aus Abb. 3.11 ergibt.

den. Zum einen wird die Umwandlungsenergie für die Zersetzungsreaktion des MgH_2 benötigt und zum anderen liegt nun eine Probe mit relativ hoher elektrischer Leitfähigkeit vor.

Anhand von DTA-Messungen an MgH_2 mit unterschiedlichen Heizraten von 10 K/min und 20 K/min kann der Energiebedarf der Umwandlung mit ca. 2,5 kJ/g abgeschätzt werden. In **Abb. 3.12** sind im oberen Diagramm die SPS-Energie und die Umwandlungsenergie dargestellt. Die Umwandlungsenergie kann laut der DTA-Messung bei der Probe mit 15 mm Durchmesser mit ca. 3,5 kJ bestimmt werden. Im Vergleich zu der SPS-Energie mit ca. 21 kJ sind dies ca. 17 %. Der maximale Anteil der Umwandlungsenergie kann bei der Probe mit 6 mm Durchmesser mit 21 % abgeschätzt werden.

Der hohe Energieeintrag der SPS-Anlage während der Umwandlung von MgH_2 in Mg und H bzw. H_2 kann laut obiger Abschätzung nicht allein durch die Umwandlungsenergie erklärt werden. Die veränderte elektrische Leitfähigkeit der Probe ist eine weitere Erklärung für den erhöhten Energiebedarf.

Im Zustand des MgH_2 -Pulvers (Bereich **1**) in **Abb. 3.3** kann davon ausgegangen werden, dass ein größerer Anteil des Stromes durch Stempel und Matrice fließt als durch die Probe ($T_P < T_I$). Nach der Zersetzung des MgH_2 in Mg und H bzw. H_2 steigt im Bereich **3** die in der Probe gemessene Temperatur an ($T_P > T_I$) und ein höherer Strom und eine höhere Spannung können gemessen werden (vgl. **Abb. 3.6**).

3.2.3 Schlussfolgerung

Prinzipiell sind die aus der Literatur bekannten Untersuchungen mit dem gleichen Ergebnis eines Temperaturgradienten vom Inneren zum Äußeren des Werkzeuges nachvollzogen worden. Wie die Temperatur und die Stromverteilung jedoch in der Probe sind, konnte aus den zugänglichen Informationen abgeschätzt werden. Durch den Einsatz des sich bei ca. 430 °C zersetzenden MgH_2 , begleitet von der Umwandlung eines elektrisch schlechten Leiters in einen guten thermischen und elektrischen Leiter, wurde durch Temperaturmessung an der Matrizeninnen- und -außenseite gezeigt, dass durch den höheren Strom die Temperatur sofort im gesamten Werkzeug ansteigt. Je geringer die Wandstärke der Matrize ist, desto größer ist der Temperaturanstieg. Demnach wäre es günstig eine Matrize zu wählen, deren Deckfläche der Fläche der Stempel entspricht, um die gleiche Stromdichte und damit Temperatur wie in den Stempeln zu erhalten. Dies erforderte gegebenenfalls einen elektrisch isolierenden Ring, der die Matrize mechanisch stabilisiert.

3.2.4 Matrizendesign für Dreipunktbiegeproben

Die Pulvermetallurgie bietet Vorteile hinsichtlich endformnaher Herstellung von Werkstücken, die durch Anwenden eines entsprechenden Presswerkzeuges erzeugt werden. Die einfache zylindrische Probenform wurde modifiziert, um Stäbchen für den Dreipunktbiegeversuch herstellen zu können (vgl. **Abb. 2.6**, S. 37).

Die Abmessungen des Werkzeuges werden vor allem von zwei Parametern eingegrenzt. Dem Auflagerabstand im Biegeversuch, der die Probengeometrie bestimmt, und dem Innendurchmesser des Transportgefäßes zwischen Argonbox und SPS-Anlage, der den maximalen Außendurchmesser des Werkzeuges festlegt. Ebenso spielen die technischen Möglichkeiten der SPS-Anlage (maximale Stromstärke von 1500 A, maximale Presskraft von 50 kN) und die Pulvermenge pro Probe eine Rolle.

Das in dieser Arbeit untersuchte günstigste Werkzeugdesign ist in **Abb. 2.6** skizziert. Prinzipiell besteht der Aufbau wiederum aus Matrize und Stempel. Zusätzlich wird die Matrize durch einen weiteren Zylinder mechanisch stabilisiert.

Im Falle der einteiligen Matrize (linke Abb.) kann ein Bruch an der dünnsten Stelle der Wand durch die auftretenden radialen Kräfte nicht verhindert werden, wenn der axiale Druck auf das Pulver aufgebaut wird. Das Werkzeug bleibt durch die Stabilisierung mit einem CFC-Zylinder verwendbar, und Proben können hergestellt werden. Eine vollständige Ummantelung der Probe mit Graphitfolie ließ sich schwer umsetzen, so dass nur die Stempel durch Graphit- oder Tantalfolie von der Probe getrennt waren.

In einigen Fällen wurden die Proben während des Ausstoßens in zwei oder mehr Teile gespalten, was den spröden Materialcharakter widerspiegelt. Eine Ursache für das Zerschlagen der Probe beim Ausstoßen kann in den Unebenheiten der Matrizeninnenwand liegen, an denen sich die Probe verhaken kann. Eine andere Erklärung sind die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Graphit ($5,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) und Mg_2Si ($14,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [217]). Wird darauf geachtet, dass die Stempel vollständig mit Graphitfolie bedeckt sind und kein direkter Kontakt

zwischen Probe und Stempel auftritt, kann das Zerbrechen verhindert werden. Die Graphitfolie dient dabei als Puffer.

Bei der Verwendung einer fünfteiligen Matrize können sich die inneren vier Teile geringfügig bewegen und dem radial wirkenden Druck nachgeben, was die Standzeit des Werkzeuges deutlich erhöht. Der umgebende Graphitzylinder wird von einem Stahlzylinder stabilisiert. Wiederum wird die Probe nur durch die Graphitfolie von den Stempeln getrennt. Beim Ausstoßen der Probe bewegen sich im günstigsten Fall die Probe sowie Ober- und Unterstempel. Treten höhere Spannungen auf, wird der gesamte innere Kern (vier Teile, Probe und Stempel) oder nur einige Teile der mehrkomponentigen Matrize ausgestoßen, wodurch die Probe und das Werkzeug nahezu unbeschädigt bleiben. Allerdings sind nach ca. 30 Versuchen Schleifspuren an der Probenseite der vier Innenteile der Matrize zu erkennen.

Die Temperaturverteilung in der rechteckigen Probe wurde an zwei in **Abb. 3.13** dargestellten Positionen des fünfteiligen Presswerkzeuges gemessen. Die maximale Temperatur bei 630 s des SPS-Thermoelements beträgt 560 °C und weicht von der Temperatur, die bei T1 mit 555 °C und bei T2 mit 538 °C gemessen wird, geringfügig ab. Die niedrigeren Temperaturen bei T1 und T2 können vor allem durch die Wärmeabstrahlung begründet werden, da der Abstand zur Matrizenaußenseite geringer ist als bei dem SPS-Thermoelement. Demnach sollte die Temperatur bei T1 niedriger sein als bei T2. Bis zum Beginn der Zersetzungsreaktion von MgH_2 , die deutlich anhand der Vakuumkurve und des Stromverlaufs erkennbar ist, sind die Temperaturen bei T1

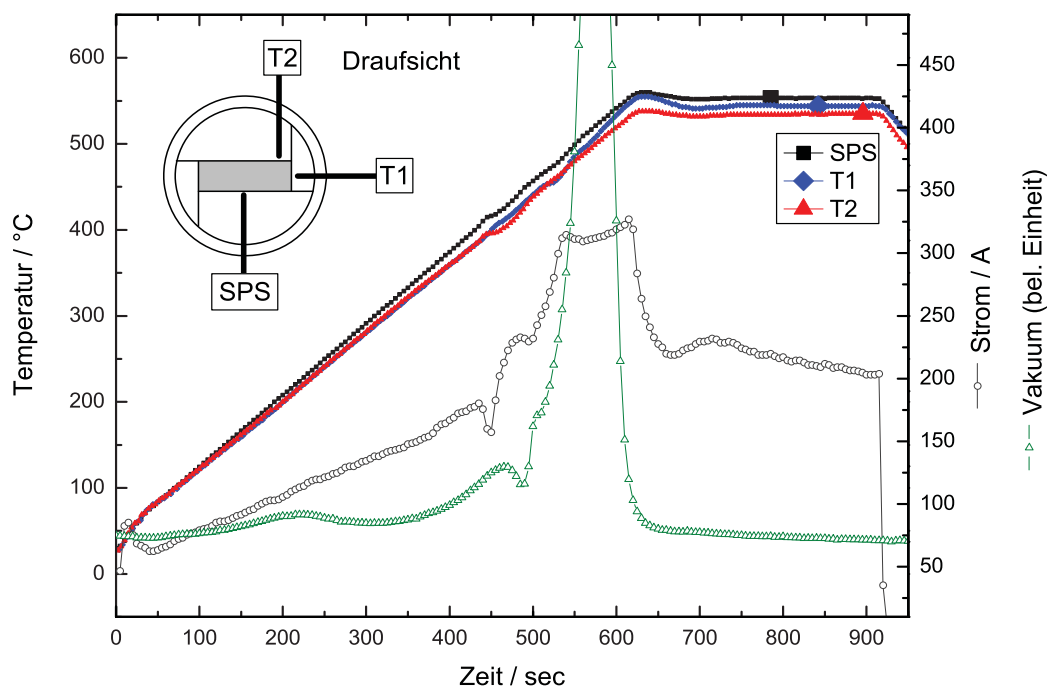


Abb. 3.13: Die Temperaturverteilung in der fünfteiligen Matrize, die mit dem SPS-Thermoelement sowie den Thermoelementen bei T1 und T2 bestimmt wurde.

und T2 nahezu gleich groß. Liegt nach ca. 450 °C Mg in der Probe vor, ist der Wert bei T1 größer als bei T2.

Man kann annehmen, dass die Bereiche der geringsten Wandstärke der Matrice am heißesten sind bei gleichzeitig größter Wärmeabstrahlung. Das erklärt diesen Temperaturunterschied. Da-

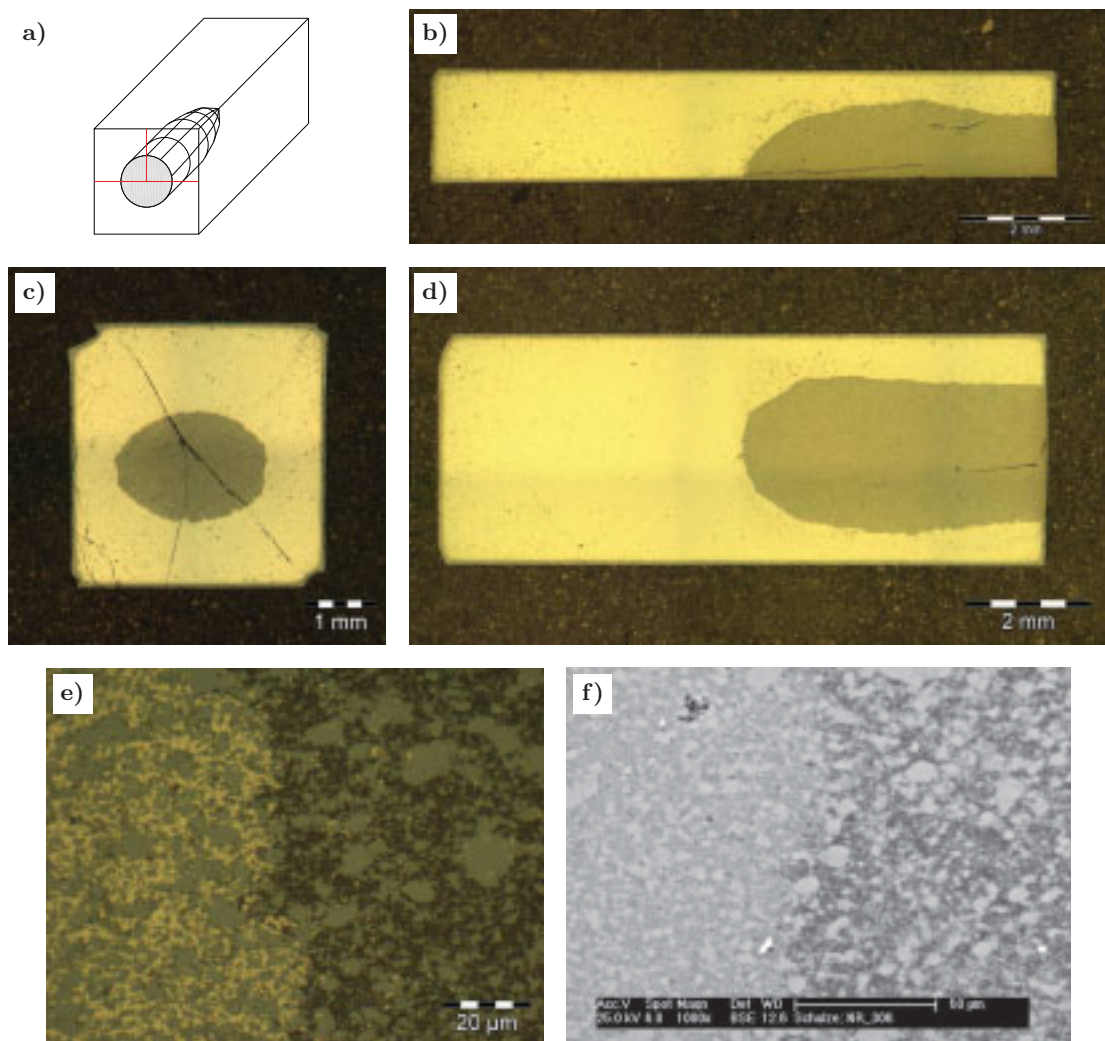


Abb. 3.14: Gefügebilder eines $(\text{Mg}_2\text{Si})_{60}\text{Mg}_{40}$ -Verbundwerkstoffs einer Probe mit den Abmessungen $21 \times 5 \times 5$ mm, die jeweils mittig geschnitten wurde, bei der deutlich die in **a)** skizzierte Form im Inneren der Probe erkennbar ist. Die Linien deuten die Schnitte an, die in **b)** und **d)** gezeigt sind. In **e)** ist der Übergang hell-dunkel vergrößert dargestellt. Die REM-Aufnahme **f)** ergibt laut EDXS-Messungen ein Mg/Si-Verhältnis von 88/12 im hellen und 85/15 im dunklen Bereich. Die in **e)** und **f)** in beiden Bereichen gleich erscheinenden Gebiete können Mg_2Si zugeordnet werden. In der Randschicht in **b)**, **c)** und **d)** kann aufgrund der Probenpräparation vor dem Biegeversuch ein erhöhter Sauerstoffgehalt detektiert werden. Die Pressrichtung verläuft in Teilbild **c)** horizontal.

durch kann sich ein Temperaturgradient vom Rand in das Innere der stäbchenförmigen Probe ergeben. Bei einer SPS-Probe des $(\text{Mg}_2\text{Si})_{60}\text{Mg}_{40}$ -Verbundwerkstoffs, die bei 600 °C (20 K/min , 30 min Haltezeit) erzeugt wurde, ist im Inneren eine in **Abb. 3.14** dargestellte zeppelinförmige Inhomogenität feststellbar, die durch einen Temperaturgradienten erklärt werden könnte. Die EDXS-Untersuchung des in Teilbild **3.14f** vergrößert dargestellten Übergangs zwischen hellem und dunklen Bereich ergibt neben Mg_2Si einen geringfügig höheren Mg-Anteil in dem hell erscheinenden Bereich. Das Verhältnis von 88 Mg zu 12 Si unterscheidet sich wenig von 85 Mg zu 15 Si im dunklen Bereich. Der Kontrast im REM kann nicht durch den Materialkontrast erklärt werden, da die Unterschiede zu gering sind. Auch Mg_2Si hebt sich nur geringfügig ab. Eine Erklärung für den hell/dunkel-Übergang ist die Porosität, die im Inneren der Probe größer ist. Allerdings konnte weder licht- noch elektronenmikroskopisch ein Topographiekontrast detektiert werden, so dass die Poren sehr klein sein müssen. Die Randschicht weist einen geringfügig höheren Sauerstoffgehalt als der Rest der Probe auf, der jedoch per EDXS nicht quantifiziert wurde. Diese Schicht kann durch die Oberflächenbehandlung der Probe vor dem Dreipunktbiegeversuch erklärt werden.

Dieses Phänomen des porösen Kerns trat nur bei wenigen Proben auf, wobei sich keine Systematik zwischen verwendetem Presswerkzeug, Ausgangspulver oder Temperaturprogramm erkennen ließ. Zum Vergleich sei auf **Abb. 3.69** (S. 139) verwiesen, wo sich keine Inhomogenität finden ließ. Eine mögliche Erklärung wäre die Temperatur- und Stromdichteverteilung im Presswerkzeug und in der Probe, die geringfügig zwischen den Versuchen variieren könnte (vgl. auch **Abb. 3.10**, S. 54).

3.2.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Wie aus der Pulvermetallurgie bekannt, ist bei steigendem Pressdruck eine höhere Dichte erreichbar [190]. Da die Temperaturverteilung sowohl in der Graphitmatrize als auch in der Probe bei den untersuchten Temperaturen von $< 900\text{ °C}$ einen Gradienten zeigt, scheint es notwendig zu sein, die SPS-Synthese bei möglichst hohem Pressdruck, wodurch der Widerstand in der Pulverschüttung gesenkt werden kann, und geringer Wandstärke der Matrize, wodurch die Probe aufgrund des Stromflusses stärker geheizt wird, durchzuführen. Die mechanische Stabilisierung der Matrizen durch Ringe aus CFC oder Stahl ermöglicht beides, einen höheren Pressdruck bei geringerer Wandstärke.

3.3 Synthese und Eigenschaften der intermetallischen Phase Mg_2Si

3.3.1 Schmelzmetallurgische Herstellung

Die schmelzmetallurgische Herstellung von Mg_2Si wird, wie in 1.1.2 beschrieben, durch die stark unterschiedlichen Schmelzpunkte der beiden Komponenten (Mg - 650 °C, Si - 1440 °C), die Reaktivität der Schmelze mit der Umgebung und den hohen Dampfdruck von Mg erschwert. Für die Synthese wurden 0,8195 g Magnesiumgranulat (99,99 %) und 0,4729 g Siliciumstücke (99,9999 %) in einem Tantaliegel mit Durchmesser 10 mm unter Argonatmosphäre eingeschmolzen, um den Verlust von Mg durch Verdampfen zu verhindern. Die Ampulle wurde unter Argon in einem Hochfrequenzofen bis ca. 100 °C über den Schmelzpunkt von Mg_2Si auf 1200 °C erhitzt und langsam abgekühlt. Das Resultat ist ein blauer, spröder Regulus, der jedoch keinerlei Hinweise auf eine Volumenzunahme vom flüssigen in den festen Zustand gibt, wie dies in [8] beschrieben ist.

Anhand metallographischer Untersuchungen und EDXS-Messungen ist im Randbereich der Probe einen geringer Teil an Mg vorhanden (vgl. **Abb. 3.15**). Dies kann durch die oben genannte Einwaage erklärt werden, woraus sich ein sehr geringer Überschuss von 66,69 At.% Mg ergibt (Sollwert: $66,6\bar{6}$).

3.3.2 Chemische Zusammensetzung

Im folgenden Abschnitt wird die Zusammensetzung der Mg_2Si -Phase anhand unterschiedlicher Methoden und strukturell gleicher Phasen diskutiert. Dabei werden vor allem die Ergebnisse aus WDXS-Analysen ausgewertet. Trotz einer Genauigkeit der Methode von ca. 0,5 At.% ist aus den Messergebnissen, deren Zahlenwerte hier verglichen werden, eine deutliche Tendenz erkennbar. Die oben genannte Zusammensetzung Mg/Si mit dem geringen Mg-Überschuss wurde gewählt, um die Mg-Verluste durch den sich bei 1200 °C bildenden Mg-Dampf innerhalb der Ampulle zu kompensieren. Die WDXS-Analyse der Hauptphase in **Abb. 3.15** ergibt in Bezug auf Mg- und Si-Elementstandards eine Zusammensetzung von 66,42(3) At.% (63,16 Gew.%) Mg und

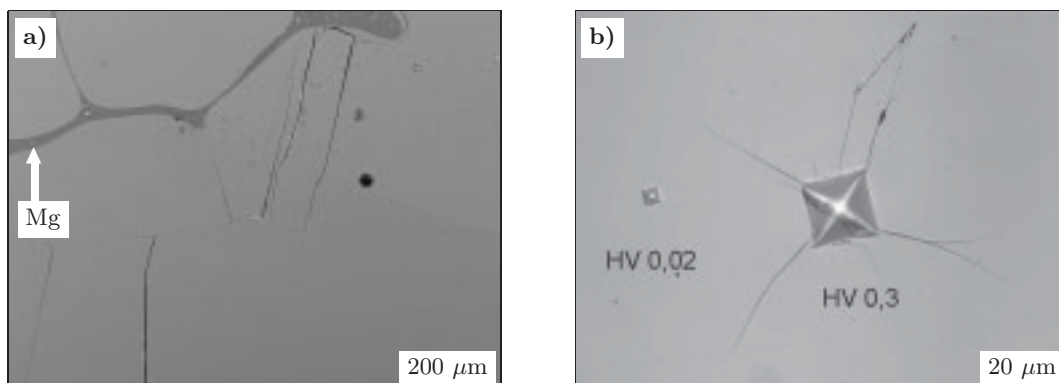


Abb. 3.15: REM-Bilder einer metallographisch präparierten Mg_2Si -Probe der Startzusammensetzung 66,69 At% Mg, 33,31 At. %Si. Deutlich sind Mg als Nebenphase und Risse in der Hauptphase erkennbar. Im Teilbild **b)** sind die Vickershärteeindrücke gezeigt.

33,58(3) At.% (36,89 Gew.%) Si was Mg_{1,978(3)}Si entspricht. Es läge ein geringer Überschuss an negativen Ladungen vor, der den n-halbleitenden Charakter von Mg₂Si bestätigen würde. Demzufolge lässt sich vermuten, dass das Verhältnis von Mg zu Si in der Phase Mg₂Si nicht exakt 2 zu 1 ist.

Das sehr empfindliche Verfahren der optischen Emissionsspektroskopie (OES) benötigt vollständig gelöste Proben, die sich bei der Materialkombination mit den untersuchten Lösungsmitteln nicht erzeugen ließen. Entweder ist noch ungelöstes Si vorhanden oder durch die Bildung von Silanen verdampft Si mit dem Lösungsmittel, so dass eine Quantifizierung nicht möglich ist. Deswegen wurden röntgenographische Daten aufgezeichnet und analysiert. Die Verfeinerungen von Einkristall- und Pulverdaten ergeben eine geringe Abweichung von der theoretischen Zusammensetzung zu Mg_{1,99(2)}Si bzw. Mg_{1,92(2)}Si (vgl. **Tab. 3.2**). Vor allem aus den Einkristalldaten läßt sich die obige Messung nicht bestätigen, allerdings ist ein Trend zu einem geringen Mg-Mangel erkennbar.

Unterstützt werden die Ergebnisse der WDXS-Analyse durch EDXS-Messungen an derselben Probe sowie Proben, die mit 3 At.% Cu bzw. Ag erschmolzen wurden (vgl. Abschnitt 3.6.3), wenn man das Verhältnis Mg/Si betrachtet. Wie in der Literatur [90; 96; 99; 100] bekannt, ist eine Dotierung von Mg₂Si mit Cu und Ag möglich, die durch EDXS-Messungen mit 0,29(5) At.% Cu und 0,26(4) At.% Ag bestätigt werden kann. Hierbei sollte allerdings die Qualität stärker gewichtet werden als der quantitativ bestimmte Wert, da die Bestimmung nicht im Vergleich zu einem Standard durchgeführt wurde. Auffällig ist jedoch die Tatsache, dass sowohl mit als auch ohne Berücksichtigung des Ag-Gehalts zugunsten der positiven Ladungsträger des Mg ein geringer Überschuss an Si entsprechend Mg_{1,96(2)}Si vorhanden ist, wie dies in **Tab. 3.2** zusammengefasst ist.

In Analogie wurde ein Probe entsprechend der Zusammensetzung Mg₂Sn synthetisiert. Aus der licht- als auch der elektronenmikroskopischen Untersuchung sind im metallographischen Schliff neben der Hauptphase kleine Gebiete der eutektische Zusammensetzung (≈ 90 at.% Sn) zu

Tab. 3.2: Zusammensetzung von „Mg₂Si“ anhand unterschiedlicher Messmethoden der reinen Substanz sowie schmelzmetallurgisch erzeugten Verbunden mit Cu und Ag, der ternären Phasen mit Li (vgl. Abb. 3.32, S. 86) und Sb (vgl. Abschnitt 3.5.2) und der Phase Mg₂Sn.

	Mg ₂ Si	Mg ₂ Si + Cu	Mg ₂ Si + Ag	Mg ₂ Sn	Li _{1,20} Mg _{1,40} Si	Mg _{1,94} Si _{0,88} Sb _{0,12}
EDXS ⁽¹⁾	Mg _{1,96(2)} Si	Mg _{1,985(5)} Si	Mg _{1,92(2)} Si	Mg _{1,98(9)} Sn		Mg _{1,9(1)} (SiSb) ⁽⁷⁾
EDXS ⁽²⁾		Mg _{2,030(7)} Si	Mg _{1,96(2)} Si			
WDXS ⁽³⁾	Mg _{1,978(3)} Si			Mg _{1,946(2)} Sn	(LiMg) _{1,93(5)} Si ⁽⁶⁾	Mg _{1,98(3)} (SiSb) ⁽⁷⁾
XRPD ⁽⁴⁾	Mg _{1,92(2)} Si					
XRD ⁽⁵⁾	Mg _{1,99(2)} Si					

⁽¹⁾ 3 Messpunkte, ohne Standard

⁽²⁾ Löslichkeit von 0,29(5) At.% Cu bzw. 0,26(4) At.% Ag berücksichtigt

⁽³⁾ 8 Messpunkte, Si- bzw. Sn-, Mg-Elementstandard; ⁽⁴⁾ Rietveld, Pulver; ⁽⁵⁾ Rietveld, Einkristall

⁽⁶⁾ in Bezug auf Li_{2x}Mg_{2-x}Si²⁺Si⁴⁻; ⁽⁷⁾ in Bezug auf Mg_{2-x/2}Si_{1-x}Sb_x³⁻

erkennen. Die Zusammensetzung der Hauptphase ergibt sowohl aus der EDXS- als auch aus der WDXS-Messung einen geringen Sn-Überschuss, was die obige Behauptung bekräftigt.

Auch bei der ternären Phase mit der Ausgangszusammensetzung $\text{Mg}_{1,94}\text{Si}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ entsprechend der Formel $\text{Mg}_{2-x/2}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$, die in Abschnitt 3.5.2 beschrieben wird, und der Phase $\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,40}\text{Si}$ entsprechend der Zusammensetzung $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$, die in Abschnitt 3.4.1.2 detailliert dargestellt wird, ergibt die Berechnung der Zusammensetzung laut WDXS-Messungen im Vergleich zu Elementstandards einen geringen Überschuss an Si bzw. Sb. Das entspräche den oben genannten Behauptungen.

In [20] wird bei der Phase Mg_2Si der Mg-Gehalt mit 63,34 Gew.% angegeben, der geringfügig unterhalb des theoretischen Wertes von 63,38 Gew.% liegt und die oben erwähnten Daten eines geringen Si-Überschusses unterstützt.

Im Gegensatz dazu könnte aus den Daten in [114] eine geringe Phasenbreite von Mg_2Si angenommen werden, da das Verhältnis von Mg zu Si als nahe bei zwei auf der Mg-reichen Seite beschrieben wird. In [39] wird anhand der Ladungsträgerkonzentration von einer Mg-reichen Mg_2Si -Phase eine Löslichkeit von 10 ppm Mg in Mg_2Si angenommen. Das widerspräche der obigen Beobachtung ebenfalls.

Neben der chemischen Zusammensetzung erlaubt die Bestimmung des Gitterparameters eine Beurteilung einer möglichen Phasenbreite. Für eine Probe auf der Si-reichen Seite mit der nominalen Zusammensetzung $\text{Mg}_{1,763(3)}\text{Si}$, in der freies Si mit XRPD detektierbar ist, lässt sich der gleiche Wert des Gitterparameters a mit $6,3514(1)$ Å bestimmen wie für eine Mg-reiche Probe, in der freies Mg erkennbar ist ($\text{Mg}_{2,346(4)}\text{Si}$ $a = 6,3514(2)$ Å). Demnach weist die Phase Mg_2Si , wie aus der Literatur bekannt, keinen messbaren Homogenitätsbereich auf.

Im Vergleich dazu kann ein etwas größerer Wert des Gitterparameters bei der Cu-dotierten Phase mit $6,3533(2)$ Å und bei der Ag-dotierten Probe mit $6,3535(2)$ Å bestimmt werden, der die Löslichkeit dieser Elemente in Mg_2Si unterstützt.

Aufgrund des in der Literatur für Mg_2Si beschriebenen n-halbleitenden Charakters, der durch die Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes und des Seebeckkoeffizienten von Mg_2Si in Abschnitt 3.3.7 bestätigt werden kann, ist von einem geringen Elektronenüberschuss in der Mg_2Si -Struktur auszugehen. Eine Erklärung für den Si-Überschuss könnten Leerstellen im Mg-Teilgitter sein. Dadurch könnte eine geringe Phasenbreite bzw. Löslichkeit von Mg in Mg_2Si existieren, die die oben erwähnten Daten aus [39] erklären würde. Allerdings sollte sich dann auch die halbleitende Eigenschaft von n nach p ändern. Das wurde nicht beobachtet.

Weder durch EDXS/WDXS-Messungen noch durch H-, N- oder O-Analyse kann eine Verunreinigung nachgewiesen werden, wodurch möglicherweise der n-halbleitende Charakter verstärkt werden könnte, wie dies z. B. für die Dotierung mit Sb, Te oder Bi aus [98–102] bekannt ist. Dabei ist zu bedenken, dass die Genauigkeit der WDXS-Analyse wie oben erwähnt bei ca. 0,5 At.% liegt. Ebenso ist zu nennen, dass die Zusammensetzung Mg_2Si bei den meisten Ergebnissen innerhalb des Bereiches der dreifachen Standardabweichung liegt. Allerdings ist auffällig, dass bis auf die EDXS-Analyse der Cu-dotierte Probe alle Ergebnisse auf der Si-reichen Seite liegen, wodurch die Behauptung eines geringen Mangels an Mg in Mg_2Si entsprechend $\text{Mg}_{1,98}\text{Si}$ bestärkt wird, und damit das n-halbleitende Verhalten erklärt werden kann.

3.3.3 Festkörpersynthese während des SPS-Prozesses

Mit Hilfe des SPS-Verfahrens ist die Phasenbildung von Mg_2Si aus MgH_2 und Si unterhalb des Schmelzpunktes von Mg möglich [71], so dass auf den bisherigen Erkenntnissen aufgebaut werden kann. Das Ziel, die mechanischen Eigenschaften hinsichtlich der Sprödigkeit von Mg_2Si zu verbessern, erfordert eine detaillierte Untersuchung der Phasen- und Gefügebildung während des SPS-Prozesses.

3.3.4 Voruntersuchungen

Als erster Versuch wurde ein Schichtsystem aus gepulvertem MgH_2 und Si bei 600 °C für 30 min mit einer Heizrate von 20 K/min in der SPS-Anlage gesintert. Deutlich kann man in der lichtmikroskopischen **Abb. 3.16a** im unteren Bereich unveränderte Si-Körner erkennen, die durch eine homogene Schicht Mg_2Si von Mg getrennt sind. Das kann durch EDXS-Messungen bestimmt werden. Weiterhin sind im Mg-Gebiet dünne Linien erkennbar, die von MgO verursacht werden, welches sich an den Korngrenzen anreichert und ebenfalls durch EDXS-Analysen bestimmbar ist. Auffällig ist die erhöhte Konzentration der Linien im Bereich der Mg_2Si -Schicht, die durch den größeren Diffusionskoeffizienten des Mg erklärt werden kann. In Bezug auf die Grenzlinie Mg/Si wächst die Mg_2Si -Schicht schneller auf der Si- als auf der Mg-Seite. Es gelangt mehr Mg auf die Si-Seite, wobei es scheint, dass die MgO Verunreinigungen an die Mg_2Si -Schicht wandern und sich dort anreichern.

Das Gefüge, welches in **Abb. 3.16b** dargestellt ist, erhält man, wenn fraktioniertes Si-Pulver ($200\text{-}250\text{ }\mu\text{m}$) in einem Überschuss von MgH_2 gesintert wird (600 °C , 30 min, 20 K/min). Auch hier lassen sich die drei Phasen Mg, Si und Mg_2Si deutlich unterscheiden. Ebenso sind Risse im Mg_2Si und die durch MgO verursachten Linien zu erkennen. Geht man von einer durchschnittlichen Mg_2Si -Schichtdicke von $40\text{ }\mu\text{m}$ um die Si-Körner aus, so ergibt sich bei den Sinterbedingungen von 600 °C und 30 min eine maximale Si-Pulverpartikelgröße von $80\text{ }\mu\text{m}$, um das Si vollständig aufzulösen. Ebenso müssen die Si-Partikel vollständig von MgH_2 umgeben sein. Im unteren Bereich der Abbildung 3.16b sind zwei Si-Partikel nahe beieinander, die man als ein

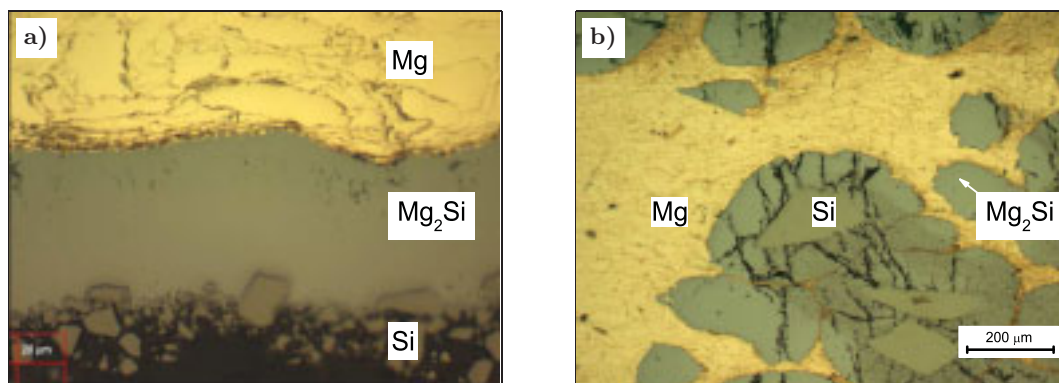


Abb. 3.16: Lichtmikroskopische Aufnahme der Reaktionsschicht Mg_2Si zwischen Mg und Si des Schichtsystems in **a)** (schwarz stellt sich das Einbettmittel dar) und der Si-Körner in der Mg-Matrix in **b)**.

großes Teilchen betrachten kann. Die Mg_2Si -Schicht an der Kontaktstelle ist wesentlich geringer als an den von Mg umgebenden Bereichen, da sich gar kein oder nur wenig MgH_2 zwischen den ursprünglichen Si-Partikeln befand.

Die Risse der Mg_2Si -Schicht um die Si-Bereiche, die in **Abb. 3.16b** deutlich erkennbar sind, entstehen höchstwahrscheinlich beim Abkühlen und werden durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Si mit $4 - 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, Mg_2Si mit $14,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [217] und Mg mit $24 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ verursacht. Daraus ergibt sich die Forderung nach einer kleinen Pulverpartikelgröße des Si von $< 80 \mu\text{m}$ und einer homogenen Verteilung von MgH_2 und Si, was durch eine Behandlung in der Planetenkugelmühle erreichbar ist.

Wird das Ausgangspulver MgH_2 im SPS-Prozess zu Mg und H bzw. H_2 umgesetzt, kann man die Zersetzungstemperatur anhand der Abweichung von der Basislinie des aufgezeichneten Kammerinnendrucks (Vakuumpkurve) mit ca. $430 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmen, deren Wert gut mit den Literaturdaten übereinstimmt (DTA $437 \text{ }^\circ\text{C}$ [71], $444 \text{ }^\circ\text{C}$ [178], $447 \text{ }^\circ\text{C}$ [187]). Nach einer 60-minütigen Mahlbehandlung bei 600 U/min findet die Zersetzung bei ca. $390 \text{ }^\circ\text{C}$ statt, die durch die mechanische Aktivierung und die β - γ -Umwandlung von MgH_2 erklärt werden kann. In **Abb. 3.17** sind die Röntgenpulverdiffraktogramme des Ausgangszustandes von MgH_2 und des gemahlten Pulvers sowie die Reflexlagen der drei bekannten MgH_2 -Modifikationen gegenübergestellt.

Eine weitere Absenkung der Zersetzungstemperatur von MgH_2 auf $360 \text{ }^\circ\text{C}$, die bei $260 \text{ }^\circ\text{C}$ beginnt (vgl. Abb. 3.1, S. 43), wird bei der gemahlten Pulvermischung MgH_2/Si beobachtet.

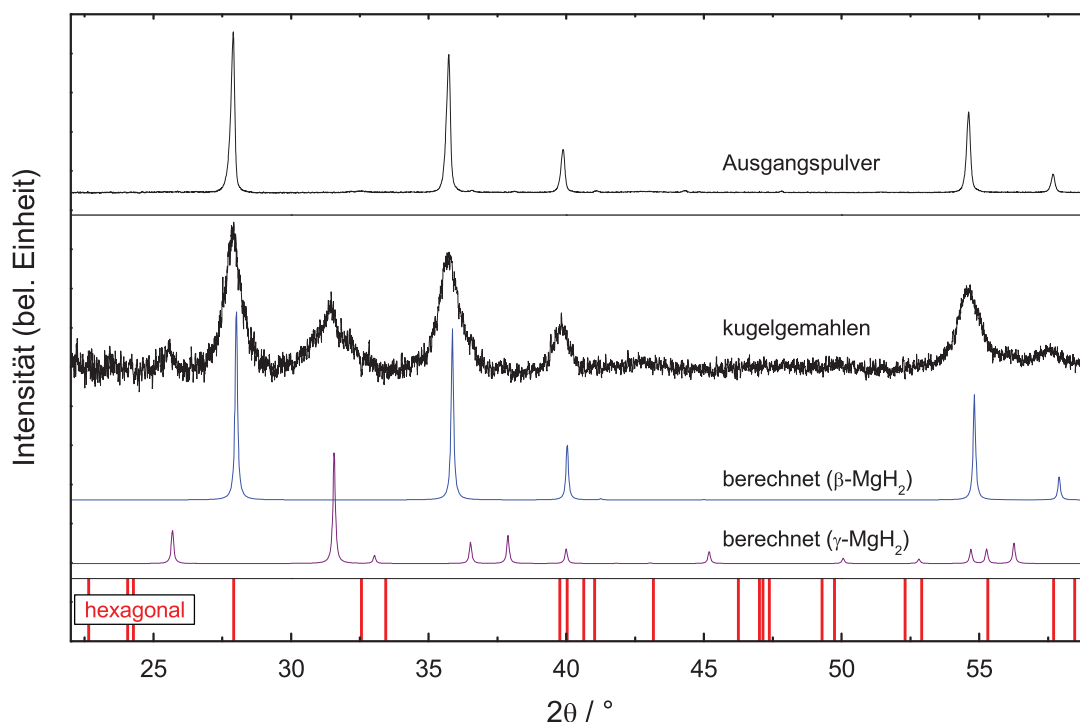


Abb. 3.17: XRPD des Ausgangspulvers von MgH_2 und nach dem Kugelmahlen im Vergleich zu den berechneten Diagrammen und der Reflexlage der hexagonalen MgH_2 -Modifikation.

Die Zersetzung von MgH₂ in einer gemahlten Pulvermischung MgH₂/Si beginnt nach [218] bei 295 °C. Das ist etwas höher als die hier bestimmten 260 °C und kann durch die unterschiedliche Mahlbehandlung in [218] von 400 U/min für 60 min in einer Mahlgarnitur aus Stahl begründet sein.

Erklärungen für die geringere Zersetzungstemperatur von MgH₂ können folgende Annahmen sein:

Erstens, die Umwandlung von β -MgH₂ in die γ -Modifikation durch die mechanische Behandlung in der Planetenkugelmühle;

Zweitens, die mechanische Aktivierung des Pulvers, resultierend in einer kleineren Pulverpartikel- und Kristallitgröße, die durch die spröden Si-Pulverpartikel verstärkt wird, indem die Si-Partikel wie Keile wirken und die Zerkleinerung von MgH₂ begünstigen und

Drittens, der SPS-Effekt, der vor allem von der elektrischen Leitfähigkeit des zu sinternden Materials und des verwendeten Matrizenmaterials abhängt. Durch den Zusatz von 33 At.% Si (23,7 Vol.%) in das MgH₂-Pulver wird die elektrische Leitfähigkeit erhöht, die zu einem höherem Stromfluss durch das Pulver, einer stärkeren lokalen Erwärmung und dadurch zu einer scheinbar niedrigeren Zersetzungstemperatur führt. Hier sei auf Abschnitt 3.1 verwiesen, in dem die geschilderten Phänomene eingehender beschrieben wurden.

3.3.5 Festkörpersynthese durch das Heißpressen

Alternativ zu der SPS-Synthese von Mg₂Si wurde das Heißpressen durchgeführt. Dieselbe Ausgangspulvermischung MgH₂/Si wie bei der SPS-Synthese wurde in den gleichen Graphitwerkzeugen bei vergleichbarem Druck von 50 MPa mit einem Temperaturprogramm von 1 h auf 600 °C, einer Haltezeit von 30 min und anschließendem Abkühlen verwendet.

Röntgenographisch lässt sich in der Probe Mg₂Si, Si und Spuren von MgO nachweisen (siehe **Abb. 3.18**). Bedingt durch die längere Prozess- und damit Diffusionszeit, sollte kein Si mehr vorhanden sein. Das MgO in der Probe lässt darauf schließen, dass die Atmosphäre in der Reaktionskammer Spuren von Sauerstoff enthält. Deswegen wurden in diese Richtung keine weiteren Untersuchungen unternommen.

3.3.6 Optimierung der Herstellungsparameter

Eine ausreichende Homogenisierung des Pulvergemisches MgH₂/Si in einer Planetenkugelmühle wird nach 60 min bei 600 U/min erreicht. Es konnte keine Kontamination des Pulvers durch Abrieb bei Verwendung des keramischen Mahlaggregats aus SiAlON festgestellt werden. Durch die Pulverbehandlung mit Hilfe der Planetenkugelmühle kann man von einer reduzierten Pulverpartikel- und Kristallitgröße, Gitterfehlern, aufgebrochenen Oxidschichten und einer homogenen Durchmischung ausgehen. Die röntgenographische Untersuchung der Pulvermischung nach der Mahlbehandlung offenbart neben Si die beiden MgH₂-Modifikationen (γ -, β -MgH₂) und Spuren von Mg und MgO. Demnach wird während des Mahlens ein Teil des β -MgH₂ in γ -MgH₂ umgewandelt. Ein geringer Teil des MgH₂ zersetzt sich in Mg und durch den Sauerstoffgehalt des

Ausgangspulvers MgH_2 (0,25 Gew.% O) bildet sich MgO . Eine Untersuchung der Reaktion aus MgH_2 und Si zu Mg_2Si während des SPS-Prozesses bei unterschiedlichen Temperaturen wurde mit Hilfe von XRPD durchgeführt (vgl. **Abb. 3.19**). Dazu wurde der Prozess nach Erreichen von 280 °C, 320 °C und 400 °C gestoppt, die Probe pulverisiert und mit XRPD analysiert. Bereits nach 280 °C kann Mg_2Si detektiert werden, wobei die Ausgangsstoffe $\gamma\text{-MgH}_2$, $\beta\text{-MgH}_2$, Si und Spuren von MgO ebenfalls vorliegen. Nach 320 °C hat sich das $\gamma\text{-MgH}_2$ zersetzt und nach 400 °C lässt sich kein MgH_2 mehr nachweisen. Ebenso findet sich in keiner Probe freies Mg. Demzufolge reagiert das aus der Zersetzung von MgH_2 resultierende Mg ab 280 °C vollständig mit Si unter Bildung von Mg_2Si . Da es eine gute Übereinstimmung zwischen der Temperaturbestimmung der Reaktionen während des SPS-Prozesses und den DSC-Messungen gibt [71], wurde auf zusätzliche DSC-Messungen verzichtet.

Anhand der Datenaufzeichnung während des SPS-Prozesses lassen sich die unterschiedlichen Reaktionsschritte durch die Darstellung des Kammerinnendrucks (Vakuumkurve) und der Verschiebung der Stempel (Stempelweg) in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgen. In **Abb. 3.20** sind die Daten für drei unterschiedliche Pulvermischungen dargestellt. Bei der unbehandelten Pulvermischung tritt bei der Vakuumkurve ein Peak bei ca. 435 °C auf, der sich der Zersetzung des $\beta\text{-MgH}_2$ zuordnen lässt (DTA/TG 437 °C [71]). Anhand des Stempelweges lässt sich eine kontinuierliche Verdichtung der Probe erkennen. Wird die Pulvermischung bei 800 U/min einer 30-minütigen Behandlung ausgesetzt, sind bei der Vakuumkurve deutlich zwei Peaks erkennbar.

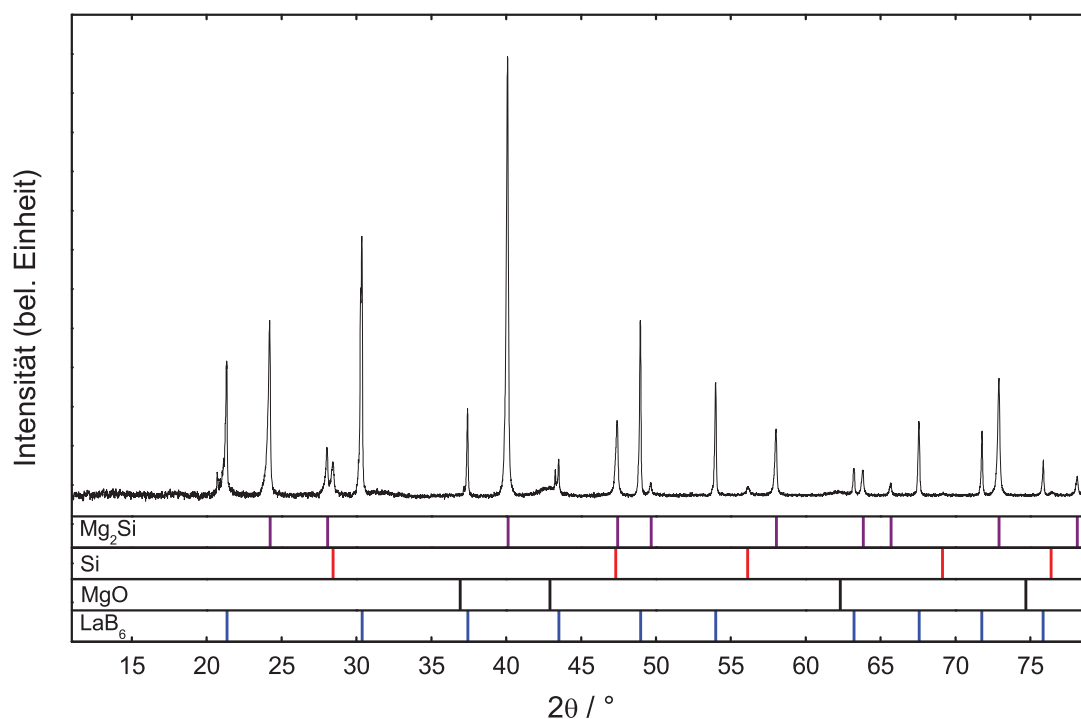


Abb. 3.18: XRPD einer durch das Heißpressen umgesetzten Pulvermischung MgH_2/Si in Mg_2Si .

Die beiden Magnesiumhydride können röntgenographisch detektiert werden, so dass der erste Peak bei ca. 365 °C durch die Zersetzung des γ - MgH_2 erklärt werden kann. Der Unterschied zu der Temperatur von 390 °C [178] kann durch die mechanische Aktivierung (Gitterfehler) und die Reduzierung der Pulverpartikelgröße erklärt werden. Die Zersetzung des Hydrids beginnt anhand der ersten Abweichung von der „Basislinie“ der „Vakuumkurve“ ab 260 °C, und kann γ - MgH_2 zugeordnet werden und liegt nahe dem in [185] berichteten Wert von 270-280 °C. Der zweite Peak bei ca. 450 °C zeigt entsprechend die Zersetzung von β - MgH_2 an. Betrachtet man den Verlauf des Stempelweges, ist eine Stufe zwischen 350 °C und 450 °C erkennbar. Im ersten Verdichtungsschritt bis 350 °C findet die Zersetzung des γ - MgH_2 statt und die Reaktion zwischen Mg und Si zu Mg_2Si . Der zweite Schritt ab 450 °C wird durch die vollständige Umsetzung der Komponenten zu Mg_2Si verursacht. Wird die Pulvermischung bei 800 U/min einer 60-minütigen Behandlung ausgesetzt, lassen sich ebenfalls β - und γ - MgH_2 nachweisen. Ein breiter Peak ist bei der Vakuumkurve erkennbar, der durch die Zersetzung beider Hydride bedingt ist, deren Zersetzungstemperatur durch die mechanische Aktivierung reduziert wurde. Die Zersetzung der Hydride und die Bildung von Mg_2Si finden parallel statt. Die deutliche Stufe beim Stempelweg ist ebenfalls durch die Reduzierung der Zersetzungsreaktion der Hydride bedingt, so dass erst ab ca. 410 °C Mg und Si vollständig zu Mg_2Si umgesetzt werden, was sich durch die weitere Verdichtungsstufe erkennen lässt.

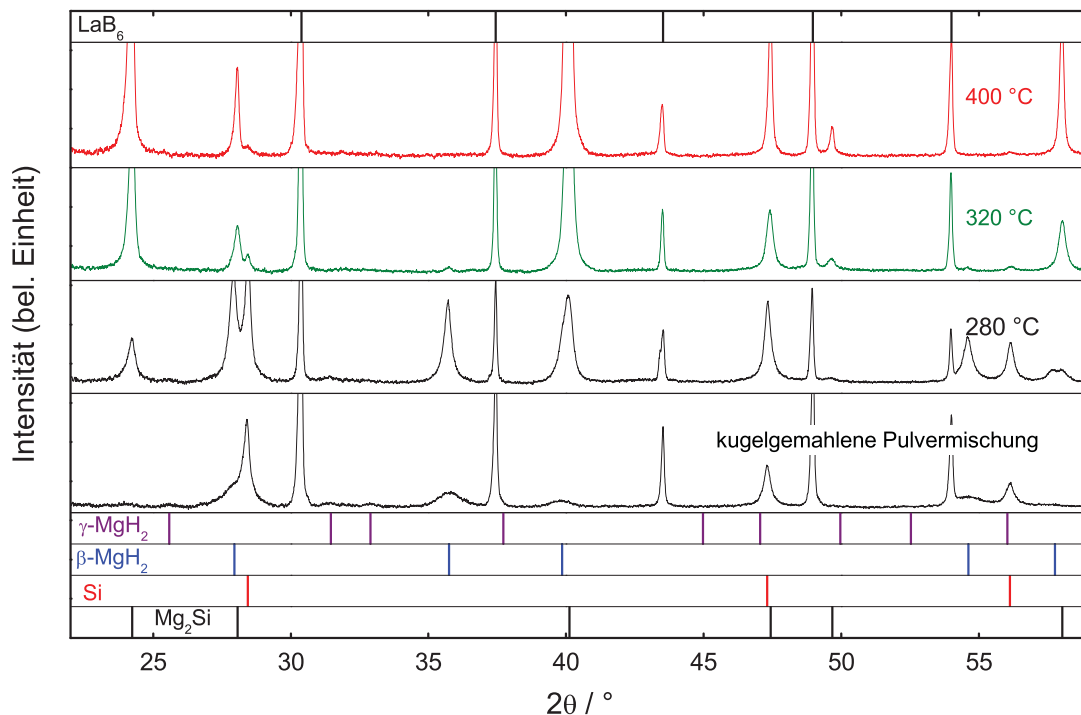


Abb. 3.19: XRPD von Mg_2Si -SPS-Proben aus einer kugelgemahlene Pulvermischung MgH_2/Si , deren Syntheseprozess nach unterschiedlichen Temperaturen (280 °C, 320 °C, 400 °C) abgebrochen wurde.

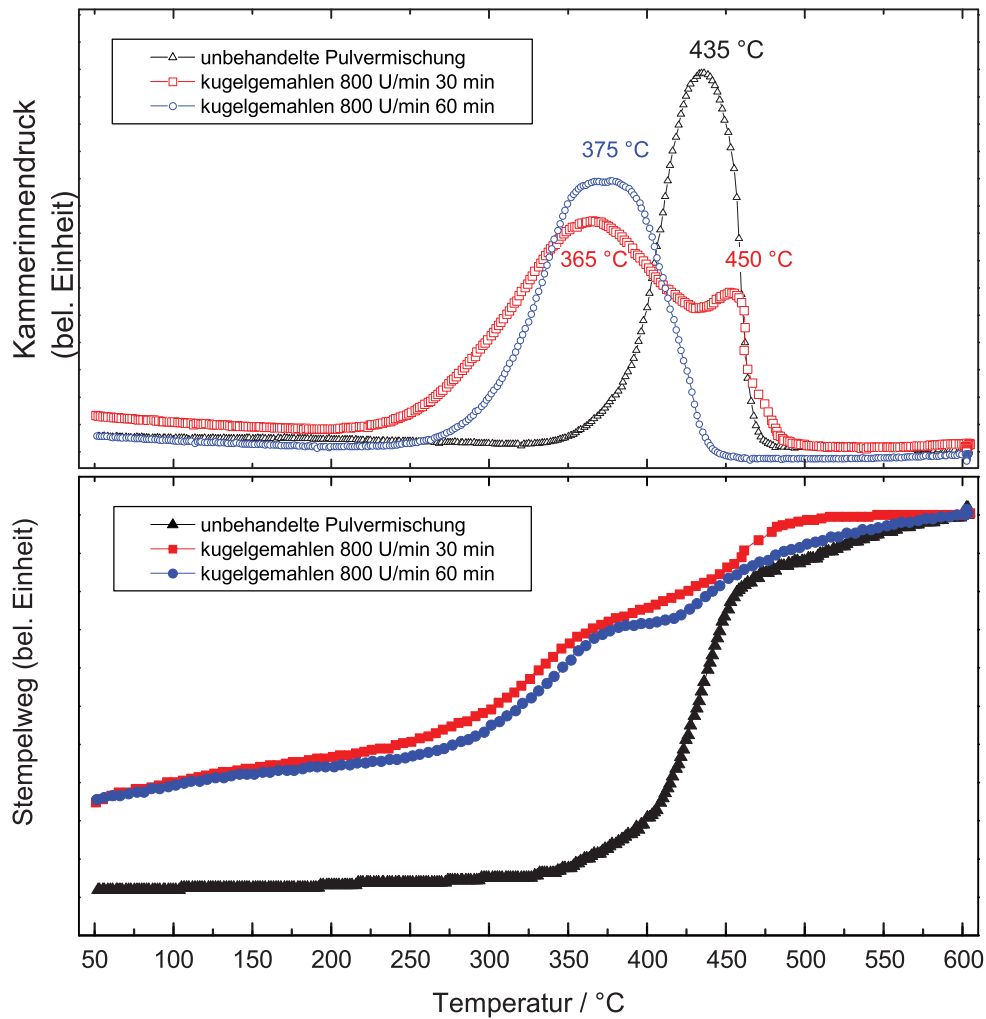


Abb. 3.20: SPS-Daten, die den Kammerinnendruck und die Verschiebung der Stempel über der Temperatur unterschiedlich behandelte MgH_2/Si -Pulvermischungen darstellen. Die Verschiebung der Stempel beträgt ca. 2,5 mm. Der Pressdruck bei der unbehandelten Pulvermischung war geringer, wodurch sich der Verlauf der Stempelverschiebung ergibt.

In **Abb. 3.21** sind die Gefüge zweier SPS-Proben, die bei gleichen Parametern umgesetzt und deren Ausgangsstoffe bei unterschiedlichen Mahlbedingungen behandelt wurden, gegenübergestellt. Bei niedrigem Energieeintrag auf die Pulvermischung kann mit Hilfe von EDXS-Messungen freies Si in der gesinterten Probe detektiert werden. (vgl. **Abb. 3.21a**). Ebenso sind Poren erkennbar. Wird der Energieeintrag während des Mahlens erhöht, ist das Gefüge der gesinterten Probe homogen und dicht. In beiden Fällen können Spuren von MgO an den Korngrenzen nachgewiesen werden.

Auffällig ist vor allem bei den porösen Proben die starke Erwärmung, sobald die Probe zum ersten Mal mit Luft in Kontakt kommt. Die oberflächliche Oxidation mit der Bildung von MgO/SiO_2 kann nach [47] dafür verantwortlich gemacht werden. Im Vergleich zu den kompakten

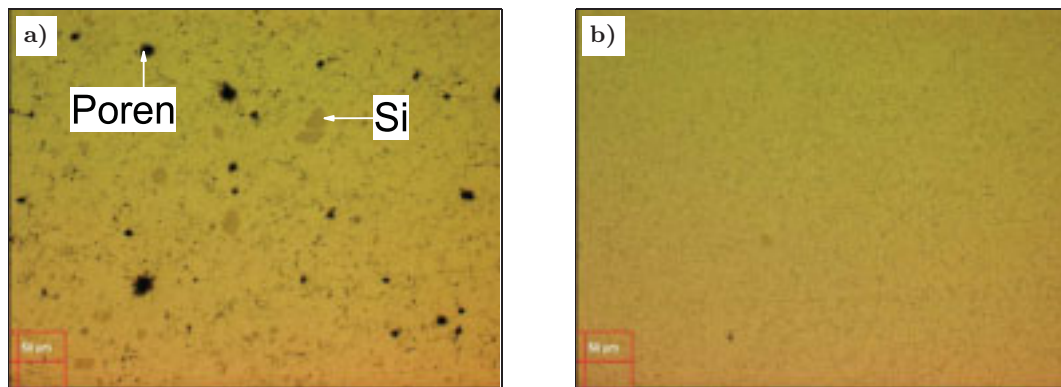


Abb. 3.21: Lichtmikroskopische Darstellung des Gefüges zweier SPS-Proben, die aus unterschiedlich behandelten Pulvermischungen bei 800 U/min für **a)** 30 min und **b)** 60 min mit gleichen SPS-Parametern umgesetzt wurden (600 °C, 20 K/min).

Proben ist die Oberfläche viel größer, wodurch mehr Oxid gebildet wird und die Wärmemenge entsprechend größer ist, die die Probe bis zu 80 °C erhitzt.

Vergleicht man die in der Literatur beschriebene pulvermetallurgische Bildung von Mg_2Si durch mechanisches Legieren oder ähnliche Verfahren, ist ein vollständiger Umsatz zu Mg_2Si bisher nur durch eine Wärmebehandlung möglich. Durch die SPS-Technik und die mechanische Aktivierung der Pulvermischung aus MgH_2 und Si lässt sich die Phasenbildung von Mg_2Si von 430 °C auf 280 °C senken, allerdings ist ebenfalls eine Erwärmung auf 600 °C für einen vollständigen Umsatz notwendig. Im Vergleich zu den Daten aus [71] konnte die Homogenität des Gefüges verbessert und rissfreie Proben im Hinblick auf die mechanische Charakterisierung erzeugt werden. Zusätzlich konnten die mechanische Aktivierung des MgH_2 durch die β - γ -Umwandlung röntgenographisch gezeigt werden.

3.3.7 Thermoelektrische Eigenschaften

Die thermoelektrischen Eigenschaften wurden an einem Stäbchen der Länge 14,60 mm mit einem rechteckigen Querschnitt von 1,75 mm \times 2,10 mm, das aus einer zylindrischen SPS-Probe mit 25 mm Durchmesser geschnitten wurde, bestimmt. In **Abb. 3.22** sind der spezifische elektrische Widerstand ρ , die thermische Leitfähigkeit κ , der Seebeckkoeffizient S sowie der Gütefaktor ZT temperaturabhängig dargestellt. Wie für halbleitende Materialien zu erwarten, nimmt der Widerstand mit steigender Temperatur aufgrund der steigenden Ladungsträgerkonzentration ab.

Die thermische Leitfähigkeit steigt bei tiefen Temperaturen stark an und kann mit dem Debyeschen T^3 -Gesetz angenähert werden, wonach die thermische Leitfähigkeit direkt proportional zur spezifischen Wärme ist. Nach dem Durchlaufen eines Maximums bei ca. 65 K sinkt die thermische Leitfähigkeit und ist proportional zu $1/T$. Dieses Verhalten ist mit der mittleren freien Weglänge der Phononen erklärbar, die den größten Anteil der Wärmeleitung bei Isolatoren tragen. Demnach überwiegt ab $T > 65$ K die Phonon-Phonon-Streuung, wodurch die thermische Leitfähigkeit sinkt.

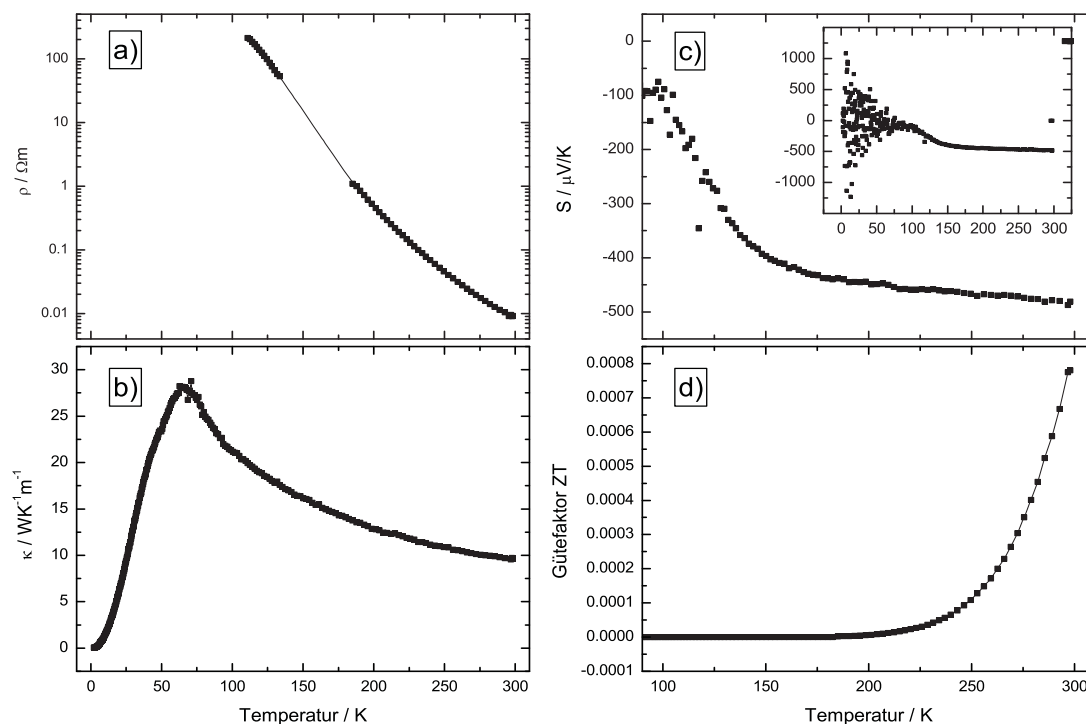


Abb. 3.22: Thermoelektrische Eigenschaften von Mg_2Si . **a)** spezifischer elektrischer Widerstand ρ , **b)** thermische Leitfähigkeit κ , **c)** Seebeckkoeffizient S , **d)** Gütefaktor ZT . Der Datenverlust in Teilbild **a)** ist durch einen temporären Fehler bei der Aufzeichnung des spezifischen elektrischen Widerstandes verursacht.

Das negative Vorzeichen des Seebeckkoeffizienten S spiegelt den n-halbleitenden Charakter wider. Die starke Streuung der Werte von S bei tiefen Temperaturen (< 90 K) ist durch den Messaufbau bestimmt. Bei tiefen Temperaturen steigt der Widerstand der Probe und ist im Bereich der Messapparatur, wodurch sich das Signal/Rausch-Verhältnis extrem verkleinert und die Werte entsprechend streuen.

Der Gütefaktor ZT berechnet sich nach Gleichung 1.4. Der Raumtemperaturwert für ZT von $\approx 0,0008$ stimmt mit dem Wert von 0,0009 aus [75] gut überein. Nach dem in Abschnitt 1.1.5 genannten Kriterium ($ZT > 1$) ist eine thermoelektrische Anwendung des untersuchten Mg_2Si unter diesem Gesichtspunkt bei Raumtemperatur nicht effizient. Ein weiterer Anstieg für ZT bei höheren Temperaturen kann anhand der Daten aus [96; 114] und [99] angenommen werden. In [108] wird der Wert für ZT bei 773 K mit 0,67 angegeben, der vor allem durch die geringere thermische Leitfähigkeit begründet ist. Durch Dotierungen mit Eisen besteht nach [108] eine Möglichkeit den Gütefaktor weiter zu erhöhen, wodurch sich eine Anwendung von Mg_2Si als Thermoelektrikum bei hohen Temperaturen ergeben kann.

In [114] werden die thermoelektrischen Eigenschaften von Mg_2Si -Kristallen angegeben, die durch die vertikale Bridgman-Methode erhalten wurden. Drei unterschiedliche Startzusammensetzungen wurden gewählt. Die Probe mit der Zusammensetzung 60/40 At.% (Mg/Si) auf der Si-reichen Seite von Mg_2Si zeigt im XRPD Si, und im metallographischen Schliff ist neben Mg_2Si das eu-

tektische Gemisch Mg₂Si-Si zu erkennen. Ebenso ist die Probe mit 67/33 At.% zweiphasig. Bei der Zusammensetzung 70/30 At.% kann eine röntgenographisch und metallographisch einphasige Probe erzeugt werden. Die folgenden Werte sind aus den in [114] abgebildeten Diagrammen entnommen. Die elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur der Si-reichen Proben ist mit ca. 10 Ωm und 13 Ωm größer als der Messwert der einphasigen Probe mit ca. 0,5 Ωm, der wiederum deutlich über dem hier bestimmten Wert der SPS-Probe von 0,009 Ωm liegt. Der Seebeckkoeffizient von -200 μV/K ist ungefähr halb so gross wie der Wert der zweiphasigen Proben mit ca. -400 μV/K. Der hier bestimmte Wert von -500 μV/K liegt nahe dem Bereich der zweiphasigen Proben und stimmt gut mit dem in [39] ermittelten Wert von -505 μV/K überein.

In [96] wird der spezifische elektrische Widerstand von Mg₂Si-Einkristallen bei 300 K mit 0,09 Ωm bestimmt. In der darauf aufbauenden Arbeit [99] über die Messung des Seebeckkoeffizienten S wird vor allem der Einfluss der Phononen auf S diskutiert. Durch Dotierung wird die Streuwirkung der Phononen erhöht, die in einem geringeren Wert für S resultiert. So kann bei 20 K der Betrag von S für reines Mg₂Si mit ca. 3200 μV/K und für das mit Ag-dotierte Material mit ca. 200 μV/K bestimmt werden. Bei einkristallinen Proben mit glatten Oberflächen wirkt sich ebenfalls die Probengeometrie auf die ermittelten Werte aus.

Die Unterschiede der oben genannten Werte können durch die Probengeometrie, den Einfluss der Korngrenzen und die Verunreinigungen mit MgO durch den Sauerstoffgehalt des Ausgangspulvers MgH₂ erklärt werden. Durch die Einstellung der Korngröße könnte z. B. die thermische Leitfähigkeit der Probe reduziert werden, wodurch sich die thermoelektrischen Eigenschaften verändern. Gezielte Untersuchungen der Korngröße und möglicher Legierungselemente durch die SPS-Technik wurden hier jedoch nicht durchgeführt.

3.3.8 Zusammenfassung

Mit Hilfe der SPS-Technik ist es möglich aus einer kugelmahlenden MgH₂/Si-Pulvermischung bei 600 °C Mg₂Si phasenrein zu synthetisieren. Stäbchenförmige und zylindrische Proben für die mechanische Charakterisierung können im Labormaßstab hergestellt werden. Weder das Mg-reiche noch das Si-reiche eutektische Gefüge treten auf, allerdings können Spuren von MgO durch den Einsatz des mit 0,3 Gew.% Sauerstoff belasteten MgH₂ nachgewiesen werden. Im Vergleich zur schmelzmetallurgischen Erzeugung von Mg₂Si spielt der hohe Dampfdruck des Mg bei den Synthesetemperaturen von 600 °C keine Rolle. Da weder Mg, Si oder Mg₂Si mit den verwendeten Matrizenmaterialien reagieren, ist eine Verunreinigung mit anderen Elementen ausgeschlossen. Durch die Festkörpersynthese mit Hilfe der Pulvermetallurgie und der SPS-Technik sind auf relativ einfachem Weg vergleichbare Materialeigenschaften wie bei schmelzmetallurgisch erzeugten Proben erreichbar.

3.4 Synthese und Eigenschaften der ternären Li-Mg-X-Phasen

3.4.1 Das System Li-Mg-Si

Um die Eigenschaften der spröden intermetallischen Phase Mg_2Si zu beeinflussen, wurden bisher die Möglichkeiten untersucht, Si durch Homologe teilweise oder vollständig zu ersetzen. Geeignete Elemente, um Mg zu substituieren stellen die Homologen des Mg (Ca, Ba, Sr) dar. Ebenso bietet sich Li durch die ähnlichen Eigenschaften wie Mg, bezeichnet durch die sogenannte Querverbindung im Periodensystem, an. Für die Entwicklung von Li- bzw. Li-Ionen-Batterien werden Phasen in den Systemen Li-Mg-X ($X = Si, Ge, Sn, Pb$) in der Literatur diskutiert, die im Antifluorittyp kristallisieren. Durch den nicht besetzten Oktaederplatz in der Kristallstruktur besteht geometrisch betrachtet die Möglichkeit, Li in die Struktur einzubauen. Weiterhin besteht Interesse die mechanischen Eigenschaften (Festigkeit, Zähigkeit, Dichte) von Mg- und Al-Legierungen durch Ausscheidungen der ternären Li-Mg-Si-Phasen zu verbessern. In der Literatur werden hauptsächlich zwei Möglichkeiten des Einbaus von Li in die Mg_2Si -Struktur diskutiert: erstens, die Einlagerung von Li in das Mg_2Si -Gitter und zweitens, die partielle Substitution von Mg.

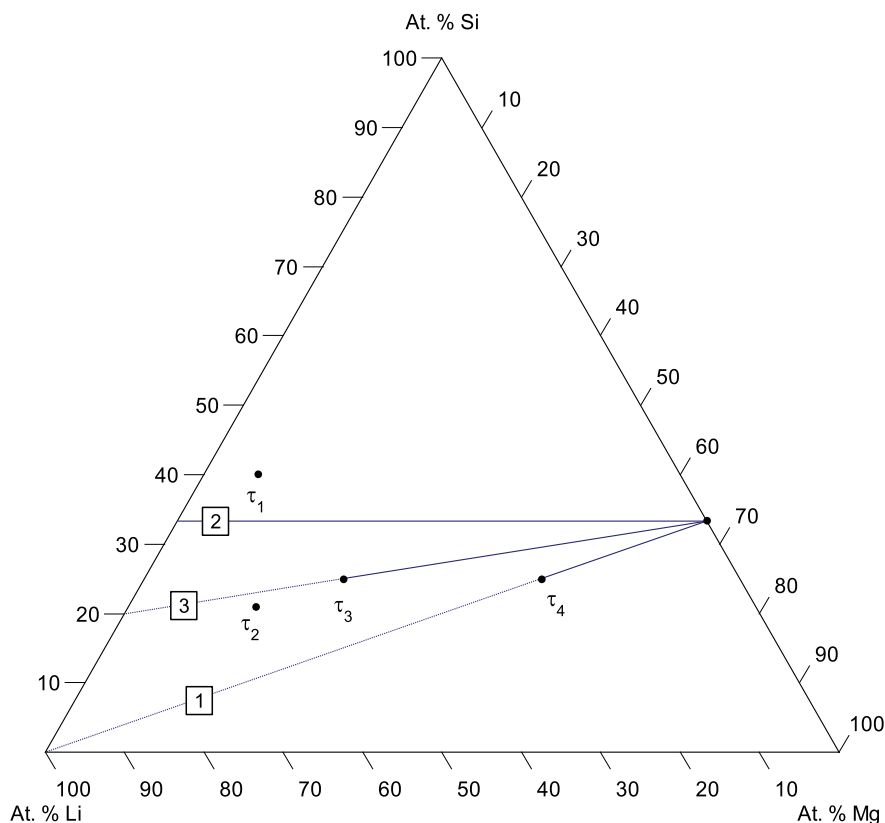


Abb. 3.23: Phasendiagramm Li-Mg-Si, in das die drei Linien, entsprechend der drei unterschiedlichen hier untersuchten Zusammensetzungen Li_vMg_2Si [1], $Li_wMg_{2-w}Si$ [2] und $Li_{2x}Mg_{2-x}Si$ [3], eingezeichnet sind. Zusätzlich sind die in [155] gefundenen „ τ -Phasen“ angegeben.

Es wurden drei Zusammensetzungsreihen untersucht, die durch Linien im Phasendiagramm in **Abb. 3.23** dargestellt sind.

Li_vMg₂Si mit einem variablen Li-Mg-Verhältnis von **Li : Mg = v : 2**. Li wird in das Mg₂Si-Gitter eingebaut ohne das Wirtsgitter zu verändern (Linie **1**).

Li_wMg_{2-w}Si mit einem festen Li-Mg-Substitutionsverhältnis von **Li : Mg = 1 : 1**. Ein Li-Atom ersetzt ein Mg-Atom (Linie **2**).

Li_{2x}Mg_{2-x}Si mit einem festen Li-Mg-Substitutionsverhältnis von **Li : Mg = 2 : 1**. Zwei Li-Atome ersetzen ein Mg-Atom. Dies entspricht dem Zintl-Konzept und einer ladungsausgeglichenen Phase ausgehend von der Schreibweise Li_{2x}⁺Mg_{2-x}²⁺Si⁴⁻ (Linie **3**).

Die ternären Proben, die diesen Zusammensetzungen entsprechen, werden zunächst durch XRPD und Dichtemessung charakterisiert. Die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung erfolgte durch die indirekte Bestimmung von Li aus dem Mg/Si-Verhältnis mit Hilfe von EDXS und WDXS. Detaillierte Informationen zu den einzelnen Phasen lassen sich aus Li-MAS-NMR-Messungen, Röntgenstrukturanalysen und der Härtemessung ermitteln, die im folgenden beschrieben werden. Dabei stellt sich immer wieder die Frage, welche Positionen die Li-Atome einnehmen, die das Mg substituieren. Dies wird in den nächsten Abschnitten anhand unterschiedlicher Daten diskutiert. In **Tab. 6.1** und **Abb. 3.24** sind einige Eigenschaften der Ausgangssubstanzen für die SPS- und Schmelzsynthese zusammengestellt.

3.4.1.1 SPS-Synthese

Das SPS-Verfahren soll, basierend auf den Ergebnissen der Synthese von Mg₂Si, für die Festkörpersynthese von ternären Phasen im System Li-Mg-Si genutzt werden. Ausgangsstoff für die Reaktionen ist ein Gemisch aus LiH, MgH₂ und Si. In dem Si-Pulver konnte kein Sauerstoff detektiert werden, allerdings liegt der Stickstoffgehalt bei ca. 0,18 Gew.%. Die Ausgangspulver LiH und MgH₂ enthalten Sauerstoff bis zu 0,46 Gew.%, der durch die Trägergas-Heissextraktions-Methode nachgewiesen werden kann und anhand von XRPD-Messungen in Form von Li₂O und LiOH bzw. MgO vorliegt (vgl. **Abb. 3.24**). Spuren von Mg und einer unbekannt Substanz oder Phase können im β-MgH₂-Ausgangspulver detektiert werden. Ein Stickstoffgehalt bis zu 1,2 Gew.% kann in MgH₂ gemessen werden, der jedoch nicht in Form einer Phase detektiert werden konnte. Nach der Homogenisierung der Pulver in der Planetenkugelmühle bei 800 U/min und 60 min Mahldauer liegen neben LiH und Si die beiden Phasen β-MgH₂ und γ-MgH₂ und Spuren von Li₂O, LiOH und MgO vor.

Basierend auf der Synthese von Mg₂Si aus MgH₂ und Si wurde dasselbe Temperaturregime (600 °C, 20 K/min, 30 min Haltezeit) für die Probenserie Li_vMg₂Si verwendet. Ein Anstieg des Gitterparameters von 6,3525(2) Å für Mg₂Si auf 6,3565(1) Å für die Hauptphase in der Probe mit der Ausgangszusammensetzung Li_{0,2}Mg₂Si ist festzustellen, der aber mit steigendem Li-Gehalt nicht überschritten wird (vgl. **Abb. 3.25**). Eine verlängerte Haltedauer von 120 min hat einen Anstieg auf 6,3632(2) Å zur Folge, der bei höheren Li-Gehalten wiederum nicht überschritten wird.

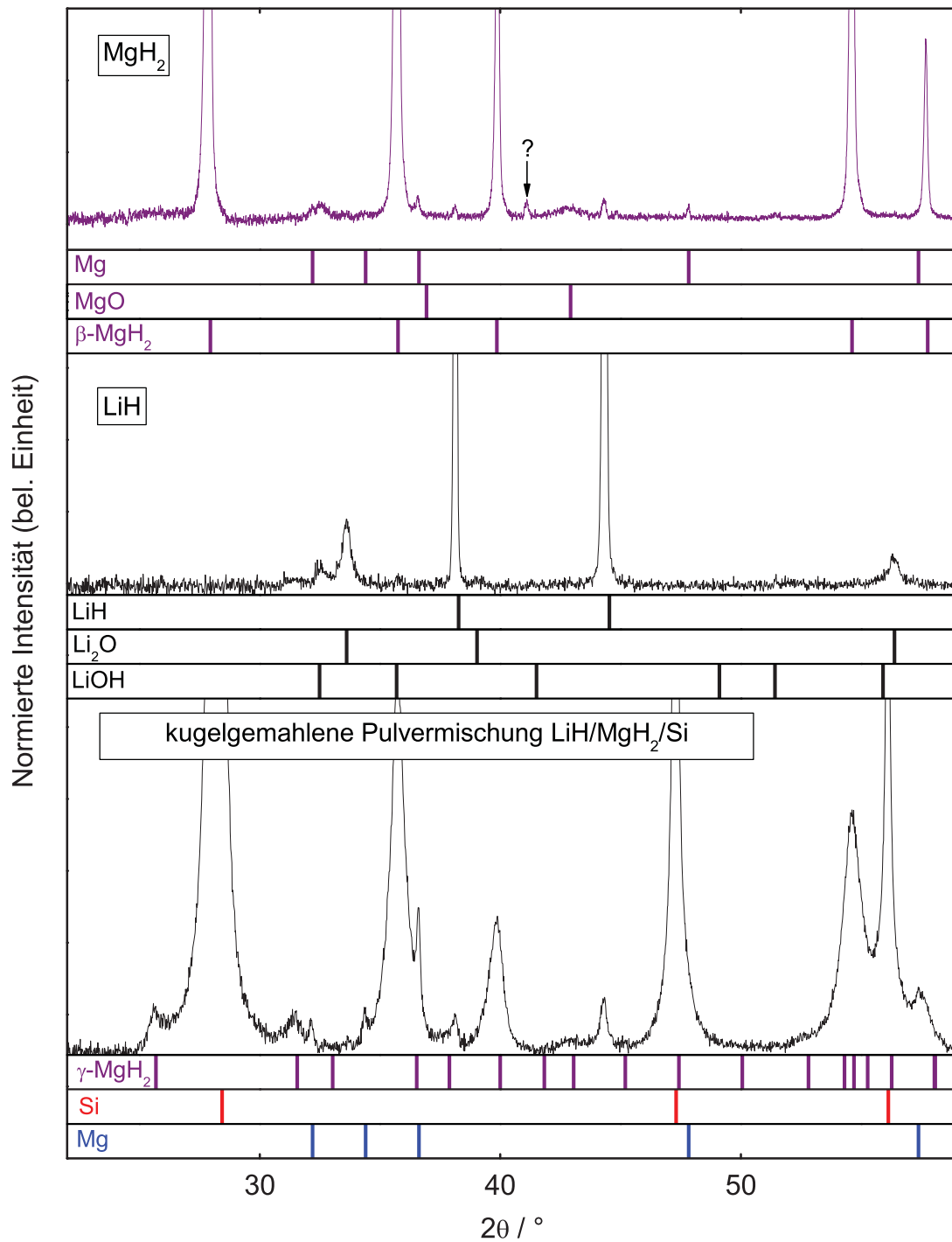


Abb. 3.24: XRPD-Muster der Ausgangsstoffe LiH, MgH₂ und einer bei 800 U/min für 60 min kugelmahlene Pulvermischung LiH/MgH₂/Si.

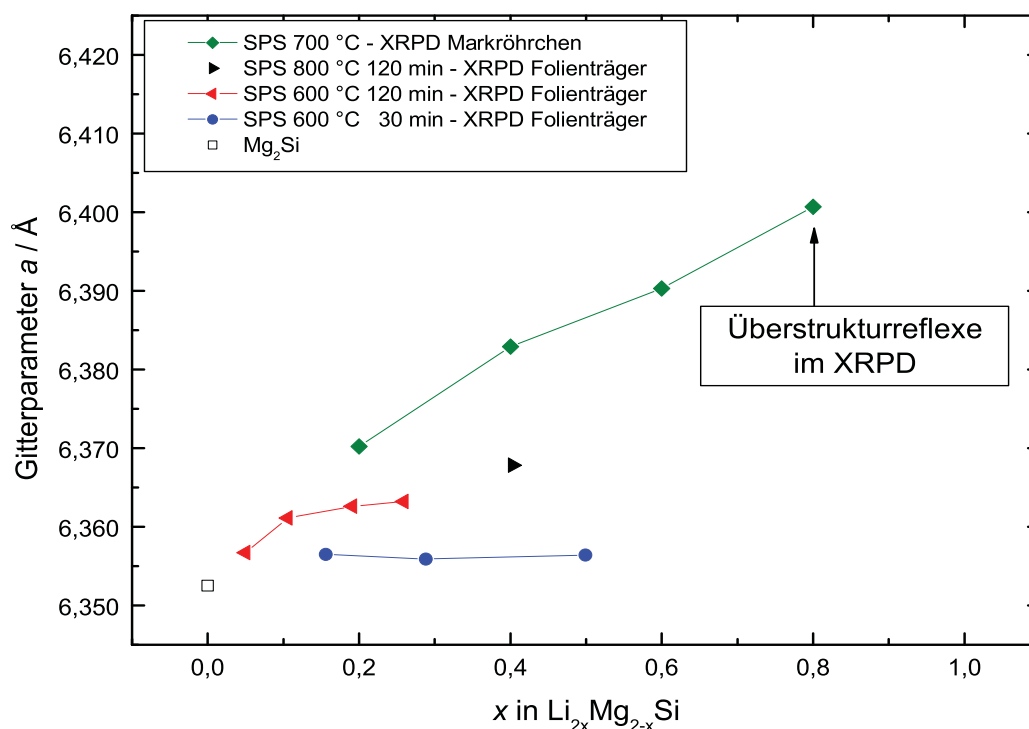


Abb. 3.25: Gitterparameter der SPS- $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Proben in Abhängigkeit des Li-Gehalts und der Herstellungs- und Untersuchungsbedingungen. Für die Probe mit der Startzusammensetzung $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$ treten im XRPD zusätzliche Reflexe auf, die mit der Überstruktur $a' = 2a$ in der Raumgruppe $P43m$ indiziert werden können.

Obwohl laut XRPD in den zuvor beschriebenen SPS-Proben kein LiH detektiert werden konnte, wurde die Temperatur auf 800 °C erhöht, um eine vollständige Zersetzung des LiH zu erreichen. LiH ist das einzige Hydrid, das unter normalem Druck schmilzt, bevor es sich zersetzt, wobei der Schmelzpunkt von LiH bei 688 °C liegt [219]. Während der SPS-Reaktion ist demzufolge ab ca. 670 °C mit zwei temporär flüssigen Phasen LiH (688 °C) und Li (180 °C) zu rechnen, weswegen die Heizrate im Temperaturintervall 620-700 °C auf 1 K/min reduziert wurde. Durch diese niedrige Heizrate sollte der Anteil der flüssigen Phase gering sein, da durch die Temperaturverteilung im Werkzeug und in der Probe nicht das gesamte noch vorhandene LiH aufschmilzt bzw. zersetzt wird. Ist der Anteil der flüssigen Phase zu groß, findet eine spontane Reaktion mit der Probe und dem Werkzeug statt. Anschließend wird ohne Haltezeit sofort abgekühlt, um einen Verlust von Li und/oder Mg zu verhindern. Auffällig ist bei allen Proben die extreme Sprödigkeit, so dass nach dem Ausstoßen aus der Matrize nur Bruchstücke erhalten werden konnten. Bei einigen Proben ist Probenmaterial an den Stempelaußenseiten feststellbar, das auf eine temporär flüssige Phase hinweist, die in den schmalen Spalt zwischen Matrize und Stempel gepresst wurde. Eine Analyse war aufgrund der geringen Probenmenge und der Haftung an den Graphitstempeln nicht möglich. Das Aussehen ist mit dem Rest der Probe vergleichbar, so dass nicht von einer signifikanten Veränderung der Probenzusammensetzung auszugehen ist.

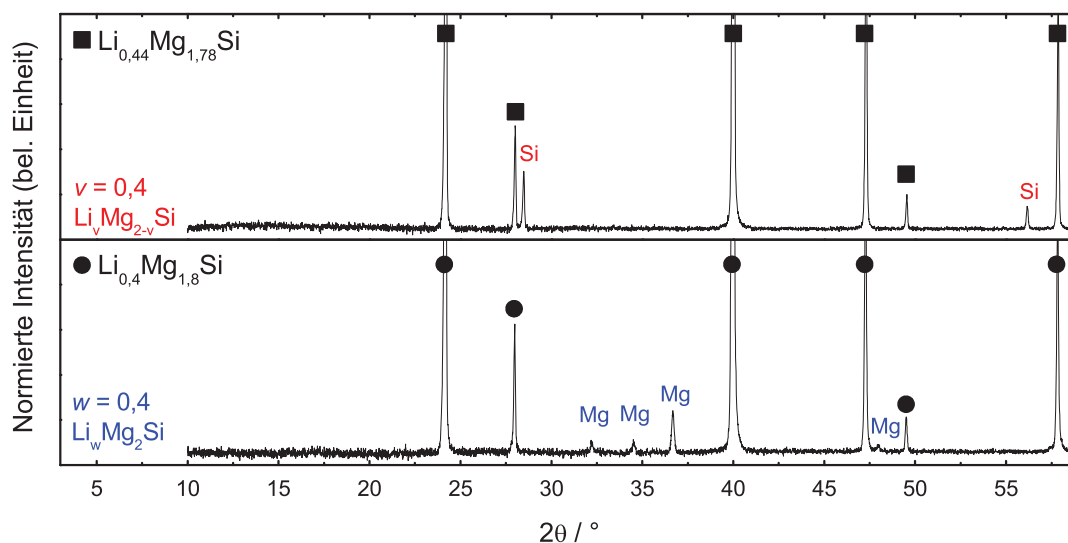


Abb. 3.26: XRPD-Muster der SPS-Proben entsprechend der Ausgangszusammensetzung $\text{Li}_v\text{Mg}_{2-v}\text{Si}$ und $\text{Li}_w\text{Mg}_{2-w}\text{Si}$ mit den Nebenphasen Si bzw. Mg.

Eine lineare Abhängigkeit zwischen chemischer Zusammensetzung und Gitterparameter ist nur für die Li-armen Proben, die bei 600 °C mit 20 K/min (120 min) gesintert worden sind, in **Abb. 3.25** erkennbar. Bei allen Proben aus der Serie $\text{Li}_v\text{Mg}_2\text{Si}$ kann laut XRPD Mg nachgewiesen werden (vgl. **Abb. 3.26**). Die Proben mit der Zusammensetzung $\text{Li}_w\text{Mg}_{2-w}\text{Si}$ mit $w = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ und 1,0 zeigen bei den Li-armen Proben ebenfalls einen Anstieg des Gitterparameters mit steigendem Li-Gehalt, der jedoch wie oben genannt eine obere Grenze aufweist. Bei allen Proben aus der Serie $\text{Li}_w\text{Mg}_{2-w}\text{Si}$ kann laut XRPD Si nachgewiesen werden (vgl. **Abb. 3.26**). Da für die Aufnahme der Röntgenpulverdiffraktogramme bisher die Proben auf Flachbettträgern aufgetragen wurden, ist eine Reaktion mit Luft nicht auszuschließen. Trotz der Probenvorbereitung in der Argonbox und der Verwendung zweier mit Vakuumfett abgedichteten Capton-Folien, zwischen denen sich die pulverisierte Probe befindet, ist eine Veränderung der Probe möglich, die durch Intensitätsunterschiede der Beugungsmuster der einzelnen XRPDs nachweisbar ist. Bei der Versuchsreihe entsprechend der Zusammensetzung $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ mit $x = 0,2, 0,4, 0,6$ und 0,8 wurden deswegen alle Synthese- und Analyseschritte sorgfältig unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Matrice wurde nach dem SPS-Prozess unter strömendem Argon in ein Schlenk-Gefäß transferiert, das sofort evakuiert wurde, um es anschließend in die Argonbox einzuschleusen. Für die Aufnahme von XRPDs wurden die Proben in MARK-Röhrchen nach der beschriebenen Technik gefüllt, verschlossen und gemessen. Des Weiteren wurde ein Kontakt der Probe mit dem Graphitwerkzeug durch Ta-Folie vermieden.

Anhand von XRPD ist wie bei den Serien $\text{Li}_v\text{Mg}_2\text{Si}$ und $\text{Li}_w\text{Mg}_{2-w}\text{Si}$ in allen SPS-Proben der Serie $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ MgO detektierbar, das durch den Sauerstoffgehalt des Ausgangspulvers MgH_2 erklärt werden kann. Außerdem finden sich Spuren von freiem Si in den $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Proben, die durch den Mangel an Mg durch die Bildung von MgO begründet sind, wenn man von der Ausgangszusammensetzung $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ und einer entsprechenden Phasenbildung aus-

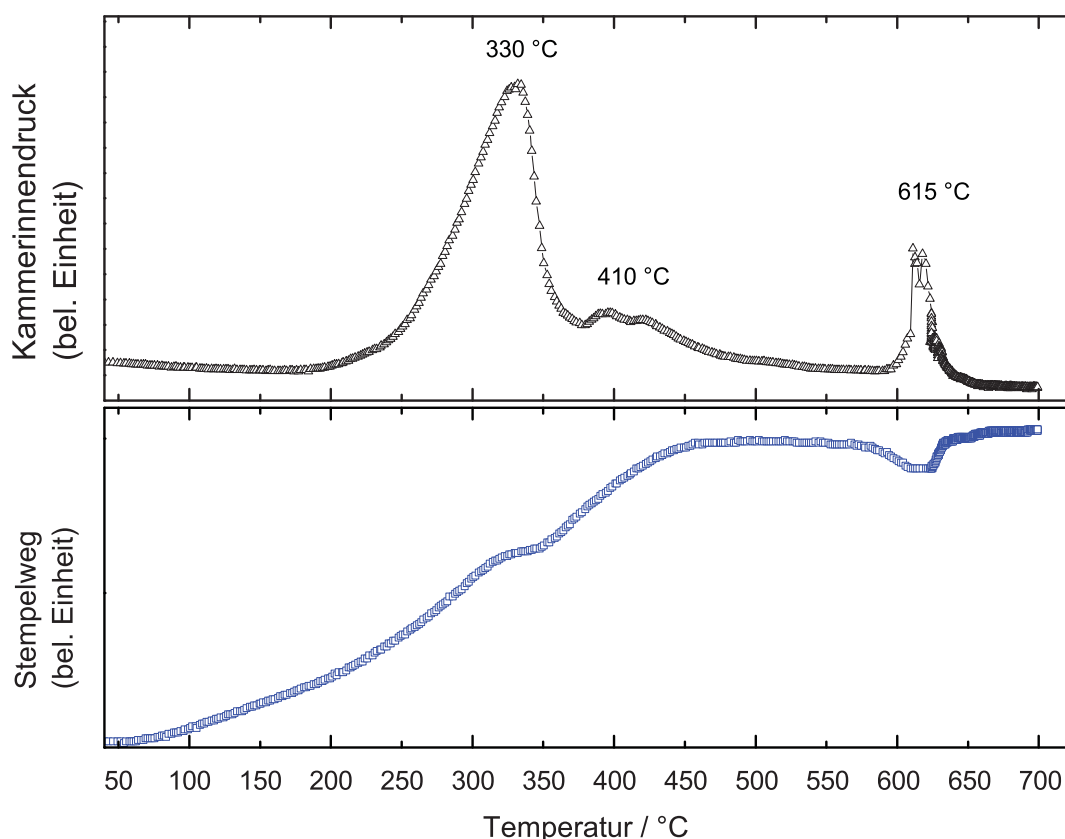


Abb. 3.27: Temperaturabhängige Darstellung des Kammerinnendrucks und der Verschiebung der Stempel während der SPS-Synthese von $\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,40}\text{Si}$ aus einer Pulvermischung $\text{LiH}/\text{MgH}_2/\text{Si}$ mit einer Heizrate von 20 K/min auf 620 °C gefolgt von einer Heizrate von 1 K/min auf 700 °C mit sofortigem Abkühlen.

geht. Außer $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ konnten weder Li noch andere Li-Verbindung gefunden werden. Trägt man den gemessenen Gitterparameter über dem Li-Gehalt auf, liegen die Werte bei den unter Argon gehandhabten $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Proben im Vergleich zu den oben beschriebenen $\text{Li}_v\text{Mg}_2\text{Si}$ - und $\text{Li}_w\text{Mg}_{2-w}\text{Si}$ -Proben vor allem bei den Li-reichen Proben ($x = 0,4, 0,6$ und $0,8$) deutlich höher, wobei sich kein maximaler Wert einstellt. Bis $x = 0,8$ ist ein kontinuierlicher Anstieg des Gitterparameters bestimmbar, der jedoch keinen linearen Verlauf zwischen Gitterparameter und Li-Gehalt erkennen lässt (vgl. **Abb. 3.25**).

Betrachtet man die Prozessparameter, die während der SPS-Reaktion der kugelmahlenden Pulvermischung $\text{LiH}/\text{MgH}_2/\text{Si}$ mit der Ausgangszusammensetzung $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$ und dem Temperaturregime von 620 °C, 20 K/min gefolgt von 700 °C mit 1 K/min aufgezeichnet werden und in **Abb. 3.27** dargestellt sind, so zeigen die Vakuumkurve und die Verschiebung der Stempel drei Bereiche. Der erste Peak in der Vakuumkurve bei ca. 330 °C kann hauptsächlich der Zersetzung von $\gamma\text{-MgH}_2$ zugeordnet werden, da in einer $\text{LiH}/\text{MgH}_2/\text{Si}$ -Pulvermischung, deren Synthese nach 350 °C abgebrochen wurde, laut XRPD neben Mg_2Si nur $\beta\text{-MgH}_2$ sowie LiH und Si vorhanden sind. Aufgrund des geringen Anstiegs des Gitterparameters von $6,3525(2)$ Å

auf 6,3539(3) Å könnte man die Bildung von $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ annehmen. Somit findet ein Teil der Zersetzung des LiH schon unterhalb von 350 °C statt. Dies wird durch Messungen in [218] an einer LiH/Si-Pulvermischung bestätigt, wo die Zersetzung von LiH bei ca. 270 °C beginnt. Wird nach 500 °C der Versuch abgebrochen, ist das MgH_2 (β und γ) vollständig zersetzt und es hat sich eine ternäre Phase entsprechend der Formel $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ mit einem Gitterparameter von 6,3760(2) Å gebildet. LiH, Si und MgO sind mit XRPD immer noch nachweisbar. Demzufolge lässt sich der zweite Peak der Vakuumkurve bei ca. 410 °C der Zersetzung von β - MgH_2 und LiH zuordnen. Ein Gitterparameter von 6,39031(5) Å ist messbar, wenn das Temperaturregime vollständig durchfahren wird (aufheizen bis 620 °C mit 20 K/min, weiteres Heizen auf 700 °C mit 1 K/min). Dabei lassen sich ebenfalls Si und MgO in der Probe durch XRPD nachweisen. Demnach wird durch die Bildung von MgO entsprechend der Formel $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ das Verhältnis von Mg zu Si verändert, woraus ein geringer Si-Überschuss resultiert. Die vollständige Zersetzung der Hydride in der SPS-Probe wird durch eine Wasserstoffanalyse, deren Ergebnis unterhalb der Nachweisgrenze von 0,01 Gew.% liegt, bestätigt. Ebenso ist in [220] beschrieben, dass bei der Herstellung von Silanen im H_2 - bzw. N_2 -Strom bei 480-500 °C mit Hilfe von Mg_2Si als Katalysator keine Veränderung von Mg_2Si mit XRPD nachweisbar ist. Demnach besteht keine nachweisbare Löslichkeit von H bzw. N in Mg_2Si (vgl. auch [221]).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass durch die Mahlbehandlung die Reaktionstemperatur der Hydride reduziert wird und ab 500 °C eine ternäre $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phase vorliegt. Eine Temperatur von 700 °C ist notwendig, um die vollständige Zersetzung von LiH zu erreichen, die durch Wasserstoffanalysen bestätigt wird und sich durch einen größeren Wert des Gitterparameters im Vergleich zu Mg_2Si zeigen lässt. Aufgrund des Sauerstoffgehalts der Ausgangspulvermischung bildet sich MgO, wodurch der vollständige Umsatz von LiH, MgH_2 und Si zu der ternären $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phase partiell verhindert wird und sich deshalb Spuren von Si finden. Weder Li_2O noch andere Li-Phasen lassen sich nachweisen. Ein geringer Abdampfverlust von Li und oder Mg während der SPS-Synthese ist nicht auszuschließen, da z. B. bei hohen Temperaturen um 800 °C ein weißer Niederschlag an dem oberen Abstandshalter erkennbar ist.

3.4.1.2 Schmelzsynthese

Anhand der bisherigen Untersuchungen (SPS) und Erkenntnissen aus der Literatur sollte es möglich sein, ternäre Phasen im System Li-Mg-Si zu erhalten und somit eine Eigenschaftsänderung von Mg_2Si zu bewirken. Kritisch sind bei allen beschriebenen Methoden die Probenpräparation, die chemische Zusammensetzung und die Analysen zu betrachten. Der hohe Dampfdruck des Mg und die stark unterschiedlichen Schmelzpunkte der drei Komponenten erschweren eine schmelzmetallurgische Herstellung. Weiterhin ist die quantitative Zusammensetzung der Proben durch die Eigenschaften der ternären Li-Mg-Si-Phasen schwierig zu bestimmen (vgl. 3.3.2, S. 63).

Um die aus der Literatur beschriebenen Daten zu reproduzieren, wurde versucht die gleichen Bedingungen wie in [155; 156] zu verwenden. Das Aufschmelzen der Proben im Lichtbogenofen führte zu einer starken Dampfentwicklung und einem weißen Niederschlag an den Wandungen,

verursacht durch Magnesium. Diese Methode wurde deshalb nicht weiter verfolgt, sondern die Tantal-Ampullen-Technik verwendet.

Der Schmelzpunkt der ternären Li-Mg-Si-Phasen kann durch DSC- und DTA-Messungen in Abhängigkeit vom Li-Gehalt zwischen 1098 °C und 1050 °C bestimmt werden (**Tab. 3.3**). Nach dem Befüllen und Verschließen der Ampullen wurden diese im Hochfrequenzofen bis auf ca. 1250 °C aufgeheizt, um ein vollständiges Aufschmelzen der gesamten Probe zu erreichen. Das Bewegen der Ampulle während einer 5-minütigen Haltezeit bei 1250 °C soll eine weitere Durchmischung der Schmelze bewirken. Zwischen 1100 °C und 1000 °C wurde mit 10 K/min abgekühlt und danach abgeschreckt. Die Ampullen wurden anschließend unter Vakuum (10^{-5} Pa) nach dreimaligem Spülen mit Argon in Quarzglas eingeschmolzen und für 240 h im Ofen bei 200 °C geglüht, was den Bedingungen in [156] und dem dort dargestellten Phasendiagramm entspricht.

Die Proben konnten nach dem Öffnen der Ampullen in der Argonbox aufgrund ihrer Sprödigkeit herausgebrochen werden. Alle Proben ließen sich für die Röntgenbeugungsuntersuchungen in einer Achat-Reibschale leicht pulverisieren.

Bei den Proben entsprechend der Zusammensetzung $\text{Li}_v\text{Mg}_2\text{Si}$ mit $v = 0,2, 0,5$ und $0,6$ kann optisch eine zweite Phase an den Korngrenzen erkannt werden, die als Magnesium mit Hilfe von XRPD nachgewiesen wurde. Bei der Zusammensetzung LiMg_2Si ($v = 1$) kann als Nebenprodukt ein Li/Mg-Mischkristall der Zusammensetzung $\text{Li}_{21,4(3)}\text{Mg}_{78,6(2)}$ durch WDXS-Messungen identifiziert werden. Dies liegt nahe der in [42] angegebenen eutektischen Zusammensetzung $\text{Li}_{23}\text{Mg}_{77}$ (vgl. Phasendiagramm Abb. 6.2a, S. 172). In der Literatur finden sich geringfügig abweichende Angaben des Li- bzw. Mg-reichen Li/Mg-Mischkristalls zwischen $\text{Li}_{14}\text{Mg}_{86}$ [222] und $\text{Li}_{30}\text{Mg}_{70}$ [223], wobei des Röntgenpulverdiffraktogramm am besten mit dem in [224] angegebenen Daten von $\text{Li}_{18,4}\text{Mg}_{81,6}$ erklärt werden kann. In **Abb. 3.28** sind Pulverdiffraktogramme jeweils einer Probe auf der Mg-reichen Seite und auf der Li-reichen Seite des Phasendiagramms Li-Mg-Si mit der Mg- bzw. $\text{Li}_{18,4}\text{Mg}_{81,6}$ -Nebenphase gegenübergestellt. Deutlich sind Mg und $\text{Li}_{18,4}\text{Mg}_{81,6}$ anhand der Peaklage voneinander unterscheidbar.

In **Abb. 3.29a, c** ist der $\text{Li}_{21,4}\text{Mg}_{78,6}$ -Mischkristall als Ausscheidung in einer Probe mit der Startzusammensetzung $\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,40}\text{Si}$ dargestellt. Teile dieser Probe wurden während der Synthese durch das Aufspritzen der Schmelze bei hohen Heizraten an den oberen Rand der Ampulle geschleudert, wodurch sich die Probenzusammensetzung der einzelnen Teile veränderte. An-

Tab. 3.3: Schmelzpunkte ausgewählter $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Proben aus DTA-Messungen.

Probenzusammensetzung	x in $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$	Peak-Temperatur °C
Mg_2Si	0	1097,6
$\text{Li}_{0,90}\text{Mg}_{1,55}\text{Si}$	0,45	1089,9
$\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,40}\text{Si}$	0,60	1080,0
$\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$	0,80	1051,9

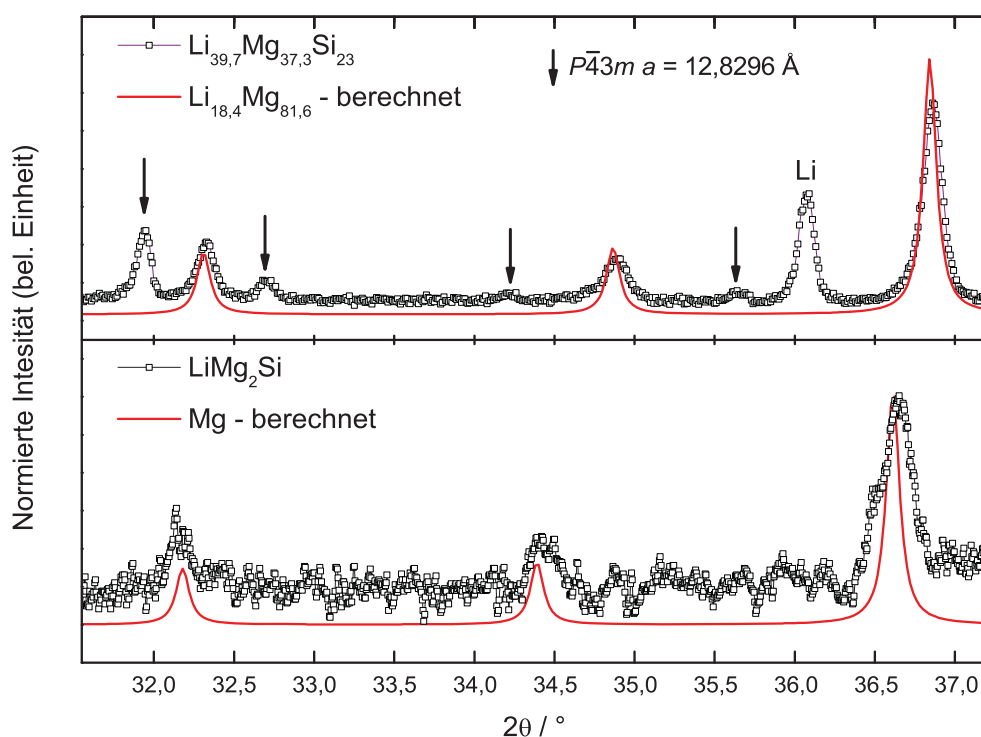


Abb. 3.28: Ausschnitt aus den XRPD-Mustern der angegebenen Ausgangszusammensetzung mit den Nebenphasen Mg und $\text{Li}_{18,4}\text{Mg}_{81,6}$ im Vergleich zu den berechneten Beugungsmustern. Die Überstrukturreflexe der Phase $\text{Li}_{1,48}\text{Mg}_{1,26}\text{Si}$ entsprechend der Raumgruppe $P\bar{4}3m$ mit $a = 12,8296(3) \text{ \AA}$ (bzw. $a = 6,4149(3) \text{ \AA}$ in der einfachen Zelle, woraus sich $x = 0,74$ aus Abb. 3.33 ergibt) sind durch die Pfeile gekennzeichnet.

hand des Gitterparameters kann die Zusammensetzung der Hauptphase, die den $\text{Li}_{21,4}\text{Mg}_{78,6}$ -Mischkristall enthält, mit $\text{Li}_{1,14}\text{Mg}_{1,43}\text{Si}$ bestimmt werden.

Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass Mg von Li entweder vollständig oder teilweise ersetzt wird. Demnach kann qualitativ wie folgt unterschieden werden, was in Abschnitt 3.4.1.4 (S. 97) präzisiert wird.

- 1) $0 < v < 0,6$ $\text{Li}_v\text{Mg}_2\text{Si} \Rightarrow \text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si} + y\text{Mg}$
- 2) $0,6 < v < 1$ $\text{Li}_v\text{Mg}_2\text{Si} \Rightarrow \text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si} + y\text{Li}_{21,4}\text{Mg}_{78,6}$

Demzufolge ist das in [155] aufgestellte Phasendiagramm in diesem Bereich nicht korrekt. Unterstützt wird diese Beobachtung unter anderem durch die Arbeit [160], wo ein Li_yMg -Nebenprodukt bei der Synthese von LiMg_2Si detektiert wird.

Um den Austausch von Mg durch Li zu überprüfen, wurden die Proben entsprechend der Zusammensetzung $\text{Li}_w\text{Mg}_{2-w}\text{Si}$ synthetisiert ($w = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0$). Hier konnte in allen Proben

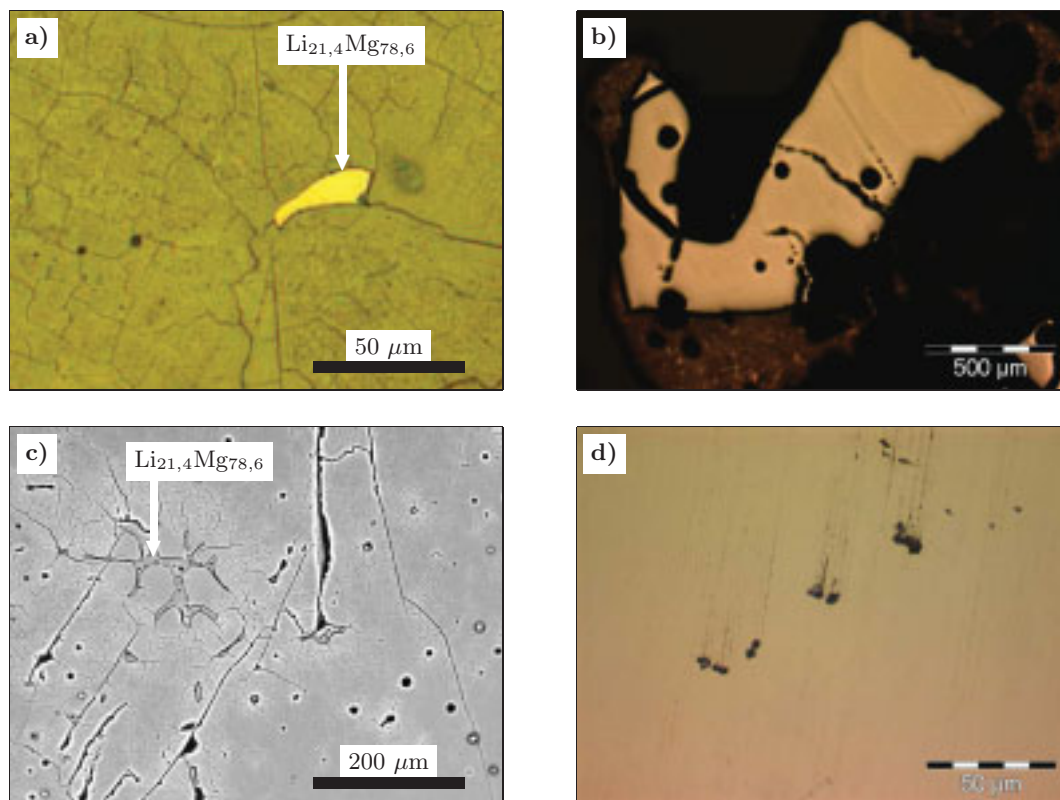


Abb. 3.29: Licht- (a, b, d) und rasterelektronenmikroskopische (c) Aufnahmen von schmelzmetallurgisch erzeugtem $\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,40}\text{Si}$ - (a, c) und $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$ -Proben (b, d). Deutlich sind in der hell dargestellten Matrix Risse und schwarz erscheinende sphärische Poren in beiden Proben sowie der durch WDXS- und XRPD-Messungen detektierte $\text{Li}_{21,4}\text{Mg}_{78,6}$ -Mischkristall in der Probe mit der Startzusammensetzung $\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,40}\text{Si}$ zu erkennen.

als Nebenprodukt Si detektiert werden, woraus in Kombination mit den obigen Beobachtungen geschlossen werden kann, dass ein bestimmtes Verhältnis von Li zu Mg vorliegt. Betrachtet man den Ladungsausgleich entsprechend $\text{Li}_v^+\text{Mg}_2^{2+}\text{Si}^{4-}$ und die Tatsache, dass in den Proben entsprechend der Ausgangszusammensetzung $\text{Li}_v\text{Mg}_2\text{Si}$ Mg nachweisbar ist, so wird ein Teil des Mg durch Li ersetzt. Im Falle der Serie $\text{Li}_w\text{Mg}_{2-w}\text{Si}$ mit $\text{Li}_w^+\text{Mg}_{2-w}^{2+}\text{Si}^{4-}$ ist in allen Proben Si nachweisbar, woraus sich ebenfalls ein bestimmtes Verhältnis zwischen Li und Mg entsprechend ihrer Ladungen ergibt.

Anders formuliert lässt sich dies so darstellen:

- 1) $\text{Li}_v^+\text{Mg}_2^{2+}\text{Si}^{4-}$ positive Ladungen > negative Ladungen \Rightarrow Mg nachweisbar
- 2) $\text{Li}_w^+\text{Mg}_{2-w}^{2+}\text{Si}^{4-}$ positive Ladungen < negative Ladungen \Rightarrow Si nachweisbar

Aus diesen Beobachtungen muss das in [10] erstellte Phasendiagramm auf der Mg_2Si -reichen Seite korrigiert werden, wie dies durch die Pfeile in **Abb. 3.30** dargestellt ist.

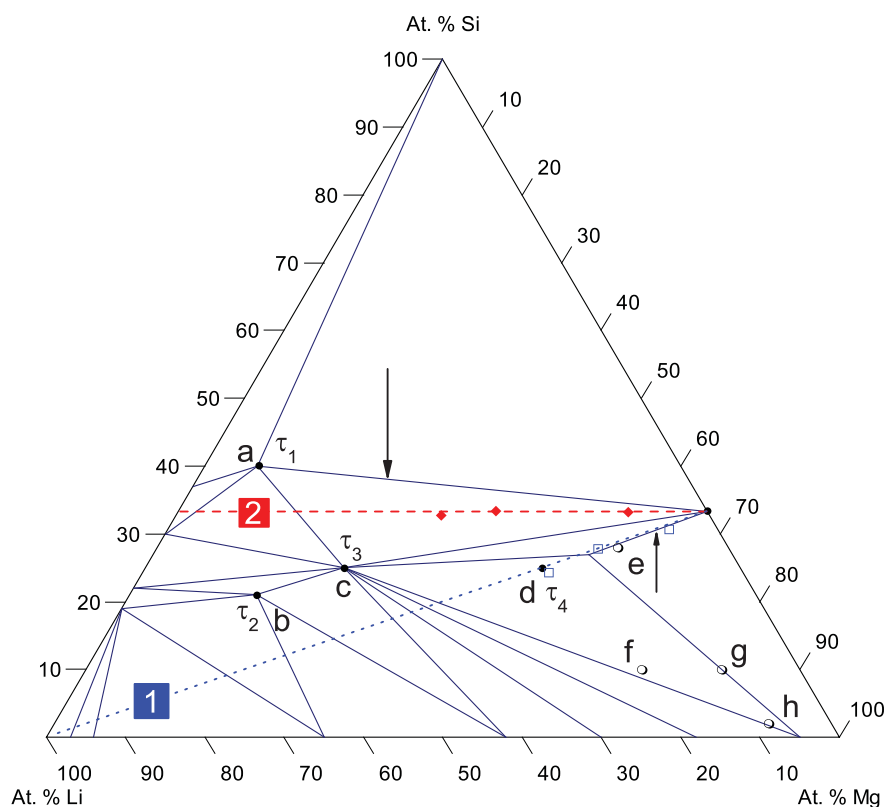


Abb. 3.30: Phasendiagramm Li-Mg-Si aus [10] bei 200 °C, in das die zwei Linien entsprechend der Zusammensetzungen $\text{Li}_v\text{Mg}_2\text{Si}$ [1] (\square) und $\text{Li}_w\text{Mg}_{2-w}\text{Si}$ [2] (\bullet) mit ausgewählten Proben eingezeichnet sind. Die Pfeile kennzeichnen die nicht bestätigten Phasengrenzen. Zusätzlich sind die Proben aus [10] (lateinische Buchstaben) und [155] („ τ -Phasen“) angegeben.

Die Versuche entsprechend $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ mit $x = 0,2, 0,33, 0,4, 0,5, 0,6, 0,67$ und $0,8$ führen zu einphasigen Proben (vgl. **Abb. 3.29b, d**), die die Beobachtungen in [5] und die Regeln von Zintl bestätigen. Proben mit der Zusammensetzung Li_2MgSi konnten bisher nicht einphasig erzeugt werden. Bei Variation des Li-Gehalts konnte eine Farbänderung von blau (Mg_2Si) über hellblau bis hin zu metallisch erscheinenden Proben bei hohem Li-Anteil unterschieden werden.

Bei allen Proben konnte unabhängig von den drei unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen $\text{Li}_v\text{Mg}_2\text{Si}$, $\text{Li}_w\text{Mg}_{2-w}\text{Si}$, $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ eine Vergrößerung des Gitterparameters mit steigendem Li-Gehalt bis zu 42 At.% festgestellt werden (vgl. **Abb. 3.31**). Trägt man den Gitterparameter über der Zusammensetzung auf kann man einen linearen Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und Gitterparameter entsprechend der Vegardschen Regel erkennen. Bei den Proben mit einem größeren Li-Gehalt als 45 At.% können sehr reflexreiche XRPDs aufgezeichnet werden, die auf eine mehrphasige Probe hinweisen. Anhand der Reflexe der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ sinkt der Wert des Gitterparameters im Vergleich zu den einphasigen Li-reichen Proben stark ab.

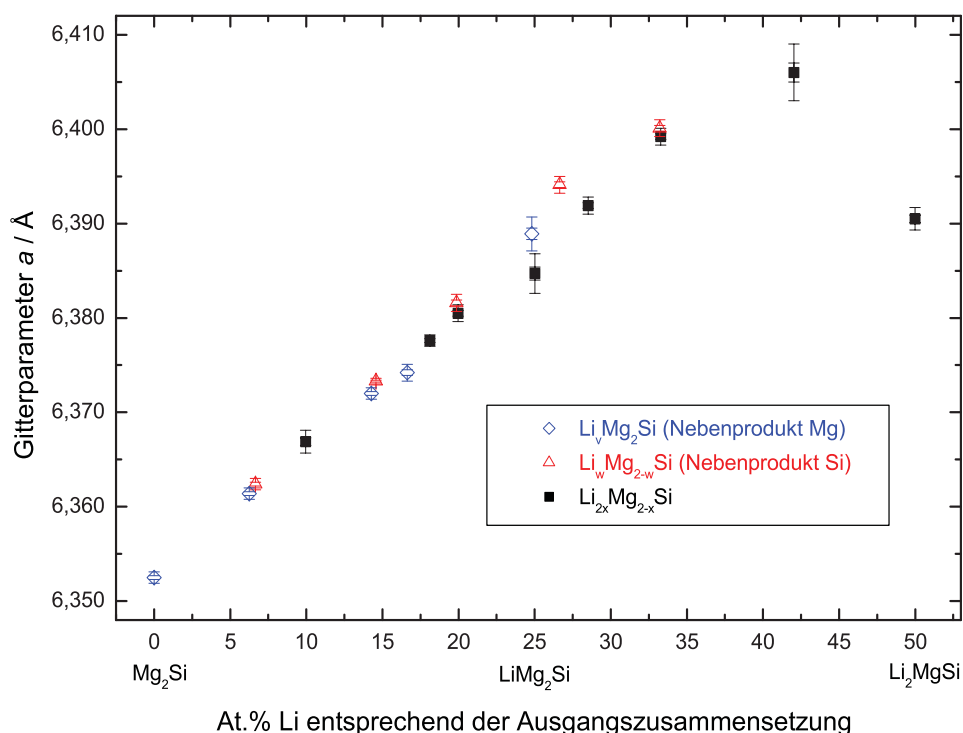


Abb. 3.31: Gitterparameter von Proben der unterschiedlichen Startzusammensetzungen $\text{Li}_v\text{Mg}_2\text{Si}$, $\text{Li}_w\text{Mg}_{2-w}\text{Si}$ und $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$.

Entsprechend der Formel $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ liegen bis zu einem Li-Gehalt von 42 At.% Mischkristalle vor, die in den zweiphasigen Proben mit den Startzusammensetzungen $\text{Li}_v\text{Mg}_2\text{Si}$ und $\text{Li}_w\text{Mg}_{2-w}\text{Si}$ die Hauptphase bilden. Um die Zusammensetzung zu bestätigen, wurden metallographische Schlitze angefertigt und die Gehalte an Mg und Si in Bezug auf ein Mg- bzw. Si-Elementstandard durch WDXS-Messungen bestimmt. Der Li-Gehalt wurde berechnet. Die Messergebnisse sind in **Abb. 3.32** dargestellt und bestätigen die theoretische Zusammensetzung entsprechend der Formel $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$. Damit ist eine Abschätzung der chemischen Zusammensetzung anhand der Bestimmung des Gitterparameters sowie der Rückschluss möglich.

Einige der röntgenographisch phasenreinen Proben zeigen bei den metallographischen Schlitzen sphärisch erscheinende Einschlüsse, die anhand der WDXS-Messung der oben erwähnten binären $\text{Li}_{21,4}\text{Mg}_{78,6}$ -Phase zugeordnet werden können. Die Zusammensetzung der Matrix entspricht $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$. Diese zwei Phasen können durch Fehler bei der Einwaage verursacht sein oder durch eine Reaktion zwischen Silicium und dem Tiegelmaterial Tantal. Die Bildung binärer Tantalasilicide ist bei erhöhten Temperaturen prinzipiell möglich, so dass sich die Siliciumkonzentration im ternären Li-Mg-Si-System verringern kann, was die Ausscheidung des Li/Mg-Mischkristalls zur Folge hat.

Bei der Bestimmung der Gitterparameter aus Röntgenpulveraufnahmen können ab einem Li-Gehalt von 31,5 At. %, was $x = 0,55$ in $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ entspricht, zusätzliche Reflexe beobachtet werden, die mit Hilfe der Raumgruppe $P\bar{4}3m$ (Nr. 215) indiziert werden können (vgl. **Abb. 3.33** und **3.34**). Bei einer weiteren Erhöhung des Li-Gehalts können ab $x = 0,65$ die nun auftretenden

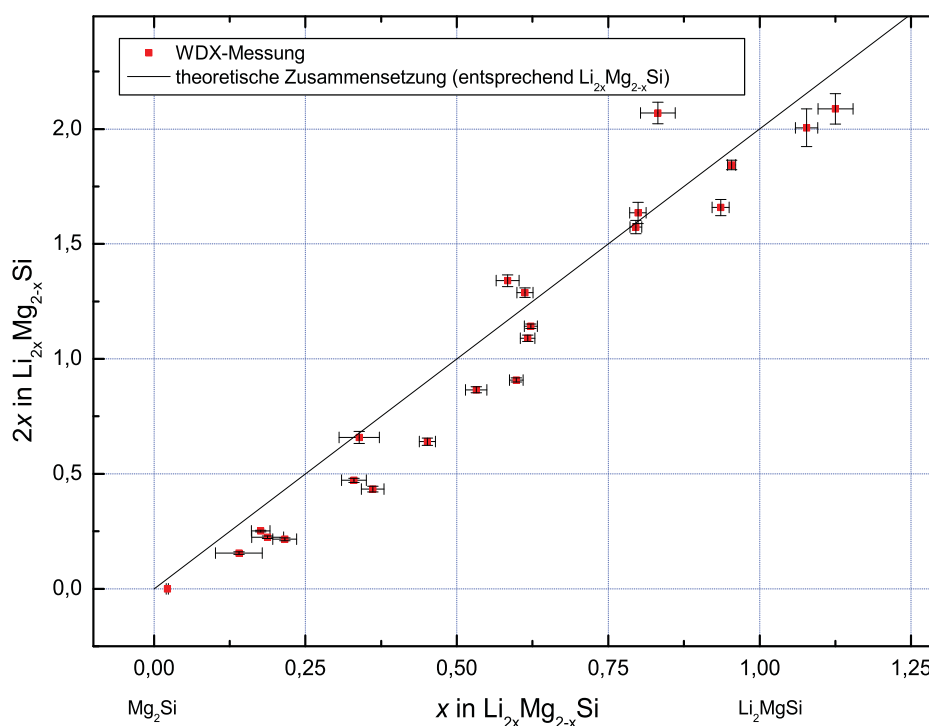


Abb. 3.32: WDXS-Daten der ternären Phasen $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$, aufgenommen an metallographischen Schliffrn in Bezug auf einen Mg- und Si-Standard. Der Li-Gehalt wurde berechnet.

Reflexe mit einer Überstruktur der verdoppelten Elementarzelle mit einem Gitterparameter von $12,83 \text{ \AA}$ in der Raumgruppe $P\bar{4}3m$ (Nr. 215) indiziert werden. Um die Gitterparameter der unterschiedlichen Proben zu vergleichen, wurde in allen Fällen die Reflexlagen entsprechend der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) mit der einfachen Elementarzelle berücksichtigt.

Die Vergrößerung des Gitterparameters mit steigendem Li-Gehalt könnte folgendermaßen erklärt werden. Betrachtet man die kovalenten Radien nach Pauling von Mg ($1,36 \text{ \AA}$) und Si ($1,17 \text{ \AA}$), die z. B. in [14] eine Erklärung der Bindung in Mg_2Si liefern, so ergibt sich für die Oktaederlücke ein Radius von ca. $1,60 \text{ \AA}$. Der kovalente Radius nach Pauling von Li beträgt $1,23 \text{ \AA}$, so dass mehr Platz in der Lücke vorhanden ist als von Li benötigt. Berücksichtigt man weiterhin die Tatsache, dass zwei Li-Atome ein Mg-Atom ersetzen und geht man davon aus, dass ein Li-Atom die ursprüngliche Mg-Position einnimmt, sollte das zweite Li-Atom den freien Raum der Oktaederlücke besetzen.

Wie bei Mg_2Si sind die beiden Betrachtungsweisen der kovalenten Bindung und die entsprechende geometrische Beschreibung der Struktur anhand der kovalenten Radien sowie die Ladungen in der als salzartig beschriebenen Struktur entsprechend $\text{Mg}_2^{2+}\text{Si}^{4-}$ für das Verständnis der Phase Mg_2Si sehr hilfreich.

Um den Ladungsausgleich im Raum der ursprünglichen Mg-Position für die $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Verbindungen entsprechend $\text{Li}_{2x}^+\text{Mg}_{2-x}^{2+}\text{Si}^{4-}$ zu gewährleisten, kann man sich vorstellen, dass die beiden Li-Atome möglichst nah beieinander positioniert sein sollten. Deshalb könnte man davon

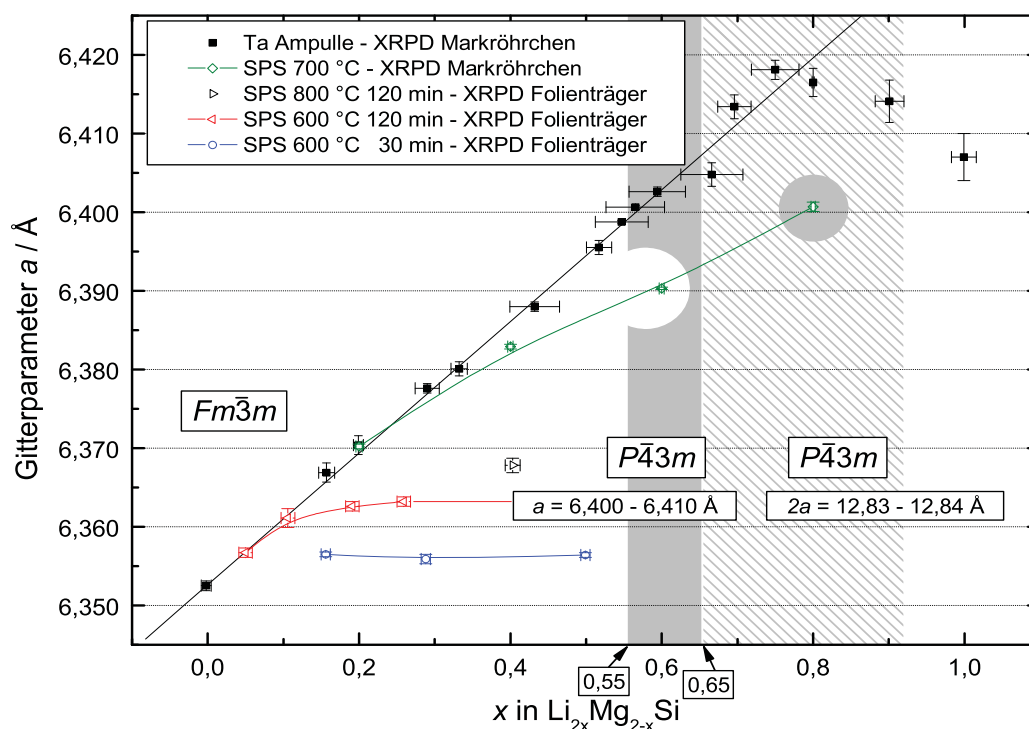


Abb. 3.33: Gitterparameter der $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phasen in Abhängigkeit des Li-Gehalts und der Herstellungs- und Untersuchungsbedingungen. Die anhand der XRPD-Daten ermittelten Bereiche der strukturellen Änderungen für $P\bar{4}3m$ und $P\bar{4}3m$ mit $a' = 2a$ sind durch Schraffuren gekennzeichnet.

ausgehen, dass die Li-Atome nicht die idealen geometrischen Positionen des Tetraeder- bzw. Oktaederplatzes einnehmen sondern verschoben sind. Dies hat zur Folge, dass das Gitter leicht deformiert wird. Die Änderung des Gitterparameters von Mg_2Si zu $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$ beträgt dabei nur ca. 1 %. Jedoch ist das Auftauchen der zusätzlichen Röntgenbeugungsreflexe mit steigendem Li-Gehalt (vgl. Abb. 3.34) durch die kontinuierliche Besetzung bestimmter Positionen im Kristallgitter begründet. Es ist davon auszugehen, dass sich die strukturelle Umwandlung kontinuierlich mit der Änderung der chemischen Zusammensetzung vollzieht.

Auffällig ist der Abfall des Gitterparameterwertes bei hohen Li-Gehalten. Dies könnte einerseits durch die extreme Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Proben erklärt werden, so dass möglicherweise der Li-Gehalt sinkt, wodurch ebenfalls ein geringerer Wert des Gitterparameters gemessen wird. Andererseits ist eine weitere strukturelle Umwandlung möglich, da alle Li-reichen Proben mit $x > 0,9$ neben den Reflexen der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ bzw. $P\bar{4}3m$ zusätzliche Peaks mit vergleichbaren Intensitäten zeigen. Bisher konnten diese Beugungsmuster keiner der bekannten Phasen zugeordnet werden (vgl. Tab. 1.1).

Aus den WDXS-Daten an zweiphasigen Li-reichen Proben mit ungefähr gleichen Anteilen der beiden Phasen lassen sich Messergebnisse mit einem Li-Gehalt von 54,5 At.% bestimmen, was $\text{Li}_{2,25}\text{Mg}_{0,88}\text{Si}$ entspricht. Das unterstützt einerseits die Annahme einer Zusammensetzung entsprechend der Formel $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$, andererseits wird die kontinuierliche strukturelle Umwand-

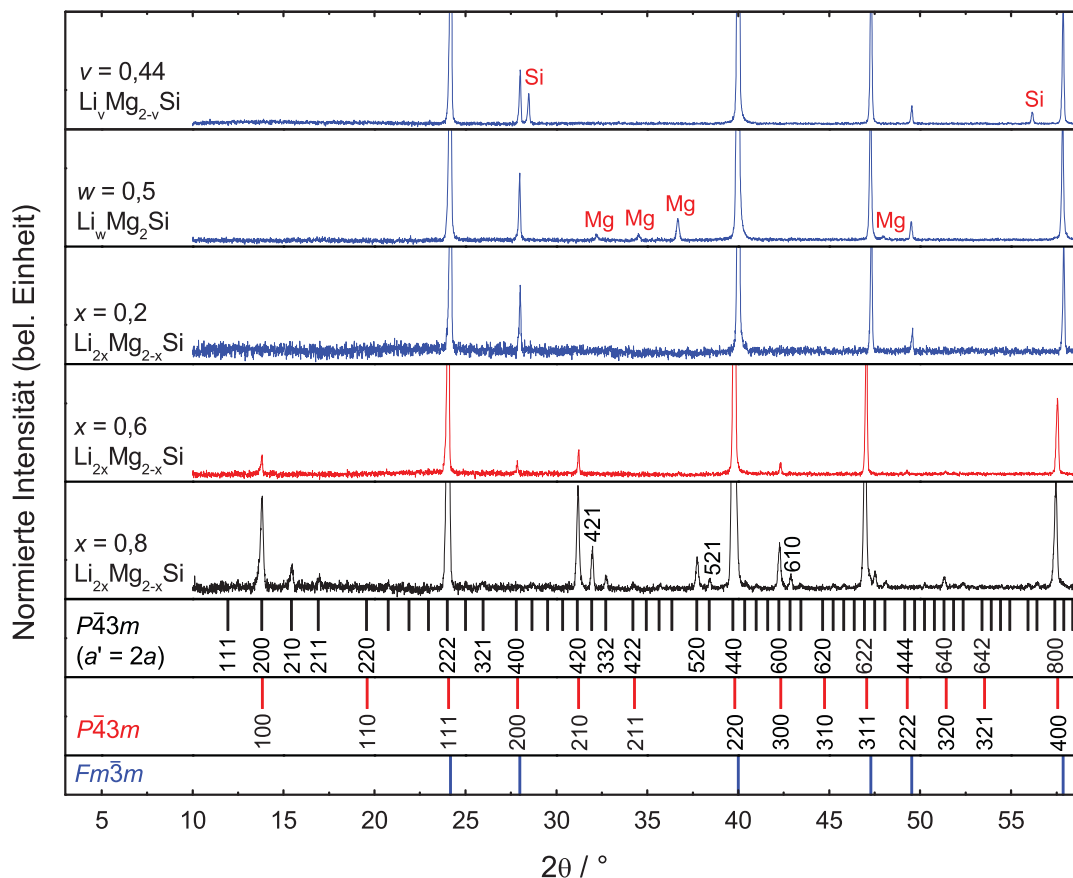


Abb. 3.34: Repräsentative XRPD-Muster von Proben der drei unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen $\text{Li}_v\text{Mg}_2\text{Si}$, $\text{Li}_w\text{Mg}_{2-w}\text{Si}$ und $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$, die für $\text{Li}_v\text{Mg}_2\text{Si}$ freies Silicium und für $\text{Li}_w\text{Mg}_{2-w}\text{Si}$ freies Magnesium aufzeigen. Die Reflexlagen der drei unterschiedlichen Strukturmodelle für die $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phasen ($Fm\bar{3}m$, $P\bar{4}3m$ und $P\bar{4}3m$ mit $a' = 2a$) sind im unteren Bereich durch vertikale Linien angezeigt und teilweise indiziert.

lung mit steigendem Li-Gehalt in Frage gestellt, wonach entlang der Linie Mg_2Si - Li_4Si ein Zweiphasengebiet ab $x = 0,9$ vorliegt ($\text{Li}_{1,80}\text{Mg}_{1,10}\text{Si}$ - $\text{Li}_{2,25}\text{Mg}_{0,88}\text{Si}$).

Die Interpretation einer kontinuierlichen strukturellen Umwandlung wird durch eine temperaturabhängige XRPD-Messung an einer $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$ -Probe, deren Daten in **Abb. 3.35** dargestellt sind, unterstützt. Die strukturelle Umwandlung von $P\bar{4}3m$ mit $a' = 2a$ über $P\bar{4}3m$ zu $Fm\bar{3}m$ findet im Temperaturbereich bis $180\text{ }^\circ\text{C}$ reversibel statt, was durch eine Wiederholungsmessung bestätigt wird. Die Reflexe der Überstruktur sind bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ nicht mehr erkennbar. Ab $180\text{ }^\circ\text{C}$ werden nur noch die Reflexe der flächenzentrierten Zelle aufgezeichnet. Die plausibelste Erklärung für dieses Phänomen ist die hohe Mobilität des Li im Gitter. Schon bei geringen Temperaturen von $100\text{ }^\circ\text{C}$ scheint die Beweglichkeit von Li so hoch zu sein, dass die für die Überstruktur charakteristischen Li-Lagen bzw. die Ordnung der Mg/Li-Positionen nicht mehr gegeben ist. Bei Temperaturen größer als $180\text{ }^\circ\text{C}$ scheint jegliche Ordnung zwischen Li und Mg

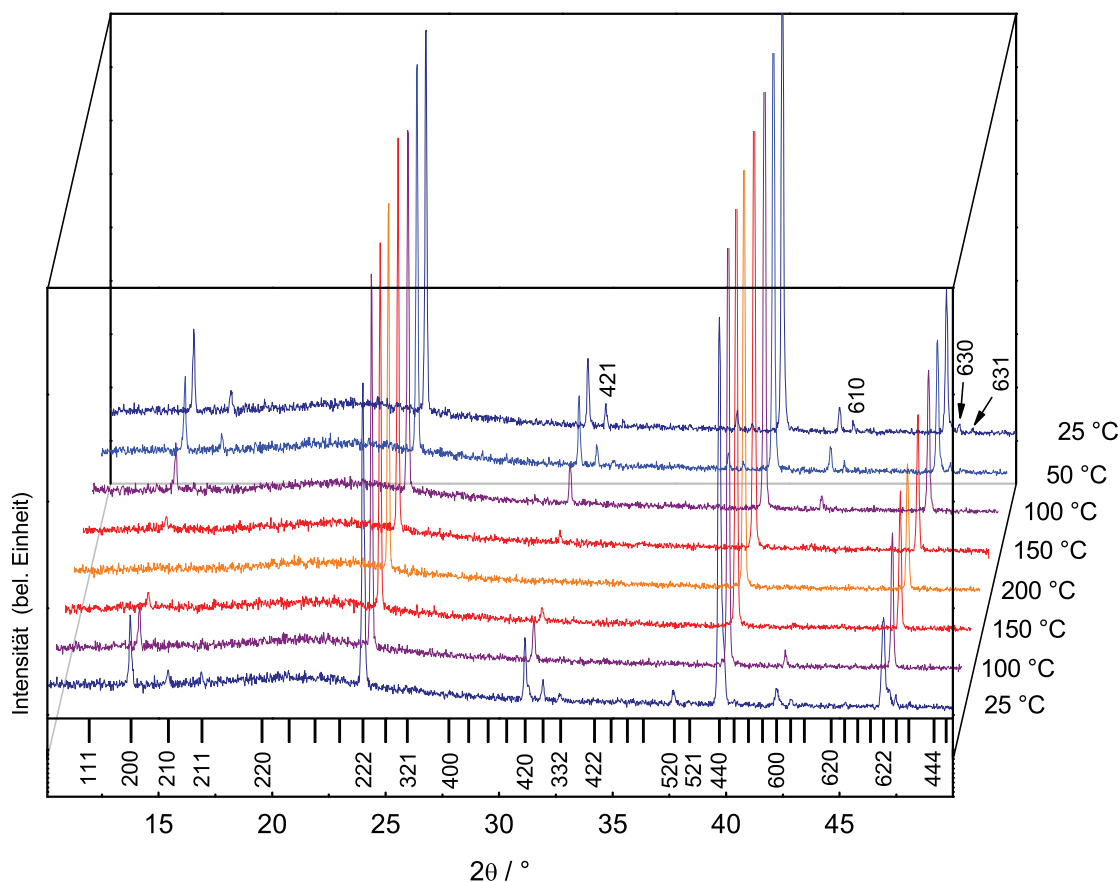


Abb. 3.35: Ausgewählte XRPD-Muster einer temperaturabhängigen Messung der Probe $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$. Die Reflexlagen des Strukturmodells $P\bar{4}3m$ mit $a' = 2a$ sind im unteren Bereich durch vertikale Linien angezeigt und teilweise indiziert.

aufgehoben zu sein, so dass die für Mg_2Si charakteristischen Reflexe auftreten. Allerdings kann sowohl bei der Position des (200)- als auch des (222)-Reflexes (bei der Überstruktur der (400)- bzw. (444)-Reflex) keine Intensität registriert werden, woraus sich schließen lässt, dass das Si-Teilgitter unverändert ist. Neben den strukturellen Änderungen anhand der Beugungsmuster ist die temperaturbedingte Verschiebung der Reflexe zu kleineren 2θ -Werten erkennbar (z. B. der (622)-Reflex), was durch die thermische Ausdehnung der Probe begründet ist.

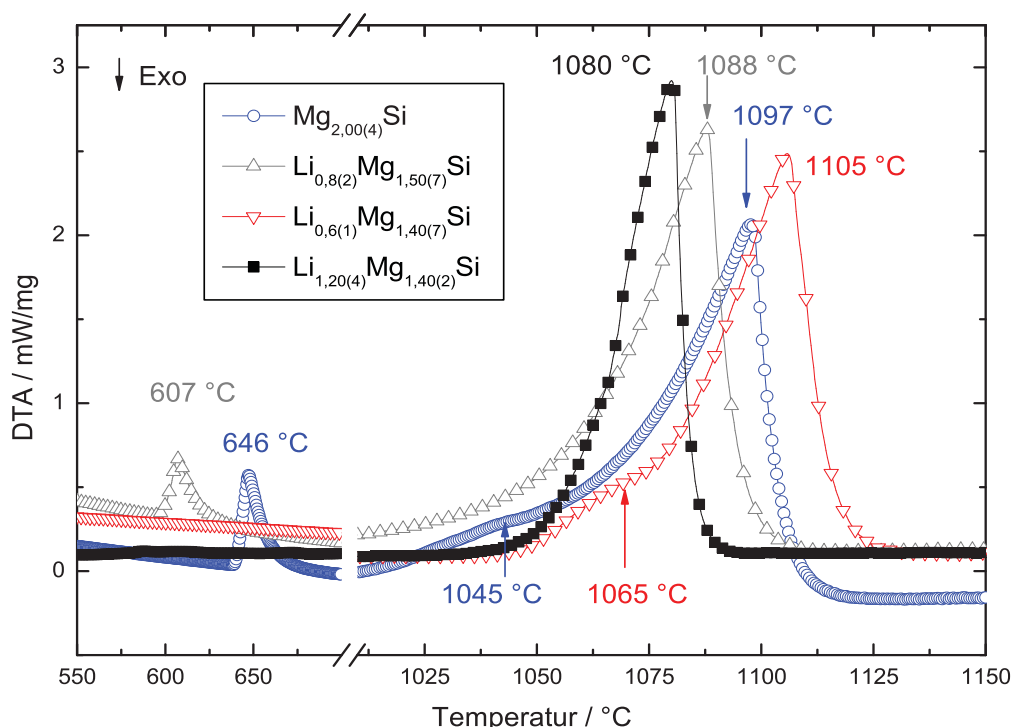
Die Messung der Dichte an einphasigen Proben mittels Helium-Pyknometrie bestätigt die anhand der ermittelten Gitterparameter und der theoretischen Zusammensetzung berechneten Werte (vgl. **Tab. 3.4**). Die etwas niedriger gemessene Dichte bei allen Proben kann durch geschlossene Poren erklärt werden, die man im zerbrochenen Regulus nach dem Öffnen der Ampulle oder z. B. im Schliff in Abb. 3.29b erkennen kann. Außerdem beschreibt die röntgenographische Dichte die maximal erreichbare Dichte eines idealen Kristalls, der real nicht existiert, wodurch die experimentelle Dichte geringer bestimmt wird.

Tab. 3.4: Vergleich der Dichtewerte von Proben entsprechend $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$. Die gemessenen Werte der Gitterparameter wurden für die Berechnung der Dichte verwendet.

Proben- zusammensetzung	Röntgenographische Dichte g/cm^3	Gemessene Dichte g/cm^3	Gitterparameter (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) Å
Mg_2Si	1,9871	1,9854(7)	6,3527(2)
$\text{Li}_{0,40}\text{Mg}_{1,80}\text{Si}$	1,9178	1,9168(2)	6,3704(4)
$\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,40}\text{Si}$	1,7870	1,7824(2)	6,4002(4)
$\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$	1,7268	1,7128(4)	6,4144(4)

3.4.1.3 Schmelzpunkte der ternären $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phasen

Anhand von DSC- bzw. DTA-Messungen in geschlossenen Niob- bzw. Tantal-Gefäßen kann der Schmelzpunkt der ternären $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phase bestimmt werden. Mit steigendem Li-Gehalt sinkt der Schmelzpunkt der ternären $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Verbindungen von 1097 °C für Mg_2Si auf 1052 °C für $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$ (vgl. **Tab. 3.3**, S. 81). Bei Proben auf der Li-Mg-reichen Seite des Phasendiagramms, die nicht der Formel $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ entsprechen, ist der Schmelzpunkt des Mg-reichen Mg-Si-Eutektikums mit 640 °C bei der Probe mit der Startzusammensetzung $\text{Mg}_{2,00(4)}\text{Si}$ und der Schmelzpunkt des Eutektikums des Li- bzw. Mg-reichen Li/Mg-Mischkristalls mit 590 °C

**Abb. 3.36:** DTA-Messungen ausgewählter Li-Mg-Si-Phasen mit Angabe der Peaktemperaturen beim 2. Aufheizen mit einer Heizrate von 20 K/min.

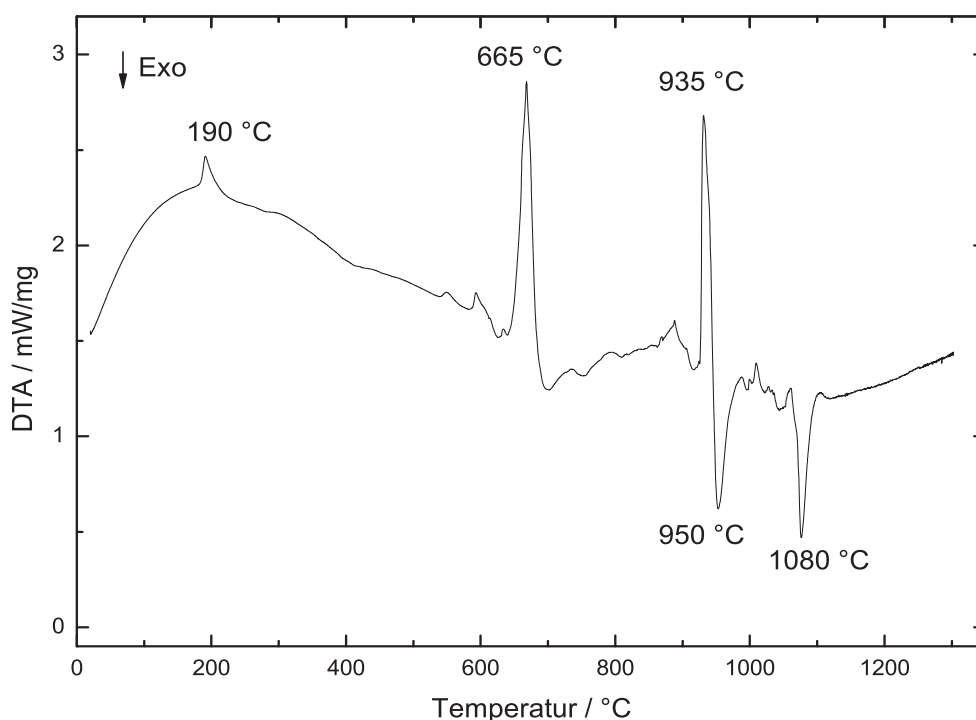


Abb. 3.37: Aufheizkurve der DTA-Messung einer Mischung der Elemente Li, Mg und Si mit Angabe der Peaktemperaturen bei einer Heizrate von 20 K/min.

bei $\text{Li}_{0,80}\text{Mg}_{1,50}\text{Si}$ nachweisbar, der bei Proben auf der Si-reichen Seite nicht vorhanden ist, wie dies in **Abb. 3.36** dargestellt ist. Bei der Mg_2Si - und der $\text{Li}_{0,60}\text{Mg}_{1,40}\text{Si}$ -Probe ist neben dem Hauptpeak ein weiterer Peak erkennbar. Anhand des binären Phasendiagramms Mg-Si kann dies dem Schmelzpunkt eines Gemisches aus $(\text{Mg}_2\text{Si})_{90}\text{Mg}_{10}$ und bei der Li-Phase eines möglichen Gemisches $(\text{Li}_{0,60}\text{Mg}_{1,40}\text{Si})_{90}\text{Mg}_{10}$ zugeordnet werden.

Folgt man dieser Argumentation könnte man auch bei den anderen Proben innerhalb des Hauptpeaks eine „Schulter“ erkennen, die die Existenz der kongruent schmelzenden $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phase in Frage stellen würde. Öffnet man nach den Messungen die Tiegel, so findet man neben dem am Boden der Tiegel befindlichen Probe ebenfalls Material an den Wandungen und teilweise am oberen Bereich. Dies kann, wie Beobachtungen bei der schmelzmetallurgischen Erzeugung aus den Elementen Li, Mg und Si in Ta-Ampullen zeigen, durch ein Aufsprudeln der Schmelze beim Aufheizen sowie Kondensation von Probenteilen an den kühleren Bereichen des Tiegels beim Abkühlen erklärt werden. Der Schmelzpeak bei den DTA- bzw. DSC-Messungen ist deshalb relativ breit, da sich der Schmelz- oder Erstarrungsvorgang aufgrund der Wärmeverteilung im Tiegel über ein gewisses Zeitintervall erstrecken kann. Auch bei dreimaligen Auf- und Abkühlvorgängen sind nur geringe Änderungen im Kurvenverlauf des DTA-Signals um ca. 2 °C bei der Peaktemperatur festzustellen. Wird vorreagiertes Material eingesetzt, so ist wie in **Abb. 3.36** bei der Probe $\text{Li}_{1,20(4)}\text{Mg}_{1,40(2)}\text{Si}$ nur ein Peak beim Aufheizen mit 20 K/min zu erkennen, der die $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phase als kongruent schmelzend charakterisiert.

Zum Vergleich wurde die Schmelzsynthese aus den Elementen Li, Mg und Si mit Hilfe der DTA untersucht, um mögliche Phasenbildungen nachzuvollziehen (vgl. **Abb. 3.37**). Die Tiegel (Nb, Ta) werden in der Argonbox befüllt und verschweißt. Insgesamt werden drei Heiz- und Abkühlzyklen mit einer Heizrate von 20 K/min auf 1300 °C registriert. Während des ersten Aufheizens sind die Schmelzpunkte von Li (≈ 190 °C), des Mischkristalls Li/Mg (≈ 600 °C), von Mg (≈ 665 °C), des Si-reichen Eutektikums bei ≈ 935 °C und der Schmelzpunkt von Mg₂Si bei ≈ 1080 °C in **Abb. 3.37** neben weiteren Peaks zu erkennen. Auffällig ist der „Schmelzpeak“ bei ca. 935 °C, dem ein „Erstarrungspeak“ bei ca. 950 °C folgt. Dies kann durch die exotherme Reaktion zwischen Mg und Si zur Bildung von Mg₂Si erklärt werden. Aus experimentellen Befunden ist bekannt, dass diese Reaktion sehr heftig ist und die Schmelze aufspritzt. Die inhomogene Probenverteilung in der Ampulle kann die kleinen Peaks erklären. Dementsprechend kann auch der „Erstarrungspeak“ bei ca. 1080 °C interpretiert werden, obwohl in diesem Temperaturbereich eindeutig der Schmelzpunkt der Verbindung liegt. In den folgenden Aufheizvorgängen werden nur noch die für die jeweilige Zusammensetzung charakteristischen Signale während der DTA-Messung registriert und sind für ausgewählte Proben in **Abb. 3.36** dargestellt.

Um mögliche Hinweise auf weitere strukturelle Änderungen zu erhalten, wurde eine DSC-Messung einer Li_{1,60}Mg_{1,20}Si-Probe zwischen -150 °C und 300 °C durchgeführt. Weder die röntgenographisch detektierbaren Umwandlungen zwischen 25 °C und 250 °C noch eine mögliche Ordnung zwischen Li und Mg bei tiefen Temperaturen ergeben auswertbare Signale.

3.4.1.4 Korrekturen im ternären Phasendiagramm Li-Mg-Si

Aus den bisherigen Erkenntnissen kann das ternäre Phasendiagramm Li-Mg-Si bei 200 °C auf der Mg₂Si-reichen Seite entsprechend **Abb. 3.38** korrigiert werden. Anhand der gekennzeichneten Proben, die in **Tab. 3.5** zusammengefasst sind, können die einzelnen Phasengebiete abgeschätzt werden. Neben zwei- und dreiphasigen Proben lassen sich im Bereich der einphasigen, kubischen Phasen entlang der markierten Linie 8—19 drei Bereiche einteilen, die die strukturellen Veränderungen der kubischen Li_{2x}Mg_{2-x}Si-Phasen der Li-armen Phasen von $Fm\bar{3}m$ über $P\bar{4}3m$ zu der durch die Überstruktur mit $a' = 2a$ gekennzeichneten Struktur $P\bar{4}3m$ der Li-reichen Phasen verdeutlichen.

Die Versuche, die in [163; 164] und [155] beschriebenen Li-reichen Phasen Li₅MgSi₄ (Li₈MgSi₆), Li₁₂Mg₃Si₄ und Li₂MgSi zu synthetisieren, konnten teilweise nachvollzogen werden. Dabei zeigt die Probe 2 mit der Startzusammensetzung Li₈MgSi₆ anhand der XRPD-Muster die beste Übereinstimmung mit den in der Literatur [163] angegebenen Daten, wie dies aus **Abb. 3.39** erkennbar ist. Eine geringe Abweichung der Gitterparameter, wie in **Tab. 3.6** gegenübergestellt, wurde bestimmt. Der eine qualitative Aussage erlaubende „R“-Wert ist bei den Pulverdaten sehr hoch, da nur die Gitterparameter der Struktur und das Profil des Röntgenpulverdiffraktogramms angepasst wurden. Aufgrund der unterschiedlichen Intensitäten der einzelnen Peaks kann auf unterschiedliche Besetzungsfaktoren der einzelnen Atompositionen geschlossen werden. Allerdings wurden in diesem Rahmen keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

Auffällig bei Probe 1 mit der Startzusammensetzung Li_2Si sind das sehr linienreiche Pulverdiffraktogramm und die nicht exakt identifizierbaren Phasen. Die Existenz der Phase Li_2Si , wie in [225] beschrieben, wird demnach zweifelhaft. Die Detektion von mehr als 3 Phasen bei der Probe 7 kann durch die Möglichkeit begründet werden, dass die Phasen $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_4$ aus [156] und die hexagonale Phase $\text{Li}_{2+x}\text{Mg}_{1-x}\text{Si}_{1-x/4}$ mit $x = 0,4$ aus [5] ein und dieselbe Phase sind. Unterstützt wird diese Behauptung durch den geringen Unterschied der Zusammensetzung von $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_4$, was $\text{Li}_{24}\text{Mg}_6\text{Si}_8$ entspricht und mit $\text{Li}_{24}\text{Mg}_6\text{Si}_9$ ($x = 0,4$ in $\text{Li}_{2+x}\text{Mg}_{1-x}\text{Si}_{1-x/4}$) fast übereinstimmt. Da die bisherigen Ergebnisse das Phasendiagramm aus [5] mit geringen Abwei-

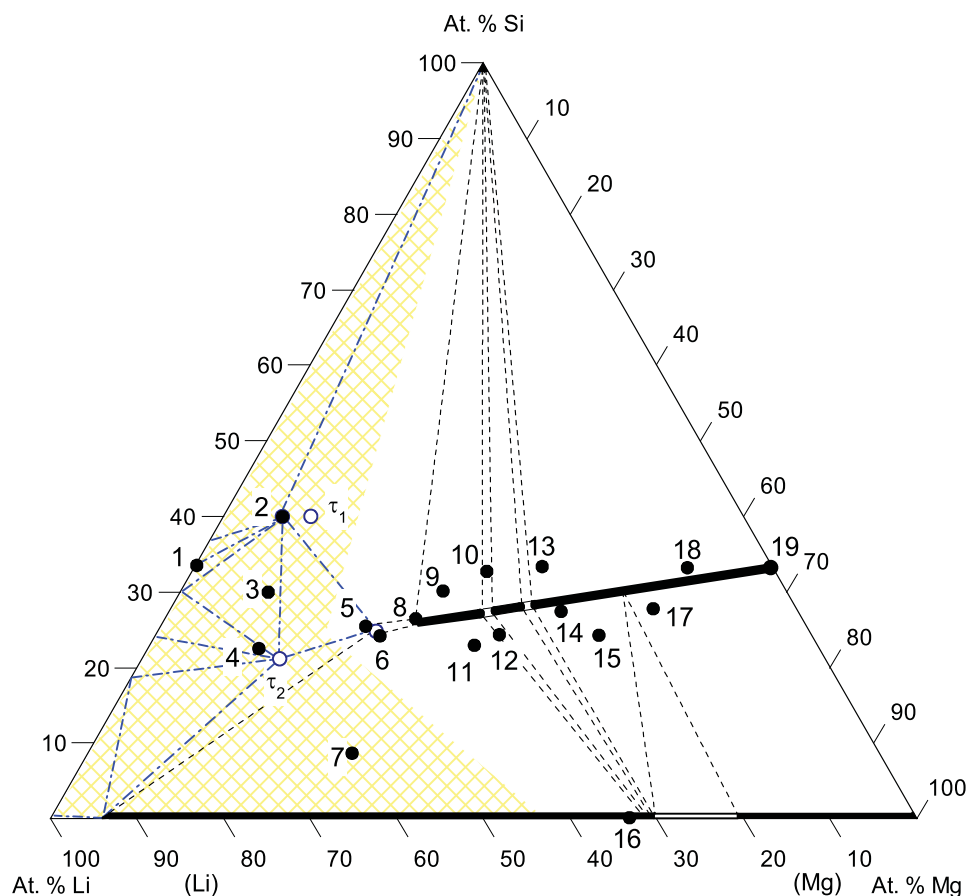


Abb. 3.38: Das auf der Mg_2Si -reichen Seite überarbeitete Phasendiagramm Li-Mg-Si bei 200 °C . Die schwarzen Punkte, gekennzeichnet durch die Zahlen (vgl. Tab. 3.5), sind ausgewählte Proben, durch die das Phasendiagramm beschrieben werden kann. Die strukturellen Änderungen sind durch die dicken schwarzen Linien zwischen Punkt 19 (Mg_2Si) und Punkt 8 ($\text{Li}_{1,86}\text{Mg}_{1,07}\text{Si}$) gekennzeichnet. Den größten Bereich in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ ausgehend von Punkt 19 stellen die Li-armen Phasen dar, gefolgt von einem kleinen Bereich in der Raumgruppe $P\bar{4}3m$ und der Bereich, an dessen Li-reichen Ende sich Punkt 8 befindet, wird der Raumgruppe $P\bar{4}3m$ mit der Überstruktur $a' = 2a$ zugeordnet. Die gestrichelten Linien geben die angenommenen Phasengrenzen wieder. τ_1 bezeichnet die Phase Li_5MgSi_4 und τ_2 $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_4$ aus [155]. Die schraffierte Fläche kennzeichnet das nicht eingehend untersuchte Gebiet mit den aus [5] und [156] bekannten Phasen und Phasengrenzen (Strich-Punkt-Linien).

chungen bestätigen, liegt es nahe, dass $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_4$ der Phase $\text{Li}_{2+x}\text{Mg}_{1-x}\text{Si}_{1-x/4}$ mit $x = 0,4$ entspricht.

Die Probe mit der Startzusammensetzung $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_4$ entsprechend der Angabe in [155] zeigt im XRPD mit Abweichungen der Gitterparameter und Intensitäten sowohl die dort beschriebene Phase als auch die aus [5] bekannte hexagonale Phase wie dies in **Abb. 3.40** dargestellt ist. Dies unterstützt die obige Annahme, dass es sich bei $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{2+x}\text{Mg}_{1-x}\text{Si}_{1-x/4}$ möglicherweise um dieselbe Phase handelt. Weitere Untersuchungen, wie Metallographie oder WDXS-Messungen, wurden hier nicht durchgeführt.

Entlang der Linie Mg_2Si - Li_4Si scheinen auf der Mg_2Si -reichen Seite bis ca. 35,6 At.% Li, anhand der linearen Abhängigkeit zwischen dem Wert des Gitterparameters und dem Li-Gehalt, keine Zweiphasengebiete zu existieren. Auf der Li-reichen Seite kann anhand des Gitterparameters der

Tab. 3.5: Phasenübersicht für die Evaluierung des Phasendiagrammes Li-Mg-Si. Die durch einen Stern * gekennzeichneten Phasen konnten nicht sicher nachgewiesen werden. Die „hexagonale Phase“ bezeichnet die in [5] beschriebenen $\text{Li}_{2+x}\text{Mg}_{1-x}\text{Si}_{1-x/4}$ -Phasen und die „kubische Phase“ die hier bestimmten $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phasen.

Nr.	Einwaage in At.%	Phasen	laut XRPD, geordnet nach Anteil	kub. Phase
1	$\text{Li}_{66,67}\text{Si}_{33,33}$	> 3	$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_2^* , $\text{Li}_{21}\text{Si}_5^*$	
2	$\text{Li}_{53,35}\text{Mg}_{6,73}\text{Si}_{39,92}$	1	$\text{Li}_8\text{MgSi}_6^*$	
3	$\text{Li}_{59,94}\text{Mg}_{10,06}\text{Si}_{29,99}$	2	hexagonale Phase*, LiSi^*	
4	$\text{Li}_{64,38}\text{Mg}_{12,65}\text{Si}_{22,52}$	2	hexagonale Phase*, $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_4^*$	
5	$\text{Li}_{51,00}\text{Mg}_{23,58}\text{Si}_{25,42}$	2	kubische Phase*, hexagonale Phase*	$P\bar{4}3m$, $a' = 2a$
6	$\text{Li}_{50,05}\text{Mg}_{25,51}\text{Si}_{24,45}$	2	kubische Phase*, hexagonale Phase*	$P\bar{4}3m$, $a' = 2a$
7	$\text{Li}_{60,98}\text{Mg}_{30,28}\text{Si}_{8,75}$	> 3	$\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_4^*$, hexagonale Phase*, Li, $\text{Li}_{21,4}\text{Mg}_{78,6}$	
8	$\text{Li}_{44,55}\text{Mg}_{28,61}\text{Si}_{26,85}$	1	kubische Phase	$P\bar{4}3m$, $a' = 2a$
9	$\text{Li}_{39,69}\text{Mg}_{30,13}\text{Si}_{30,18}$	3	kubische Phase, $\text{Li}_8\text{MgSi}_6^*$, Si	$P\bar{4}3m$, $a' = 2a$
10	$\text{Li}_{33,87}\text{Mg}_{33,32}\text{Si}_{32,80}$	2	kubische Phase, Si	$P\bar{4}3m$
11	$\text{Li}_{39,71}\text{Mg}_{37,27}\text{Si}_{23,02}$	3	kubische Phase, Li, $\text{Li}_{21,4}\text{Mg}_{78,6}$	$P\bar{4}3m$, $a' = 2a$
12	$\text{Li}_{36,19}\text{Mg}_{39,49}\text{Si}_{24,30}$	2	kubische Phase, $\text{Li}_{21,4}\text{Mg}_{78,6}$	$P\bar{4}3m$, $a' = 2a$
13	$\text{Li}_{26,65}\text{Mg}_{40,00}\text{Si}_{33,35}$	2	kubische Phase, Si	$Fm\bar{3}m$
14	$\text{Li}_{27,44}\text{Mg}_{45,02}\text{Si}_{27,54}$	2	kubische Phase, $\text{Li}_{21,4}\text{Mg}_{78,6}$	$Fm\bar{3}m$
15	$\text{Li}_{24,55}\text{Mg}_{51,18}\text{Si}_{24,27}$	2	kubische Phase, $\text{Li}_{21,4}\text{Mg}_{78,6}$	$Fm\bar{3}m$
16	$\text{Li}_{33,24}\text{Mg}_{66,76}$	2	Li, $\text{Li}_{21,4}\text{Mg}_{78,6}$	
17	$\text{Li}_{16,63}\text{Mg}_{55,60}\text{Si}_{27,78}$	2	kubische Phase, Mg	$Fm\bar{3}m$
18	$\text{Li}_{9,98}\text{Mg}_{56,78}\text{Si}_{33,24}$	2	kubische Phase, Si	$Fm\bar{3}m$
19	$\text{Mg}_{66,67}\text{Si}_{33,33}$	1	kubische Phase	$Fm\bar{3}m$

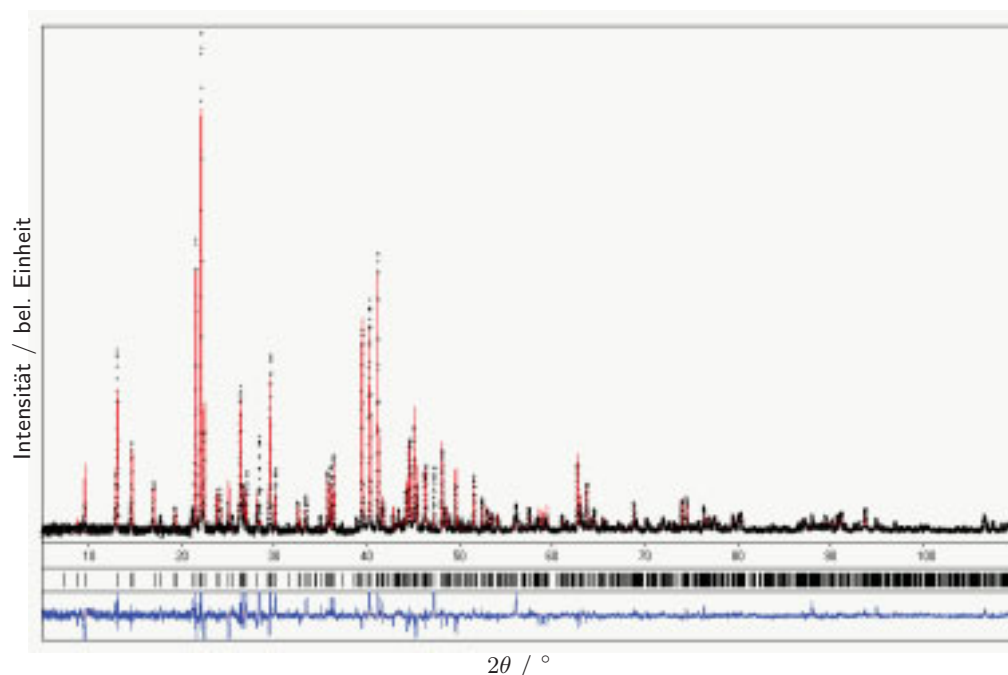


Abb. 3.39: Vergleich der XRPDs der Probe 2 mit der Startzusammensetzung Li_8MgSi_6 (Punkte) und der in [163] beschriebenen Phase (durchgezogen) und die daraus resultierende Differenz (untere Linie). Die Position der Reflexe ist durch vertikale Linien angezeigt.

Proben 5 und 6 ($6,3914(9)$ Å bzw. $6,391(1)$ Å), ein mögliches Zweiphasengebiet zwischen den kubischen und hexagonalen Phasen bestimmt werden.

Die hier gewählte Bezeichnung $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ mit $0 < x < 2$ bezieht sich auf die chemische Zusammensetzung unabhängig von der kubischen oder hexagonalen Kristallstruktur und der Anzahl der Atome pro Elementarzelle. Die Grenzzusammensetzungen sind Mg_2Si und die theoretische Phase Li_4Si . Statt Li_4Si wird die Phase $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ in [226] beschrieben, die der Phase $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, die in [225] gefunden wurde, entspricht. Möglicherweise sind ebenfalls präparative und analytische Probleme die Ursache für die Bestimmung von $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ statt Li_4Si . Die Raumgruppe $F\bar{4}3m$ von $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ mit einem Gitterparameter von $18,71$ Å ist eine direkte Untergruppe von $Fm\bar{3}m$, bei der die Wyckoff-Lage $8c$ in die Lagen $4c$ und $4d$ aufspalten. Das betont die strukturelle Beziehung zwischen Mg_2Si und Li_4Si .

Tab. 3.6: Vergleich der Gitterparameter von Li_8MgSi_6 aus den XRPD-Daten (vgl. Abb. 3.39) und den Daten aus [163] in der Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 11).

		Pulver	Einkristall [163]
Gitterparameter in Å	a	12,6356(1)	12,701(2)
	b	4,3768(1)	4,347(1)
	c	10,4617(1)	10,507(2)
	β	$107,674(1)^\circ$	$107,58(1)^\circ$

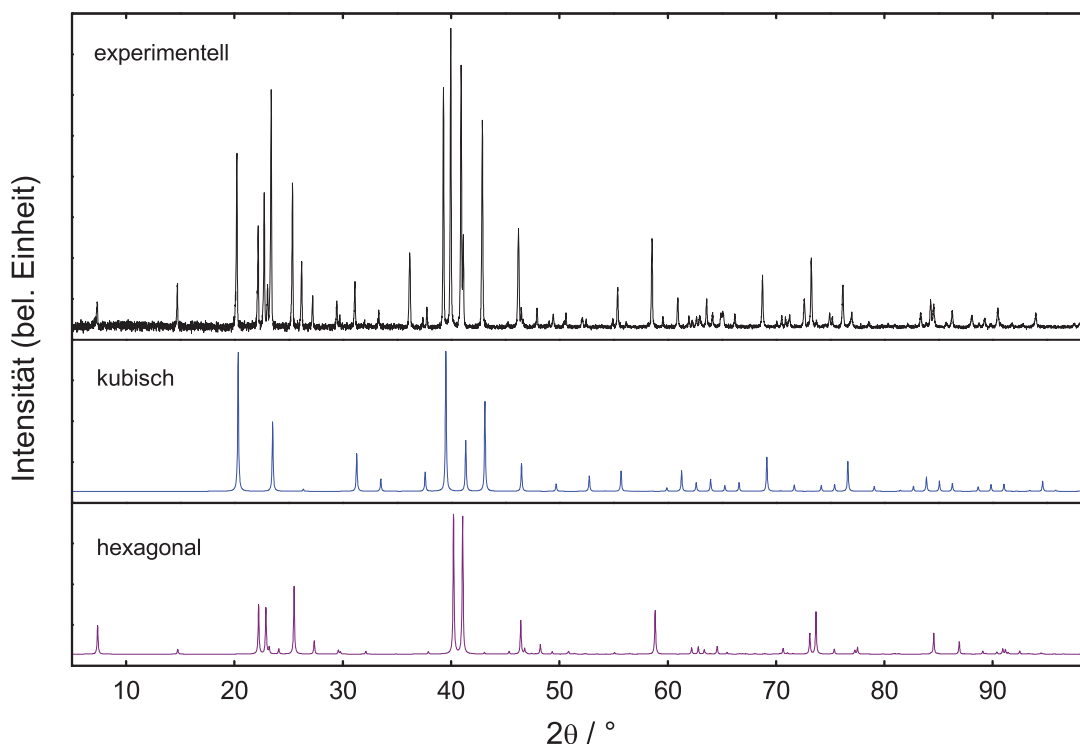


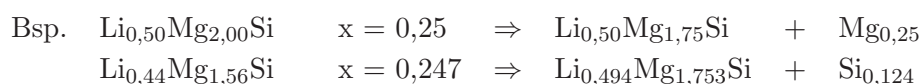
Abb. 3.40: Gegenüberstellung der XRPDs einer Probe mit der Startzusammensetzung $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_4$, der in [155] beschriebenen kubischen Phase $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_4$ und der in [5] beschriebenen hexagonalen Phase $\text{Li}_{2,20}\text{Mg}_{0,80}\text{Si}_{0,97}$ aus der Reihe $\text{Li}_{2+x}\text{Mg}_{1-x}\text{Si}_{1-x/4}$.

$\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ mit $0 < x < 2$ entspricht der in [5] gewählten Schreibweise für die kubischen Phasen $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Si}$. Die hexagonalen Phasen werden in [5] mit $\text{Li}_{2+x}\text{Mg}_{1-x}\text{Si}_{1-x/4}$ für $0 < x < 1$ bezeichnet. In beiden Fällen werden die Atome pro Elementarzelle entsprechend des Li_3Bi -Types berücksichtigt, so dass für die Li-reichen Phasen der Si-Gehalt in der Elementarzelle entsprechend $\text{Li}_{2+x}\text{Mg}_{1-x}\text{Si}_{1-x/4}$ abnimmt.

Gibt man dem System Li-Mg-Si auf der Mg_2Si -reichen Seite eine bestimmte Zusammensetzung $\text{Li}_u\text{Mg}_v\text{Si}$ vor, so bildet sich eine kubische ternäre $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phase und je nach Zusammensetzung als Nebenphase Si, Mg oder der Li/Mg-Mischkristall. Stünde kein Phasendiagramm zur Verfügung, könnten die sich bildenden Phasen nach dem Aufschmelzen der Probe durch den Ladungsausgleich abgeschätzt werden, indem von Li^+ , Mg^{2+} und Si^{4-} ausgegangen wird. Danach gibt es entweder einen Überschuss oder einen Mangel an positiven Ladungen in $\text{Li}_u^+\text{Mg}_v^{2+}\text{Si}^{4-}$, wonach sich x in $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ folgendermaßen abschätzen lässt:

$$1) \quad x = \frac{u}{2} \quad \text{für} \quad u + 2v > 4 \quad \Rightarrow \quad \text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si} + \text{Mg}_{\frac{v}{4}}$$

$$2) \quad x = \frac{2u}{u + 2v} \quad \text{für} \quad u + 2v < 4 \quad \Rightarrow \quad \text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si} + \text{Si}_{\frac{4-u-2v}{u+2v}}$$



Dies ist experimentell bestätigt und in Abb. 3.34 S. 88 dargestellt. Bestimmt man den Gitterparameter der sich ergebenden $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phase und ermittelt die Zusammensetzung anhand der Gerade in dem Diagramm Abb. 3.33 (S. 87), ergibt sich der berechnete Wert. Der Gitterparameter der Hauptphase in $\text{Li}_{0,50}\text{Mg}_{2,00}\text{Si}$ beträgt $6,3731(3) \text{ \AA}$ und der der $\text{Li}_{0,44}\text{Mg}_{1,56}\text{Si}$ -Phase $6,3730(4) \text{ \AA}$, woraus sich x zu $0,245$ ermitteln lässt, was mit dem berechneten Wert von $x = 0,250$ bzw. $0,247$ gut übereinstimmt. Graphisch lässt sich die Zusammensetzung einer beliebigen Startzusammensetzung $\text{Li}_u\text{Mg}_v\text{Si}$ im Mg_2Si -reichen Gebiet aus dem Schnittpunkt der Geraden Mg_2Si - Li_4Si und Si - $\text{Li}_u\text{Mg}_v\text{Si}$ abschätzen.

Befindet man sich im ternären Diagramm auf der Li-Mg-reichen Seite der Linie Mg_2Si - Li_4Si und dabei auf der Li-reichen Seite jenseits der Zusammensetzung LiMg_2Si so liegt als Nebenphase der $\text{Li}_{21,4}\text{Mg}_{78,6}$ -Mischkristall vor. Wird als Ausgangskomponente Mg_2Si verwendet und Li zugefügt, lässt sich neben der $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phase ebenfalls Mg bzw. bei höheren Li-Gehalten der Li-Mg-Mischkristall detektieren.

3.4.1.5 Kristallstruktur der ternären $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phasen

3.4.1.5.1 Die Morphologie der Kristalle, die sich beim schnellen Abkühlen einer Li-reichen Li-Mg-Si-Schmelze bilden, können als Oktaeder beschrieben werden. In **Abb. 3.41a, b** ist diese Morphologie deutlich erkennbar, die nach [227] für kubische Systeme beobachtet werden kann, deren (100)-Flächen schneller wachsen als die (111)-Flächen (vgl. **Abb. 3.42**). Danach werden statt würfelförmiger oktaedrische Kristalle beobachtet.

Auffällig sind die glatten, spiegelnden Oberflächen der Kristalle, die nach [228] begünstigt werden, wenn ein scharfes Grenzflächenprofil zwischen der flüssigen und festen Phase existiert (siehe auch [229]).

Mit dem Ziel die Größe der oktaedrischen Kristalle zu beeinflussen, um die Flächenwinkel zu vermessen und möglichen Aufschluss über eine Verzerrung zu erhalten, wurde die Schmelze in der Tantal-Ampulle mit 1 K/min abgekühlt. Wiederum findet sich die beschriebene Kristallmorphologie, allerdings sind die Kristalle nicht größer. Die Ecken und Kanten sind etwas abgerundet, was durch die längere Zeit, die die Probe bei hohen Temperaturen ausgesetzt ist, begründet werden kann. Diese Verringerung der Oberfläche durch Abrunden von Kanten kann man ebenso bei Bruchstücken einer $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phase, die bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert werden, beobachten. Nahezu sphärische Kristalle werden erhalten, wenn $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Kristalle bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ für 150 h in einer Li-Mg-Schmelze wachsen (**Abb. 3.41c**). Die Li-Mg-Schmelze wird zentrifugal durch ein Sieb geleitet, wobei die Kristalle oberhalb des Siebes liegen bleiben. Auffällig sind die tropfenförmigen Anlagerungen auf den $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Kristallen (**Abb. 3.41d**), die durch EDXS-Messungen als Mg identifiziert werden können und anhand der optischen Erscheinung sehr wahrscheinlich dem Li-Mg-Mischkristall entsprechen. Eine aussagefähige WDXS-Messung, um auf den Li-Gehalt schließen zu können, ist durch die undefinierte Oberfläche nicht möglich. Eine EDXS-Flächenanalyse auf der in (**Abb. 3.41c**) erkennbaren Bruchfläche ergibt ein Mg/Si-Verhältnis von $1,32$.

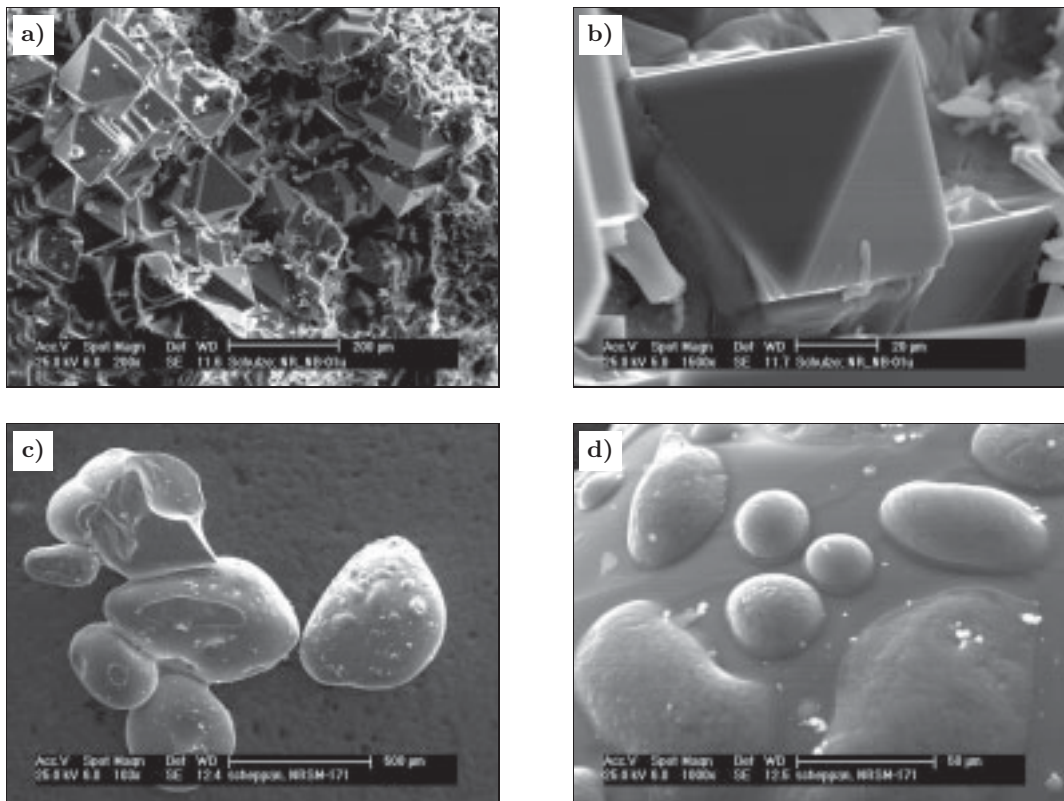


Abb. 3.41: Die Teilbilder **a)** und **b)** zeigen die oktaedrische Morphologie der $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phase aus einer schnell abgekühlten Li-Mg-Schmelze entsprechend der Einwaage $\text{Li}_{0,60}\text{Mg}_{1,60}\text{Si}$. Im Bild **c)** sind abgerundete Kristalle gezeigt, die in einer Li-Mg-Schmelze gewachsen sind (Ausgangszusammensetzung $\text{Li}_{2,35}\text{Mg}_{2,33}\text{Si}$. **d)** zeigt die Vergrößerung der tropfenförmigen Anlagerungen.

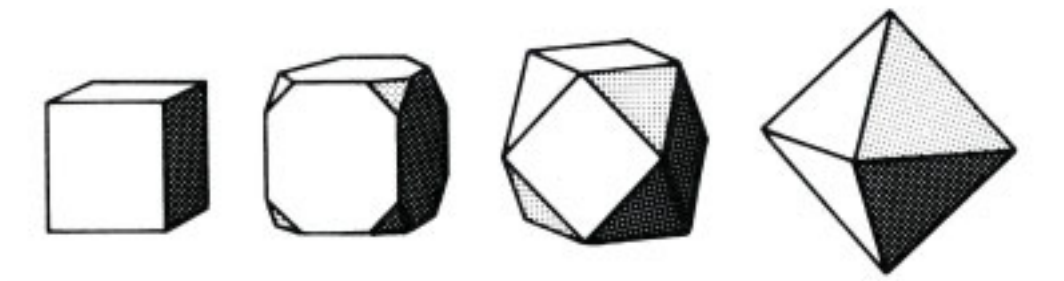


Abb. 3.42: Die Entwicklung der oktaedrischen Morphologie kubischer Kristalle nach [227].

3.4.1.5.2 Die im folgenden geschilderten Modelle der Kristallstruktur ergeben sich ausgehend von Mg_2Si . Wie die Morphologie andeutet und die XRPD-Daten bestätigen, liegt für die $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phasen eine kubische Symmetrie vor. Die in **Abb. 3.34** (S. 88) dargestellten XRPD-Muster können in den Raumgruppen $Fm\bar{3}m$ und $P\bar{4}3m$ indiziert und durch Rietveld-Verfahren angepasst werden. Unterschiedliche Modelle hinsichtlich der Besetzung der einzelnen kristallographischen Positionen, wie dies in **Abb. 3.43** wiedergegeben ist, ordnen sich nach der Gruppe-Untergruppe-Beziehung. Da die Raumgruppe $P\bar{4}3m$ keine maximale Untergruppe von $Fm\bar{3}m$ ist, können über die Raumgruppe $F\bar{4}3m$ die kristallographischen Daten übertragen werden [230].

$$F\ 4/m\ \bar{3}\ 2/m \xrightarrow{t_2} F\ \bar{4}\ 3\ m \xrightarrow{k_4} P\ \bar{4}\ 3\ m$$

Dabei bedeutet $F\ 4/m\ \bar{3}\ 2/m$ die volle Schreibweise des abgekürzten Symbols $Fm\bar{3}m$ nach Hermann-Mauguin, „t2“ eine translationsgleiche Gruppe-Untergruppe-Beziehung mit dem Index 2, der die Symmetriereduktion bezeichnet. In diesem Fall halbiert sich die Multiplizität (die Anzahl äquivalenter Punkte in der Elementarzelle). „k4“ bedeutet eine klassengleiche Gruppe-Untergruppe-Beziehung mit dem Index 4, wonach die Multiplizität geviertelt wird. Nähere Angaben finden sich unter anderem in [230] und [231]. Anders formuliert wird die Punktsymmetrie einiger Lagen reduziert wodurch sich mehr Freiheitsgrade ergeben.

Dabei ist festzuhalten, dass im Vergleich zu dem Modell **1** für das Modell **2** aus **Abb. 3.43** vier statt zwei symmetrieunabhängige Mg-Positionen vorliegen, die in ihren Koordinaten fixiert sind.

Um die Überstruktur mit $a' = 2a$ zu erzeugen, kann folgende Gruppe-Untergruppe-Beziehung angewendet werden, die in **Abb. 6.1**, S. 171 dargestellt ist.

$$\begin{array}{ccccc} F\ 4/m\ \bar{3}\ 2/m & \xrightarrow{k_4} & P\ 4_2/n\ \bar{3}\ 2/m & \xrightarrow{k_2\ 2a,\ 2b,\ 2c} & F\ 4_1/d\ \bar{3}\ 2/m \\ & & \xrightarrow{t_2\ \frac{1}{8},\ \frac{1}{8},\ \frac{1}{8}} & F\ \bar{4}\ 3\ m & \xrightarrow{k_4} & P\ \bar{4}\ 3\ m \end{array}$$

Dabei bedeutet im zweiten Schritt der klassengleichen Beziehung „k2“ die Angabe $2a, 2b, 2c$ die Verdopplung der Zelle in alle drei Raumrichtungen. Der dritte Schritt der translationsgleichen Beziehung „t2“ hat eine Ursprungsverschiebung um $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ zur Folge, so dass sich die Koordinaten der Atome zu $x - \frac{1}{8}, y - \frac{1}{8}, z - \frac{1}{8}$ ergeben.

Für das Modell **4** mit der Überstruktur $a' = 2a$ sind im Vergleich zu Modell **3** elf statt acht symmetrieunabhängige Mg-Positionen möglich (vgl. **Abb. 6.1**, S. 171), von denen sieben ein oder zwei freie Parameter haben. Dadurch ergeben sich mehr Einflussgrößen, die bei der Anpassung der experimentellen Daten an das Modell berücksichtigt werden können.

Durch die Bindungen zwischen Li und Si bzw. Mg und Si kann davon ausgegangen werden, dass sich das Si-Teilgitter kaum verändert. Dies wird durch die experimentellen XRPD-Daten bestätigt, in denen die Reflexe der $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phase mit der höchsten Intensität den intensitätstärksten Signalen von Mg_2Si entsprechen. Ausgehend von der theoretischen Phase Li_2MgSi sind alle Oktaeder- und Tetraederplätze voll besetzt, so dass zwischen Li_2MgSi und Mg_2Si bei

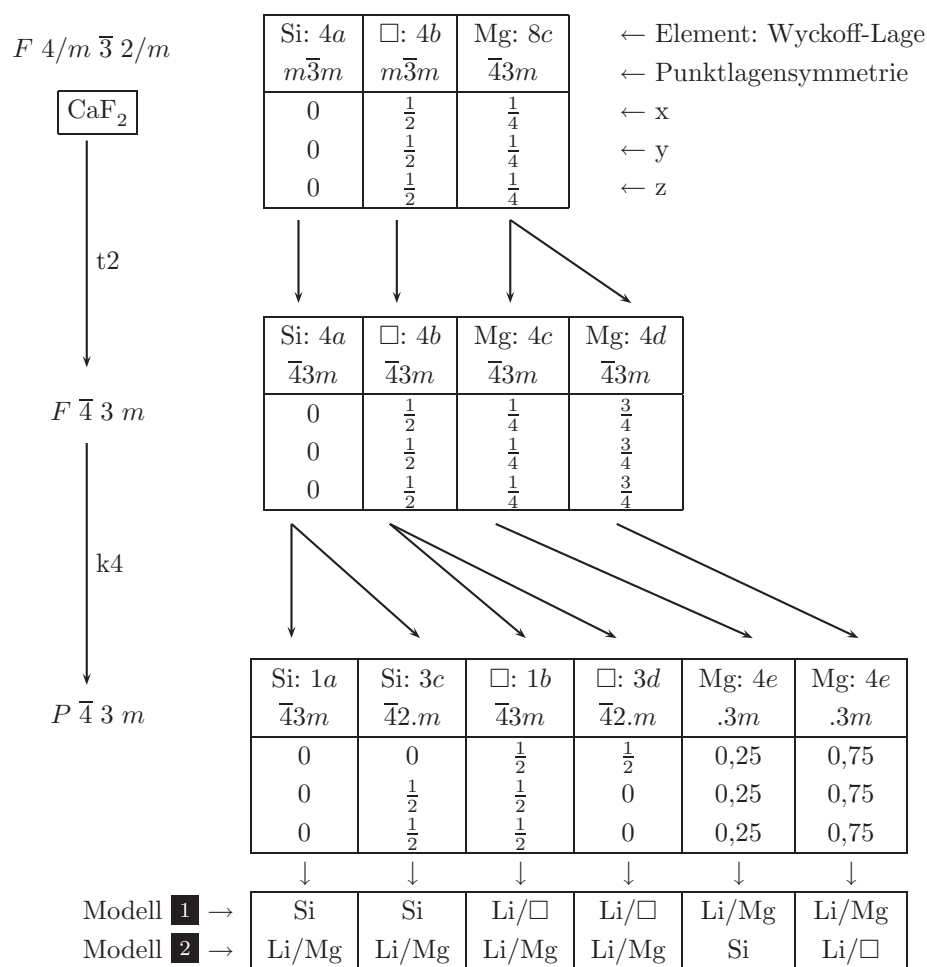


Abb. 3.43: Gruppe-Untergruppe-Beziehungen ausgewählter kubischer Raumgruppen der Phasen Mg₂Si und Li_{2x}Mg_{2-x}Si in Anlehnung an [230] und [231], □ bedeutet Leerstelle.

den Li_{2x}Mg_{2-x}Si-Verbindungen mit $x < 1$ eine Li/Mg-Mischbesetzung der Mg-Positionen und eine partielle Li-Besetzung der Oktaederplätze vorliegen sollte.

3.4.1.5.3 Die Kristallstruktur der Li-armen Phasen ($x < 0,55$) kann in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ am besten erklärt werden. Betrachtet man zunächst die binäre Phase Mg₂Si, so fällt die Oktaederlücke auf, die man leicht in der Mitte und auf den Kanten der Elementarzelle erkennen kann. Geometrisch ist genügend Platz für Li vorhanden (vgl. Abb. 1.1, S. 2). Wie in Abschnitt 3.4.1.2 S. 86 beschrieben wird aus Gründen des Ladungsausgleiches ein Mg-Atom durch zwei Li-Atome ersetzt. Die beiden Li-Atome sollten dann möglichst nah beieinander liegen, was durch die Verschiebung aus den idealen Tetraeder- bzw. Oktaederpositionen realisiert werden kann. Diese geringe Verzerrung der elektronischen Struktur kann aus NMR-Messungen interpretiert werden (vgl. 3.4.1.6). Allerdings erlauben die röntgenographischen Daten vor allem für die Li-armen Proben außer dem Gitterparameter keinen eindeutigen Schluß auf die Position der Li-Atome.

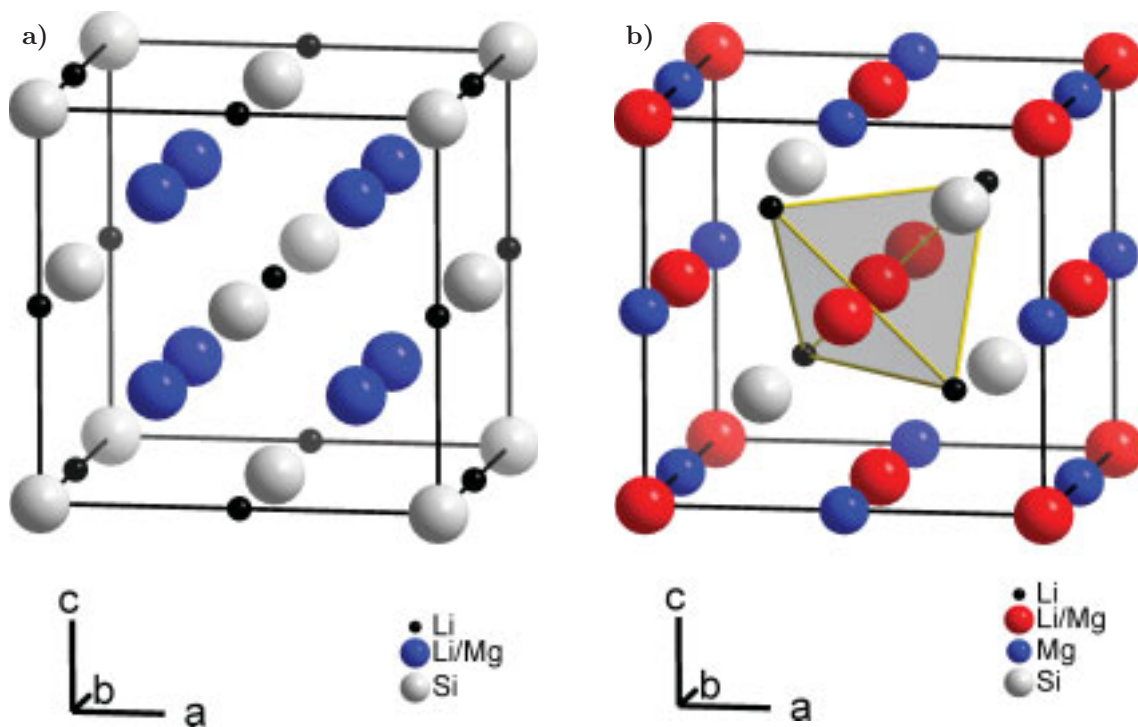


Abb. 3.44: Strukturmodelle von a) $\text{Li}_{0,32}\text{Mg}_{1,84}\text{Si}$ (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) Modell **1** und b) $\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,40}\text{Si}$ (Raumgruppe $P\bar{4}3m$) Modell **2**. Kristallographische Daten sind in den Tabellen 3.7 und 3.8 aufgelistet.

Das Strukturmodell $Fm\bar{3}m$ für die Li-armen Phasen ist in **Abb. 3.44a** wiedergegeben. Dieses Modell kann sowohl an die XRPD-Daten, wie dies in **Abb. 3.45** dargestellt ist, als auch an die Einkristalldaten angepasst werden (vgl. **Tab. 3.7**). Demnach kann eine Mischbesetzung Li/Mg der Mg-Positionen auf der Wyckoff-Lage $8c$ mit ca. 10/90 % festgestellt werden. Anhand der Einkristall-Daten kann wie angenommen zusätzlich Li in den Oktaederlücken gefunden werden. Mit einer Besetzung von 5 % der $4b$ -Lage entspricht dies dem Modell. Allerdings sollte hier nicht unerwähnt bleiben, dass durch das geringe Streuvermögen des Li der Einfluss von 5 % auf die Anpassung zwischen Modell und experimentellen Daten sehr gering ist. Das würde erklären, warum diese Position aus den Pulverdaten in **Tab. 3.7** nicht auffindbar ist.

Ein Kriterium für die Güte der Anpassung zwischen Modell und Experiment ist der sogenannte R-Wert [232]. In **Tab. 3.7** ergibt die Anpassung aus den Pulverdaten einen R-Wert von 0,0667 und aus den Einkristalldaten von 0,0375.

3.4.1.5.4 Die Kristallstruktur der Li-reichen Phasen ($0,55 < x < 0,65$) kann mit einem Modell in der Raumgruppe $P\bar{4}3m$ beschrieben werden, wie dies in **Abb. 3.44b** dargestellt ist. Danach ist das Si-Gitter kaum verändert, so dass weiterhin ein flächenzentriertes Si-Teilgitter vorhanden ist, das sich in den Reflexen mit den höchsten Intensitäten widerspiegelt. Allerdings können die zusätzlichen Reflexe der XRPD- und Einkristalldaten nicht mit einer flächenzentrierten Elementarzelle erklärt werden, so dass eine primitive Zelle vorliegt, bei der die $8c$ -Lage

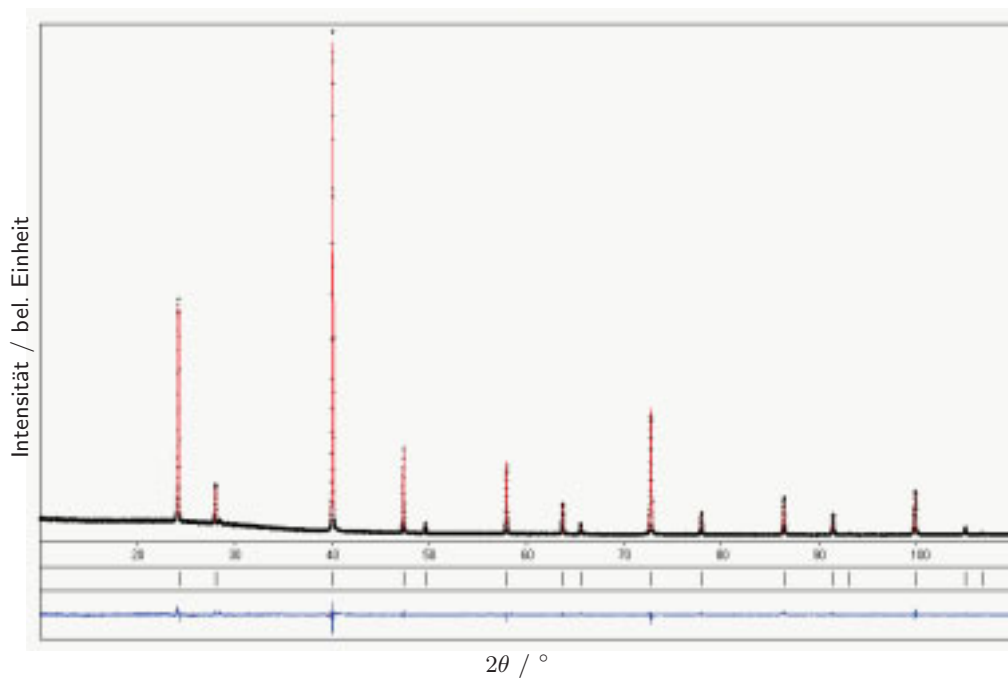


Abb. 3.45: Rietveld-Verfeinerung von XRPD-Daten der Probe $\text{Li}_{0,32}\text{Mg}_{1,84}\text{Si}$ (vgl. Tab. 3.7). Die Reflexlagen sind durch die vertikalen Linien angezeigt. Die untere Linie stellt die Differenz zwischen theoretischen und gemessenen Daten dar.

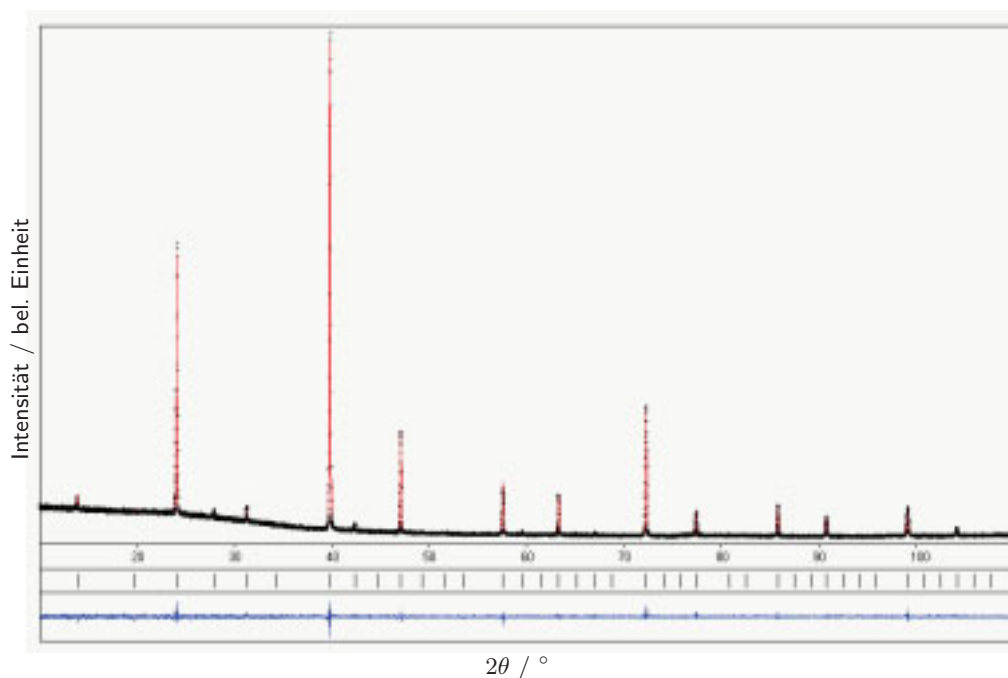


Abb. 3.46: Rietveld-Verfeinerung von XRPD-Daten der Probe $\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,40}\text{Si}$ (vgl. Tab. 3.8).

in zwei Lagen $4e$ aufspalten, wie dies in **Abb. 3.43** dargestellt ist. Im Vergleich zu dem Modell der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ in Teilbild **3.44a** ist der Ursprung der Elementarzelle in Teilbild **3.44b** um $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ verschoben, so dass bei diesem Modell für die Mg-Positionen statt zwei symmetrieunabhängiger Lagen nun vier vorhanden sind. Mit einer je nach Lage unterschiedlichen Li/Mg-Mischbesetzung der Tetraederplätze und einer partiellen Besetzung der Oktaederplätze mit Li können die röntgenographischen Daten am besten angepasst werden.

In **Abb. 3.46** ist die Rietveld-Verfeinerung von Pulverdaten einer Probe $\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,40}\text{Si}$ dargestellt und in **Tab. 3.8** die XRPD- und Einkristall-Daten gegenübergestellt. Die Abweichungen zwischen den Pulver- und Einkristall-Daten resultiert aus der unterschiedlichen Wahl des Ursprungs der Elementarzelle.

Die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Reflexe im XRPD-Diagramm in **Abb. 3.34** (S. 88) verändern sich mit steigendem Li-Gehalt. Deutlich nimmt z. B. die Intensität des $\{400\}$ -Peaks in der Raumgruppe $P\bar{4}3m$ mit $a' = 2a$ kontinuierlich ab und verschwindet bei $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$.

Tab. 3.7: Verfeinerung der Röntgendaten von $\text{Li}_{0,32}\text{Mg}_{1,84}\text{Si}$ im Vergleich zu theoretischen Daten (vgl. Abb. 3.45).

XRPD-Daten								
$\text{Li}_{8,75}\text{Mg}_{58,06}\text{Si}_{33,19}$ (At.%) - $\text{Li}_{0,26}\text{Mg}_{1,75}\text{Si}$								
R(Intensität)	0,0272							
R(Profil)	0,0667							
Raumgruppe	Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	B	Besetzung	
$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225): 16 Positionen 12 Atome $a = 6,36390(2)$ Å $\rho = 1,8550(0)$ g/cm ³	Si	4a	0	0	0	0,23(3)	0,99	
	Mg/Li	8c	1/4	1/4	1/4	0,25(3)	0,87/0,13	
	Li	4b	1/2	1/2	1/2	-	0	
Einkristalldaten								
$\text{Li}_{8,38}\text{Mg}_{58,42}\text{Si}_{33,20}$ (At.%) - $\text{Li}_{0,25}\text{Mg}_{1,76}\text{Si}$								
λ	0,71073	MoK α , 154 unique reflections						
R	0,0375							
Raumgruppe	Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	B	Besetzung	
$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225): 16 Positionen 12,1 Atome $a = 6,372(2)$ Å $\rho = 1,882$ g/cm ³	Si	4a	0	0	0	0,79(1)	1,00(2)	
	Mg/Li	8c	1/4	1/4	1/4	0,95(1)	0,88(3)/0,12(3)	
	Li	4b	1/2	1/2	1/2	1,00(2)	0,05	
Daten entsprechend des Modells 1								
$\text{Li}_{10,13}\text{Mg}_{58,23}\text{Si}_{31,64}$ (At.%) - $\text{Li}_{0,32}\text{Mg}_{1,84}\text{Si}$								
Raumgruppe	Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	B	Besetzung	
$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225): 16 Positionen 12,6 Atome $a = 6,361$ Å $\rho = 1,937$ g/cm ³	Si	4a	0	0	0		1	
	Mg/Li	8c	1/4	1/4	1/4		0,92/0,08	
	Li	4b	1/2	1/2	1/2		0,04	

Dies lässt sich gut durch den Übergang von der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ zu $P\bar{4}3m$ simulieren, da hier wie oben beschrieben die Wyckoff-Lage $8c$ in zwei $4e$ -Lagen aufspaltet. Bei einer simulierten Li-Mg-Mischbesetzung (60 zu 40) der $4e$ -Lagen bei $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$ wird die Intensität des $\{400\}$ -Peaks bei $2\theta = 27, 78^\circ$ zu null. Dem gegenüber ist eine Zunahme der Intensität des $\{200\}$ -Peaks bei $2\theta = 13, 79^\circ$ mit einer tetragonalen Raumgruppe z. B. $P4$ (Nr. 75) beschreibbar, da eine weitere Aufspaltung der Mg-Positionen in Schichten möglich ist, wie dies in **Abb. 3.47b** skizziert ist.

3.4.1.5.5 Die Kristallstruktur der Li-reichen Phasen ($x > 0,65$) kann in der Raumgruppe $P\bar{4}3m$ mit einer Überstruktur $a' = 2a$ beschrieben werden, wie dies in den Abbildungen **3.48** und **3.49** für die Rietveld-Verfeinerung einer Pulverprobe mit der Zusammensetzung $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$

Tab. 3.8: Verfeinerung der Röntgendaten von $\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,40}\text{Si}$ im Vergleich zu den theoretischen Daten (vgl. Abb. 3.46).

XRPD-Daten							
$\text{Li}_{33,7}\text{Mg}_{38,27}\text{Si}_{28,06}$ (At.%) - $\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,36}\text{Si}$							
R(Intensität)	0,0424						
R(Profil)	0,1083						
	Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	B	Besetzung
$P\bar{4}3m$ (Nr. 215): 16 Positionen 13,9 Atome $a = 6,4009(3)\text{Å}$ $\rho = 1,713\text{g/cm}^3$	Si1	$1a$	0	0	0	0,500(4)	0,62
	Si2	$3c$	0	$1/2$	$1/2$	0,384(4)	1,09
	Mg/Li	$4e$	0,75	0,75	0,75	0,995(4)	0,33/0,67
	Mg	$4e$	0,25	0,25	0,25	0,995(4)	1
	Li1	$1b$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	0,607(4)	1
	Li2	$3d$	$1/2$	0	0	1,368(4)	0,33
Einkristalldaten							
$\text{Li}_{33,82}\text{Mg}_{38,92}\text{Si}_{27,26}$ (At.%) - $\text{Li}_{1,24}\text{Mg}_{1,43}\text{Si}$							
λ	0,71073	MoK α ,109 unique reflections					
R	0,0406						
	Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	B	Besetzung
$P\bar{4}3m$ (Nr. 215): 16 Positionen 14,6 Atome $a = 6,407(2)\text{Å}$ $\rho = 1,783\text{g/cm}^3$	Si1	$4e$	0,2498(2)	0,2498(2)	0,2498(2)	1,02(1)	0,99(2)
	Mg1	$3d$	$1/2$	0	0	1,18(1)	0,97(3)
	Mg/Li	$1a$	0	0	0	2,35(1)	0,85/0,06
	Mg/Li	$1b$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	3,28(1)	0,83/0,23
	Mg/Li	$3c$	0	$1/2$	$1/2$	1,58(1)	0,37/0,62
	Li1	$4e$	0,729(5)	0,729(5)	0,729(5)	7,33(1)	0,69
Daten entsprechend des Modells 2							
$\text{Li}_{33,33}\text{Mg}_{38,88}\text{Si}_{27,77}$ (At.%) - $\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,40}\text{Si}$							
	Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	B	Besetzung
$P\bar{4}3m$ (Nr. 215): 16 Positionen 14,4 Atome $a = 6,40\text{Å}$ $\rho = 1,785\text{g/cm}^3$	Si1	$1a$	0	0	0		1
	Si2	$3c$	0	$1/2$	$1/2$		1
	Mg/Li	$4e$	0,75	0,75	0,75		0,7/0,3
	Mg/Li	$4e$	0,25	0,25	0,25		0,7/0,3
	Li1	$1b$	$1/2$	$1/2$	$1/2$		0,6
	Li2	$3d$	$1/2$	0	0		0,6

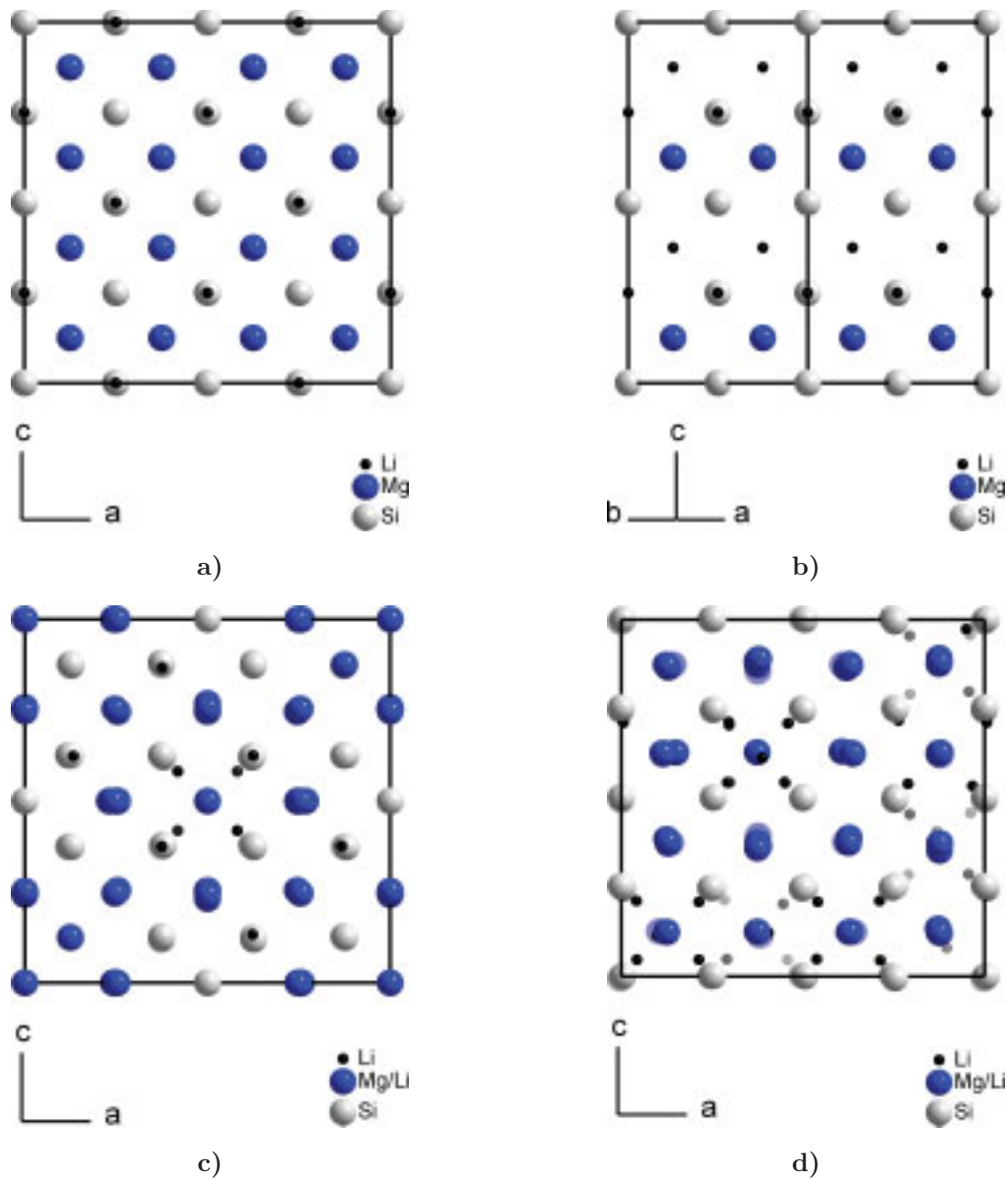


Abb. 3.47: Modelle der Kristallstruktur für die Li-reichen Phasen entsprechend der Formel $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$. **a)** zeigt ausgehend von Mg_2Si das Modell von LiMg_2Si , demzufolge in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) alle Oktaederlücken mit Li besetzt sind ($a = b = c = 12,83 \text{ \AA}$). Die unterschiedlichen Schichten sind in **b)** in der tetragonalen Raumgruppe $P4$ (Nr. 75) dargestellt mit einer Besetzung entsprechen Li_2MgSi ($a = b = 9,07 \text{ \AA}$, $c = 12,83 \text{ \AA}$). In **c)** ist der aus Einkristalldaten erhaltene Lösungsversuch in der mit den Pulverdaten übereinstimmenden Raumgruppe $P\bar{4}3m$ (Nr. 215, $a = b = c = 12,83 \text{ \AA}$) und in **d)** der niedrigsten Raumgruppe $P1$ (Nr. 1, $a = b = c = 12,83 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) dargestellt.

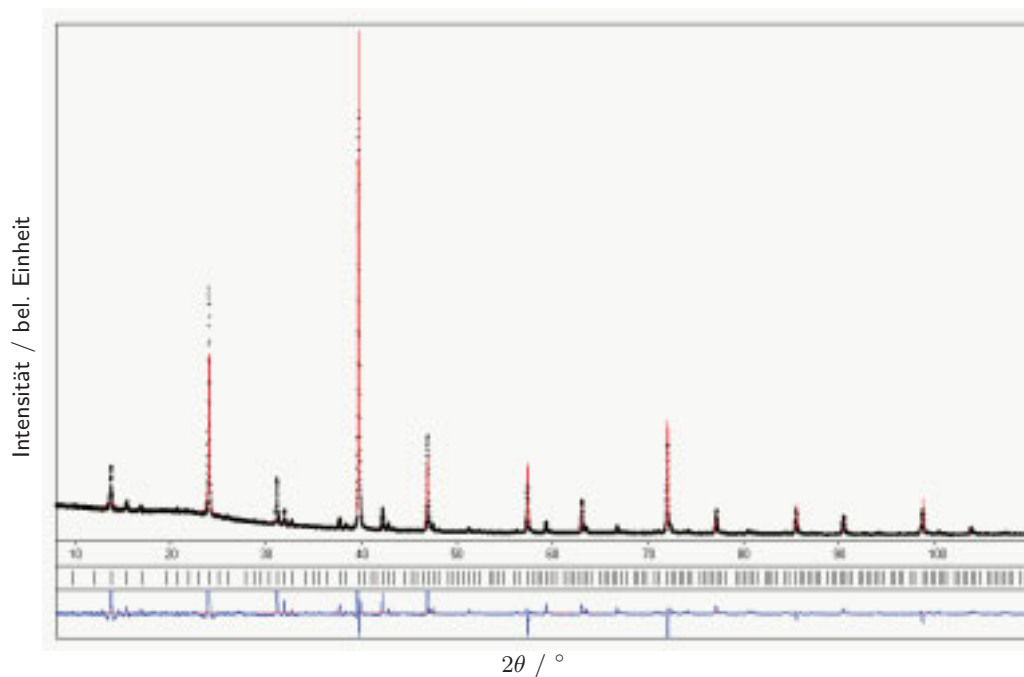


Abb. 3.48: Vergleich der theoretischen und gemessenen XRPD-Daten von $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$ mit einem R(Profil)-Wert von 0,343 (vgl. Tab. 3.9). Die Reflexlagen sind durch die vertikalen Linien angezeigt. Die untere Linie stellt die Differenz zwischen theoretischen und gemessenen Daten dar.

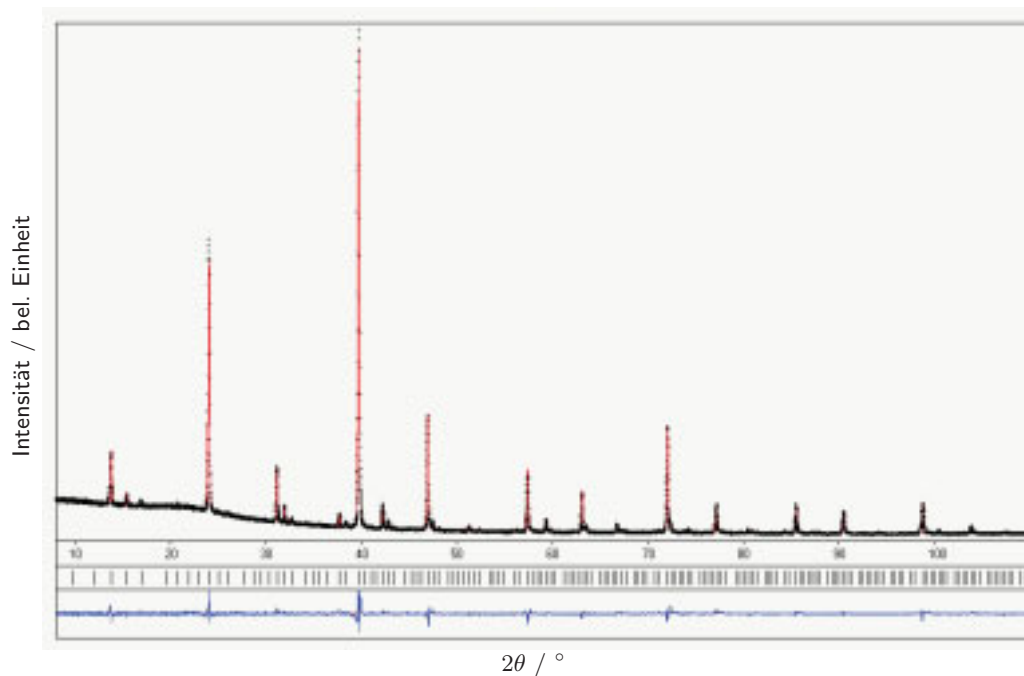


Abb. 3.49: Rietveld-Verfeinerung von XRPD-Daten in der Raumgruppe $P\bar{4}3m$ mit $a' = 2a$ der Probe $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$ mit einem R(Profil)-Wert von 0,149 (vgl. Tab. 3.10).

dargestellt ist. Betrachtet man jedoch die aus diesen Daten erhaltene Werte z. B. für die Dichte oder chemische Zusammensetzung (vgl. **Tab. 3.9** und **3.10**), so stimmen diese Daten nicht mit den experimentell ermittelten Fakten überein. Allerdings bleibt z. B. der Ladungsausgleich entsprechend der Formel $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ erhalten, der auf eine Ordnung im Li-Mg-Untergitter hinweist, die durch die bisherigen Modelle nicht ausreichend beschrieben wird. Zusätzlich wird eine Mischbesetzung Mg/Si bei der Verfeinerung angenommen, die durch das Modell ebenfalls nicht beschrieben ist. Außerdem entbehren die in **Tab. 3.10** angegebenen Besetzungsfaktoren von teilweise mehr als 100 % jeglicher Erklärung und ergeben weder chemisch noch physikalisch einen Sinn. Demnach muss das entsprechende Modell verändert werden. Im Hinblick auf die Koordinaten der einzelnen Lagen sind teilweise Veränderungen von der idealen Position bis zu 20 % feststellbar.

Mit den Lösungsansätzen in der Raumgruppe $P\bar{4}3m$ (Nr. 215) und der Raumgruppe $P4$ (Nr. 75) können die ermittelten Einkristall-Daten angenähert werden, obwohl immer noch Abweichungen der chemischen Zusammensetzung vorhanden sind und die berechneten Pulverdiffraktogramme nicht genau mit den experimentellen Daten übereinstimmen.

Versucht man aus den röntgenographisch erhaltenen Einkristalldaten ein Strukturmodell zu erstellen, kann man entweder von der hohen Symmetrie der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) von Mg_2Si ausgehen und die Symmetrie reduzieren, oder versuchen durch schrittweise Annäherung aus der niedrigsten Raumgruppe $P1$ (Nr. 1) einen Ansatz zu einer höheren Ordnung zu finden. Die Strukturanalyse und die Verfeinerung werden durch das schwach streuende Li erschwert, so dass bisher nur unbefriedigende Lösungsansätze gefunden wurden.

Tab. 3.9: Theoretischen Röntgendaten von $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$ (vgl. Abb. 3.48).

Theoretische XRPD Daten								
$\text{Li}_{42,11}\text{Mg}_{31,58}\text{Si}_{26,31}$ (At.%) - $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$								
R(Intensität)	0,000							
R(Profil)	0,343							
Raumgruppe	Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	B	Besetzung	
$P\bar{4}3m$ (Nr. 215) 128 Positionen 121,6 Atome $a = 12,8314 \text{ \AA}$ $\rho = 1,7194 \text{ g/cm}^3$	Si1	1a	0	0	0	1	1	
	Si2	3c	0	1/2	1/2	1	1	
	Si3	1b	1/2	1/2	1/2	1	1	
	Si4	3d	1/2	0	0	1	1	
	Si5	12i	0,25	0,25	0,5	1	1	
	Si6	12i	0,75	0,75	1	1	1	
	Mg1	4e	0,375	0,375	0,375	1	0,6/0,4	
	Mg2	4e	0,875	0,875	0,375	1	0,6/0,4	
	Mg3	4e	0,875	0,875	0,875	1	0,6/0,4	
	Mg4	4e	0,375	0,375	0,875	1	0,6/0,4	
	Mg5	12i	0,625	0,625	0,625	1	0,6/0,4	
	Mg6	12i	0,125	0,125	0,625	1	0,6/0,4	
	Mg7	12i	0,125	0,125	0,125	1	0,6/0,4	
	Mg8	12i	0,625	0,625	0,125	1	0,6/0,4	
	Li1	4e	0,25	0,25	0,25	1	0,8	
Li2	4e	0,75	0,75	0,75	1	0,8		
Li3	6f	0,25	0	0	1	0,8		
Li4	6g	0,25	0,5	0,5	1	0,8		
Li5	12h	0,75	0,5	0	1	0,8		

a) $P\bar{4}3m$ (Nr. 215)

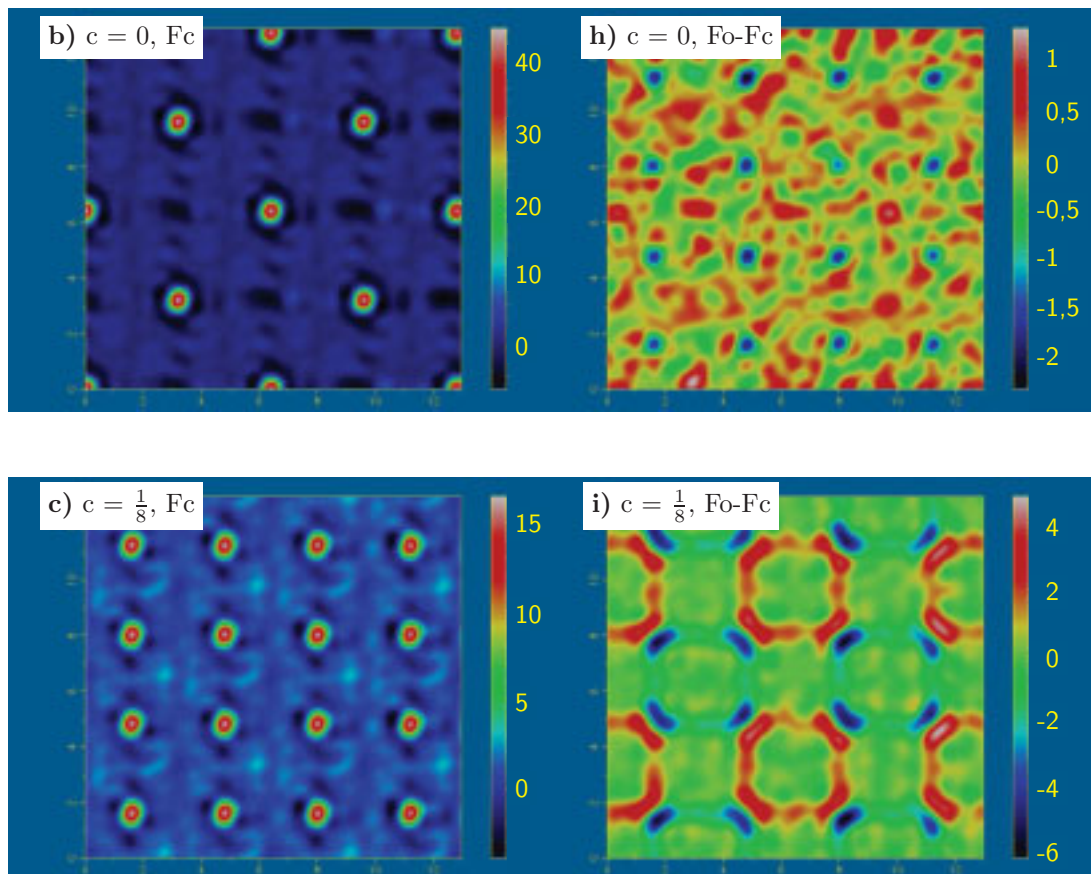
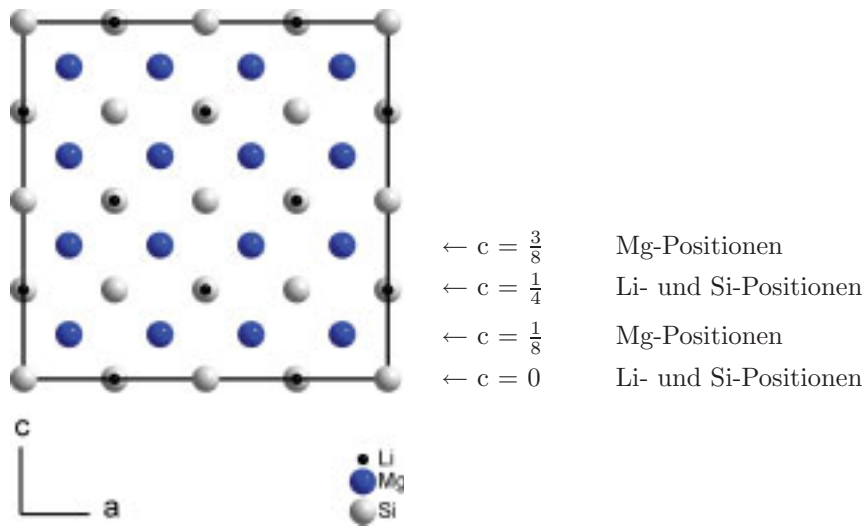
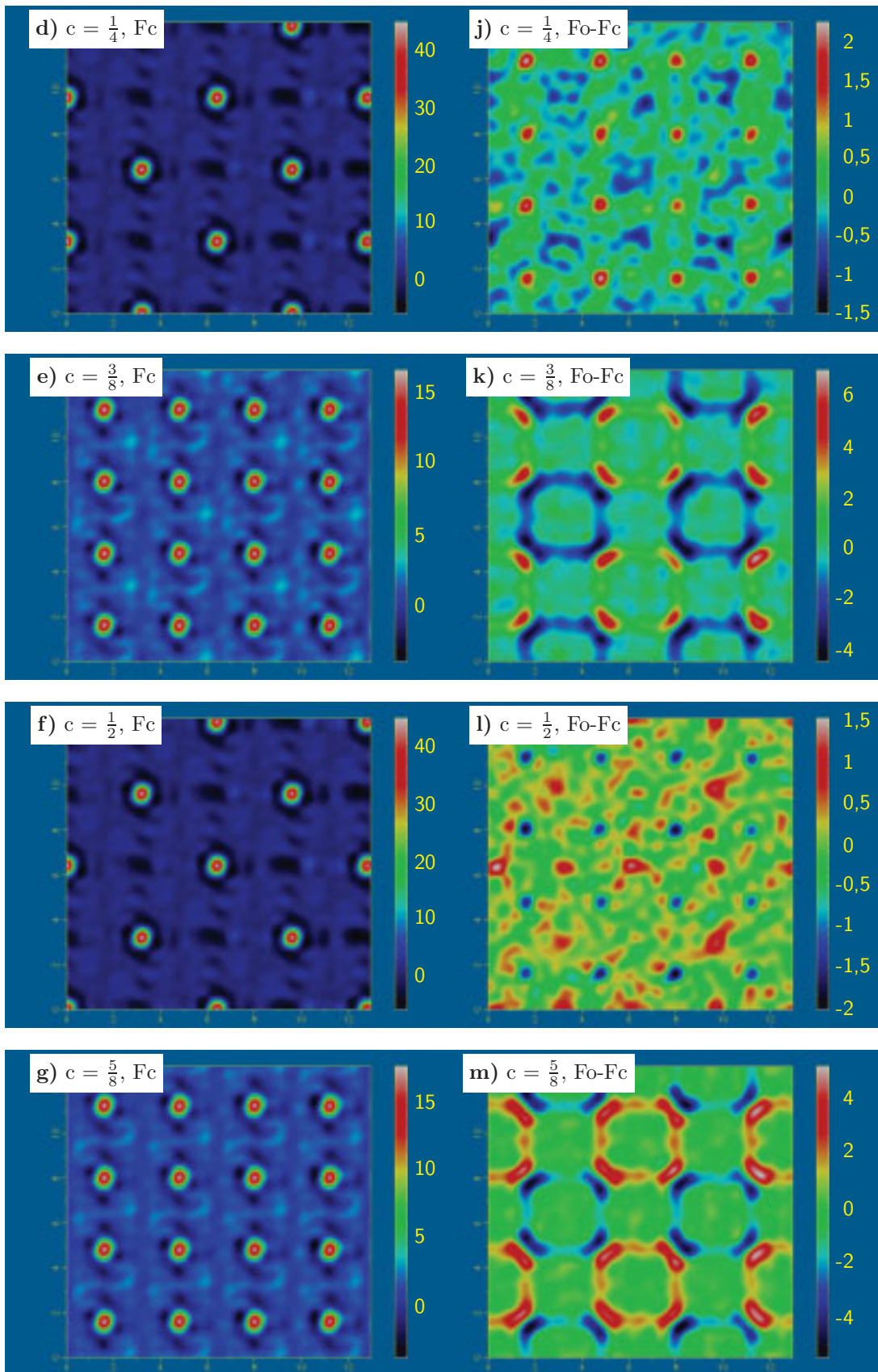


Abb. 3.50: Berechnete Elektronendichtekarten (Fc) anhand des Modells aus Tab. 3.9 in den Teilbildern b)-g) im Vergleich zu den Differenzelektronendichtekarten (Fo-Fc) in h)-m).



Betrachtet man die in **Abb. 3.50** dargestellten Differenzen der Elektronendichteverteilung in der Raumgruppe $P1$ ausgehend von dem Modell, welches in **Tab. 3.9** beschrieben ist, und den experimentellen Daten für eine Probe der Zusammensetzung $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$, so sind einige Abweichungen erkennbar. Durch die Wahl der niedrigsten Raumgruppe $P1$ können die Koordinaten jedes Atoms angepasst werden. Die Zellparameter wurden entsprechend eines Würfels mit $a = b = c$ und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ fixiert. Aus den Differenzelektronendichtekarten ist eindeutig eine Ordnung erkennbar, die sich ebenso in den XRPD-Daten widerspiegelt und vorwiegend die $(00\frac{x}{8})$ -Ebenen betrifft. Diese Ebenen beinhalten die ursprünglichen Mg-Positionen.

Mit einer Mischbesetzung Li/Mg können die chemische Zusammensetzung und die XRD-Daten erklärt werden. Liegt bei den Differenzelektronendichtekarten ein positiver Wert vor, so folgt daraus, dass an dem entsprechenden Ort weniger Elektronen vorhanden sind als das Modell beschreibt und somit die Besetzung niedriger ist, oder eine Abweichung von der angenommenen Position vorliegt. Das ist z. B. deutlich bei den $00\frac{x}{8}$ -Ebenen der Fall. Hier liegen Minima und Maxima der Differenzelektronendichte örtlich nah beieinander. Diese Verschiebung der idealen Lagen ist durch ringförmige Strukturen beschreibbar. Im Vergleich dazu ist die Differenz zwi-

Tab. 3.10: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$ (vgl. Abb. 3.49).

Experimentelle XRPD Daten							
$\text{Li}_{17,71}\text{Mg}_{58,54}\text{Si}_{23,75}$ (At,%) - $\text{Li}_{0,75}\text{Mg}_{2,46}\text{Si}$							
R(Intensität)	0,067						
R(Profil)	0,149						
Raumgruppe	Wyckoff-Lage	x	y	z	B	Besetzung	
$P\bar{4}3m$ (Nr. 215) 128 Positionen 141 Atome $a = 12,83329(4)$ $\rho = 2,4519 \text{ g/cm}^3$	1a	0	0	0	1,073(3)	2,70(2)	Mg
	1b	1/2	1/2	1/2	1,004(3)	0,90(5)	Li
	3d	1/2	0	0	1,078(3)	1,41(2)	Mg
	3c	0	1/2	1/2	1,067(3)	0,55(1)	Mg
	6f	0,7525(5)	0	0	0,990(3)	1,745(8)	Mg
	6g	0,7629(4)	1/2	1/2	0,972(3)	1,891(6)	Si
	12h	0,2431(4)	1/2	0	0,939(3)	1,747(5)	Mg
	4e	0,1379(7)	0,1379(7)	0,1379(7)	1,013(3)	0,62(1)	Mg
	4e	0,6310(10)	0,6310(10)	0,6310(10)	0,993(3)	0,421(9)	Mg
						0,20(2)	Li
	4e	0,3852(3)	0,3852(3)	0,3852(3)	0,927(3)	1,17(1)	Mg
	4e	0,8694(5)	0,8694(5)	0,8694(5)	0,981(3)	0,96(1)	Mg
	12i	0,1273(3)	0,1273(3)	0,3705(3)	0,787(3)	0,735(5)	Mg
						0,827(4)	Si
	12i	0,1506(11)	0,1506(11)	0,625(2)	0,994(3)	0,870(5)	Li
	4e	0,2584(6)	0,2584(6)	0,2584(6)	0,926(3)	0,501(9)	Mg
						0,43(2)	Li
	4e	0,7428(6)	0,7428(6)	0,7428(6)	0,935(3)	0,65(1)	Mg
	12i	0,8219(6)	0,8219(6)	-0,0488(9)	0,995(3)	0,295(4)	Mg
						0,300(5)	Li
12i	0,2501(10)	0,2501(10)	0,5130(11)	0,974(3)	0,353(3)	Mg	
					0,304(5)	Li	
12i	0,3732(2)	0,3732(2)	0,8802(3)	0,752(3)	0,556(5)	Mg	
					1,018(4)	Si	
12i	0,620(2)	0,620(2)	0,159(2)	0,994(3)	0,171(4)	Mg	
					0,201(5)	Li	

schen berechneter und gemessener Elektronendichteverteilung in den Ebenen (000) und $(00\frac{1}{4})$ gering, so dass das nahezu unveränderte Si-Teilgitter gut mit dem Modell beschrieben wird.

Die Ebenen $(00\frac{1}{8})$ und $(00\frac{5}{8})$ bzw. $(00\frac{3}{8})$ und $(00\frac{7}{8})$ weisen ähnliche Muster auf. Durch die Li-Mg-Mischbesetzung der von Si tetraedrisch umgebenen Positionen ergibt sich bei Li-Gehalten über 30 At.% eine Ordnung, die die hohe Symmetrie der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ reduziert. Es könnten sich Schichten mit dem Abstand der einfachen Elementarzelle (ca. 6,4 Å) parallel zu den (100)-Ebenen im Abstand von ca. 1,6 Å zu den Si-Schichten bilden. Ein Modell dieser möglichen Überstruktur ist in **Abb. 3.47b** dargestellt.

Im Vergleich zu der Kristallstruktur von Mg_2Si sind bei allen Lösungsversuchen geringe Veränderung der Si- und Mg-Atompositionen, wie in **Abb. 3.47c** und **d** erkennbar, sowie eine Mischbesetzung von Li und Mg auf den Tetraederplätzen notwendig, um die gemessenen Daten zu erklären. Bei den Li-reichen Proben wird eine Verschiebung der Li-Positionen von der idealen Lage des Oktaederplatzes beobachtet, wodurch sich der Abstand des Li zum nächsten Nachbarn bis auf 1,5 Å verkürzen kann. Das stimmt mit den Beobachtungen in [168] an der Li-Mg-Ge-Phase überein. Dieser kurze Abstand lässt sich durch eine partielle Besetzung dieser Lagen und dem notwendigen lokalen Ladungsausgleich erklären.

Ein weiterer Fakt für eine mögliche Verzerrung in der Struktur der Li-reichen Phasen geben XRPDs von Proben, die bei 900 °C 240 h getempert und anschließend in Wasser abgeschreckt wurden. Deutlich sind Aufspaltungen einzelner Peaks in **Abb. 3.51** erkennbar. Da es bisher nicht

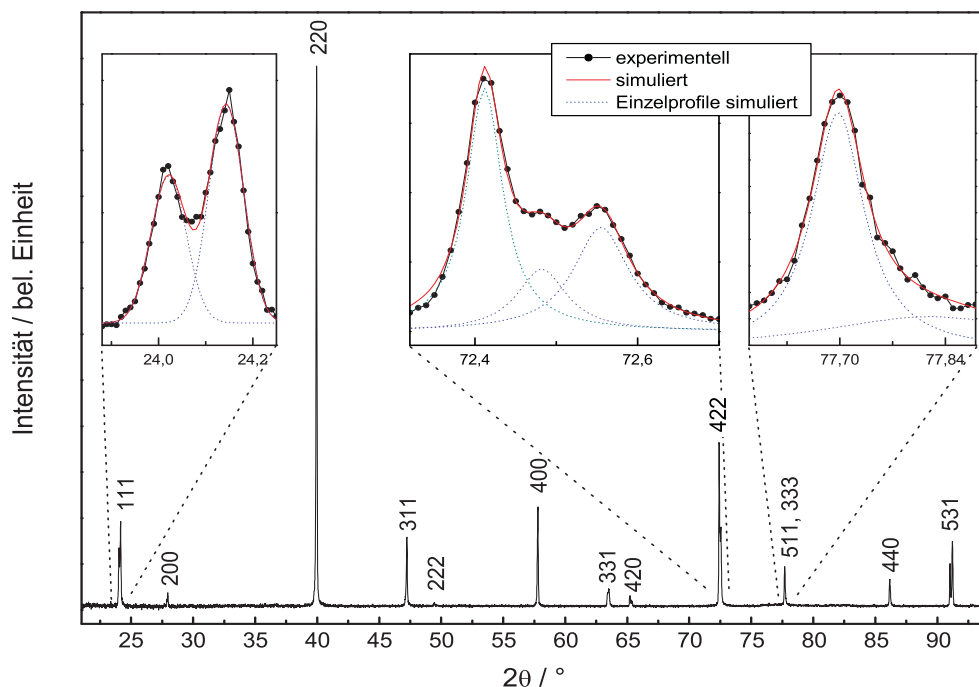


Abb. 3.51: XRPD-Muster einer Probe mit der Startzusammensetzung $Li_{0,60}Mg_{1,70}Si$, die bei 900 °C 240 h getempert und anschließend abgeschreckt wurde. Die Aufspaltung ausgewählter Reflexe ist in den vergrößerten Ausschnitten hervorgehoben.

möglich war alle Reflexe zu indizieren, um eine Elementarzelle zu finden, die sich ausgehend von Mg_2Si ergeben kann, existieren möglicherweise zwei röntgenographisch unterschiedliche Phasen in der Probe. Vor allem die Tatsache, dass bei dem relativ kleinen 2θ -Werten von 24° ein Doppelpeak auftritt, unterstützt die Annahme der zwei Phasen. Läge eine Verzerrung in der Struktur vor, sollten mit zunehmenden 2θ -Werten die Aufspaltungen deutlicher werden. Das wurde hier nicht beobachtet.

Aus dem XRPD-Diagramm der Synchrotron-Messung einer Probe mit der Zusammensetzung $\text{Li}_{1,25}\text{Mg}_{1,50}\text{Si}$ ergibt sich ebenfalls eine Aufspaltung unterschiedlicher Reflexe. Eine präzise Analyse ist durch die schlechte Qualität des Datensatzes nicht gegeben, allerdings können beispielsweise mit der niedrigsten orthorhombischen Raumgruppe $P222$ die Reflexlagen beschrieben werden ($a = 12,858 \text{ \AA}$, $b = 12,840 \text{ \AA}$, $c = 12,830 \text{ \AA}$). Eine Verfeinerung des Datensatzes, um die Atompositionen und Besetzungen zu bestimmen, war bisher jedoch erfolglos.

3.4.1.5.6 Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Struktur der Li-armen Phase $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ durch das Modell in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ und für die Li-reichen Phasen bis 35,6 At.% in der Raumgruppe $P\bar{4}3m$ erklärt werden kann. Für die Li-reichen $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Verbindungen mit mehr als 35,6 At.% tritt eine Überstruktur mit $a' = 2a$ auf, die in der Raumgruppe $P\bar{4}3m$ beschrieben werden kann. Allerdings sind mit diesem Modell die experimentellen Daten nicht zufriedenstellend wiedergegeben.

Durch die Substitution von Mg durch Li wird die Struktur ausgehend von Mg_2Si verändert, die durch die Röntgenpulverdiffraktogramme gemessen werden kann. Dabei scheint das Si-Gitter nahezu unverändert zu bleiben und eine gewisse Ordnung der mischbesetzten Li/Mg-Positionen auf den Tetraederplätzen und der partiell besetzten Li-Positionen im Bereich der Oktaederplätze vorzuliegen.

Legt man diese strukturellen und die chemischen Informationen der Diskussion einer Anwendung von Mg_2Si als Elektrodenmaterial für Li-Batterien zu Grunde, ist der Einsatz dieses Materials unbrauchbar. Im Idealfall sollte Mg_2Si als Li-Speicher dienen und die Intercalation der Li-Atome ermöglichen, die durch die Verbindungsbildung $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ nicht gegeben ist, die schon bei niedrigen Temperaturen von 200°C stattfindet.

3.4.1.6 NMR-Messungen an $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phasen

Um Informationen über die chemische Umgebung des Li zu erhalten, wird ^6Li - und ^7Li -MAS-NMR-Spektroskopie durchgeführt. In **Abb. 3.52a** sind die im Vergleich zur Referenzsubstanz $\text{LiCl}/\text{D}_2\text{O}$ relativ breiten ^7Li -Resonanzlinien der Übergänge für die vier Proben $\text{Li}_{0,32}\text{Mg}_{1,84}\text{Si}$, $\text{Li}_{0,67}\text{Mg}_{1,67}\text{Si}$, $\text{Li}_{1,06}\text{Mg}_{1,47}\text{Si}$ und $\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,40}\text{Si}$ dargestellt. Die Breite der Resonanzlinien kann durch die quadrupolare Wechselwirkung des Kerns mit dem elektrischen Feldgradienten erklärt werden, die jedoch im Widerspruch zu der Punktsymmetrie der beiden möglichen idealen Li-Lagen $4b$ und $8c$ in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ steht. Dies gibt, wie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, einen Hinweis auf die lokale Unordnung der Umgebung der Li-Atome, die durch die Mischbesetzung der Tetraederplätze $8c$ durch Li/Mg und durch die partielle Besetzung der Oktaederplätze $\text{Li}/\square 4b$ verursacht ist. Weiterhin wird die Existenz der Unordnung

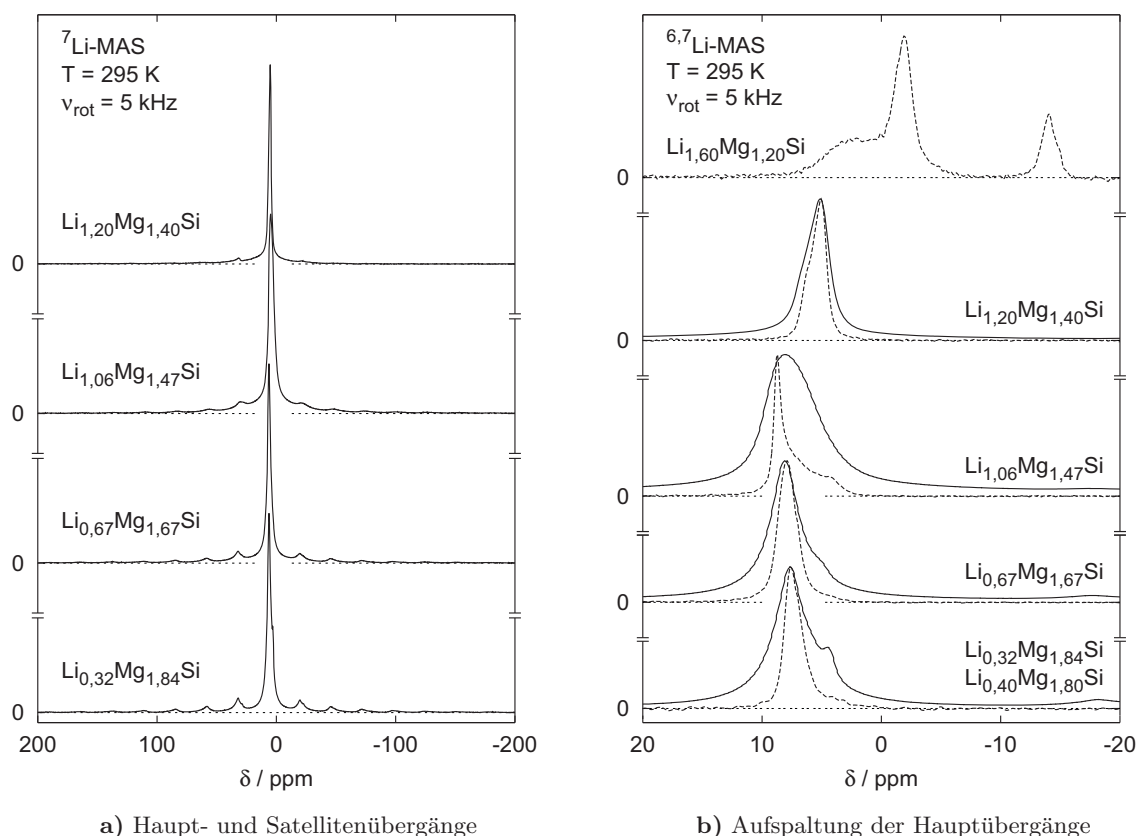


Abb. 3.52: Normierte ${}^6\text{Li}$ - (gestrichelt) und ${}^7\text{Li}$ - (durchgezogen) MAS-NMR-Signale von $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$, mit: ν_{rot} - Rotationsfrequenz und δ - Verschiebung.

durch die fehlenden Merkmale der Satellitenübergänge bestärkt, die durch den ${}^7\text{Li}$ -Kernspin von $I = \frac{3}{2}$ in einer nicht-kubischen Umgebung verursacht werden. Vor allem für die Li-reichen Phasen sind diese Satellitenübergänge stark verschmiert.

Der Hauptübergang ($\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$) des ${}^7\text{Li}$ -Signals ist aus mehreren Komponenten zusammengesetzt, was aus den durchgezogenen Linien in **Abb. 3.52b** hervorgeht und ebenfalls in den Seitenlinien in **Abb. 3.52a** zu erkennen ist. Eine quantitative Auswertung der Signalbeiträge ist durch den veränderlichen Einfluss der unterschiedlichen quadrupolaren Wechselwirkungen nicht möglich [176; 177; 233]. Deswegen wurden die Proben $\text{Li}_{0,40}\text{Mg}_{1,80}\text{Si}$, $\text{Li}_{0,67}\text{Mg}_{1,67}\text{Si}$, $\text{Li}_{1,06}\text{Mg}_{1,47}\text{Si}$, und $\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,40}\text{Si}$ mit dem ${}^6\text{Li}$ -Isotop präpariert, bei dem der Einfluss des Quadrupolmomentes aufgrund des Spins $I = 1$ vernachlässigbar ist [234; 235]. Die Signale dieser Proben sind durch die gestrichelten Linien in **Abb. 3.52b** dargestellt und ähneln denen des ${}^7\text{Li}$ -Isotopes. Eine Auflösung der einzelnen Signalbeiträge ist jedoch nicht möglich.

In **Abb. 3.53** ist das bei einer $\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,40}\text{Si}$ -Probe gemessene und aus vier Beiträgen simulierte Signal sowie deren Differenz dargestellt. Allerdings sind die Formen der einzelnen Signalbeiträge nicht bekannt, so dass diese Näherung als Versuch zu betrachten ist. Deutlich ist jedoch der Beitrag mehrerer Komponenten zu dem Signal erkennbar, der eindeutig auf unterschiedliche chemische Umgebungen des Li hinweist.

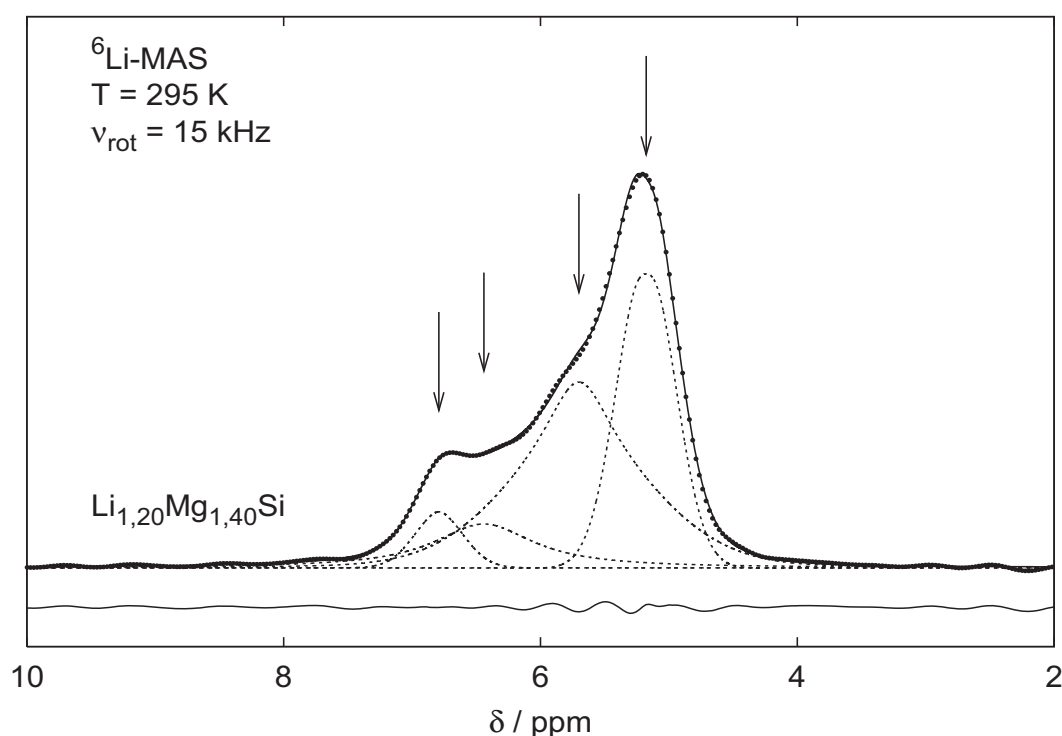


Abb. 3.53: Aufspaltung des Hauptüberganges eines ${}^6\text{Li}$ -MAS-NMR-Signals von $\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,40}\text{Si}$ mit vier simulierten Signalbeiträgen (gestrichelt). Die Differenz zwischen gemessenen und simulierten Daten ist durch die unterste Linie dargestellt.

Analog zu $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ können Proben in den Systemen $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) synthetisiert werden, die in Abschnitt 3.4.2 beschrieben sind. Da Sn ebenfalls ein deutliches NMR-Signal hervorruft, wurde eine Probe $\text{Li}_{1,00}\text{Mg}_{1,50}\text{Sn}$ untersucht und die NMR-Resonanzspektren von Sn aufgenommen. Wie bei $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ können mehrere Signalbeiträge des Hauptüberganges festgestellt werden, die die chemische Umgebung des Sn widerspiegeln.

Demnach liegen in $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ zweifelsfrei unterschiedliche chemische Umgebungen sowohl von der Li-Position als auch von der Si- bzw. in $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Sn}$ der Sn-Position vor. Die elektronische Struktur des hochsymmetrische Mg_2X -Gitters wird durch die Einlagerung von Li und die Substitution von Mg durch Li gestört. Die exakten Koordinaten der unterschiedlichen Li-Positionen konnten bisher jedoch nicht bestimmt werden.

Si-MAS-NMR-Untersuchungen in [150] an den Mischkristallen $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ geben ebenfalls Hinweise auf unterschiedliche chemische Umgebungen des Si. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung ändert sich die Peakbreite der NMR-Signale, die als eine Unordnung der Si-Positionen interpretiert wird und die oben genannten Beobachtungen bestätigt.

3.4.1.7 Chemische Aktivität der $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phasen

Wie in 3.3.2 erwähnt ist die quantitative Bestimmung des Li-Gehalts aufgrund der Eigenschaften schwierig. Metallographische Schiffe lassen sich wasserfrei bei $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ mit $0 < x < 0,4$

an Luft präparieren. Nach dem Schleifen werden die Polierschritte unter Ar-Atmosphäre durchgeführt. Die Li-reichen Phasen werden komplett in Schutzgasatmosphäre präpariert. Das Gefüge ist von Rissen durchzogen, und an vielen Stellen sind Teile herausgebrochen (vgl. **Abb. 3.29**, S. 83).

Durch WDXS-Analysen an den metallographischen Schliffen ist der Li-Gehalt indirekt bestimmbar. Der Gehalt von Mg und Si wird im Vergleich zu Mg- und Si-Elementstandards der Firma Cameca gemessen und die Differenz zu 100 % dem nicht direkt nachweisbaren Li zugeordnet.

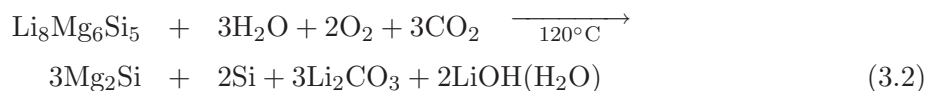
Die $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phase ist äußerst spröde, so dass oft nur wenige große Stücke (im mm-Bereich) und viel pulverförmiges Material vorhanden sind. Durch die hohe Reaktivität der Proben tritt eine Reaktion mit der Umgebung auf, die sich vor allem in einer dunkleren Farbe bis hin zu schwarz bemerkbar macht. Bei längerer Lagerungszeit in einer offenen Quarzglasschale in der Argonbox ist ebenfalls eine Veränderung festzustellen, die sich als eine goldfarbene Oberflächenschicht der Partikel zeigt. Setzt man diese Partikel Wasser aus, wird diese Schicht unter Blasenbildung sofort gelöst und die blaue Farbe ist wieder erkennbar, wobei sich die Probe unter Blasenbildung weiter zersetzt. Anhand der goldene Farbe dieser Schicht ist eine Oxidation des Li zu vermuten, da das Li_2O_2 in [236] als hellgelb beschrieben wird und ein geringer Gehalt an Sauerstoff (< 1 ppm) in der Argonbox nicht ausgeschlossen ist. Allerdings wird Li_2O_2 in [237; 238] als weiße Substanz benannt. Die Farbe der möglichen weiteren Phasen Li_2O und LiOH wird in [237] als weiß geschildert, obwohl in [238] LiOH als farblos charakterisiert ist. Zu dem Oxid Li_2O_2 finden sich keine zuverlässigen Daten, allerdings wird eine gelbe Farbe erwähnt.

Da die Atmosphäre der Argonbox nicht von Stickstoff gereinigt wird, ist die Bildung von Nitriden nicht auszuschließen. Eine rote Farbe des Lithiumnitrids Li_3N wird in [238] erwähnt und kann an den frischen Li-Metalloberflächen nach 1-2 Tagen in der Argonbox beobachtet werden. Die goldene Schichtfarbe der Li-Mg-Si-Proben ist gut mit der Farbe, die sich nach einigen Stunden in der Argonbox an der Schnittfläche von reinem Li-Metall erkennen lässt, vergleichbar.

Demnach ist eine Li-Phase auf der Oberfläche der offen gelagerten Li-reichen Li-Mg-Si-Proben innerhalb der Argonbox möglich, da die Farbe und die Reaktionen der genannte Li-Phasen mit den Beobachtungen übereinstimmen. Als mögliche Si-Verbindung könnte SiO auftreten, da eine pulverförmige Modifikation als ein Gemisch aus Si und SiO_2 in [239] mit einer gelben Farbe beschrieben ist. Da die Proben jedoch kompakt sind, ist diese Möglichkeit unwahrscheinlich. Die Verbindung Mg_3N_2 wird als grünlich-gelb beschrieben und bildet sich, wenn Mg einer Stickstoffatmosphäre und Temperaturen von mehr als $500\text{ }^\circ\text{C}$ ausgesetzt ist [239]. Demnach ist die Bildung von Mg_3N_2 in der Argonbox bei Raumtemperatur sehr unwahrscheinlich. Eine farbliche Änderung konnte an frisch gebrochenen Mg-Oberflächen in der Box nicht beobachtet werden.

Werden Li-reiche $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Proben bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank unter Luft gelagert bildet sich eine weiße Schicht vor allem an den Kanten und Ecken der Bruchstücke. Statt der blauen Farbe erscheinen die Kristalle schwarz. Laut XRPD zersetzt sich die eingesetzte $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$ -Phase in Mg_2Si , $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$ und Li_2CO_3 . Von den weiß erscheinenden Li-Phasen kristallisiert Li_2CO_3 nach [240] nur wasserfrei, was im Trockenschrank realisiert wird. Der Wert des Gitterparameters sinkt von $6,402(2)\text{ \AA}$ bei der $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$ -Probe auf $6,3524(2)\text{ \AA}$ nach der Behandlung

und stimmt mit dem Gitterparameter von Mg_2Si überein. Nimmt man für die Zersetzung von $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$, was $\text{Li}_8\text{Mg}_6\text{Si}_5$ entspricht, folgende Reaktion an:



so sollte Si detektiert werden, das jedoch per XRPD weder in Form von reinem Si noch irgendeiner Si-Phase außer Mg_2Si nachweisbar ist. Das kann einerseits an der Messmethode mit einer praktischen Nachweisgrenze von ca. 3-5 Vol.% liegen. Andererseits könnte ein amorpher Zustand des Si vorliegen, der röntgenographisch nicht nachweisbar ist und z. B. durch die schwarze Farbe der Kristalle und den Beobachtungen in [136] und [137] bestärkt wird, die die Erzeugung nanokristalliner Si- und SiC-Partikel mit Hilfe von Mg_2Si beschreiben.

Analog können dazu die Beobachtung aus [173] bei den Verbindungen $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Pb}$ interpretiert werden. Nahezu unabhängig von der Zusammensetzung kann der gleiche Gitterparameter bestimmt werden (Mg_2Pb - 6,799 Å, $\text{Li}_{0,96}\text{Mg}_{1,53}\text{Pb}$ - 6,805 Å). Trotz der beschriebenen sorgfältiger Probenpräparation erscheint eine Reaktion mit der Umgebung wahrscheinlich, wodurch diese Werte erklärt werden können. Im Vergleich sind bei den Messungen, die in Abb 3.57 beschrieben werden, Werte zwischen 6,8191(4) Å für Mg_2Pb und 6,8334(1) Å für $\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,40}\text{Pb}$ messbar (vgl. auch Tab. 6.3).

3.4.1.8 Spezifischer elektrischer Widerstand der $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phasen

Aus der Charakteristik des temperaturabhängigen spezifischen elektrischen Widerstandes ρ kann unter anderem zwischen Halbleitern und Metallen unterschieden werden. In **Abb. 3.54** ist dieses Verhalten für ausgewählte $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phasen dargestellt. Ein Übergang vom halbleitenden Charakter des Mg_2Si zu einem metallischen Verhalten für die Li-reichen Proben kann ab $x = 0,6$, was einem Li-Gehalt von 33,3 At.% entspricht, festgestellt werden. Vergleicht man bei Raumtemperatur den Wert für ρ von $1,89 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$ für $\text{Li}_{1,50}\text{Mg}_{1,25}\text{Si}$ mit dem von Mg mit $4,4 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$, können die Li-reichen $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phasen als „schlechte“ Metalle eingestuft werden.

Der Übergang vom halbleitenden zum metallischen Charakter kann mit der strukturellen Änderung, die ab $x = 0,55$ (ca. 31 At.% Li) messbar ist, korreliert werden.

Einen Hinweis auf die temperaturabhängige strukturelle Umwandlung, die durch XRPD bei $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$ gemessen wurde, ist aus dem Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes nicht erkennbar.

3.4.1.9 Messung der Vickershärte

In Anlehnung an die DIN EN ISO 6507 (1997) wurde die Vickershärte an metallographischen Schliffen der Proben Mg_2Si , $\text{Li}_{0,40}\text{Mg}_{1,80}\text{Si}$, $\text{Li}_{0,67}\text{Mg}_{1,67}\text{Si}$, $\text{Li}_{0,88}\text{Mg}_{1,56}\text{Si}$, $\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,40}\text{Si}$ und $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$ in der Argonbox gemessen. Die Prüfkraft wird innerhalb von 5 s aufgebracht und 10 s gehalten. Die Längen der Diagonalen d_1 und d_2 der zehn Eindrücke je Probe und den

Prüfkraften 0,1961 N (HV 0,02) und 2,942 N (HV 0,3) wurden jeweils viermal vermessen und die Härte entsprechend Gleichung 2.9 (S. 41) berechnet. Die Mittelwerte und die Standardabweichung wurden ausgewertet und sind in **Abb. 3.55** und in **Tab. 6.4** zusammengestellt. Die Abhängigkeit zwischen Vickershärte und chemischer Zusammensetzung ist bei beiden Prüflasten prinzipiell gleich. Deutlich ist ein Anstieg der Härte bei niedrigen Li-Gehalten in $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ festzustellen, gefolgt von einem Abfall bis hin zu Werten unterhalb des Härtewertes von Mg_2Si . Im Vergleich mit den Literaturdaten für Mg_2Si mit 460(25) HV 0,3 aus [129] und ca. 430 HV 1 aus [37] kann eine gute Übereinstimmung mit dem hier ermittelten Wert von 439(12) HV 0,3 festgestellt werden. In [152] wurde mit der Brinell-Methode ein Härtewert von 572(17) HB mit einer Kraft von 50 g und 100 g bestimmt. Nach [213] ergibt sich HB ungefähr zu $0,95 \cdot \text{HV}$. Dieser deutlich über den genannten Werten liegende Wert kann durch die unterschiedliche Messapparatur, -methode und Prüflast begründet werden.

Theoretisch sollten die Härtewerte, die durch eine geringe Prüflast bestimmt wurden, größer sein als die Werte, die durch eine große Prüflast ermittelt worden sind [213]. Das trifft für die Li-armen Proben bis $x < 0,6$ zu. Den größten Einfluss hat dabei die Versetzungsdichte im Material, so dass bei kleinen Eindrücken im Mikrohärtbereich statistisch gesehen weniger Versetzungen beeinflusst werden als bei den Härteeindrücken mit großer Kraft, die einen deutlich größeren Eindruck hinterlassen. Die Bildung neuer Versetzungen erfordert einen höheren Energieaufwand als bestehende Versetzungen weiter zu bewegen. Der elastische Einfluss, der durch den so-

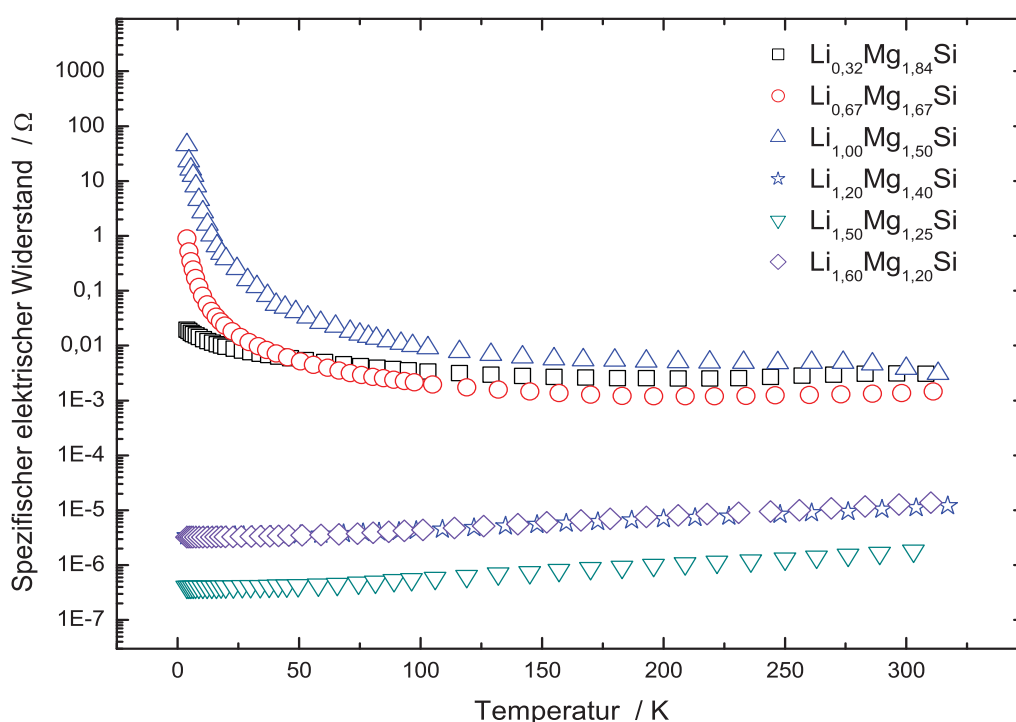


Abb. 3.54: Temperaturabhängiger spezifischer elektrischer Widerstand der $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phasen. Ein Übergang vom halbleitenden zum metallischen Charakter kann ab $\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,60}\text{Si}$ erkannt werden.

nannten „indentation size effect“ erklärbar ist, wird stärker. Die Eindruckfläche wird nach dem Entlasten durch die elastische Rückfederung kleiner (vgl. **Abb. 3.56**). Beide Effekte bewirken einen höheren Härtewert. Die Möglichkeit die Vickershärte unter wirkender Prüfkraft bzw. -last (HVL) durch Aufzeichnung der Eindringtiefe zu messen, konnte hier nicht genutzt werden, da eine entsprechende Messapparatur nicht zur Verfügung stand.

Im untersuchten Fall liegen für die Li-reichen Proben $\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,40}\text{Si}$ und $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$ die Härtewerte HV 0,02 unter denen von HV 0,3, was im Widerspruch zu den bekannten Phänomenen steht. Dies könnte durch eine Oberflächenschicht verursacht werden, die sich vor allem bei den Li-reichen Proben auch in der Argonatmosphäre der Handschuhbox bilden kann. Eine farbliche Änderung nach dem Polieren ist feststellbar. Ebenso können an den Kanten des Härteeindrucks Schattierungen wahrgenommen werden, die ihre Ursache in einem Wulst, wie in **Abb. 3.56b** gezeigt, haben kann. Im Falle einer durch den Härteeindruck verformten Schicht, die deutlich weicher als das Grundmaterial ist, würde die zu messende Fläche größer bestimmt, woraus ein geringerer Härtewert resultiert. Da bei der größeren Prüfkraft die Fläche insgesamt deutlich größer ist, hat der Anteil der Fläche, der durch die Schicht verursacht wird, nahezu keinen Einfluss. Demzufolge wird der Härtewert bei HV 0,02 geringer bestimmt.

Sind bei allen Härteeindrücken HV 0,3 Radialrisse feststellbar, treten diese bei der kleineren Prüflast HV 0,02 nur bei den Proben mit mittlerem Li-Gehalt auf ($\text{Li}_{0,40}\text{Mg}_{1,80}\text{Si}$, $\text{Li}_{0,67}\text{Mg}_{1,67}\text{Si}$

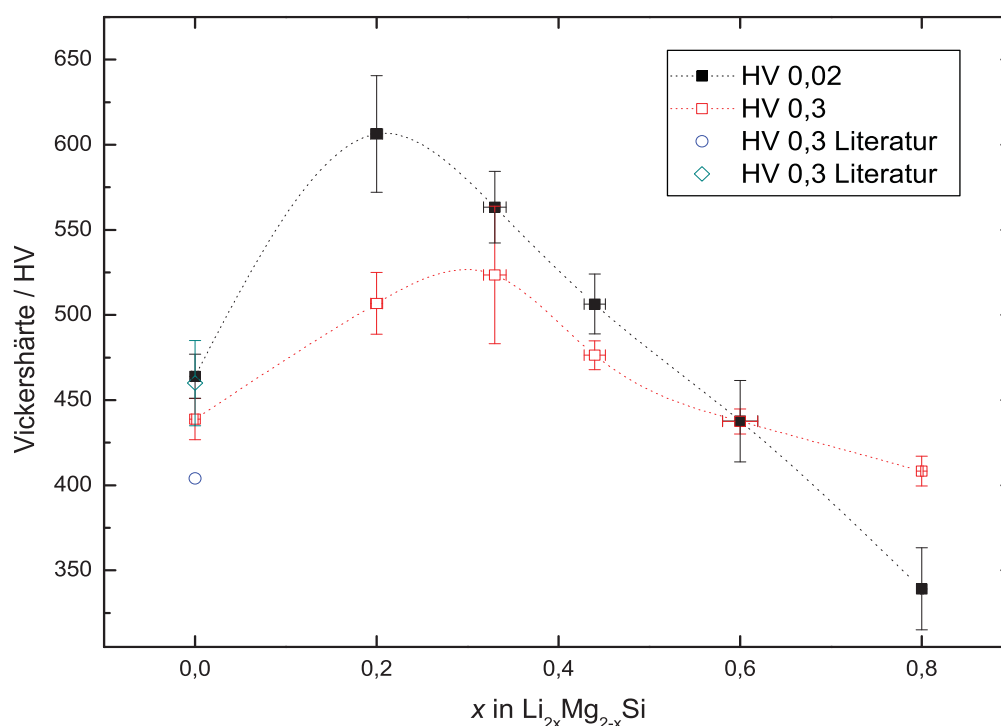


Abb. 3.55: Vickershärte HV 0,02 und HV 0,3 in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung der ternären Phasen $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ im Vergleich zu Werten aus [241] (\circ) und [129] (\diamond).

und $\text{Li}_{0,88}\text{Mg}_{1,56}\text{Si}$) auf. Die horizontalen Risse, wie in [243] beschrieben, können bei der größeren Prüflast vor allem bei mittleren Li-Gehalten beobachtet werden, wie dies in **Abb. 3.56c** erkennbar ist.

Der starke Härteanstieg bei geringem Li-Gehalt kann durch die Besetzung der Oktaederplätze erklärt werden. Wie in [3] beschrieben, ist die Verfestigung von Einlagerungsmischkristallen im allgemeinen stärker als die von Substitutionsmischkristallen. Ausgehend vom Antifluorit-typ sind in Mg_2Si die Oktaederlücken unbesetzt und bieten, wie in einigen Arbeiten berichtet [10; 120; 157; 160], eine mögliche Position für Li. Anhand der eben beschriebenen Messungen

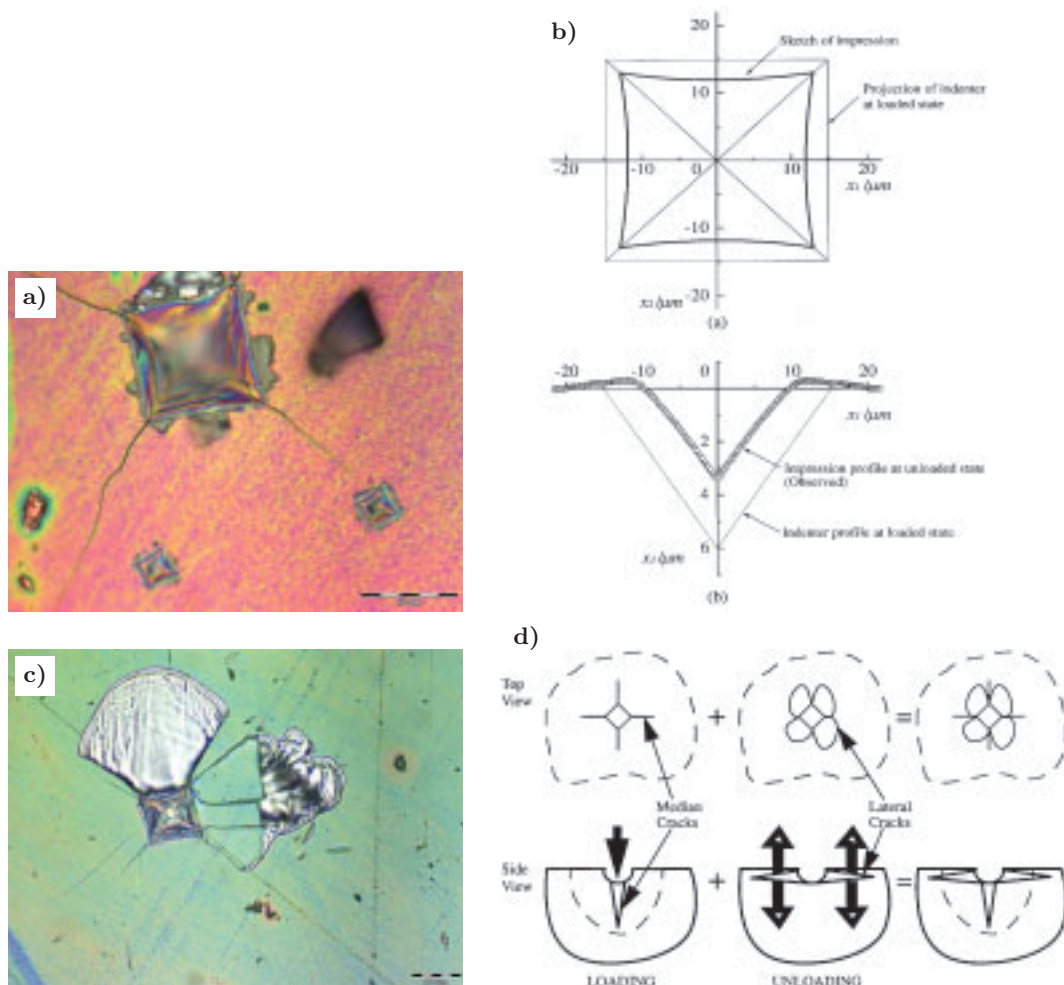


Abb. 3.56: a) Lichtmikroskopisches Bild von Härteeindrücken HV 0,3 und HV 0,02 in einer Li-reichen Probe $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$, welche bei den kleineren Eindrücken HV 0,02 den elastischen Effekt wie in b) skizziert erkennen lässt. b) Skizze aus [242], die den „indentation size effect“ verdeutlicht. c) zeigt ein lichtmikroskopisches Bild eines Härteeindrucks HV 0,3 in $\text{Li}_{0,88}\text{Mg}_{1,56}\text{Si}$ bei dem man deutlich die in d) gekennzeichneten Risse sieht. Die Diagonalen des Härteeindrucks betragen ca. $34 \mu\text{m}$. d) Skizze der Rissysteme eines Vickershärteeindrucks beim Be- und Entlasten nach [243], die bei spröden Materialien zu beobachten sind.

und den bisherigen Erkenntnissen vor allem der Röntgenstrukturanalyse wird dieser Zwischengitterplatz neben der Substitution von Mg besetzt, so dass für geringe Li-Gehalte in $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ sowohl durch die Einlagerung als auch durch die Substitution die Härte steigt, deren Ursache die Versetzungsbehinderung ist. Mit steigendem Li-Gehalt werden die Spannungen im Gitter kontinuierlich reduziert und bei der Probe mit dem höchsten Li-Gehalt $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$ kann eine geringere Härte als bei Mg_2Si gemessen werden.

Diese Tatsache könnte man dadurch erklären, dass die oben erwähnten Spannungen bei den hohen Li-Gehalten nahezu abgebaut sind. Durch die theoretisch zu 80 % gefüllten Oktaederplätze und eine mögliche Ordnung zwischen den Tetraederplätzen, die mit Li bzw. Mg bzw. Li/Mg mischbesetzt sind, werden die Versetzungsbewegungen im Vergleich zu Mg_2Si erleichtert. Ebenso könnte man davon ausgehen, dass aufgrund des hohen Li-Gehalts die Bindungsenergie in dem Material reduziert ist. Ein duktileres Materialverhalten kann jedoch nicht beobachtet werden.

3.4.1.10 Zusammenfassung

Anhand der durch WDXS-Messungen bestimmten Zusammensetzung und der gemessenen Dichte der kubischen $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Verbindungen, kann deren chemische Zusammensetzung als gesichert betrachtet werden. Strukturelle Umwandlungen entlang der Linie Mg_2Si - Li_4Si können von der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ über $P\bar{4}3m$ zu einer Überstruktur mit $a' = 2a$ in $P\bar{4}3m$ registriert werden, wie dies in **Tab. 3.11** zusammengestellt ist.

Die Kristallstruktur mit den detaillierten Informationen der jeweiligen Atompositionen und Besetzungs- und Auslenkungsparametern kann durch röntgenographische und mechanische Untersuchungen, durch NMR-Messungen sowie Daten aus der Literatur verstanden werden. So ist davon auszugehen, dass aufgrund der Substitution der Mg-Atome durch die doppelte Anzahl Li-Atome das ursprüngliche Mg_2Si -Gitter verzerrt wird, wobei das Si-Teilgitter nahezu unverändert bleibt. Durch die Li-Mg-Mischbesetzung der von Si tetraedrisch umgebenen Positionen ergibt sich bei Li-Gehalten über 30 At.% eine messbare Ordnung, die die hohe Symmetrie der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ reduziert. Ausgehend vom Ursprung der Elementarzelle könnten sich alternierend

Tab. 3.11: Phasenbreiten der kubischen Phasen $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ im Vergleich zu den in [5; 161] beschriebenen Daten.

	Phase	Phasenbreite	Raumgruppe		Gitterparameter Å	Dichte g/cm ³
[5]	$\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Si}$	$0,15 < x < 1$	$Fm\bar{3}m$	$x = 0,20$	$a = 6,379(3)$	1,749(2)
		$0 < x < 0,15$	$Pm\bar{3}m$	$x = 0,05$	$a = 12,797(7)$	1,693(3)
diese Arbeit	$\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$	$0 < x < 0,547$	$Fm\bar{3}m$	$x = 0$ $x = 0,547$	$a = 6,3525(2)$ $a = 6,39876(6)$	1,9854(7) -
		$0,55 < x < 0,65$	$P\bar{4}3m$	$x = 0,564$ $x = 0,65$	$a = 6,40062(8)$ $a = 6,408^*$	1,7824(2) -
		$0,65 < x < 0,8$	$P\bar{4}3m$	$x = 0,66$	$a = 12,82^*$	-
				$x = 0,75$ $x = 0,8$	$a = 12,8381(5)$ $a = 12,8328(9)$	- 1,7128(4)

* - graphisch ermittelt (vgl. Abb. 3.33 S. 87)

Mg- bzw. Li-Schichten mit dem Abstand der einfachen Elementarzelle (ca. 6,4 Å) parallel zu den [100]-Ebenen im Abstand von ca. 1,6 Å bzw. 4,8 Å zu den Si-Schichten bilden, wodurch sich eine Überstruktur ergibt. Mit dieser Strukturänderung ist ein Übergang vom halbleitenden zum metallischen Verhalten und eine geringere Härte verbunden. Das hohe Reaktionsvermögen der $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phasen wird vor allem durch das extrem leichte und hoch mobile Li verursacht.

3.4.2 Die Systeme Li-Mg-(Ge, Sn, Pb)

Analog dem ternären System Li-Mg-Si sollten ähnliche Eigenschaften für die Systeme Li-Mg-(Ge, Sn, Pb) vorliegen. Da vor allem die strukturelle Aufklärung der unterschiedlichen kubischen Phasen $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ von Interesse ist, wird versucht mit Hilfe der schweren Atome die Lagen 4a im Mg_2Si -Gitter eindeutig zu fixieren, um möglicherweise Aufschluss über die weiteren Lagen 4b und 8c zu erhalten. Mit steigender Ordnungszahl in der 14. Hauptgruppe (IVA) wird der Radius (Atom-, Ionenradius und kovalenter Radius) von Si zu Pb und damit der verfügbare Raum vor allem in den unbesetzten Oktaederplätzen größer (vgl. Abb. 6.4).

Bei allen vier Phasen ist in **Abb. 3.57** ein linearer Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Gitterparameter für den Bereich bis $x = 0,6$ in $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{X}$ erkennbar. Ist bei den Pb- und Sn-Phasen ein maximaler Wert des Gitterparameters bei $x = 0,6$ erreicht, so scheint ein Grenzwert bei den Ge- und Si-Phasen erst bei $x = 0,75$ zu liegen. Wird der Li-Anteil weiter vergrößert nimmt im Falle für Si und Ge der Wert des Gitterparameters für die Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ ab. Bei den Sn- und Pb-Phasen ist keine Veränderung des Wertes für $x = 0,8$ feststellbar.

Betrachtet man die Linie $\text{Mg}_2\text{X}-\text{Li}_4\text{X}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) auf der Mg_2X -reiche Seite der Phasendiagramme, so sind strukturelle Änderungen im System Li-Mg-Ge wie bei Li-Mg-Si anhand des XRPDs wie in **Abb. 3.58** mit steigendem Li-Gehalt festzustellen.

Der Wert des Gitterparameters erhöht sich von 6,3882(3) Å für Mg_2Ge auf 6,4401(3) Å für $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Ge}$. Ebenso können bei $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Ge}$ mit geringfügig unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen die gleichen Beugungsmuster wie bei $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$ beobachtet werden. Tritt die erste Änderung in Form zusätzlicher Reflexe bei Li-Mg-Si bei $x = 0,56$ (ca. 31,5 At.% Li) auf so ist dies bei Li-Mg-Ge erst bei $x = 0,8$ (ca. 42 At.% Li) eindeutig festzustellen. In den Systemen Li-Mg-Sn und Li-Mg-Pb wurde bisher röntgenographisch keine strukturelle Änderung gefunden. Sowohl bei der Einwaage Li_2MgGe als auch bei $\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,40}\text{Ge}$ finden sich Reflexe mit sehr geringer Intensität, die keiner bisher bekannten Phase zugeordnet werden konnten. Mögliche Oxide, Nitride und binäre Phasen zeigen unterschiedliche Röntgenbeugungsmuster, wobei allerdings eine Verunreinigung nicht vollständig auszuschließen ist.

Werden wie bei $\text{Li}_x\text{Mg}_2\text{Si}$ Versuche entsprechend $\text{Li}_x\text{Mg}_2\text{X}$ durchgeführt, so tritt im Ge-System als Nebenprodukt der vom Si-System bekannte Li-Mg-Mischkristall auf, so dass von ähnlichen Phasendiagrammen ausgegangen werden kann. Für die Systeme mit Sn und Pb finden sich neben den $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{X}$ -Phasen die Reflexe für Sn bzw. Pb, die einen Hinweis auf unterschiedliche ternäre Phasendiagramme geben können, obwohl die binären Mg-X-Phasendiagramme prinzipiell gleich aussehen (vgl. **Abb. 6.3**). In Anlehnung an die in [168] angegebene hypothetische Phase $\text{Li}_6\text{Mg}_2\text{Ge}$ wurde versucht $\text{Li}_6\text{Mg}_2\text{Pb}$ zu synthetisieren, da hier das Platzangebot für Li

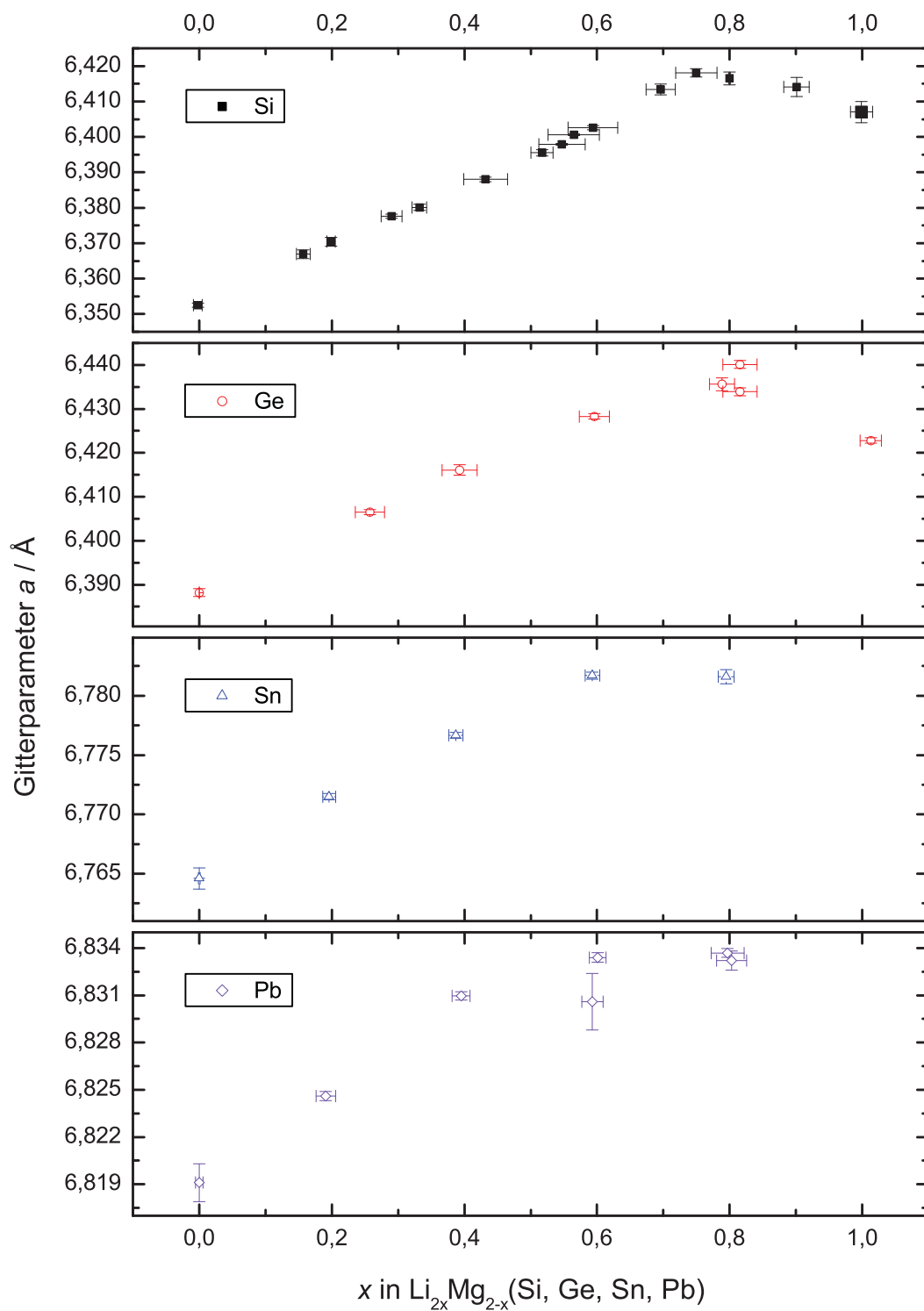


Abb. 3.57: Vergleich der Gitterparameter der $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{X}$ -Phasen ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) die einen linearen Verlauf des Gitterparameters a in Abhängigkeit der Zusammensetzung x bis $x = 0,6$ zeigen.

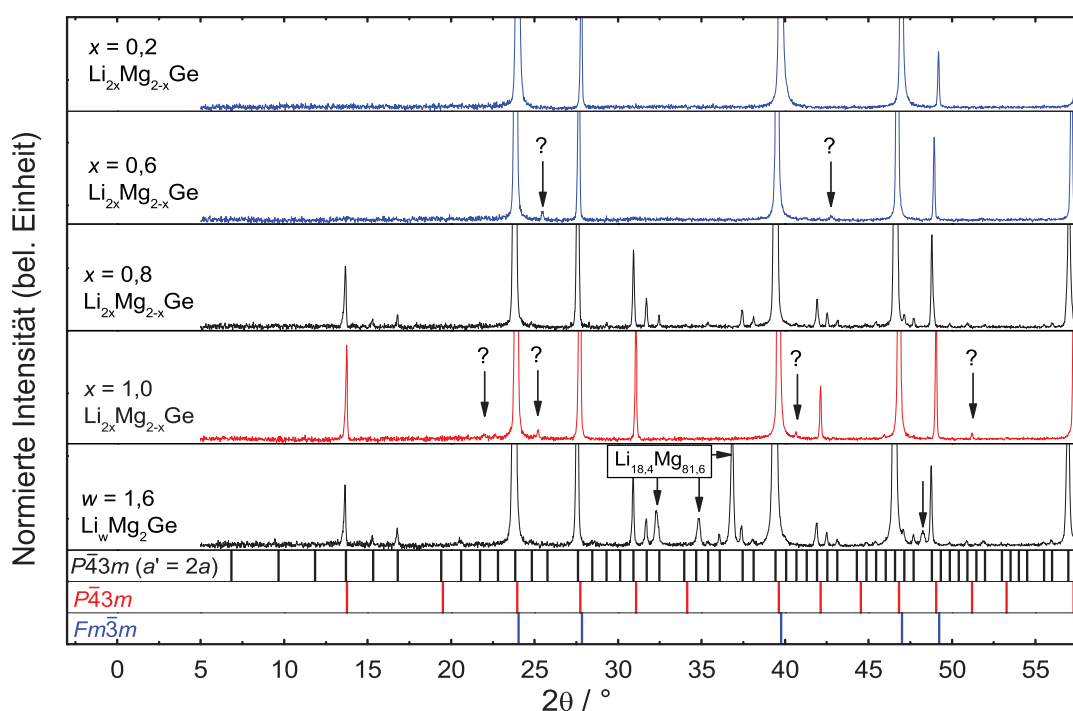


Abb. 3.58: Repräsentative Pulverdiffraktogramme von Proben der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen $\text{Li}_w\text{Mg}_2\text{Ge}$ und $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Ge}$. Die Reflexlagen der drei unterschiedlichen Strukturmodelle ($Fm\bar{3}m$, $P\bar{4}3m$ und $P\bar{4}3m$ mit $a' = 2a$) sind im unteren Bereich durch vertikale Linien angezeigt. Die mit dem Fragezeichen markierte Reflexe konnten bisher nicht zugeordnet werden.

in der CaF_2 -Struktur des Mg_2Pb am größten ist. In dem sehr linienreichen Spektrum kann anhand des Gitterparameters und des XRPD-Musters von Mg_2Pb die Existenz einer kubischen $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Pb}$ -Phase angenommen werden. Ein Teil des Beugungsmusters läßt sich der Phase $\text{Li}_{22}\text{Pb}_5$ aus [244] zuordnen. Für die vielen übrigen Reflexe konnte keine bekannte Phase nachgewiesen werden. Demzufolge ist es nicht möglich, zusätzliches Li in die Mg_2Pb -Phase einzubauen. Das gleiche gilt für Mg_2Sn . Bei einer Einwaage von $\text{Li}_{1,6}\text{Mg}_{2,0}\text{Sn}$ sind neben dem Muster für $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Sn}$ schwache Reflexe von Sn und Mg im XRPD erkennbar. Das stimmt mit den Messungen in [245] überein, wo bei der Untersuchung der Intercalation von Li in Mg_2Sn ebenfalls ein Nebenprodukt (Li-Mg) per XRPD detektiert wurde.

Zusammenfassung

Für das System Li-Mg-Ge wird in [168] eine hypothetische Phase $\text{Li}_6\text{Mg}_2\text{Ge}$ angegeben. In allen Systemen werden die Phasen $\text{Li}_x\text{Mg}_2\text{X}$ und Li_2MgX ($X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) von unterschiedlichen Gruppen beschrieben [68; 162; 168; 171; 172; 174; 245–248].

Die Beschreibung der XRPDs aus [248] von Mg_2Ge mit unterschiedlichen Li-Gehalten stimmt mit den Untersuchungen überein, allerdings ist die Interpretation eine andere. Eine Verschie-

bung der Reflexe zu kleineren 2θ -Werten wird mit der Vergrößerung der Zelle verbunden, die ebenfalls gefunden werden kann, aber eine interstitielle Lösung von Li in Mg_2Ge kann hier nicht bestätigt werden. Die elektrochemische Untersuchung in [248] der Ladungs- und Entladungszyklen von $\text{Li}_x\text{Mg}_2\text{Ge}$ führt aufgrund der geringen Entladung zu dem Schluss, dass eine Li-Position irreversibel besetzt wird.

Legt man die bisherigen Kenntnisse zugrunde, sind diese Beobachtung leicht durch die Bildung von $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Ge}$ zu erklären, wonach Mg durch Li ersetzt wird. Anhand des Röntgenbeugungsdiagrammes einer $\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{2,00}\text{Ge}$ -Phase von $2\theta = 30 - 40^\circ$ sind eindeutig die charakteristischen Peaks für den Li/Mg-Mischkristall erkennbar.

Demzufolge scheint der Antifluorittyp im Falle der $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{X}$ -Phasen ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) nur ca. 42 At.% Li aufzunehmen. Eine Intercalation von Li in Mg_2X ist in keinem der untersuchten Fälle möglich.

3.5 Die intermetallischen Phasen $Mg_2X_{1-x}Y_x$ ($X, Y = Si, Ge, Sn, Pb$) und $Mg_{2-x/2}Si_{1-x}Sb_x$

Mit Hilfe der SPS-Technik soll versucht werden über die Festkörperreaktion ternäre Systeme zu finden, in denen das Wirtsgitter Mg_2Si bei Einbau eines dritten Elementes erhalten bleibt. Im folgenden werden vor allem die Substitutionsverhältnisse von Si durch eines der Elemente Ge, Sn, Pb oder Sb untersucht.

3.5.1 Die Systeme $Mg_2Si_{1-x}X_x$ ($X = Ge, Sn, Pb$)

Wie aus der Literatur bekannt werden ternäre isostrukturelle Phasen der Zusammensetzung $Mg_2Si_{1-x}X_x$ ($X = Ge, Sn, Pb$) für den Einsatz als thermoelektrische Materialien untersucht. Dabei ergibt sich aus einigen Arbeiten die Darstellung der Löslichkeit der Mg_2X -Phasen untereinander, die hier dem oben genannten Mischkristall $Mg_2Si_{1-x}X_x$ entspricht. Allerdings ist es teilweise einfacher z. B. von einer Löslichkeit von 40 At.% Mg_2Ge in Mg_2Si zu reden. Demnach ist das Verhältnis von 60 At.% Mg_2Si zu 40 At.% Mg_2Ge identisch mit dem Verhältnis von Si/Ge in $Mg_2Si_{0,6}Ge_{0,4}$. In $Mg_2Si_{1-x}X_x$ kann x aus At.% X wie folgt berechnet werden:

$$x = 3 \cdot \frac{\text{At.\% X}}{100} \quad \text{bzw.} \quad \text{At.\% X} = 100 \cdot \frac{x}{3} \quad (3.3)$$

Tab. 3.12: Übersicht der Phasen $Mg_2Si_{1-x}X_x$ und $Mg_{2-x/2}Si_{1-x}Sb_x$ (siehe auch Tab. 6.3).

	Raum- gruppe		Gitter- parameter Å	aus
Mg_2Si	$Fm\bar{3}m$		6,3527(2)	dieser Arbeit
Mg_2Ge	$Fm\bar{3}m$		6,3905(2)	
Mg_2Sn	$Fm\bar{3}m$		6,7646(3)	
Mg_2Pb	$Fm\bar{3}m$		6,8233(1)	
$Mg_2Si_{1-x}Ge_x$	$Fm\bar{3}m$ ($0 \leq x \leq 1$)	$x = 0$	6,3527(2)	
		$x = 1$	6,3905(2)	
$Mg_2Si_{1-x}Sn_x$	$Fm\bar{3}m$ ($0 \leq x \leq 0,25$)	$x = 0$	6,3527(2)	
		$x = 0,25$	6,469(3)	
	$Fm\bar{3}m$ ($0,63 \leq x \leq 1$)	$x = 0,63$	6,595(3)	
		$x = 1$	6,7646(3)	
α - Mg_3Sb_2	$P\bar{3}m1$		$a = 4,568(3)$ $c = 7,229(4)$	[152; 153]
β - Mg_3Sb_2	Mn_2O_3 -Typ		-	
$Mg_{2-x/2}Si_{1-x}Sb_x$	$Fm\bar{3}m$ ($0 \leq x \leq 0,57$)	$x = 0$	6,334	[152]
		$x = 0,57$	6,540	
$Mg_{2-x/2}Si_{1-x}Sb_x$	$Fm\bar{3}m$ ($0 \leq x \leq 0,64$)	$x = 0$	6,3527(2)	dieser Arbeit
		$x = 0,64$	6,5384(4)	

Die Festkörpersynthese dieser Phasen mit Hilfe der SPS-Technik aus Pulvergemischen wird im folgenden untersucht. In **Tab. 3.12** sind ausgewählte Daten einiger Phasen zusammengefasst.

Mg-Si-Ge

Die Proben im System Mg-Si-Ge wurden entsprechend der Formel $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sowohl pulvermetallurgisch für $x = 0, 0,2$ und $0,5$ über die SPS-Synthese als auch schmelzmetallurgisch für $x = 0, 0,2, 0,5$ und $0,8$ über die Ta-Ampullen-Technik erzeugt. Die homogene Pulvermischung (600 U/min, 30 min) aus MgH_2 , Si und Ge wurde bei einer Heizrate von 20 K/min auf 600 °C und einer 30-minütigen Haltezeit umgesetzt. Die unter Argon mit den Elementen befüllten und verschlossenen Ta-Ampullen wurden im HF-Ofen auf 1300 °C erhitzt, 5 min geschüttelt und danach abgekühlt.

Die vollständige Mischkristallreihe im System $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) konnte durch die Bestimmung des Gitterparameters an repräsentativen Proben nachvollzogen werden. Schmelzmetallurgisch erzeugte Proben zeigen nahezu den gleichen Gitterparameter wie die gesinterten Proben (vgl. **Abb. 3.59**). Die Daten des Gitterparameters stimmen mit der Vegardschen Regel [249] sowie den Daten aus [150] überein. Die Abweichung der Werte von der den idealen Mischkristall wiedergebenden gestrichelten Linie in **Abb. 3.59** kann durch die chemische Zusammensetzung begründet werden, die sich während der Synthese geringfügig ändern kann bzw. durch fehlerhafte Einwaage.

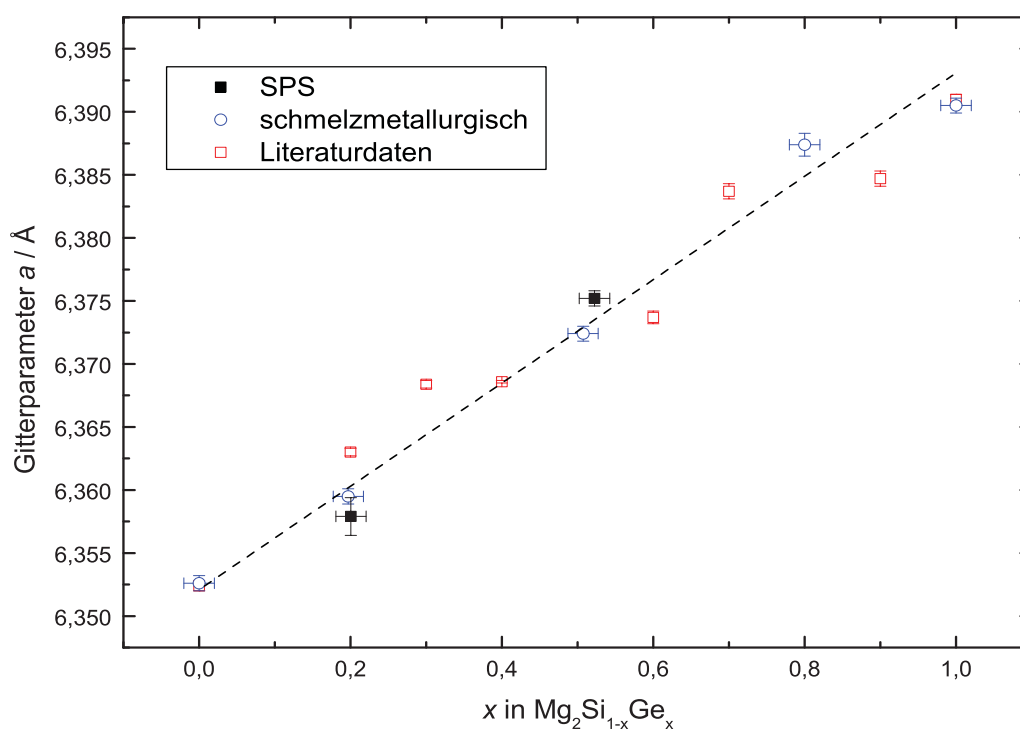


Abb. 3.59: Gitterparameter von $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, die mit Daten aus [150] verglichen werden.

Mg-Si-Sn

Die Untersuchung der Mischkristalle $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ mit $x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8,$ und $1,0$ in dem System Mg-Si-Sn wurde an SPS-Proben durchgeführt. Als Ausgangspulver wurde dazu ebenfalls MgH_2 und Si verwendet. Um Zinn in Pulverform beizumengen, besteht zum einen die Möglichkeit das graue, spröde α -Sn und zum anderen die Vorlegierung Mg_2Sn zu verwenden. Durch Schmelzen von Mg und Sn im Glaskohlenstofftiegel im Hochfrequenzofen wurde das spröde Material erzeugt, das wie Mg_2Si eine blaue Farbe zeigt. Wird Mg_2Sn der Luft ausgesetzt, liegt nach ca. einem halben Tag ein gelbliches Pulver, wie in [144] beschrieben, vor.

Die Pulvermischungen aus MgH_2 , Si und α -Sn wurde bei unterschiedlichen Temperaturprogrammen mit einer Heizrate von 20 K/min umgesetzt. Eine mögliche flüssige Phase durch den niedrigen Schmelzpunkt von Sn bei 232 °C konnte weder beim Aufheizen durch einen „Sprung“ bei der Aufzeichnung des Stempelweges, der eine plötzliche Verdichtung darstellt, noch nach dem Abkühlen als freies Sn an den Stempeln festgestellt werden. Auffällig ist, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, der Beginn der Zersetzungsreaktion von MgH_2 ab ca. 230 °C, ab der durch XRPD-Messungen eindeutig Mg_2Sn nachweisbar ist. Demzufolge findet die Umsetzung von MgH_2 und Sn zu Mg_2Sn bei deutlich niedrigeren Temperaturen als der Zersetzung des Ausgangspulvers β - MgH_2 statt. Nur im Sn- und Si-reichen Gebiet können einphasige Proben erzeugt werden, deren Werte des Gitterparameters in **Abb. 3.60** dargestellt sind. Bei den zweiphasigen Proben bestehend aus dem Sn- und Si-reichen Substitutionsmischkristall können Spuren von Mg_2Si de-

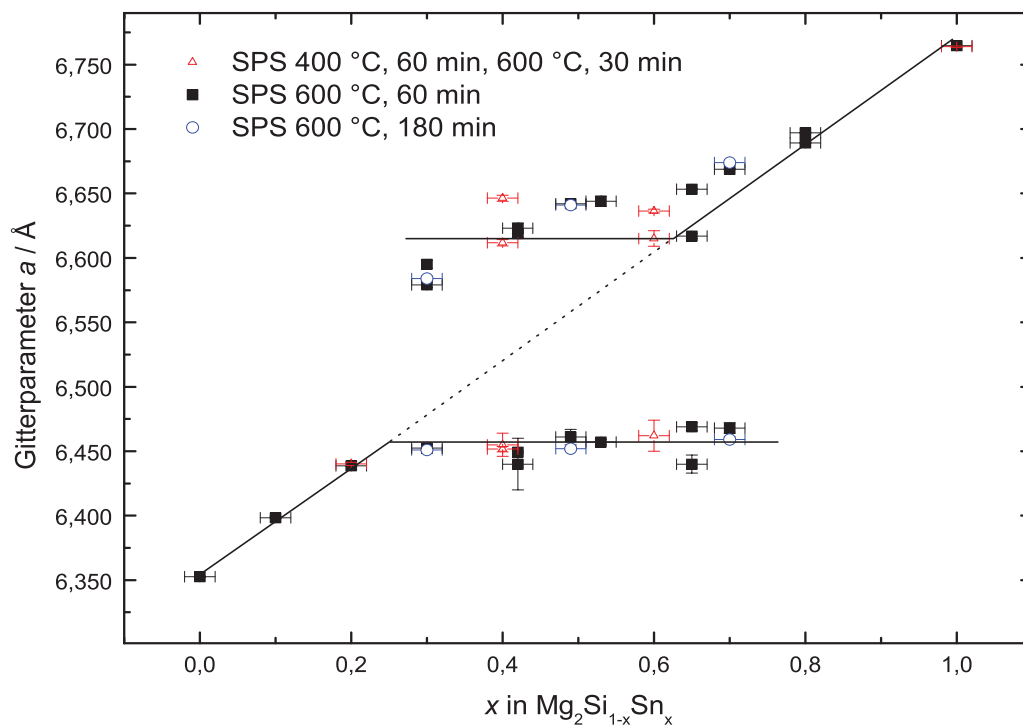


Abb. 3.60: Gitterparameter von $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$.

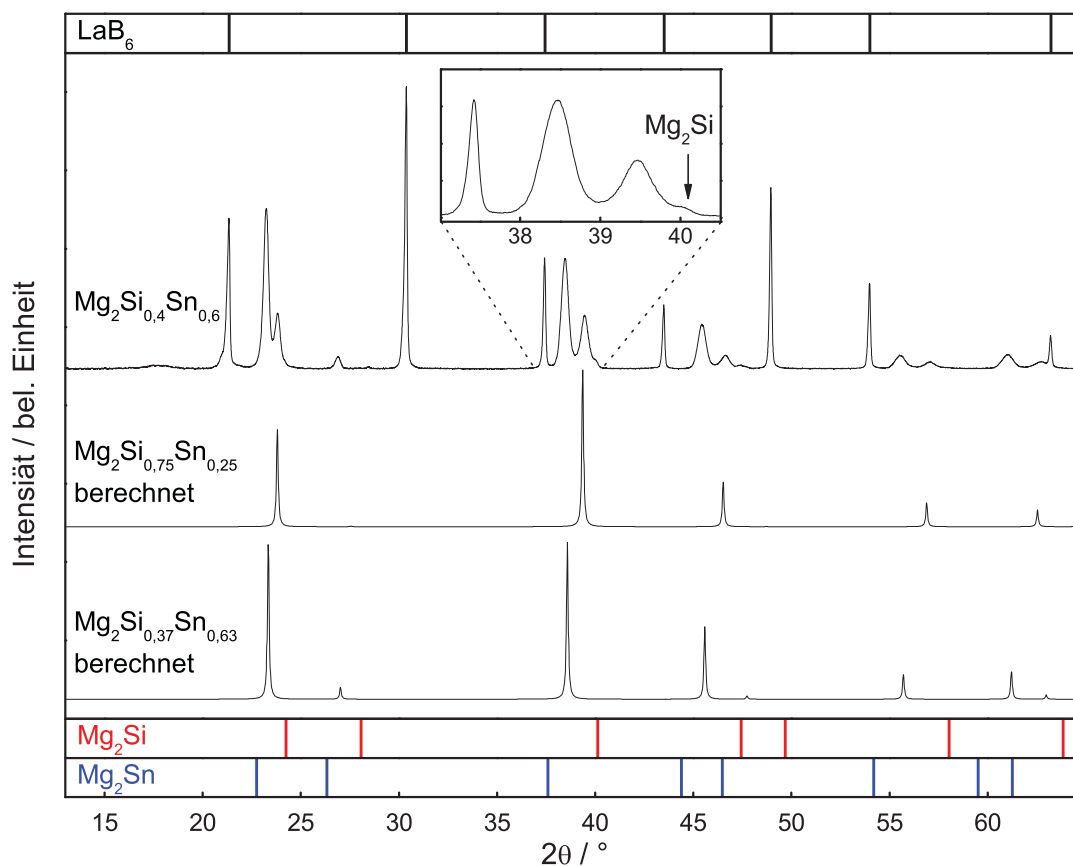


Abb. 3.61: XRPD der Probe mit der Startzusammensetzung $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$, bei der die drei Phasen $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}$, $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,37}\text{Sn}_{0,63}$ und Mg_2Si nebeneinander vorliegen.

tektiert werden. Dies kann durch Fehler bei der Einwaage, der Pulveraufbereitung oder durch zu kurze Glühdauer erklärt werden.

Alternativ zu der Pulvermischung MgH_2 , Si und $\alpha\text{-Sn}$ wird die Vorlegierung Mg_2Sn pulverisiert und mit entsprechenden Mengen an MgH_2 und Si in der Planetenkugelmühle vermischt. Während des SPS-Prozesses (20 K/min, 600 °C, 60 min Haltezeit) wird ein Gleichgewicht nicht erreicht, und neben einer Sn- und Si-reichen Phase $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}$ und $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,37}\text{Sn}_{0,63}$ kann Mg_2Si detektiert werden. Anhand der Auftragung des Gitterparameters über der Zusammensetzung kann aus **Abb. 3.60** die Si-reiche Seite zwischen $0 \leq x \leq 0,25$ und der Sn-reiche Mischkristall zwischen $0,63 \leq x \leq 1$ bestimmt werden.

Demzufolge liegt die hier bestimmte Mischungslücke in $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ zwischen $0,25 < x < 0,63$ statt $0,40 < x < 0,60$ wie in [151] beschrieben. Vergleicht man die Gitterparameter ist auf der Mg_2Si -reichen Seite laut [151] das Maximum 6,52 Å, während der hier bestimmte Gitterparameter mit 6,469(3) Å auffallend kleiner ist. Betrachtet man beispielsweise die einzelnen Peaks des XRPDs einer $\text{Mg}_2\text{Si}_{1,4}\text{Sn}_{0,6}$ -Probe in **Abb. 3.61**, kann man deutlich anhand der Peakbreite zwischen dem Standard LaB_6 und der Substanz unterscheiden, was durch das Zerkleinern

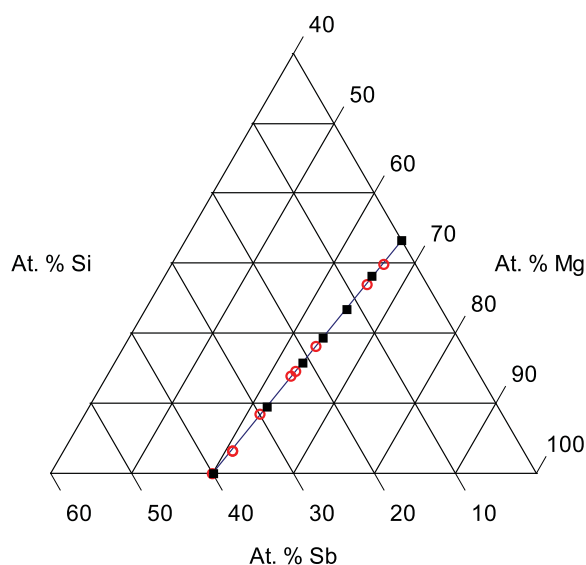


Abb. 3.62: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm Mg-Si-Sb mit den SPS-Proben (■) und den schmelzmetallurgisch erzeugten Proben (○) entlang der Linie Mg_2Si - Mg_3Sb_2 .

der Probe, um pulverförmiges Material für die Röntgenanalyse zu erhalten, vor Zugabe des Standards zu erklären ist. Demzufolge liegen entweder sehr feine Kristallite vor oder das Gitter ist stark gestört. Der fehlende Standard als Vergleichsmaterial und die Behandlung der Probe könnten eine Erklärung für die abweichenden Werte aus [151] sein.

Mg-Si-Pb

Für die Untersuchung des $Mg_2Si_{1-x}Pb_x$ -Mischkristalls wurden die Proben mit $x = 0,1, 0,2, 0,5, \text{ und } 0,8$ untersucht. Die Duktilität von Blei erfordert Mg_2Pb als Vorlegierung, um eine Pulvermischung mit MgH_2 und Si zu erzeugen. Die Phase Mg_2Pb zerfällt an Luft, wie in [144] beschrieben, nach wenigen Stunden in ein schwarzes Pulver.

Nahezu vollständig separiert sind die Phasen Mg_2Si und Mg_2Pb , die anhand des Gitterparameters keine Mischkristalle aufweisen. Auf der Mg_2Si -reichen Seite ist ein geringer Anstieg des Gitterparameters auf $6,381(8) \text{ \AA}$ messbar, der extrapoliert nach der Vegardschen Regel [249] als ein Mischkristall mit der Zusammensetzung $Mg_2Si_{0,94}Pb_{0,06}$ interpretiert werden kann. Somit werden ca. 1,8 At.% Si durch Pb substituiert. Weitere Untersuchungen wurden hier nicht durchgeführt.

3.5.2 Das System Mg-Si-Sb

Das System Mg-Si-Sb wurde durch die Proben untersucht, deren Zusammensetzung auf dem in **Abb. 3.62** dargestellten quasibinären Schnitt Mg_2Si - Mg_3Sb_2 gezeigt sind. Anhand der bisherigen Versuche der Synthese von Mg_2Si wurden die Pulvermischungen aus $MgH_2/Si/Sb$ bei den gleichen Bedingungen ($600 \text{ }^\circ\text{C}$, 20 K/min , 30 min) im SPS-Prozess umgesetzt. Die XRPD-Daten

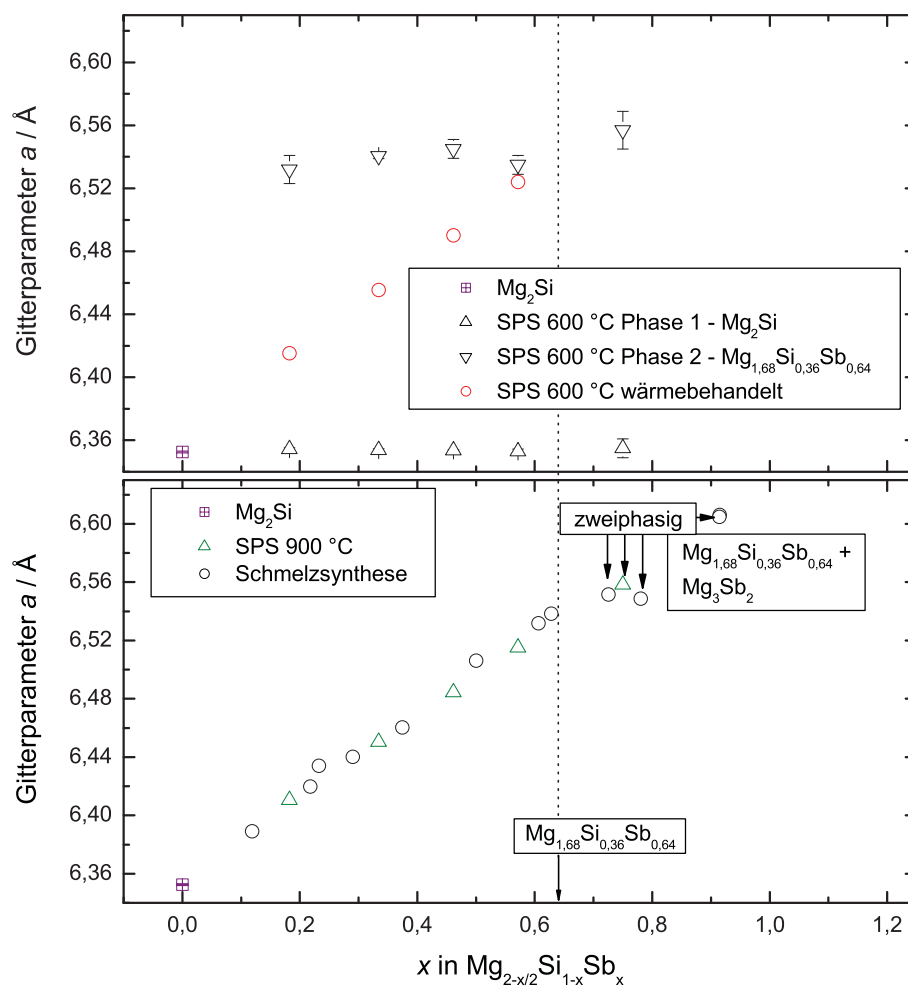


Abb. 3.63: Gitterparameter der ternären $\text{Mg}_{2-x/2}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Phasen in Abhängigkeit des Mg_3Sb_2 -Gehalts und der Herstellungsbedingungen. Die Linie bei $x = 0,64$ (24 At.% Sb) trennt das Ein- bzw. Zweiphasengebiet.

zeigen, dass bei diesen Bedingungen das Gleichgewicht nicht eingestellt wurde. Die Beugungsmuster zeigen neben der ternären Phase $\text{Mg}_{1,68}\text{Si}_{0,36}\text{Sb}_{0,64}$, deren Zusammensetzung aus dem Diagramm in **Abb. 3.63** anhand des Gitterparameters von $6,5398(2)$ \AA abgeschätzt werden kann, die binäre Mg_2Si -Phase. Werden diese Proben in Anlehnung an [152] für 400 h bei 900 °C unter inerten Bedingungen in geschlossenen Ta-Ampullen wärmebehandelt, stellt sich entsprechend der jeweiligen Zusammensetzung ein Gleichgewicht ein. Zwischen dem Wert des Gitterparameters und der Zusammensetzung bis $x = 0,63$ in $\text{Mg}_{2-x/2}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ dieser einphasigen Proben erschließt sich eine lineare Abhängigkeit aus **Abb. 3.63**.

Zum Vergleich wurden Proben aus den Elementen in geschlossenen Ta-Ampullen erschmolzen, die sowohl nach dem Abkühlen als auch nach der Wärmebehandlung von 400 h bei 900 °C die

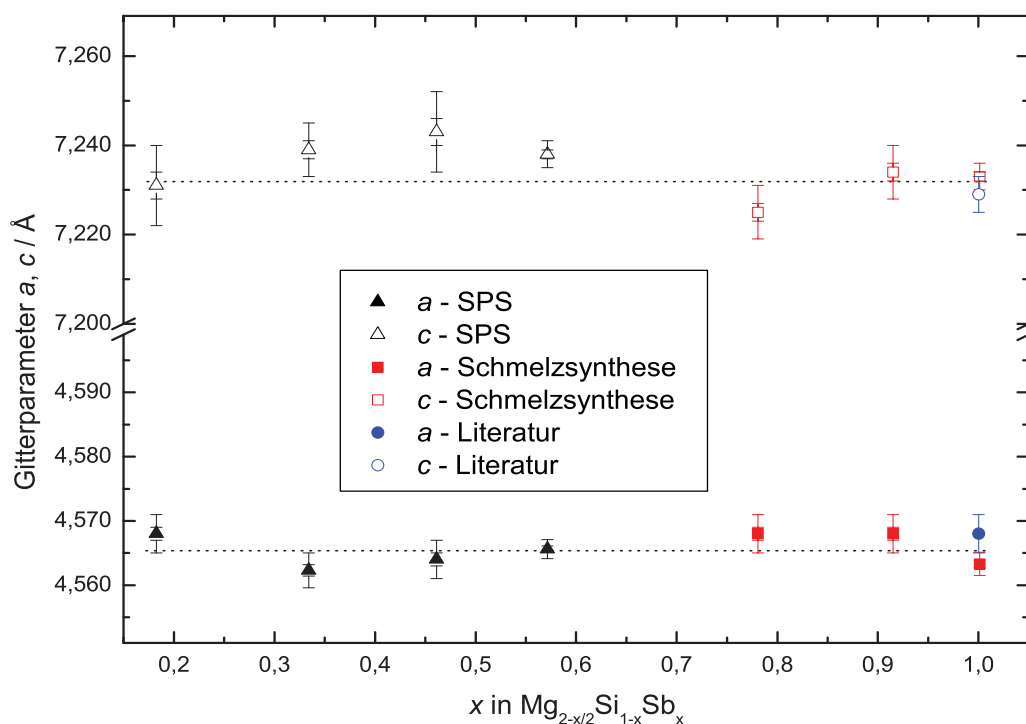


Abb. 3.64: Gitterparameter der Phase Mg_3Sb_2 in Abhängigkeit von x in $Mg_{2-x/2}Si_{1-x}Sb_x$ aus zweiphasigen Proben im Vergleich zu den Daten aus [153].

$Mg_{2-x/2}Si_{1-x}Sb_x$ -Phase enthalten. Die lineare Abhängigkeit zwischen dem Wert des Gitterparameters und der Zusammensetzung ist im unteren Teil der **Abb. 3.63** dargestellt.

Bei der Präparation einer Probe auf der Si-reichen Seite der Linie Mg_2Si - Mg_3Sb_2 mit der Ausgangszusammensetzung in At.% von $Mg_{64,19}Si_{32,17}Sb_{3,64}$ ergibt sich laut XRPD-Daten und dem Gitterparameter der Hauptphase von $6,3873(2)$ Å eine Zusammensetzung von $Mg_{1,95}Si_{0,89}Sb_{0,11}$ (vgl. **Abb. 3.63**) neben Si und Mg_2Si . Aus WDXS-Messungen wird die Zusammensetzung der Hauptphase mit $Mg_{1,94}Si_{0,88}Sb_{0,12}$ bestimmt, die dem Ladungsausgleich entsprechend der Formel $Mg_{2-x/2}^{2+}Si_{1-x}^{4-}Sb_x^{3-}$ entspricht und mit obigen Daten gut übereinstimmt. Anhand dieser Korrelation kann durch die Bestimmung des Gitterparameters die Zusammensetzung abgeschätzt werden. Demnach liegt das Gleichgewicht auf der Mg-reichen Seite des Phasendiagramms Mg-Si-Sb entlang der Linie $Mg_{2-x/2}Si_{1-x}Sb_x$ bis zu $x = 0,63$. Si wird von Sb vollständig ersetzt, wobei sich $Mg_{2-x/2}Si_{1-x}Sb_x$ neben Si und Mg bzw. Mg_2Si bildet, wenn mit geringen Überschüssen an Si gearbeitet wird.

Ist $x > 0,63$ tritt neben $Mg_{1,69}Si_{0,37}Sb_{0,63}$ die binäre Mg_3Sb_2 -Phase auf. Eine systematische Änderung des Gitterparameters von Mg_3Sb_2 in Abhängigkeit des Si-Gehalts ist aus **Abb. 3.64** nicht erkennbar. Daraus läßt sich schließen, dass die Löslichkeit von Si in Mg_3Sb_2 vernachlässigbar ist. Bei der Analyse einer zweiphasigen Probe mit der Startzusammensetzung $Mg_{1,54}Si_{0,09}Sb_{0,94}$ kann anhand des Gitterparameters der Hauptphase von $6,6047(7)$ Å und des Röntgenbeugungsmusters eine Zusammensetzung von $Mg_{1,59}Si_{0,17}Sb_{0,83}$ neben Mg_3Sb_2 ange-

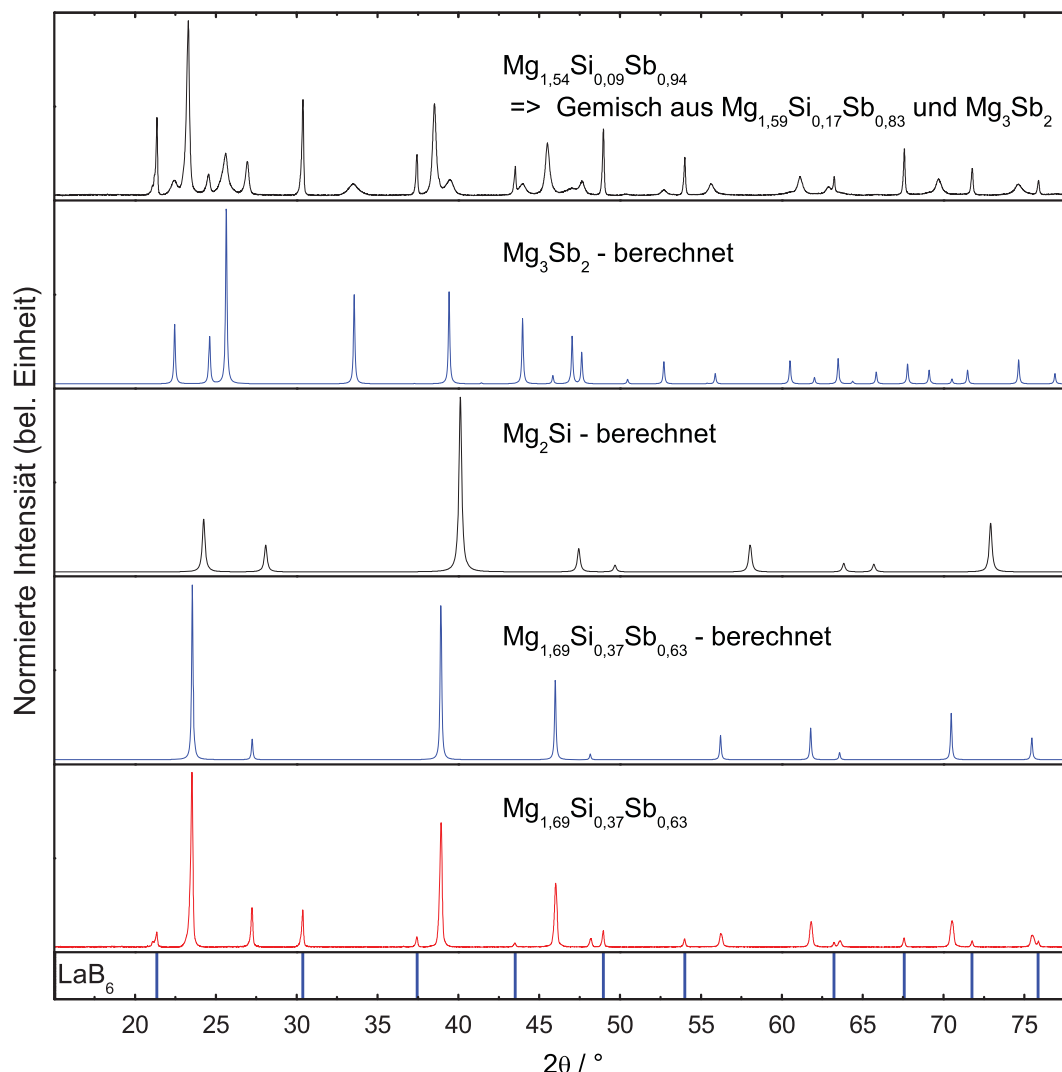


Abb. 3.65: XRPD-Muster von einphasigen, schmelzmetallurgisch erzeugten Proben und einem Phasengemisch aus Mg_3Sb_2 und $\text{Mg}_{1,68}\text{Si}_{0,36}\text{Sb}_{0,64}$. Die Schmelzsynthese erfolgte in Ta-Ampullen im HF-Ofen.

nommen werden. Da diese Probe nicht wärmebehandelt wurde, ist ein Ungleichgewichtszustand nicht auszuschließen, wodurch der größere Wert im Vergleich zu der einphasigen Probe $\text{Mg}_{1,69}\text{Si}_{0,37}\text{Sb}_{0,63}$ mit $a = 6,5398(2)$ Å erklärbar ist.

Aufgrund der ein- bzw. mehrphasigen Proben kann eine „Löslichkeit“ bis zu 60 At.% Mg_3Sb_2 in Mg_2Si bestimmt werden. Anders formuliert können ca. 23 At.% Si durch Sb in der Mg_2Si -Struktur ersetzt werden bzw. beträgt $x = 0,63$ in $\text{Mg}_{2-x/2}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$. Dies ist in **Abb. 3.65** anhand der XRPD-Muster einer ein- und zweiphasigen Probe erkennbar, die den berechneten XRPD-Mustern von Mg_2Si , Mg_3Sb_2 und $\text{Mg}_{1,69}\text{Si}_{0,37}\text{Sb}_{0,63}$ gegenübergestellt sind. Ebenso sind deutlich die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse und Peak-Lagen der simulierten und gemessenen XRPD-Muster veranschaulicht. Entsprechend der Ausgangszusammensetzung

$Mg_{1,54}Si_{0,09}Sb_{0,94}$ sollte der Anteil von Mg_3Sb_2 größer sein als der der Phase $Mg_{1,68}Si_{0,36}Sb_{0,64}$, was sich jedoch aus den XRPD-Daten nicht ergibt. Dies kann durch die Probenentnahme erklärt werden, wonach eine lokale Trennung der beiden Phasen vorliegt. Weiterhin fallen die deutlich breiteren Peaks der Phase Mg_3Sb_2 auf, die durch die Pulverisierung begründet werden können und ebenfalls dazu beitragen, dass die Intensität geringer ist.

Diese Ergebnisse sind mit den in [152] angegebenen Daten vergleichbar, obwohl sich aus dem dort erstellten quasibinären Phasendiagramm Mg_2Si - Mg_3Sb_2 in $Mg_{2-x/2}Si_{1-x}Sb_x$ x_{max} zu 0,57 ergibt und unter dem hier ermittelten Wert von 0,63 liegt. Entsprechend der Formulierung in [152] ist die Löslichkeit bis 40 At.% Mg_3Sb_2 in Mg_2Si messbar, die unterhalb des hier ermittelten Wertes von 46 At.% Mg_3Sb_2 liegt.

Geht man von Mg^{2+} , Si^{4-} und Sb^{3-} aus, wird basierend auf Mg_2Si und der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ genau ein Mg-Atom durch eine Leerstelle ersetzt, wenn zwei Si-Atome durch zwei Sb-Atome substituiert werden, um den Ladungsausgleich zu garantieren ($Mg_8Si_4 \rightarrow Mg_7\Box Si_2Sb_2$).

Abweichend zu den $Mg_2Si_{1-x}X_x$ -Phasen berechnet sich die Angabe in Atomprozent wie folgt:

$$x = \frac{6 \cdot \frac{\text{At.}\% \text{ Sb}}{100}}{2 + \frac{\text{At.}\% \text{ Sb}}{100}} \quad \text{bzw.} \quad \text{At.}\% \text{ Sb} = 100 \cdot \frac{x}{3 - \frac{x}{2}} \quad (3.4)$$

und entsprechend berechnet sich der Anteil Mg_2Si in $Mg_{2-x/2}Si_{1-x}Sb_x$ nach:

$$\text{At.}\% \text{ Mg}_2\text{Si} = \frac{V}{1+V} \quad \text{mit} \quad V = \frac{6 - 7x + x^2}{x \cdot \left(3 - \frac{x}{2}\right)} \quad (3.5)$$

Der bei $x = 0,59$ (42 At.% Mg_3Sb_2) in [152] bestimmte Gitterparameter von 6,540 Å bzw. 6,538 Å nach der Wärmebehandlung stimmt mit dem Wert für $x = 0,63$ von 6,5398(2) Å der Probe $Mg_{1,69}Si_{0,37}Sb_{0,63}$ gut überein. Eine mögliche Veränderung der Proben während der Synthese und/oder Analyse aufgrund unterschiedlicher Methoden kann die Ursache für die geringe Abweichung der Ergebnisse sein. Dabei sind vor allem die hier angewandten Synthesen und Analysen nahezu unter Sauerstoffausschluss zu nennen.

Zusätzlich zu den thermischen, röntgenographischen und metallographischen Untersuchungen wurde in [152] die Mikrohärtigkeit der ternären $Mg_{2-x/2}Si_{1-x}Sb_x$ -Phasen bestimmt, wobei ein stetiger Abfall der Härte von Mg_2Si (572(17) HB) zu Mg_3Sb_2 (97(2) HB) gemessen wurde (vgl. Abschnitt 3.4.1.9). Die Dichte steigt von dem dort gemessenen Wert von 2,00 g/cm³ für Mg_2Si auf 3,30 g/cm³ für $Mg_{1,70}Si_{0,41}Sb_{0,59}$.

3.5.3 Zusammenfassung

Die pulvermetallurgische Erzeugung von Mg_2Sn sowie der Mischkristalle $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ und $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ aus einer Pulvermischung MgH_2/α -Sn bzw. $MgH_2/Si/Ge$ gelingt erstmals mit Hilfe der SPS-Technik. Kann im Fall von $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ Si im gesamten Konzentrationsbereich durch Ge substituiert werden, ist eine Mischungslücke im System Mg-Si-Sn zwischen $0,25 < x < 0,63$

in $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ anhand der Messung der Gitterparameter feststellbar. Aufgrund des duktilen Materialverhaltens von Pb wurde die schmelzmetallurgisch erzeugte Phase Mg_2Pb pulverisiert und mit einer Mischung aus MgH_2 und Si umgesetzt. Die Substitution von Si durch ca. 1,8 At.% Pb wurde festgestellt.

Im System Mg-Si-Sb kann Si von Sb bis zu $x = 0,63$ in $\text{Mg}_{2-x/2}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ (27,5 At.% Sb) in der Mg_2Si -Struktur substituiert werden, bei gleichzeitig ladungsbedingtem Leerstellenausgleich der Mg-Positionen ($\text{Mg}_8\text{Si}_4 \rightarrow \text{Mg}_7\Box\text{Si}_2\text{Sb}_2$).

3.6 Mechanische Eigenschaften

Um die mechanischen Eigenschaften von Mg_2Si zu beeinflussen, werden im folgenden Mg_2Si und $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{X}$ -Verbundwerkstoffe untersucht, deren Gefüge idealerweise Mg_2Si -Körner umgeben von einer duktilen Komponente X beinhalten. Der Anteil der zusätzlichen Komponente sollte möglichst gering sein, um die Eigenschaften von Mg_2Si , wie die niedrige Dichte und die relativ hohe Temperaturbeständigkeit, zu erhalten. Als einfachste Möglichkeit ein leichtes Material zu erzeugen, bietet sich ein $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Mg}$ -Verbundwerkstoff an. Die bisherigen Erkenntnisse zur Herstellung von Mg_2Si können verwendet und eine homogene Verteilung von Mg in Mg_2Si erreicht werden. Da Al und Ti ebenfalls geringe Dichten zeigen, bieten sich diese Komponenten an. Gleichzeitig beträgt der Schmelzpunkt von Ti $1668\text{ }^\circ\text{C}$, so dass die Temperaturbeständigkeit von Mg_2Si nicht gemindert wird, wie im Falle von Mg oder Al. Wegen ihrer hohen Schmelzpunkte werden ebenfalls die Elemente Cr ($1907\text{ }^\circ\text{C}$) und V ($1910\text{ }^\circ\text{C}$) und die Phase TiAl (ca. $1370\text{ }^\circ\text{C}$) im Verbund mit Mg_2Si untersucht.

Die Verbundwerkstoffe $(\text{Mg}_2\text{Si})_{1-x}\text{X}_x$ mit $0 < x < 0,4$ und $\text{X} = \text{Mg}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{V}$ und TiAl wurden pulvermetallurgisch erzeugt. Durch die Pulvervorbehandlung (800 U/min, 60 min) wird eine homogene Verteilung der Komponenten erreicht.

Mit Hilfe des Dreipunktbiegeversuchs können die Biegebruchfestigkeit und der E-Modul bestimmt werden (siehe S. 38). Dadurch lassen sich die Materialeigenschaften vergleichen und bewerten. Aufgrund der aufwendigen Probenpräparation wurden mindestens zwei und maximal

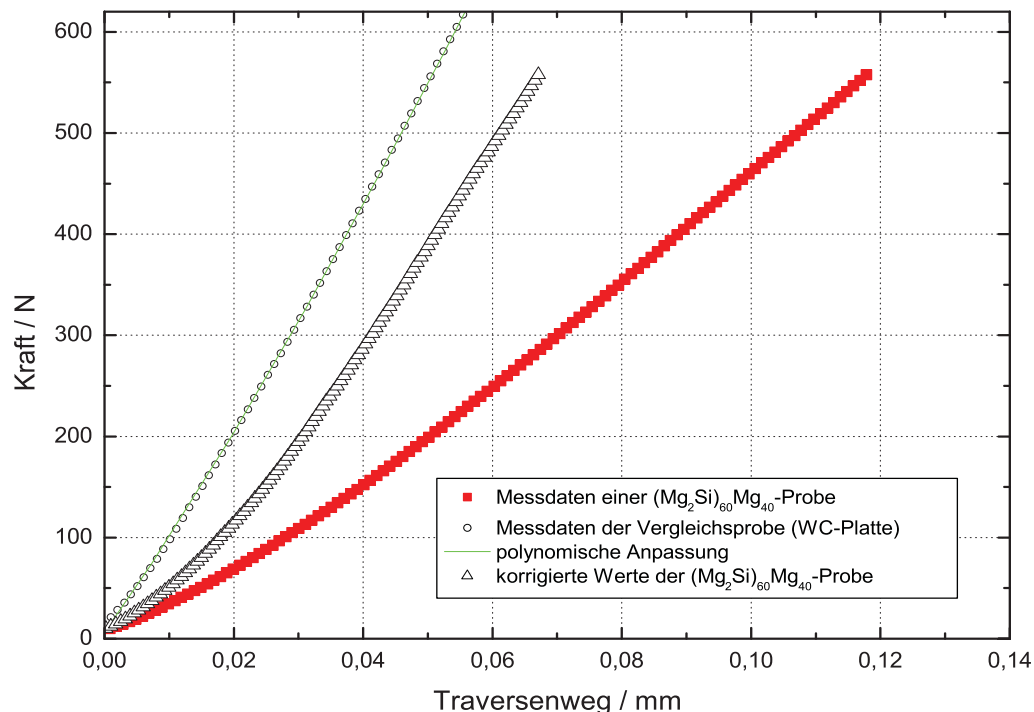


Abb. 3.66: Veranschaulichung der Verformung der Maschine (Maschinensteifigkeit) anhand der Messung einer $(\text{Mg}_2\text{Si})_{60}\text{Mg}_{40}$ -Probe und der Vergleichsprobe aus Wolframcarbide.

sechs Biegestäbchen getestet und mit Mg_2Si und dem aus MgH_2 erzeugten Mg sowie einer kommerziellen Al-Legierung (Al-Pb-Cu-Mg-Mn) und Wolframcarbid/Cobalt verglichen. Das untere Limit der Biegekraft für die Berechnung des E-Moduls wurde auf 70 N festgelegt, da oberhalb dieser Kraft ein annähernd lineares Verhalten zwischen Kraft und Weg bis zum Beginn der plastischen Verformung oder zum Bruch vorhanden ist.

In **Abb. 3.66** sind die Kraft-Weg-Verläufe einer $(\text{Mg}_2\text{Si})_{60}\text{Mg}_{40}$ -Probe und der Vergleichsprobe aus WC dargestellt. Wie in Gleichung 2.6 (S. 38) wird somit die Maschinensteifigkeit berücksichtigt, die ansonsten in den Wert der gemessenen Dehnung mit einfließt.

3.6.1 Mg_2Si

Für den Dreipunktbiegeversuch wurden SPS-Proben mit unterschiedlichen Werkzeugen hergestellt. Die Proben aus den in Abschnitt 3.2.4 beschriebenen Matrizen und aus einer zylindrischen Probe mit 25 mm Durchmesser geschnittenen Stäbchen werden vor den Untersuchungen planparallel geschliffen. Bei einigen der geschnittenen Proben sind während des Versuchs die Kanten am Berührungspunkt der Auflager und des Joches abgeplatzt, wodurch die Kurve im Kraft-Weg-Diagramm ein sägezahnähnliches Profil zeigt.

Durch die unterschiedlichen Probengeometrien und Auflagerabstände der einzelnen Versuchsreihen ergeben sich die in **Tab. 3.13** gegenübergestellten Werte von Mg_2Si zwischen 8 GPa und 19 GPa. Diese Werte weichen drastisch von den Literaturdaten des E-Moduls aus [53] und den im folgenden geschilderten Daten von 120 GPa ab. Deswegen wurden Vergleichsmessungen an Aluminium- und Wolframcarbidproben durchgeführt, bei denen ebenfalls die ermittelten Werte für den E-Modul aus dem Dreipunktbiegeversuch (im weiteren Biegewert genannt) deutlich unter den aus der Literatur bekannten Daten lagen.

Mit Hilfe dieses Biegewertes ist jedoch eine Möglichkeit gegeben, die Eigenschaften der unterschiedlichen Verbundwerkstoffe zu beurteilen.

Der Wert des E-Moduls, der aus dem Ultraschall-Experiment nach dem Impulsechoverfahren ermittelten wurde, stimmt mit den Literaturdaten überein. Ein Überblick ist in **Abb. 3.67** gegeben.

Eine Erklärung dieser Resultate kann der apparative Aufbau sein. Bedingt durch den apparativen Aufbau der SPS-Anlage und der Größe des Graphitwerkzeuges ließen sich Proben mit den Maßen 21 mm×5 mm herstellen. In Anlehnung an die DIN EN ISO 3325 für die Prüfung von Sintermetallen sollten die Proben eine Abmessung von 30 mm×12 mm haben. Diese abweichende Probengeometrie kann eine Erklärung für die unterschiedlichen Werte sein. Durch die

Tab. 3.13: Biegewert von Mg_2Si -Proben bei unterschiedlichen Abmessungen.

Matrize	Auflagerabstand mm	Biegekennwert GPa
geschnitten aus Durchmesser 15 mm	9,3	19,0(6)
fünfteilige Matrize	14,4	11,2(5)
geschnitten aus Durchmesser 25 mm	14,4	9(2)

geringeren Probenabmessungen wird im Verhältnis zu deutlich größeren Proben mehr Kraft auf die Auflager übertragen, wodurch die Messergebnisse beeinflusst werden. Zusätzlich können sich die Auflager bei dem verwendeten Versuchsaufbau entsprechend unterschiedlicher Probengeometrien anpassen, so dass ein Teil der aufgebrachten Kraft in diese Ausgleichsbewegung fließt. Eine elastische Verformung innerhalb dieser Lager ist nicht auszuschließen und geht ebenfalls in die Messdaten ein. Trotzdem die minimale Kraft für die Auswertung auf 70 N festgelegt ist, kann dieser Effekt die unterschiedlichen Werte erklären, wonach die elastische Verformung mit geringerem Auflagerabstand kleiner wird.

Die Ultraschallmessungen erfolgten an zylindrischen Proben. Für Mg_2Si wurden die Proben mit unterschiedlichen SPS-Parametern erzeugt, wodurch sich unterschiedliche Probendichten ergeben und davon abhängige Werte für den E-Modul, wie dies in **Abb. 3.68** erkennbar ist. Der E-Modul einer 100 % dichten Probe kann mit 116(8) GPa bestimmt werden, der mit dem in [53] angegebenen Wert von 120 GPa vergleichbar ist. Wie unter anderem aus [215] bekannt ist, werden die Ultraschallwellen durch Absorption und Streuung geschwächt. Die Absorption bedeutet direkte Umwandlung von Schallenergie in Wärme, wohingegen die Streuung durch Inhomogenitäten in der Kristallstruktur aber vor allem durch innere Grenzflächen wie Korngrenzen oder Poren verursacht wird. Mit sinkender Porosität wird die Streuung geringer und die

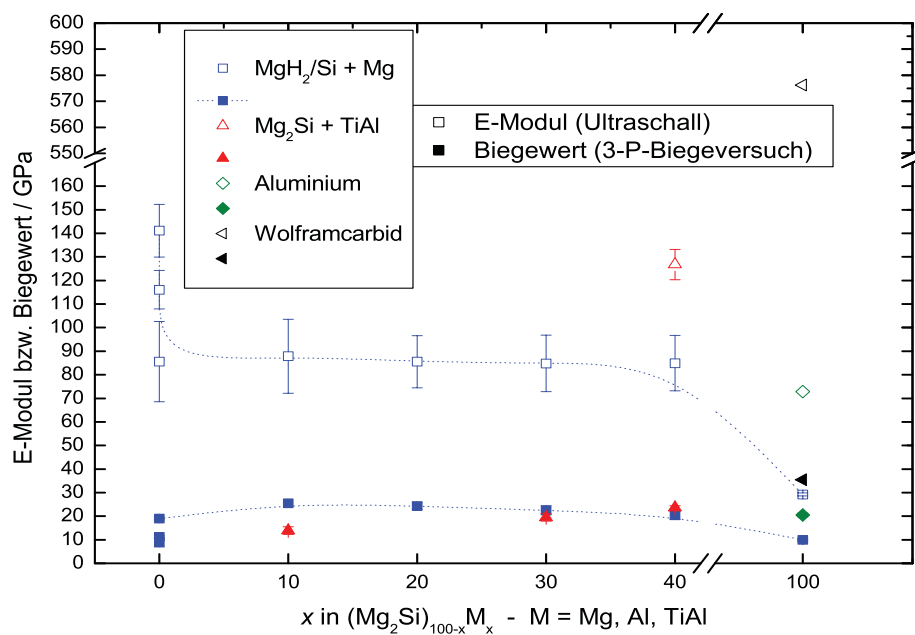


Abb. 3.67: Vergleich des E-Moduls aus Ultraschallmessungen (offene Symbole) und dem Biegewert aus dem Dreipunktbiegeversuch (volle Symbole) von Mg_2Si -Verbundwerkstoffen, denen Daten von Aluminium- und Wolframcarbid-Proben gegenübergestellt sind. Detaillierte Angaben zu den unterschiedlichen Werten für den E-Modul aus den Ultraschallmessungen von Mg_2Si finden sich in **Abb. 3.68**.

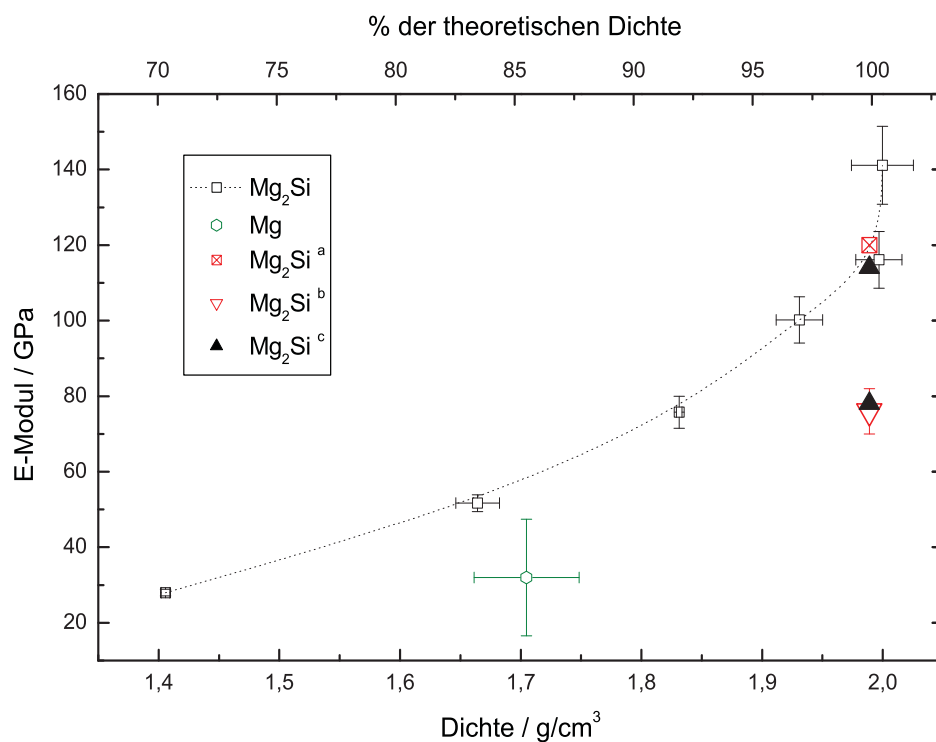


Abb. 3.68: Abhängigkeit des durch das Impulshochverfahren ermittelten E-Moduls von der Dichte von Mg₂Si. Zum Vergleich sind die Werte des E-Moduls von Mg₂Si aus [53] (a) und [241] (b - gemessen im Druckversuch, c - berechnet) und Mg angegeben.

Schallgeschwindigkeit steigt, woraus ein größerer Messwert folgt. Demnach könnte der maximale Wert von 141(12) GPa durch ein weitgehend ungestörtes Gefüge erklärt werden, d.h. große Körner, keine Fremdphasen und eine geringe Porosität. Im Gegensatz dazu sind jedoch in dieser röntgenographisch phasenreinen Probe Spuren von Mg und Si sowie Poren lichtmikroskopisch erkennbar.

3.6.2 Mg₂Si + Mg

Im Vergleich zu kommerziellen Mg-Werkstoffen mit geringen Gehalten an Si, deren Festigkeit durch Mg₂Si-Ausscheidungen erhöht werden kann, wird hier ein Verbundwerkstoff mit geringem Gehalt an freiem Mg untersucht, der im Idealfall eine Matrix aus Mg mit eingefügten Mg₂Si-Partikeln aufweisen soll, um vor allem die Eigenschaften von Mg₂Si, wie die hohe Temperaturbeständigkeit, nutzen zu können. Als Ausgangsstoff dienen Pulver aus MgH₂ und Si, die wie beschrieben pulvermetallurgisch umgesetzt werden. Die SPS-Prozessparameter sind wie bei den Untersuchungen zu Mg₂Si mit einer Heizrate von 20 K/min auf 600 °C, einer Haltezeit von 30 min und einer Abkühlrate von ebenfalls 20 K/min gewählt. Mg-Anteile von 10, 20, 30 und 40 At.% werden untersucht. In **Abb. 3.69** sind die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Gefüge von SPS-gesinterten Biegestäbchen gegenübergestellt, wobei man deutlich die homogene Verteilung der beiden Komponenten erkennen kann. Durch EDXS-Messungen an Vergleichsproben

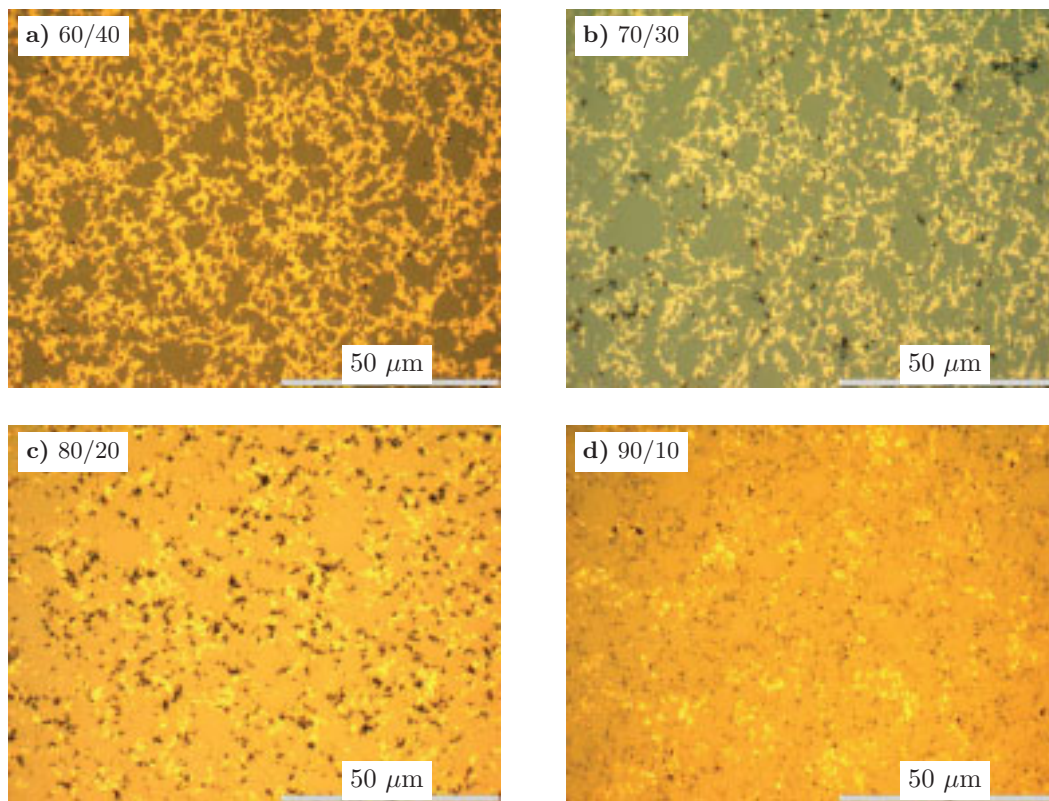


Abb. 3.69: Lichtmikroskopische Gefügebilder unterschiedlicher $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Mg}$ -Verbundwerkstoffe mit Angabe der Zusammensetzung $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Mg}$ in At.%. Dunkel stellen sich die Mg_2Si -Gebiete dar, die von hell erscheinendem Mg umgeben sind. Die schwarzen Bereiche sind Poren.

wie in Abb. 3.16 und 3.21 können die lichtmikroskopisch besser unterscheidbaren Phasen Mg_2Si , Mg, Si und MgO zugeordnet werden. Mit Hilfe von XRPD können Mg_2Si und Mg nachgewiesen werden.

Im Dreipunktbiegeversuch kann der in **Abb. 3.70** für jeweils eine Probe dargestellte Verlauf zwischen Biegespannung und Randfaserdehnung aufgezeichnet werden. Deutlich ist das spröde Materialverhalten der Mg_2Si -Verbundwerkstoffe im Vergleich zu Mg erkennbar. Die aus 2-5 Proben ermittelte mittlere Biegebruchspannung steigt mit zunehmenden Mg-Gehalt von 114 MPa für Mg_2Si auf 245 MPa für den $(\text{Mg}_2\text{Si})_{70}\text{Mg}_{30}$ -Verbundwerkstoff, wie dies im mittleren Diagramm in **Abb. 3.74** dargestellt ist. Gleichfalls erhöht sich die Randfaserdehnung von 0,28 % für Mg_2Si auf 1,18 % für den $(\text{Mg}_2\text{Si})_{70}\text{Mg}_{30}$ -Verbundwerkstoff in dem Kraftintervall 100 N bis zur Bruchkraft. Im Vergleich dazu beträgt die Randfaserdehnung der Wolframcarbidgeprobe bei einer Biegespannung von 245 MPa 0,09 % (Kraftintervall 100-1000 N). Dieser Wert ist auch durch die Probengeometrie begründet, spiegelt aber im direkten Vergleich mit Mg_2Si bzw. dem $(\text{Mg}_2\text{Si})_{70}\text{Mg}_{30}$ -Verbundwerkstoff eine gewisse Duktilität wider. Im Gegensatz dazu weisen die SPS-Mg-Proben aus MgH_2 eine deutlich höhere Randfaserdehnung mit 11,5 % auf.

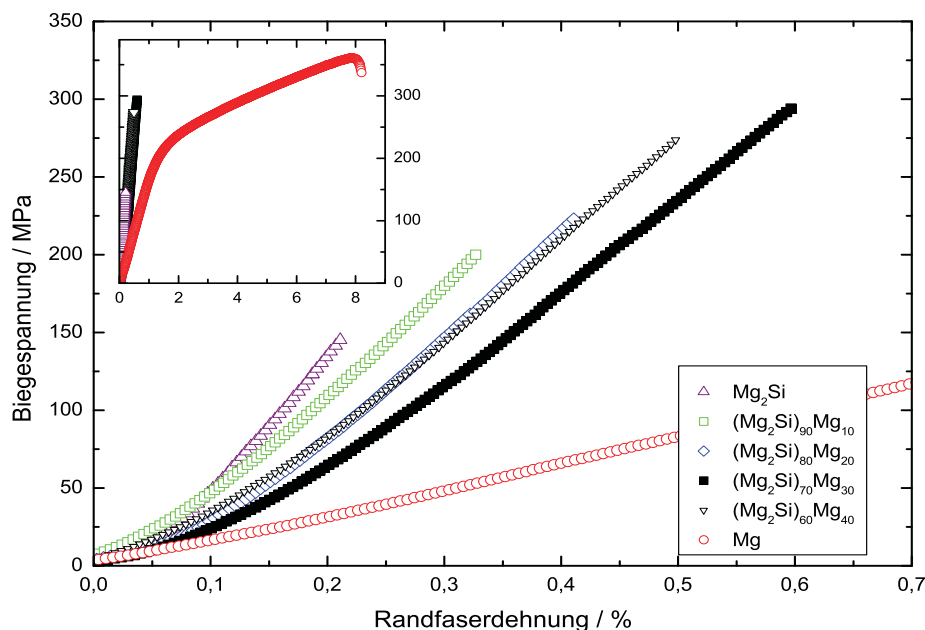


Abb. 3.70: Darstellung der Biegespannung über der Randfaserdehnung von unterschiedlichen $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Mg}$ -Verbundwerkstoffen im Vergleich zu Mg_2Si und Mg .

Entgegen den Erwartungen ist keine Systematik des Anstiegs der Kurvenverläufe im Spannungs-Dehnungs-Diagramm in **Abb. 3.70** mit der chemischen Zusammensetzung erkennbar. Trägt man die aus den Kraft-Weg-Daten nach Gleichung 2.4 S. 37 ermittelten Werte für den Biegewert über der Zusammensetzung auf (**Abb. 3.74**), ergibt sich für die Mg_2Si - Mg -Verbundwerkstoffe aus MgH_2/Si ein höherer Wert als für Mg_2Si , der mit zunehmenden Mg -Gehalt sinkt.

Betrachtet man die mit bloßem Auge glatt erscheinenden Bruchflächen der unterschiedlichen Mg_2Si - Mg -Verbundwerkstoffe im REM, wie dies in **Abb. 3.71** für Mg_2Si und $(\text{Mg}_2\text{Si})_{60}(\text{Mg})_{40}$ dargestellt ist, sind keine eindeutigen Unterschiede feststellbar. Von der duktilen Mg -Komponente wären Waben- oder Grübchenformen zu erwarten, deren Anteil mit steigendem Mg -Anteil zunehmen sollte. Anhand der glatt erscheinenden Flächen, die bei höherer Vergrößerung erkennbar sind, kann man von interkristallinem Spaltbruch ausgehen und die Korngröße mit ca. $5 \mu\text{m}$ bestimmen. Der Materialkontrast zwischen Mg_2Si und Mg ist sehr gering und wird durch den Topographiekontrast zusätzlich überdeckt. So kann man zwar zwischen Grautönen differenzieren, allerdings ist keine konkrete Phasenzuordnung möglich. Demnach zeigt sich das spröde Materialverhalten von Mg_2Si auf mikroskopischer Ebene nahezu unbeeinflusst von dem Mg -Zusatz.

Als Vergleichsprobe dient wiederum das im SPS-Prozess aus MgH_2 erhaltenen Mg . Wird das Ausgangspulver unverändert eingesetzt, ergibt sich bei der Ultraschallmessung ein E-Modul von $29,2(3) \text{ GPa}$ bei $98,2 \%$ der theoretischen Dichte von $1,7 \text{ g/cm}^3$. Bei Proben mit 100% der theoretischen Dichte kann ein E-Modul von $32,0(2) \text{ GPa}$ gemessen werden, der dem Literaturwert

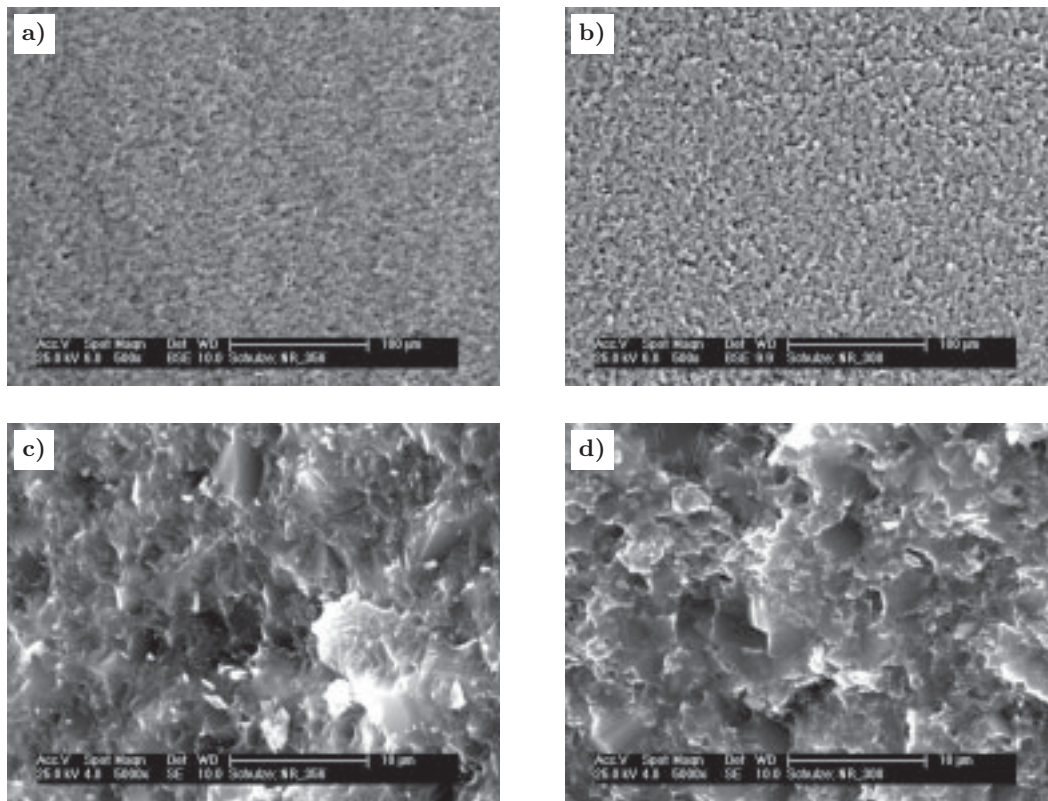


Abb. 3.71: Elektronenmikroskopische Abbildung der Bruchfläche von Mg_2Si in **a)** und **c)** und eines $(\text{Mg}_2\text{Si})_{60}\text{Mg}_{40}$ -Verbundwerkstoffs in **b)** und **d)**. In der oberen Reihe wurde der den Materialkontrast verstärkenden BSE-Detektor und in der unteren Reihe der den Topographiekontrast verstärkende SE-Detektor zur Abbildung verwendet.

von 29 GPa [30] entspricht. Genauso konnte an der Al-Legierung ein E-Modul von 69,5(2) GPa gemessen werden, der mit dem Wert von 70,8 GPa [215] gut übereinstimmt. Ebenso lässt sich der Wert der Wolframcarbidlegierung von 575 GPa mit den in der Literatur bekannten Daten von ca. 580 GPa einer WC90+10Co-Legierung vergleichen.

Bilanziert man die bisherigen Daten lässt sich feststellen, dass für die Bestimmung des E-Moduls das Ultraschall-Impulsecho-Verfahren die geeignete Methode ist. Durch die Dreipunktbiegeversuche lässt sich die Bruchfestigkeit bestimmen, die eine Beurteilung der unterschiedlichen Verbundwerkstoffe $\text{Mg}_2\text{Si} + \text{Mg}$ erlaubt. Mit steigendem Mg-Gehalt erhöhen sich die Randfaserdehnung und die Biegebruchfestigkeit, wodurch eine mögliche Anwendung als Konstruktionswerkstoff denkbar ist. Für eine Verbesserung der Eigenschaften sollte das Gefüge in Hinblick auf Mg_2Si -Partikel, die in eine Mg-Matrix eingebettet sind, optimiert werden.

3.6.3 $\text{Mg}_2\text{Si} + \text{X}$

Um die Festigkeit und Temperaturbeständigkeit gegenüber dem $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Mg}$ -Verbundwerkstoff steigern zu können, wurden verschiedene Metalle als Binder und deren mögliche Löslichkeit in Mg_2Si untersucht. Die meisten Übergangsmetalle wie z. B. Ti, V und Cr bilden Silicide. Andere

Übergangsmetalle wie z. B. Cu bilden Verbindungen mit Mg oder ternäre Verbindungen Mg-Si-X.

Einige Mg₂Si/X-Phasen wurden durch Festkörper- und/oder Schmelzsynthese hergestellt, wobei folgende Phasen röntgenographisch identifizierbar sind:

Bildung von binären Siliciden:

Ti (Ti₂Si, Ti₅Si₃, ...), V (V₃Si, V₅Si₃), Cr (Cr₃Si), Fe (Fe₃Si), Co (CoSi, CoSi₂), Ni (NiSi), Mo (MoSi₂)

Bildung von binären Siliciden und ternären Mg-Si-X-Phasen:

Ca (MgSiCa), Cu (Cu_{1,44}MgSi_{0,56}), Pt (Mg₂PtSi)

Mg-Phasen:

Cu (Mg₂Cu, MgCu₂), Ag (MgAg), Au (MgAu), Ru (Mg_{1,5}Ru)

keine Verbindungsbildung:

Na, Re, Te

Außer für Cu und Ag konnte anhand des Wertes für den Gitterparameter von Mg₂Si keine Löslichkeit einer Komponente festgestellt werden. Ebenso zeigen EDXS-Messungen an schmelzmetallurgisch erzeugten Proben nur bei Cu und Ag in der Hauptphase Mg₂Si einen geringen Gehalt von ca. 0,3 At.%. Wie in Abschnitt 3.2 geschildert, ist die Zusammensetzung der Mg₂Si-Phase geringfügig auf die Si-reiche Seite verschoben, so dass Mg_{1,985}Si bei den Messungen mit Cu und Mg_{1,924}Si bei den Messungen mit Ag resultiert.

Ein ähnliches Ergebnis kann aus den Informationen in [37] für schmelzmetallurgisch erzeugte (Mg₂Si)_{0,99}X_{0,01}-Verbundwerkstoffe entnommen werden. Hier wurde für die mechanische Charakterisierung statt des E-Moduls die Härte gemessen. Die Härtewerte der Matrix Mg₂Si sind mit ca. 430 HV 1 in [37] nahezu unabhängig von der Komponente X (X = Ni, Co, Cu, Ag, Zn, Mn, Cr, Fe), was als eine Unlöslichkeit von X in Mg₂Si interpretiert werden kann und mit obigen Beobachtungen vergleichbar ist.

Da die ternären Mg-Si-X-Verbindungen (X = Ca, Cu, Pt) eine von der Mg₂Si-Struktur verschiedene Kristallstruktur zeigen, wurden in diese Richtung keine weiteren Untersuchungen durchgeführt. Die Elemente Na, Re und Te zeigen keine Löslichkeit in Mg₂Si und keine Verbindungsbildung, obwohl Silicide dieser Elemente bekannt sind. Aufgrund der Verfügbarkeit, Verarbeitung, Eigenschaften (z. B. Dichte, Schmelzpunkt, vgl. Tab. 6.1) und Legierungsbildung von Na, Ag, Au, Pd, Pt, Re und Te wurden ebenfalls keine weiteren Versuche durchgeführt.

Wie erwähnt, bestünde das Gefüge eines idealen Verbundwerkstoffs Mg₂Si/X aus Mg₂Si-Körnern umgeben von einer weiteren duktilen Komponente. Dies erfordert jedoch von der Komponente X keine Reaktionen oder Mischkristallbildungen mit Mg oder Si, was bei keinem der untersuchten Metalle gefunden wurde. Da jedoch nur ein geringer Teil der Silicide V₅Si₃ bzw. Cr₅Si₃ neben Mg₂Si, Mg und V bzw. Cr laut XRPD vorlagen, wurden Ultraschall-Untersuchungen an diesen Verbundwerkstoffen durchgeführt, deren Werte für den E-Modul in **Abb. 3.72** in Abhängigkeit von der Dichte im Vergleich zu Mg₂Si dargestellt sind. Des Weiteren wurde ein Verbundwerkstoff (Mg₂Si)₆₀(V₅Si₃)₄₀ untersucht, der neben einer relativ hohen Dichte von 3,4 g/cm³ ebenfalls

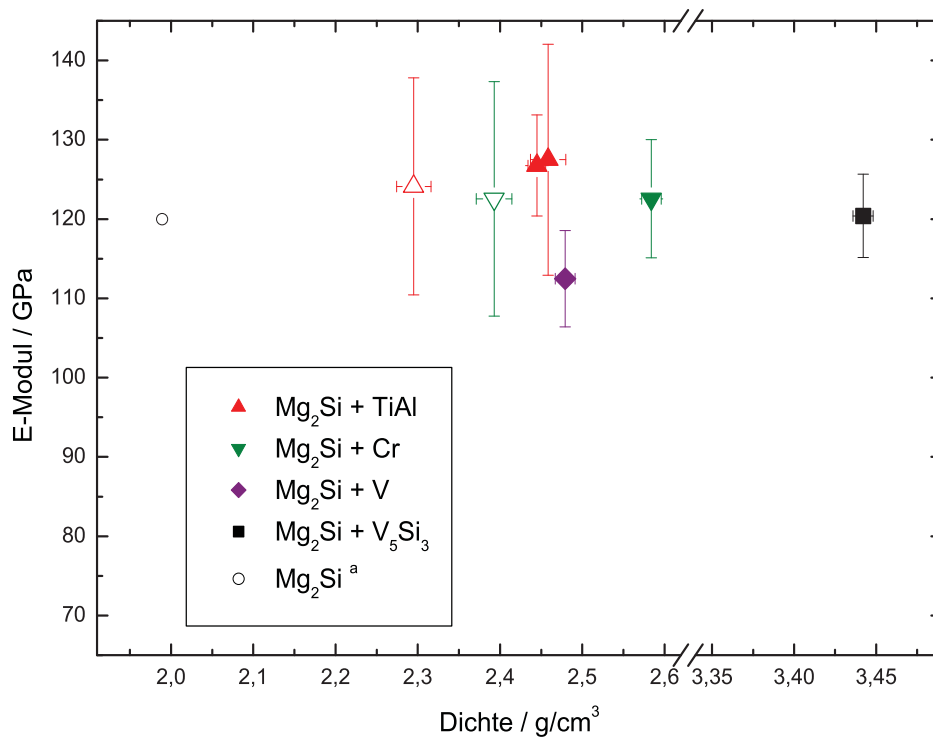


Abb. 3.72: Abhängigkeit des durch das Impulshochverfahren ermittelten E-Moduls von der Dichte von Mg₂Si/X-Verbundwerkstoffen. Die offenen Symbole bedeuten einen (Mg₂Si)₇₀X₃₀- und die geschlossenen einen (Mg₂Si)₆₀X₄₀-Verbundwerkstoff. Zum Vergleich ist der Wert des E-Moduls von Mg₂Si (a) aus [53] angegeben.

einen Wert des Ultraschall-E-Moduls von 120 GPa zeigt. Demnach scheint nahezu unabhängig von der Einlagerungskomponente der gleiche Wert des E-Moduls von ca. 120 GPa für die Verbundwerkstoffe vorzuliegen, obwohl durch die unterschiedlichen E-Moduli z. B. der Elemente V mit 128 GPa und Cr mit 280 GPa eine Tendenz erkennbar sein sollte. Daraus könnte man schlussfolgern, dass die mechanischen Eigenschaften der Mg₂Si/X-Verbundwerkstoffe durch die Mg₂Si-Phase dominiert werden.

Der konstante Wert des E-Moduls kann durch das Gefüge, wie in **Abb. 3.73** für die Verbundwerkstoffe (Mg₂Si)₆₀(Cr)₄₀ und (Mg₂Si)₆₀(TiAl)₄₀ dargestellt, teilweise erklärt werden. So werden die Ultraschallwellen vor allem an Grenzflächen wie Poren und Phasengrenzen durch Streuung und Absorption geschwächt. Da die Gefüge der Verbundwerkstoffe ähnlich aufgebaut sind, ist der Einfluss der Einlagerungskomponente in die Mg₂Si-Matrix vermeintlich unabhängig von deren mechanischen Eigenschaften. Die Streuung der Ultraschallwellen an den Grenzflächen scheint durch die unterschiedliche Form und Größe der Einlagerungsphase anders zu sein. Eine stärkere Schwächung im Fall von Cr mit dem E-Modul von 280 GPa könnte durch die Bildung der Silicide Cr₅Si₃ und Cr₃Si erklärt werden. Der Einfluss weiterer Faktoren auf die Schwächung der Ultraschallwellen wie Spannungen im Gefüge, vor allem an den Grenzflächen, die Beschaffenheit der Korngrenzen oder Gitterdefekte wie Versetzungen sind aufgrund der dafür notwendigen umfangreichen Untersuchungen nicht durchgeführt worden.

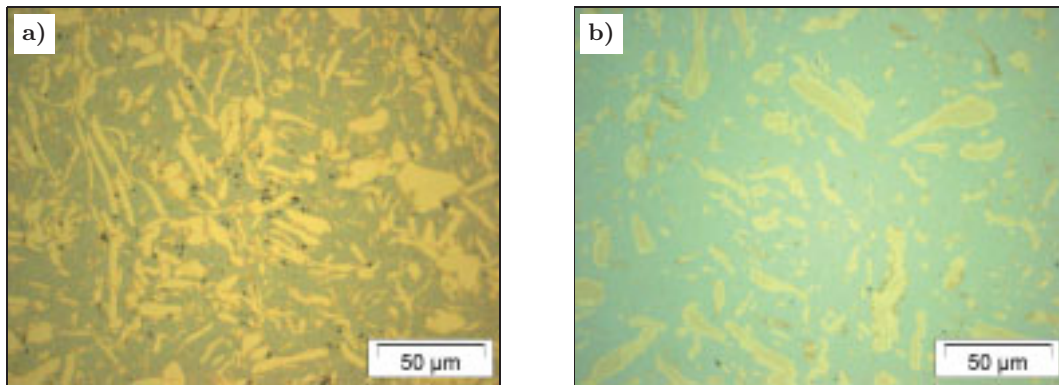


Abb. 3.73: Lichtmikroskopische Abbildung in **a)** des Gefüges eines $(\text{Mg}_2\text{Si})_{60}(\text{Cr})_{40}$ - und **b)** $(\text{Mg}_2\text{Si})_{60}(\text{TiAl})_{40}$ -Verbundwerkstoffs. Hell erscheint die Einlagerungskomponente Cr bzw. TiAl in der dunklen Mg_2Si -Matrix. Die schwarzen Bereiche sind Poren.

Erstaunlicherweise finden sich z. B. in der sehr umfangreichen Quelle über die Werkstoffprüfung mittels Ultraschall [215] nur wenige Beispiele (Grauguss + Graphitteilchen, poröses Kupfer), die den Einfluss des Gefüges von mehrkomponentigen Materialien im Sinne der hier erzeugten Verbundwerkstoffe untersuchen. Ebenso wird auf die theoretischen und messtechnischen Schwierigkeiten hingewiesen. So kann, wie oben beschrieben, nur vermutet werden, dass der Einfluss der unterschiedlichen Faktoren (Partikelform, -verteilung und -größe, Kontaktstellen zwischen Matrix und Einlagerungskomponente, Spannungen im Gefüge) die zu erwartende Abhängigkeit des E-Moduls vom verwendeten Verbundwerkstoff nicht erkennen lässt.

Um mögliche Reaktionen mit den Ausgangsstoffen Mg bzw. MgH_2 oder Si zu reduzieren, wurde gepulvertes, vorreagiertes Mg_2Si als Ausgangsstoff verwendet, und mit Al, Ti bzw. TiAl in Pulverform in der Planetenkugelmühle vermischt. Die SPS-Präparation erfolgte mit einer Heizrate von 50 K/min auf 600 °C, gefolgt von einer Haltezeit von 5 min, um möglichen unerwünschten Phasenbildungen entgegenzuwirken.

In **Abb. 3.74** sind der Biegewert, die Biegebruchspannung und die Randfaserdehnung von Mg_2Si -Verbundwerkstoffen dargestellt. Im Vergleich zu dem aus MgH_2 und Si erzeugten Mg_2Si -Mg-Verbundwerkstoff wurde eine Pulvermischung aus Mg_2Si und dem jeweiligen Metall hergestellt und im SPS-Prozess verdichtet. Deutlich ist der Unterschied im Verlauf des Biegewertes mit der chemischen Zusammensetzung zu erkennen. Sinkt der Biegewert im Falle des aus MgH_2 und Si hergestellten Mg_2Si -Mg-Verbundwerkstoffs mit steigendem Mg-Gehalt, wie dies zu erwarten ist, beobachtet man ein entgegengesetztes Verhalten bei den aus vorreagiertem Mg_2Si erzeugten Verbundwerkstoff mit Al, TiAl und Mg. Bis auf die Proben mit 40 At.% TiAl liegen die Biegewerte unterhalb derer aus MgH_2 und Si synthetisierten Proben. Im Gefüge sind deutlich große, rechteckige Mg_2Si -Partikel zu erkennen, die von der jeweiligen Komponente und/oder Poren umgeben sind. Durch die kurzen Sinterzeiten wird eine Diffusion von Mg oder Si in die umgebende Komponente verhindert. Sie resultieren in einer schlechteren Verbindung und spiegelt sich im Dreipunktbiegeversuch wider. Mit steigendem Gehalt der Einlagerungsphase nimmt der Anteil an Kontaktbildungen zwischen Mg_2Si und Al, TiAl oder Mg zu, wodurch die Festigkeit steigt.

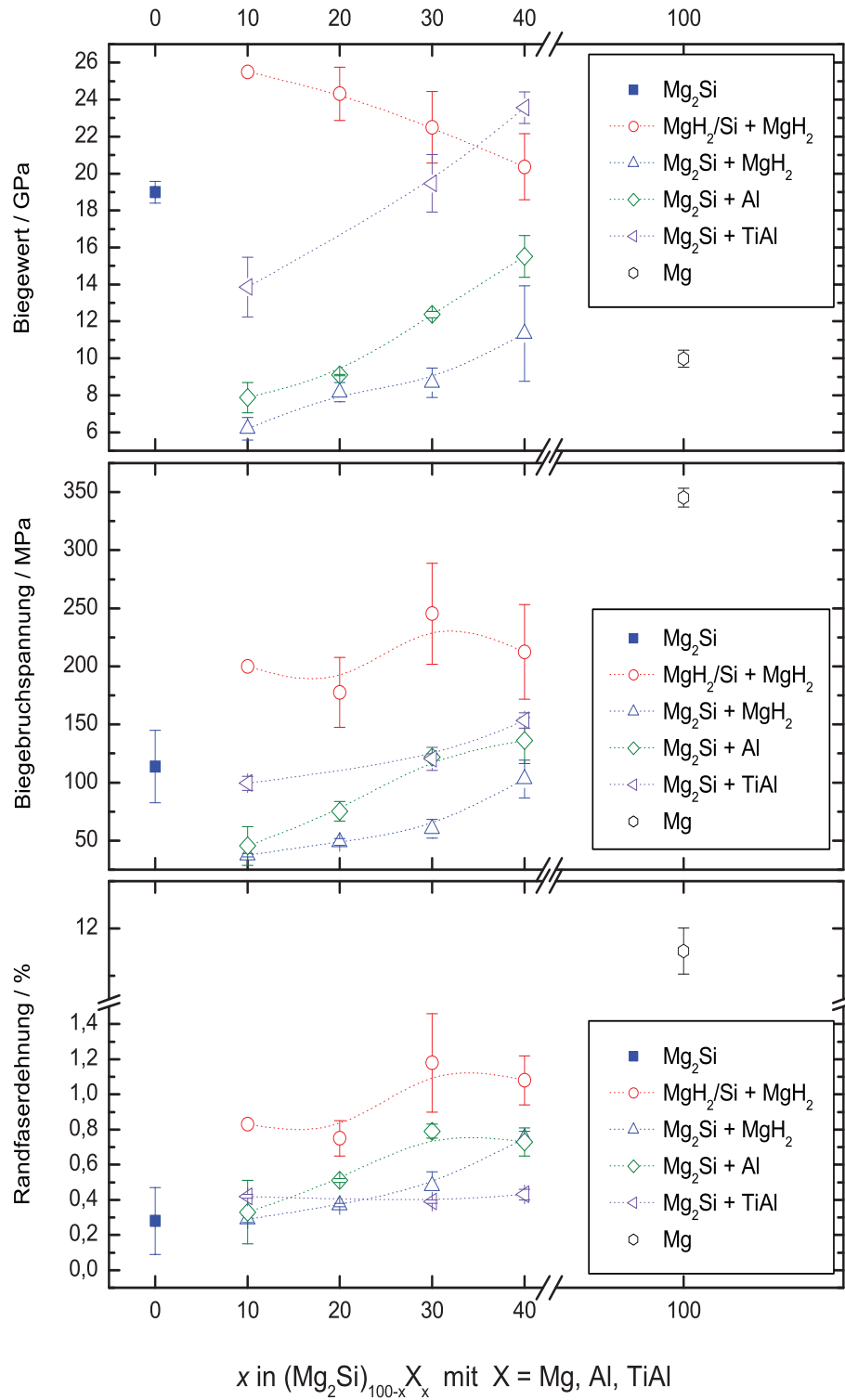


Abb. 3.74: Darstellung des Biegewertes, der Biegebruchspannung und der Randfaserdehnung von $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{X}$ -Verbundwerkstoffen.

3.6.4 Schlussfolgerung

Die Kennwerte aus dem Dreipunktbiegeexperimenten (Biegewert, Biegebruchspannung, Randfaserdehnung) ermöglichen einen Vergleich der hier untersuchten Materialien, die sowohl die SPS-Proben als auch Vergleichsproben (Al, WC) einschließt, untereinander. Ein Vergleich des Biegewertes, welcher sich aus dem Biegeexperiment ermitteln lässt und dem E-Modul aus Ultraschallmessungen, ist aufgrund der unterschiedlichen Methoden nicht sinnvoll. Es kann eine gute Übereinstimmung des E-Moduls aus Ultraschallmessungen mit den Literaturdaten festgestellt werden.

Aufbauend auf den hier dargestellten Ergebnissen ist eine Optimierung der mechanischen Eigenschaften möglich. Dies kann sowohl durch die Pulverherstellung als auch durch die Synthesebedingungen im Hinblick auf eine günstigere Verteilung der Komponenten in den Verbundwerkstoffen, eine geringer Korngröße und eine verbesserte Kontaktbildung der Grenzfläche $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{X}$ erreicht werden.

3.6.5 Zusammenfassung

Bisher konnte bis auf die in Abschnitt 3.3.2 genannte Dotierung von Mg_2Si mit Cu und Ag bei keinem der untersuchten Metalle eine Löslichkeit in Mg_2Si festgestellt werden.

Aus den Dreipunktbiegeexperimenten ist deutlich das spröde Materialverhalten sowohl von Mg_2Si als auch der Mg_2Si -Verbundwerkstoffe zu erkennen. Der $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Mg}$ -Verbundwerkstoff aus einem Pulvergemisch MgH_2/Si zeigt unabhängig vom Mg-Gehalt einen vergleichbaren E-Modul wie die auf gleiche Weise erzeugten Mg_2Si -Proben, was sich durch die Ultraschall-Impuls-Echo-Methode erklären lässt.

Aus den Daten des Dreipunktbiegeversuches ergibt sich für den $(\text{Mg}_2\text{Si})_{70}\text{Mg}_{30}$ -Verbundwerkstoff ein doppelt so hoher Wert der Biegebruchspannung wie für Mg_2Si . Der Wert der Randfaserdehnung ist viermal so hoch.

Die Herstellung weiterer Verbundwerkstoffe aus den Pulvermischungen $\text{MgH}_2/\text{Si}/\text{TiH}_2$ (Cr, Mo, V) resultierte in der Bildung von Siliciden neben der Existenz von Mg_2Si , Ti, Cr, Mo, V und Mg. Die Werte für den E-Modul aus Ultraschallmessungen mit ca. 120 GPa sind nahezu unabhängig von der Einlagerungskomponente. Die Biegebruchspannung und die Randfaserdehnung von Mg_2Si können durch einen $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{X}$ -Verbund erhöht werden, wobei der aus einer MgH_2/Si -Pulvermischung erzeugte Verbund die günstigsten Eigenschaften aufweist.

Der Einsatz von vorlegiertem Mg_2Si ist notwendig, um unerwünschten Phasenbildungen entgegenzuwirken, jedoch mit dem Nachteil einer schlechteren Bindung zwischen Mg_2Si und X. Die Biegebruchspannung und Randfaserdehnung sind niedriger als bei dem oben genannten $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Mg}$ -Verbundwerkstoff aus MgH_2/Si . Durch ein Gemisch aus Mg_2Si und X (X = Mg, Al, TiAl) können die Biegebruchspannung und die Randfaserdehnung im Vergleich zu Mg_2Si erhöht werden. Den größten Einfluss dabei hat die Grenzfläche zwischen Mg_2Si und der Einlagerungskomponente X. Demnach ist es notwendig, diese Grenzfläche durch eine möglichst geringe Pulverpartikelgröße des Mg_2Si zu vergrößern und eine homogene Pulvermischung zu erzeugen. Entsprechend können durch eine vergleichbar größere Grenzfläche zwischen Mg_2Si und Mg durch

den Einsatz der Pulvermischung MgH_2/Si bei der Synthese des $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Mg}$ -Verbundwerkstoffs die Biegebruchspannung und Randfaserdehnung erhöht werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die umfangreichen Untersuchungen ausgewählter Mg_2Si -basierter Materialien innerhalb dieser Arbeit zeigen neue Wege für die Anwendung der SPS-Technik in der Grundlagen- als auch angewandten Forschung und liefern entscheidendes, neues Material für die Charakterisierung der Li-Verbindungen $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$).

Aufbauend auf der Arbeit [71] und den hier dargestellten Resultaten ergeben sich sowohl neue Möglichkeiten der Synthese, basierend auf dem SPS-Prozess (in Verbindung mit der Pulverherstellung, -verarbeitung und einem entsprechenden Werkzeugdesign), als auch eine Optimierung der Materialeigenschaften von Verbundwerkstoffen durch Nutzung dieser Technik.

Die ternären Phasen $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{X}_x$ ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) und $\text{Mg}_{2-x/2}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$

Die pulvermetallurgische Herstellung der Phasen $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{X}_x$ ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Sn}$ und Pb) und der Phase $\text{Mg}_{2-x/2}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ gelang in dieser Arbeit erstmals mit Hilfe der SPS-Technik aus kugelmahlenden Pulvergemischen ($\text{MgH}_2, \text{Si}, \text{X}$). Dadurch können die schmelzmetallurgischen Probleme des hohen Dampfdruckes von Mg und die Reaktivität der Schmelze mit Tiegelmaterialien und der Atmosphäre gelöst werden. Ein weiterer Vorteil ist die Realisierung von Probenformen durch ein geeignetes Werkzeug und den entsprechenden SPS-Prozess. Damit lassen sich auf einfachem Weg z. B. stäbchenförmige, kompakte Proben erzeugen, die für weitere Untersuchungen wie z. B. die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften zur Verfügung stehen.

Im System Mg_2Si - Mg_2Ge konnte die aus der Literatur bekannte vollständige Substitutionsmischkristallreihe anhand der SPS-Proben nachvollzogen werden. Die Grenzen der aus der Literatur bekannten Mischungslücke im System Mg_2Si - Mg_2Sn konnten neu bestimmt werden. Der Existenzbereich des Si- bzw. Sn-reichen Mischkristalls ist im Vergleich zur Literatur kleiner. Ein geringer Teil Pb kann Si in Mg_2Si substituieren.

Mit einer Veränderung des Mg-Si-Verhältnisses bildet sich bei Erhalt der Kristallstruktur von Mg_2Si der Mischkristall $\text{Mg}_{2-x/2}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$. Si wird durch Sb im Verhältnis 1:1 substituiert. Dabei ergibt sich ladungsbedingt eine Leerstelle der Mg-Positionen ($\text{Mg}_8\text{Si}_4 \rightarrow \text{Mg}_7\Box\text{Si}_2\text{Sb}_2$). Der Existenzbereich des Mischkristalls $\text{Mg}_{2-x/2}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ konnte sowohl aus der Untersuchung von SPS- als auch schmelzmetallurgisch erzeugter Proben bestimmt werden. Dabei verschiebt sich die aus der Literatur bekannte Grenze von $x = 0,57$ auf $x = 0,63$ in $\text{Mg}_{2-x/2}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$. Ist $x > 0,63$ findet sich neben $\text{Mg}_{1,69}\text{Si}_{0,37}\text{Sb}_{0,63}$ die Mg_3Sb_2 -Phase.

Anhand der Untersuchungen ist bisher kein System bekannt, bei dem eine dritte Komponente in Mg_2Si gelöst werden kann. Die Bildung ternärer Phasen wie z. B. $\text{Cu}_{1,44}\text{MgSi}_{0,56}$ oder binärer Phasen wie z. B. MgAg wird in den Systemen Mg-Si-Cu bzw. Mg-Si-Ag beobachtet. Allerdings

ist, wie aus der Literatur bekannt, eine Dotierung von Mg_2Si z. B. mit Kupfer oder Silber mit Gehalten bis zu 0,3 At.% möglich.

Die ternären Phasen $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$)

Der Einbau von Li in Mg_2Si wurde in dieser Arbeit erstmalig durch die SPS-Festkörperreaktion aus LiH, MgH_2 und Si untersucht. Die Synthese der Li-armen $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phasen gelingt schon bei Temperaturen von max. 700 °C. Allerdings sind die SPS-Proben extrem spröde und reagieren, bedingt durch den apparativen Aufbau der zu dieser Zeit verfügbaren SPS-Anlage, mit Sauerstoffkontaminationen und zerfallen in mm-große Bruchstücke, die für umfangreichere Untersuchungen ungeeignet sind. Deswegen wurde im System Li-Mg-Si die Schmelzsynthese dieser extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben unter Argon-Schutzgas aus den Elementen mit anschließender Wärmebehandlung bei 200 °C angewendet. Dabei lassen sich drei unterschiedliche kubische $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phasen mit $0 < x < 0,8$ auf der Mg_2Si -reichen Seite des ternären Systems finden.

Mg wird durch Li im Verhältnis 1 zu 2 substituiert. Geometrisch betrachtet sollte ein Li-Atom das Mg-Atom auf dem Tetraederplatz substituieren und das zweite Li-Atom den Oktaederplatz besetzen. Um die veränderten Ladungen im Raum des zuvor mit Mg besetzten Tetraederplatzes auszugleichen, müßten die Li-Atome möglichst nah beieinander sein, wodurch diese aus ihren idealen Lagen ausgelenkt werden und eine Verzerrung des Kristallgitters bewirken. Mit steigendem Li-Gehalt können röntgenographisch zwei strukturelle Umwandlungen, ausgehend von der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ für Mg_2Si zu $P\bar{4}3m$ und $P\bar{4}3m$, mit der Bildung einer Überstruktur mit $a' = 2a$ bestimmt werden. Damit ist ein experimenteller Nachweis für diese Verzerrung erbracht. Das Strukturmodell, in dem die Oktaederlücken von Mg_2Si durch Li partiell besetzt sind und eine Li/Mg-Mischbesetzung der von Si tetraedrisch umgebenen Mg-Positionen vorliegt, beschreibt die röntgenographischen Daten bei den Li-armen Phasen $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ mit $0 < x < 0,65$ ($Fm\bar{3}m$, $P\bar{4}3m$) am besten. Die Struktur der Li-reichen Phasen mit $0,65 < x < 0,8$ kann mit einem Modell der Überstruktur $a' = 2a$ durch ein nahezu unverändertes Si-Gitter beschrieben werden. Die Li-Atome befinden sich dabei **nicht** in der idealen Oktaederpositionen, sondern sind zu dem benachbarten Li-Atom im Raum der Tetraederlücke verschoben. Ebenso ist die Position des Atoms, welches sich auf dem benachbarten Tetraederplatz befindet, leicht versetzt. Es ist zu vermuten, dass die Mischbesetzung der ursprünglichen Mg-Positionen mit Li/Mg einer Ordnung mit alternierenden Li- bzw. Mg-reichen Schichten unterliegt, wodurch sich die XRPD-Daten und die elektrischen Eigenschaften erklären lassen.

Die geringen Verzerrungen in der Struktur der $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phasen lassen sich eindeutig durch Li-MAS-NMR-Signale belegen, die empfindlich auf die unterschiedlichen chemischen Umgebungen des Li-Atoms reagieren. Allerdings ist die Bestimmung der exakten kristallographischen Positionen bisher nicht gelungen. Einen Aufschluss könnten Tieftemperaturmessungen an Einkristallen durch Röntgen- (Synchrotron-) oder Neutronenstrahlen geben, die in dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden. Durch die hochenergetische Synchrotronstrahlung ist eine bessere Auflösung möglich, so dass Gitterverzerrungen erkennbar sind. Daraus sollten sich weitere wichtige Details ergeben, die bei der Strukturbestimmung verwendet werden können.

Der steigende Li-Gehalt in $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ ist mit einem Sinken des Schmelzpunktes, einer verstärkten Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit und einer Vergrößerung des Gitterparameters verbunden. Der Übergang vom halbleitenden zum metallischen Zustand konnte in dieser Arbeit erstmalig gezeigt werden, was auf eine Veränderung der elektronischen Struktur mit steigendem Li-Gehalt hinweist. Erwägt man mögliche Anwendungen der $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Verbindung, könnte man durch eine Optimierung der Zusammensetzung ein Material erzeugen, welches einen temperaturunabhängigen elektrischen Widerstand zeigt.

Die mechanische Charakterisierung der $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phasen wurde in dieser Arbeit erstmalig durchgeführt. Die Messung der Vickershärte zeigt bei den Li-armen Proben im Vergleich zu Mg_2Si eine um 33 % höhere Härte. Im Gegensatz dazu sinkt die Härte der Li-reichen Proben auf 80 %.

Im Hinblick auf die Anwendung von Mg_2Si als Anodenmaterial für Li-Batterien konnte eindeutig gezeigt werden, dass es im thermodynamischen Gleichgewicht bei 200 °C zu einer Phasenbildung $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ kommt. Deshalb ist es unter diesen Bedingungen nicht möglich, eine Intercalation von Li in Mg_2Si zu bewirken, wie dies in der Literatur beschrieben wird. Eine Anwendung als Elektrodenmaterial ist demnach auszuschließen.

In Analogie zu $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ waren auch für $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) ähnliche strukturelle Verhalten röntgenographisch zu beobachten. Für die Ge-Verbindung konnte erstmals eine strukturelle Umwandlung von $Fm\bar{3}m$ zu $P\bar{4}3m$ ($a' = 2a$) mit steigendem Li-Gehalt wie bei $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ detektiert werden. Für die Sn- und Pb-Verbindung wird ein ähnliches Verhalten vermutet, welches jedoch mit den hier angewandten Methoden nicht nachgewiesen werden konnte. Der lineare Anstieg des Gitterparameters mit steigendem Li-Gehalt belegt die Existenz des $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{X}$ -Mischkristalls ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$). Eine Intercalation für Li in Mg_2X ist demnach nicht möglich.

Auf der Li-reichen Seite im System Li-Mg-Si war es möglich durch umfangreicher Untersuchungen dieser extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen neue Daten zu gewinnen. Durch verbesserte Messmethoden konnten die in der Literatur bekannten Daten präzisiert und das bestehende Wissen erweitert werden.

Entsprechend der $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Si}$ -Phasen wäre der Härteverlauf und die elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Li-Gehalts für $0 < x < 1$ der $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{X}$ -Phasen ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) zu prüfen, was vor allem für die als metallisch charakterisierte Mg_2Pb -Phase interessant ist. Neben den hier ermittelten kubischen $\text{Li}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{X}$ -Phasen sind bisher noch keine Li-reichen Phasen in den Systemen mit Ge, Sn und Pb bekannt, woraus weitere umfangreiche Forschungsaufgaben folgen. Hinsichtlich der mechanischen und elektrischen Eigenschaften sowie der strukturellen Veränderung sollte das System Li-Mg-Si-Sb untersucht werden, um die Analogie zu prüfen und die bisherigen Erkenntnisse zu bestätigen.

Die Verbundwerkstoffe basierend auf Mg_2Si

Das spröde Materialverhalten von Mg_2Si -Proben kann durch einen pulvermetallurgisch erzeugten Verbundwerkstoff mit Mg reduziert werden. Die Proben, die aus einer entsprechenden Pulvermischung MgH_2/Si mit Hilfe der SPS-Technik erzeugt wurden, zeigen eine homogene Verteilung

der Komponenten in einem dichten Gefüge. Im Vergleich zu den Mg_2Si -Proben ist bei einem $(\text{Mg}_2\text{Si})_{70}\text{Mg}_{30}$ -Verbundwerkstoff ein zweimal so hoher Wert der Biegebruchspannung und eine viermal so hohe Randfaserdehnung im Dreipunktbiegeversuch messbar. Die Werte des E-Moduls, welcher aus Ultraschallmessungen resultiert, variieren geringfügig mit der Zusammensetzung und werden mit steigendem Mg-Gehalt erwartungsgemäß kleiner.

Wird vorreagiertes Mg_2Si pulverisiert und mit Mg, Al oder TiAl vermischt und durch die SPS-Technik kompaktiert, liegen die Messwerte dieser Verbundwerkstoffe für die Biegebruchspannung und die Randfaserdehnung unterhalb der Werte des oben beschriebenen Verbundes. Das kann durch eine schlechtere Grenzflächenbindung zwischen Mg_2Si und der jeweiligen Komponente und eine höhere Porosität erklärt werden.

Demnach sollte durch den Einsatz von nanokristallinen Ausgangspulvern eine bessere Vermischung der Komponenten erreichbar sein. Durch die Anwendung der SPS-Technik kann mit Erhalt der nanoskaligen Kristalle eine Verdichtung des Pulvers erreicht werden, die eine größere Grenzfläche zwischen Mg_2Si und der weiteren Komponente bewirkt und z. B. im Fall von Ti zu einer höheren Festigkeit und Dehnbarkeit eines Verbundwerkstoffes führen sollte.

Die SPS-Technik

Basierend auf vorangegangenen Arbeiten konnte innerhalb dieser Arbeit durch die Verwendung von MgH_2 die Strom-, Dichte- und Temperaturverteilung während des SPS-Prozesses innerhalb der Probe und des Werkzeuges beurteilt werden. MgH_2 zersetzt sich bei ca. 440 °C in Magnesium und Wasserstoff, verbunden mit der Umwandlung eines elektrisch isolierenden (MgH_2) in ein Material mit guter Leitfähigkeit (Mg). Deshalb eignet sich dieses Material hervorragend für die Charakterisierung der temperaturabhängigen Änderungen der Leistung des SPS-Systems und der damit verbundenen Effekte in der Probe und im Werkzeug. Eine Übertragung und ein Vergleich dieser Resultate auf die bestehenden und neu entwickelten SPS- bzw. FAST-Systeme mit deutlich größeren Probendimensionen (Probendurchmesser 300 mm und größer) kann entscheidende Erkenntnisse für die Entwicklung dieser Anlagentechnik liefern.

Wie anfangs erwähnt, gelingt durch ein geeignetes Werkzeugdesign die Herstellung endformnaher Proben. Basierend auf diesen Erkenntnissen können Werkzeuge konstruiert werden, die die Herstellung von Gradientenwerkstoffen erlauben. So könnte durch die geeignete Anordnung elektrisch leitender und isolierender Bestandteile der Matrize und/oder Stempel bestimmte Bereiche der Probe gezielt manipuliert werden. So lassen sich beispielsweise Dichtegradienten in der Probe einstellen. Dadurch könnten die Materialeigenschaften an die lokal unterschiedlichen Anforderungen des Werkstücks angepasst werden.

5 Literaturverzeichnis

- [1] TOKITA, M.: Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology - Funktionally Gradient Materials and Unique Synthetic Processing Methodes from Next Generation of Powder Technology. In: *Journal of the Society of Powder Technology Japan* 30 (1993), Nr. 11, S. 790–803
- [2] TOKITA, M.: Mechanism of spark plasma sintering and its application to ceramics. In: *Nyn Seramik* 10 (1997), S. 43–53
- [3] SCHATT, W. ; WORCH, H.: *Werkstoffwissenschaft*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, 1996
- [4] GROSCH, G. H. ; RANGE, K. J.: Studies on AB₂-type intermetallic compounds, I. Mg₂Ge and Mg₂Sn: single-crystal structure refinement and ab initio calculations. In: *Journal of Alloys and Compounds* 235 (1995), Nr. 2, S. 250–255
- [5] NESPER, R.: *Synthese, Struktur und Eigenschaften von Verbindungen im Grenzbereich zwischen ZINTL-Phasen und Metallen*. Habilitationsschrift, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, 1988
- [6] BEER, S.: Struktur und Eigenschaften neuentwickelter Mg-Mg₂Si-Leichtbaulegierungen. In: *Fortschritt-Berichte VDI* 5 Grund- und Werkstoffe (1995), Nr. 389
- [7] LÜDECKE, D.: Phase Diagram and Thermochemistry of the Al-Mg-Si System. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 77 (1986), S. 278–283
- [8] SCHÜRMAN, E. ; FISCHER, A.: Teil 2. Zweistoffsystem Magnesium Silicium. In: *Giessereiforschung* 29 (1977), Nr. 3, S. 111–113
- [9] YAN, X.-Y. ; ZHANG, F. ; CHANG, Y. A.: A Thermodynamic Analysis of the Mg-Si System. In: *Journal of Phase Equilibria* 21 (2000), Nr. 4, S. 379–384
- [10] KEVORKOV, D. ; SCHMID-FETZER, R. ; ZHANG, F.: Phase equilibria and thermodynamics of the Mg-Si-Li system and remodeling of the Mg-Si system. In: *Journal of Phase Equilibria & Diffusion* 25 (2004), S. 140–151
- [11] VILLARS, P.: *Pearson's Handbook Desk Edition*. ASM International, Materials Park, OH 44073, 1997
- [12] WELLS, A. F.: *Structural inorganic chemistry*. Oxford University Press, 1984
- [13] KREBS, H.: Der Einfluss homöopolarer Bindungsanteile auf die Struktur anorganischer Salze. II. Halbleiter und legierungsartige Phasen. In: *Acta Crystallographica* 9 (1956), S. 95–108
- [14] WELKER, H.: Halbleitende Verbindungen mit vorwiegend homöopolarem Charakter. In: *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften* 29 (1956), S. 275–343
- [15] NUDELMAN, H. B. ; JOHNSON, S. H. ; BARNES, R. G.: Electron Spin Resonance of Mg²⁺ in Mg₂Si. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 26 (1965), S. 1035–1037
- [16] BEVOLO, A. J. ; SHANKS, H. R.: Valence band study of Mg₂Si by Auger spectroscopy. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 1 (1983), Nr. 2, S. 574–577
- [17] BENHELAL, O. ; CHAHED, A. ; LAKSARI, S. ; ABBAR, B. ; BOUHAFS, B. ; AOURAG, H.: First-principles calculations of the structural, electronic and optical properties of IIA-IV antiferroite compounds. In: *Physica Status Solidi (b)* 242 (2005), Nr. 10, S. 2022–2032

- [18] HUTCHINGS, M. T. ; FARLAY, T. W. D. ; HACKETT, M. A. ; HAYES, W. ; HULL, S.: Neutron Scattering Investigation of Lattice Dynamics and Thermally Induced Disorder in the Antifluorite Mg_2Si . In: *Solid State Ionics* 28-30 (1988), S. 1208–1212
- [19] VAN BUUREN, M. R. J. ; VOERMANS, F. ; VAN KEMPEN, H.: Bonding in Mg_2Si Studied with X-ray Photoelectron Spectroscopy. In: *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995), Nr. 23, S. 9519–9522
- [20] AGEJEW, N. W. ; GUSEWA, L. N.: Experimental Study of the Electron Density in Crystals Communication 5. Electron Density in Mg_2Si . In: *Bulletin of the Academy of Science of the USSR, Division of Chemical Science* 1 (1952), S. 31–39
- [21] PANKE, D. ; WÖLFEL, E.: Die Verteilung der Valenzelektronen im Mg_2Si . In: *Zeitschrift für Kristallographie* 129 (1969), S. 9–28
- [22] COOPER, M. J. ; HARWELL, A. E. R. E. ; PANKE, D.: Anharmonic thermal vibrations in Mg_2Si . In: *Acta Crystallographica* A26 (1970), S. 292–293
- [23] ISHII, H. ; MATSUO, S. ; KARIMOV, P. ; TANAKA, K. ; KAWAI, J.: Effective charge on silicon atom in the metal silicides Mg_2Si and CaSi . In: *Physical Review B* 71 (2005), S. 205202–1–205202–5
- [24] CHU, W. K. ; LAU, S. S. ; MAYER, J. W. ; MÜLLER, H. ; TU, K. N.: Implanted noble gas atoms as diffusion markers in silicide formation. In: *Thin Solid Films* 25 (1975), Nr. 2, S. 393–402
- [25] CANNON, P. ; CONLIN, E. T.: Magnesium Compounds: New Dense Phases. In: *Science* 145 (1964), S. 487–489
- [26] SEIFERT, K.-F.: Untersuchungen zur Druck-Kristallchemie der AX_2 -Verbindungen. In: *Fortschritte der Mineralogie* 45 (1968), Nr. 2, S. 214–280
- [27] PEUN, T. ; HINZE, E. ; LAUTERJUNG, J.: Structure solution of high P/T Mg_2Si . In: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft* 7 (1995), Nr. 1, S. 183
- [28] WÖHLER, F.: Ueber das Siliciumwasserstoffgas. In: *Annalen der Chemie und Pharmacie* 107 (1858), S. 112–119
- [29] HÖNIGSCHMID, O.: *Karbide und Silizide*. Wilhelm Knapp, Halle a.S., 1914
- [30] MEYER, R. J. ; PIETSCH, E. H. E.: *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 27, Magnesium*. Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft, 1952
- [31] ANDERSEN, S. J. ; ZANDBERGEN, H. W. ; JANSEN, J. ; TRÆHOLT, C. ; TUNDAL, U. ; REISO, O.: The crystal structure of the β -phase in Al-Mg-Si alloys. In: *Acta Materialia* 46 (1998), Nr. 9, S. 3283–3298
- [32] ZANDBERGEN, H. W. ; ANDERSEN, S. J. ; JANSEN, J.: Structure Determination of Mg_5Si_6 Particles in Al by Dynamic Electron Diffraction Studies. In: *Science* 277 (1997), Nr. 5330, S. 1221–1225
- [33] SERIKAWA, T. ; HENMI, M. ; KONDOH, K.: Microstructure and Mg concentration of Mg-Si thin film deposited by ion beam sputtering on glass substrate. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 22 (2004), Nr. 5, S. 1971–1974
- [34] SERIKAWA, T. ; HENMI, M. ; YAMAGUCHI, T. ; OGINUMA, H. ; KONDOH, K.: Depositions and microstructures of Mg-Si thin film by ion beam sputtering. In: *Surface and Coatings Technology* 200 (2006), Nr. 14-15, S. 4233–4239
- [35] VOGEL, R.: Über Magnesium-Silicium. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 61 (1909), S. 46–53
- [36] LABOTZ, R. J. ; MASON, D. R.: The Thermal Conductivities of Mg_2Si and Mg_2Ge . In: *Journal of the Electrochemical Society* 110 (1963), Nr. 2, S. 121–126

-
- [37] VARIN, R. A. ; LI, G. ; GILL, J. S.: Processing, Microstructure and Fracture Behaviour of Magnesium Silicide Intermetallic Alloys. In: *Processing and Fabrication of Advanced Materials for High Temperature Applications - II*, The Minerals, Metals & Materials Society, 1993, S. 127–140
- [38] WÖHLER, L. ; SCHLIEPHAKE, O.: Die Silicide des Calciums und Magnesiums. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 151 (1926), S. 11–20
- [39] LABOTZ, R. J. ; MASON, D. R. ; O’KANE, D. F.: The Thermoelectric Properties of Mixed Crystals of $\text{Mg}_2\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. In: *Journal of the Electrochemical Society* 110 (1963), Nr. 2, S. 127–134
- [40] *CRC handbook of chemistry and physics*. Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio, 1999
- [41] ONARI, S. ; CARDONA, M. ; SCHÖNHERR, E. ; STETTER, W.: Effect of Stress on the Raman Spectra of Mg_2Si and Mg_2Sn . In: *Physica Status Solidi (b)* 79 (1977), S. 269–276
- [42] MASSALSKI, T.B.: *Binary Alloy Phase Diagrams*. Bd. Second Edition. ASM International, Materials Park, Ohio, 1990
- [43] LI, S. P. ; ZHAO, S. X. ; PAN, M. X. ; ZHAO, D. Q. ; CHEN, X. C. ; BARABASH, O. M.: Eutectic reaction and microstructural characteristics of Al(Li)- Mg_2Si alloys. In: *Journal of Materials Science* 36 (2001), S. 1569–1575
- [44] HAOUR, G. ; RUTTER, J. W.: Morphological Study of the Mg- Mg_2Si System Using The Technique of Selective Sublimation. In: *Journal of Crystal Growth* 22 (1974), S. 161–162
- [45] WANG, H. Y. ; JIANG, Q. C. ; MA, B. X. ; WANG, Y. ; WANG, J. G. ; LI, J. B.: Modification of Mg_2Si in Mg-Si alloys with K_2TiF_6 , KBF_4 and $\text{KBF}_4 + \text{K}_2\text{TiF}_6$. In: *Journal of Alloys and Compounds* 387 (2005), Nr. 1-2, S. 105–108
- [46] WINKLER, U.: Die elektrischen Eigenschaften der intermetallischen Verbindungen Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn und Mg_2Pb . In: *Helvetica Physica Acta* 28 (1955), S. 633–666
- [47] BRAUSE, M. ; BRAUN, B. ; OCHS, D. ; MAUS-FRIEDRICHS, W. ; KEMPTER, V.: Surface electronic structure of pure and oxidized non-epitaxial Mg_2Si layers on Si(111). In: *Surface Science* 398 (1998), Nr. 1-2, S. 184–194
- [48] AIZAWA, T. ; ICHIGE, K.-I.: Solid-State Synthesis of Mg_2Si via Bulk Mechanical Alloying. In: *Materials Science Forum* 350-351 (2000), S. 333–338
- [49] AIZAWA, T. ; SONG, R.: Mechanically induced reaction for solid-state synthesis of Mg_2Si and Mg_2Sn . In: *Intermetallics* 14 (2006), Nr. 4, S. 382–391
- [50] AIZAWA, T. ; SONG, R.: Solid-State Synthesis of Mg_2X (X=Si, Ge, Sn and Pb) via Bulk Mechanical Alloying. In: *Materials Science Forum* 534-536 (2007), S. 221–224
- [51] CLARK, C. R. ; WRIGHT, C. ; SURYANARAYANA, C. ; BABURAJ, E. G. ; FROES, F. H.: Synthesis of Mg_2X (X = Si, Ge, or Sn) intermetallics by mechanical alloying. In: *Materials Letters* 33 (1997), S. 71–75
- [52] FEHÉR, F. ; OCKLENBURG, F. J.: Darstellung von Magnesiumsilicid aus den Elementen durch Sinterung. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 530 (1985), Nr. 11, S. 187–190
- [53] FROMMEYER, G. ; BEER, S. ; VON OLDENBURG, K.: Microstructure and Mechanical Properties of Mechanically Alloyed Intermetallic Mg_2Si -Al Alloys. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 85 (1994), Nr. 5, S. 372–377
- [54] KONDOH, K. ; OGINUMA, H. ; YUASA, E. ; AIZAWA, T.: Solid-State Synthesis of Mg_2Si from Mg-Si Mixture Powder. In: *Materials Transactions* 42 (2001), Nr. 7, S. 1293–1300
- [55] KONDOH, K. ; OGINUMA, H. ; KIMURA, A. ; MATSUKAWA, S. ; AIZAWA, T.: In-Situ Synthesis of Mg_2Si Intermetallics via Powder Metallurgy Process. In: *Materials Transactions* 44 (2003), Nr. 5, S. 981–985

- [56] KONDOH, K. ; YUASA, E. ; AIZAWA, T.: Solid-State Synthesis of Mg_2Si Intermetallic Compound via Powder Metallurgy Process. In: *Materials Science Forum* 419-422 (2003), S. 745–750
- [57] LI, G. H. ; KONG, Q. P.: Processing and Thermal Stability of Nano- Mg_2Si Intermetallic Compound. In: *Scripta Metallurgica et Materialia* 32 (1995), Nr. 9, S. 1435–1440
- [58] LU, L. ; LAI, M. O. ; HOE, M. L.: Formation of nanocrystalline Mg_2Si and Mg_2Si dispersion strengthened Mg-Al alloy by mechanical alloying. In: *Nanostructured Materials* 10 (1998), Nr. 4, S. 551–563
- [59] LU, L. ; LAI, O. ; XUE, W. B. ; NG, S. Y.: Influence of Kinetic Energy on the Formation of Mg_2Si . In: *Zeitschrift für Metallkunde* 91 (2000), Nr. 8, S. 680–685
- [60] MUÑOZ-PALOS, J. M. ; ADEVA, P. ; CRISTINA, C.: Synthesis of Mg_2Si Powder by Mechanical Alloying and Its Consolidation. In: *Materials Transactions* 37 (1996), Nr. 10, S. 1606–1606
- [61] NIU, X. ; LU, L.: Formation of Magnesium Silicide by Mechanical Alloying. In: *Advanced Performance Materials* 3 (1997), S. 275–283
- [62] OGINUMA, H. ; KONDOH, K. ; YAMAGUCHI, T. ; YUASA, E.: Solid-state Synthesis of Magnesium Silicide via Repeated Plastic Working and Spark Plasma Sintering. In: *Materials Science Forum* 475-479 (2005), S. 2895–2898
- [63] RIFFEL, M. ; SCHILZ, J.: Mechanical Alloying of Mg_2Si . In: *Scripta Metallurgica et Materialia* 32 (1995), Nr. 12, S. 1951–1956
- [64] RIFFEL, M. ; SCHILZ, J.: Mill setting and microstructural evolution during mechanical alloying of Mg_2Si . In: *Journal of Materials Science* 33 (1998), S. 3427–3431
- [65] SCHILZ, J. ; RIFFEL, M. ; PIXIUS, K. ; MEYER, H.-J.: Synthesis of thermoelectric materials by mechanical alloying in planetary ball mills. In: *Powder Technology* 105 (1999), Nr. 1-3, S. 149–154
- [66] SENKOV, O. N. ; CAVUSOGLU, M. ; FROES, F. H.: Synthesis of a low-density Ti-Mg-Si alloy. In: *Journal of Alloys and Compounds* 297 (2000), Nr. 1-2, S. 246–252
- [67] SUGIYAMA, A. ; KOBAYASHI, K. ; MATSUMOTO, A. ; OZAKI, K. ; NISHIO, T.: Preparation of Mg_2Si - $FeSi_2$ Thermoelectric Device by MA-Pulsed Current Sintering Process. In: *Journal of the Japan Institute of Metals* 63 (1999), Nr. 9, S. 1145–1148
- [68] WACHTLER, M. ; SCHIFFINI, L. ; AMADEI, I. ; MORENO, J. S. ; SCROSATI, B. ; COCCO, G.: Evaluation of Alloys Synthesized By Mechanical Alloying as Potential Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. In: *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials* 20-21 (2004), S. 263–268
- [69] WANG, L. ; QIN, X. Y.: The effect of mechanical milling on the formation of nanocrystalline Mg_2Si through solid-state reaction. In: *Scripta Materialia* 49 (2003), Nr. 3, S. 243–248
- [70] WANG, L. ; QIN, X. Y. ; XIONG, W. ; CHEN, L. ; KONG, M. G.: Thermal stability and grain growth behavior of nanocrystalline Mg_2Si . In: *Materials Science and Engineering A* 434 (2006), S. 166–170
- [71] SCHMIDT, J.: *Anwendung des Spark Plasma Sinterverfahrens für Präparationszwecke in der Festkörperchemie*, Technische Universität Dresden, Dissertation, 2003
- [72] SCHMIDT, M. ; SCHMIDT, J. ; GRIN, Yu. ; BÖHM, A. ; KIEBACK, B. ; SCHOLL, R. ; SCHUBERT, T. ; WEISSGÄRBER, T. ; ZUMDICK, M.: *Production of Mg_2Si and Ternary Compounds $Mg_2(Si, E)$ and $E = Ge, Sn, Pb$ and Transition Metals ($<10wt.%$) Made of MgH_2 and Silicon and Production of Magnesium Silicide Moulded Bodies by Pulse-Plasma Synthesis. Int. Patent PCT/EP2002/003953. 09.04.2002*
- [73] ACHARYA, H. N. ; DUTTA, S. K. ; BANERJEE, H. D.: Production of magnesium silicide and silane from rice husk ash. In: *Solar Energy Materials* 3 (1980), Nr. 3, S. 441–445
- [74] GHOSH, T. B. ; NANDI, K. C. ; ACHARYA, H. N. ; MUKHERJEE, D.: XPS studies of magnesium silicide obtained from rice husk. In: *Materials Letters* 11 (1991), Nr. 1,2, S. 6–9

-
- [75] BOSE, S. ; ACHARYA, H. N. ; BNERJEE, H. D.: Electrocal, thermal, thermoelectric and related properties of magnesium silicide semiconductor prepared from rice husk. In: *Journal of Materials Science* 28 (1993), Nr. 20, S. 5461–5468
- [76] GORANOVA, E. ; AMOV, B. ; BALEVA, M. ; TRIFONOVA, E. P. ; YORDANOV, P.: Ion beam synthesis of Mg₂Si. In: *Journal of Materials Science* 39 (2004), Nr. 5, S. 1857–1859
- [77] ANGELOV, Ch. ; MIKLI, V. ; AMOV, B. ; GORANOVA, E.: AFM and SEM Investigations of Ion Beam synthesized Mg₂Si Precipitates in Si Substrates. In: *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 7 (2005), Nr. 1, S. 369–372
- [78] MAHAN, J. E. ; VANTOMME, A. ; LANGOUCHE, G. ; BECKER, J. P.: Semiconducting Mg₂Si thin films prepared by molecular-beam epitaxy. In: *Physical Review B* 54 (1996), Nr. 23, S. 16965–16971
- [79] SONG, S. W. ; STRIEBEL, K. A. ; READE, R. P. ; ROBERTS, G. A. ; CAIRNS, E. J.: Electrochemical Studies of Nanocrystalline Mg₂Si Thin Film Electrodes Prepared by Pulsed Laser Deposition. In: *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003), Nr. 1, S. A121–A127
- [80] TAKAGI, N. ; SATO, Y. ; MATSUYAMA, T. ; TATSUOKA, H. ; TANAK, M. ; FENGMIN, C. ; KUWABARA, H.: Growth and structural properties of Mg₂Si and Ca₂Si bulk crystals. In: *Applied Surface Science* 244 (2005), Nr. 1-4, S. 330–333
- [81] VANTOMME, A. ; LANGOUCHE, G. ; MAHAN, J. E. ; BECKER, J. P.: Growth mechanism and optical properties of semiconducting Mg₂Si thin films. In: *Microelectronic Engineering* 50 (2000), Nr. 1-4, S. 237–242
- [82] ATANASSOV, A. ; ZLATEVA, G. ; BALEVA, M. ; GORANOVA, E. ; AMOV, B. ; ANGELOV, C. ; MIKLI, V.: Raman Scattering Characterization of Ion-Beam Synthesized Mg₂Si, 1 Influence of the Technological Conditions on the Formation of the Mg₂Si in (100) Si Matrix. In: *Plasma Processes and Polymers* 3 (2006), Nr. 2, S. 219–223
- [83] ZLATEVA, G. ; ATANASSOV, A. ; BALEVA, M. ; NICOLOVA, L.: Raman Scattering Characterization of Ion-Beam Synthesized Mg₂Si, 2 On the Orientational Growth of Mg₂Si Phase in (001) and (111) Si Substrates. In: *Plasma Processes and Polymers* 3 (2006), Nr. 2, S. 224–228
- [84] WITTMER, M. ; LÜTHY, W. ; VON ALLMEN, M.: Laser induced reaction of magnesium with silicon. In: *Physics Letters* 75A (1979), Nr. 1,2, S. 127–130
- [85] ANASTASSAKIS, E. ; HAWRANEK, J. P.: Elastic Constants of II-IV Semiconductors. In: *Physical Review B* 5 (1972), Nr. 10-15, S. 4003–4007
- [86] BUCHENAUER, C. J. ; CARDONA, M.: Raman Scattering in Mg₂Si, Mg₂Ge, and Mg₂Sn. In: *Physical Review B* 3 (1971), Nr. 8, S. 2504–2507
- [87] BAUCH, J. ; BERNHARDT, W. ; FINDEISEN, B. ; FISCHER, K. ; GESEMANN, R. ; HOPF, P. ; KÖHLER, R. ; KÜHN, G. ; NITZSCHE, K. ; STRAUBE, H. ; ULLRICH, H.-J. ; WIBBELER, H.: *Funktionswerkstoffe der Elektrotechnik und Elektronik*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1993
- [88] JACOBI, G.: Zur Molwärme des Mg₂Si. In: *Zeitschrift für Naturforschung* 21b (1966), S. 488–489
- [89] MELONI, F. ; MOOSER, E. ; BALDERESCHI, A.: Bonding Nature of Conduction States in Electron-Deficient Semiconductors: Mg₂Si. In: *Physica B* 117-118 (1983), S. 72–74
- [90] KOENIG, P. ; LYNCH, D. W. ; DANIELSON, G. C.: Infrared Absorption in Magnesium Silicide and Magnesium Germanide. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 20 (1961), Nr. 1-2, S. 122–126
- [91] VÁZQUEZ, F. ; FORMAN, R. A. ; CARDONA, M.: Electroreflectance Measurements on Mg₂Si, Mg₂Ge, and Mg₂Sn. In: *Physical Review* 176 (1968), S. 905–908
- [92] KRIVOSHEEVA, A. V. ; KHOLOD, A. N. ; SHAPOSHNIKOV, V. L. ; KRIVOSHEEV, A. E. ; BORISENKO, V. E.: Band Structure of Mg₂Si and Mg₂Ge Semiconducting Compounds with a Strained Crystal Lattice. In: *Semiconductors* 36 (2002), Nr. 5, S. 496–500

- [93] GALKIN, N. G. ; VAVANOVA, S. V. ; MASLOV, A. M. ; GALKIN, K. N.: Electrical and optical properties of thick Mg_2Si films on Si(111). In: *Fundamental Problems of Optoelectronics and Microelectronics* Bd. 5129, Proceedings of SPIE, 2003, S. 313–323
- [94] FOLLAND, N. O.: Self-Consistent Calculations of the Energy Band Structure of Mg_2Si . In: *Physical Review* 158 (1967), Nr. 3, S. 764–775
- [95] IMAI, Y. ; WATANABE, A.: Energetics of alkaline-earth metal silicides calculated using a first-principle pseudopotential method. In: *Intermetallics* 10 (2002), Nr. 2, S. 333–341
- [96] MORRIS, R. G. ; REDIN, R. D. ; DANIELSON, G. C.: Semiconducting Properties of Mg_2Si Single Crystals. In: *Physical Review* 109 (1958), Nr. 6, S. 1909–1915
- [97] WOOD, D. M. ; ZUNGER, A.: Electronic structure of generic semiconductors: Antifluorite silicide and III-V compounds. In: *Physical Review B* 34 (1986), S. 4105–4120
- [98] JIANG, H. Y. ; SHEN, Q. ; ZHAN, L. M.: Solid State Reaction Synthesis and Thermoelectric Properties of Mg_2Si doped with Sb and Te. In: *Journal of Wuhan University of Technology* 17 (2002), Nr. 2, S. 36–38
- [99] HELLER, M. W. ; DANIELSON, G. C.: Seebeck effect in Mg_2Si single crystals. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 23 (1962), Nr. 6, S. 601–610
- [100] NODA, Y. ; KON, H. ; FURUKAWA, Y. ; OTSUKA, N. ; NISHIDA, I. A. ; MASUMOTO, K.: Preparation and Thermoelectric Properties of $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0.0 < 0.4$) Solid Solution Semiconductors. In: *Materials Transactions* 33 (1992), Nr. 9, S. 845–850
- [101] TANI, J.-I. ; KIDO, H.: Thermoelectric properties of Bi-doped Mg_2Si semiconductors. In: *Physica B: Condensed Matter* 364 (2005), Nr. 1-4, S. 218–224
- [102] UMEMOTO, M. ; SHIRAI, Y. ; TSUCHIYA, K.: Thermoelectric Properties of Al-doped Mg_2Si . In: *The Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM4)*, 2001
- [103] AIZAWA, T. ; SONG, R. ; YAMAMOTO, A.: Thermoelectric Material Design in Pseudo Binary Systems of Mg_2Si - Mg_2Ge - Mg_2Sn on the Powder Metallurgy Route. In: *Materials Science Forum* 534-536 (2007), S. 1553–1556
- [104] BUL'ONKOV, N. A. ; SAKHAROV, V. V. ; GOGISHVILI, O. S.: Electric Properties of Magnesium Antimonide-doped Magnesium Silicide. In: *Neorganicheskie Materialy* 6 (1970), Nr. 10, S. 1744–1748
- [105] HOSONO, T. ; MATSUZAWA, Y. ; KURAMOTO, M. ; MOMOSE, Y. ; TATSUOKA, H. ; KUWABARA, H.: Simple Fabrication of Mg_2Si Thermoelectric Generator. In: *Solid State Phenomena* 93 (2003), S. 447–452
- [106] KAJIKAWA, T. ; KATSUBE, I. ; SUGIHARA, S. ; SOEJIMA, K.: Thermoelectric properties of sintered magnesium compounds. In: *Proceedings ICT '96*, 1996
- [107] KAJIKAWA, T. ; SHIDA, K. ; SUGIHARA, S. ; OHMORI, M. ; HIRAI, T.: Thermoelectric Properties of Magnesium Silicide Processed by Powdered Elements Plasma Activated Sintering Methode. In: *Proceedings ICT'97*, 1997
- [108] KAJIKAWA, T. ; SHIDA, K. ; SHIRAI, K. ; ITO, T.: Thermoelectric Figure of Merit of Impurity Doped and Hot-pressed Magnesium Silicide Elements. In: *Proceedings ICT '98*, 1998
- [109] RIFFEL, M. ; SCHILZ, J.: Mechanical alloyed $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ solid solutions as thermoelectric materials. In: *15th International Conference on Thermoelectrics*, 1996
- [110] RIFFEL, M.: *Evaluation von $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{Sn}_y$ -Legierungen und des thermischen Spritzens für thermoelektrische Anwendungen*, Technische Hochschule, Aachen, Dissertation, 1997

-
- [111] ZHANG, L. M. ; LENG, Y. G. ; JIANG, H. Y. ; CHEN, L. D. ; HIRAI, T.: Synthesis of $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ thermoelectric compound by solid phase reaction. In: *Materials Science and Engineering B* B86 (2001), S. 195–199
- [112] ZAITSEV, V. K. ; FEDOROV, M. I. ; GURIEVA, E. A. ; EREMIN, I. S. ; KONSTANTINOV, P. P. ; SAMUNIN, A. Y. ; VEDERNIKOV, M. V.: Highly effective $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ thermoelectrics. In: *Physical Review B* 74 (2006), S. 045207(1–5)
- [113] YASUKAWA, M. ; ITOH, S. ; KONO, T.: Thermoelectric properties of A-site doped perovskites $(\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})_{1-x}\text{M}_x\text{PbO}_3$ ($\text{M} = \text{La}, \text{K}$). In: *Journal of Alloys and Compounds* 390 (2005), Nr. 1-2, S. 250–254
- [114] YOSHINAGA, M. ; IDA, T. ; NODA, M. ; ENDO, T. ; TAKANASHI, Y.: Bulk crystal growth of Mg_2Si by the vertical Bridgman method. In: *Thin Solid Films* 461 (2004), Nr. 1, S. 86–89
- [115] NI, H. L. ; ZHU, T. J. ; ZHAO, X. B.: Thermoelectric properties of hydrothermally synthesized and hot pressed n-type Bi_2Te_3 alloys with different contents of Te. In: *Materials Science and Engineering B* 117 (2005), Nr. 2, S. 119–222
- [116] TAKEUCHI, S. ; HASHIMOTO, T. ; SUZUKI, K.: Plastic deformation of Mg_2Si with the C1 structure. In: *Intermetallics* 4 (1996), S. S147–S150
- [117] KIM, J. J. ; KIM, D. H. ; SHIN, K. S. ; KIM, N. J.: Modification of Mg_2Si morphology in squeeze cast Mg-Al-Zn-Si alloys by Ca or P addition. In: *Scripta Materialia* 41 (1999), Nr. 3, S. 333–340
- [118] YUAN, G. Y. ; LIU, Z. L. ; WANG, Q. D. ; DING, W. J.: Microstructure refinement of Mg-Al-Zn-Si alloys. In: *Materials Letters* 56 (2002), Nr. 1-2, S. 53–58
- [119] JIANG, Q. C. ; WANG, H. Y. ; WANG, Y. ; MA, B. X. ; WANG, J. G.: Modification of Mg_2Si in Mg-Si Alloys with Yttrium. In: *Materials Science and Engineering A* 392 (2005), Nr. 1-2, S. 130–135
- [120] KIM, H. ; CHOI, J. ; SOHN, H.-J. ; KANG, T.: The Insertion Mechanism of Lithium into Mg_2Si Anode Material for Li-Ion Batteries. In: *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999), Nr. 12, S. 4401–4405
- [121] QIN, Q. D. ; ZHAO, Y. G. ; LIANG, Y. H. ; ZHOU, W.: Effects of melt superheating treatment on microstructure of $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Al-Si-Cu}$ composite. In: *Journal of Alloys and Compounds* 399 (2005), Nr. 1-2, S. 106–109
- [122] DU, W. B. ; KONDOH, K. ; YUASA, E. ; TSUZUKI, R. ; AIZAWA, T.: In-situ solid-state synthesis of $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{MgO}/\text{Mg}$ composites. In: *Materials Science Forum* 419-422 (2003), S. 783–788
- [123] GRIBI, M. A.: *Bruchzähigkeit von Aluminium - Silizium - Magnesium - Gusslegierungen*, Technische Hochschule, Zürich, Dissertation, 1985
- [124] HENGCHENG, L. ; YU, S. ; GUOXIONG, S.: Restraining effect of strontium on the crystallization of Mg_2Si phase during solidification in Al-Si-Mg casting alloys and mechanisms. In: *Materials Science and Engineering A* 358 (2003), Nr. 1-2, S. 164–170
- [125] MABUCHI, M. ; KUBOTA, K. ; HIGASHI, K.: High strength and high strain rate superplasticity in a Mg- Mg_2Si composite. In: *Scripta Metallurgica et Materialia* 33 (1995), Nr. 2, S. 331–335
- [126] MABUCHI, M. ; HIGASHI, K.: Strengthening Mechanism of Mg-Si Alloys. In: *Acta Materialia* 44 (1996), Nr. 11, S. 4611–4618
- [127] MURAMATSU, H. ; KONDOH, K. ; YUASA, E. ; AIZAWA, T.: Mechanical Properties of $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Mg}$ Composites via Powder Metallurgy Process. In: *The Japan Society of Mechanical Engineers, International Journal Series A* 46 (2003), Nr. 3, S. 247–250
- [128] KONDOH, K. ; AIZAWA, T.: $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Mg}$ Composite Material via Solid-State Synthesis Processing. In: *PM World Congress, Orlando, 2002*, S. 115–128
- [129] SCHMID, E. E. ; VON OLDENBURG, K. ; FROMMEYER, G.: Microstructure and Properties of As-Cast Intermetallic $\text{Mg}_2\text{Si}-\text{Al}$ Alloys. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 81 (1990), Nr. 11, S. 809–815

- [130] SCHMID, E. E. ; HENNIG, W.: Intermetallische Leichtbauwerkstoffe für motorische Anwendungen. In: *2. Symposium für Materialforschung*, 1991
- [131] ZHANG, J. ; FAN, Z. ; WANG, Y. Q. ; ZHOU, B. L.: Microstructural development of Al-15wt.% Mg₂Si in situ composite with mischmetal addition. In: *Materials Science and Engineering A* 281 (2000), Nr. 1-2, S. 104–112
- [132] BEER, S. ; FROMMEYER, G. ; SCHMID, E. E. ; HELBIG, H.: Mg-Mg₂Si-Leichtbauwerkstoff als Kolbenlegierung. In: *VDI Berichte* 1080 (1994), S. 89–96
- [133] FEHÉR, F. ; SCHINKITZ, D. ; LWOWSKI, V. ; OBERTHÜR, A.: Über ein Schmelzverfahren zur Darstellung von Magnesiumsilicid. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 384 (1971), S. 231–234
- [134] FEHÉR, F. ; SCHINKITZ, D. ; SCHAAF, J.: Ein Verfahren zur Herstellung höherer Silane. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 383 (1971), S. 303–313
- [135] FEHÉR, F. ; BAIER, H. ; ENDERS, B. ; KRANCHER, M. ; LAAKMANN, J. ; OCKLENBURG, F. J. ; SKRODSKI, D.: Weitere Untersuchungen zur Darstellung eines Silangemisches. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 530 (1985), S. 191–195
- [136] YING, Y. ; GU, Y. ; LI, Z. ; GU, H. ; CHENG, L. ; QIAN, Y.: A simple route to nanocrystalline silicon carbide. In: *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004), Nr. 11, S. 4163–4166
- [137] PETTIGREW, K. A. ; LIU, Q. ; POWER, P. P. ; KAUZLARICH, S. M.: Solution Synthesis of Alkyl- and Alkyl/Alkoxy-Capped Silicon Nanoparticles via Oxidation of Mg₂Si. In: *Chemical Materials* 15 (2003), Nr. 21, S. 4005–4011
- [138] FÜGLEIN, E. ; SCHUBERT, U.: Formation of Mg₂Si from Solid Silicon Monoxide, and Solid-State Comproportionation between Mg₂Si and SiO. In: *Chemical Materials* 11 (1999), S. 865–866
- [139] GUTMAN, I. ; KLINGER, L. ; GOTMAN, I. ; SHAPIRO, M.: Experimental observation of periodic structure formation in SiO₂-Mg system. In: *Scripta Materialia* 45 (2001), Nr. 3, S. 363–367
- [140] DIAS, L. ; TRINDADE, B. ; COELHO, C. ; PATANKAR, S. ; DRANEY, C. ; FROES, F. H. S.: Ti-Mg-Si alloys produced by non-equilibrium processing methods: mechanical alloying and sputtering. In: *Materials Science and Engineering A* 364 (2003), Nr. 1-2, S. 273–280
- [141] DIAS, L. ; TRINDADE, B. ; FISCHER, R. ; MIES, S. ; BRETT, C. M. A.: Corrosion Resistance of Two Ternary Mg₈₈Ti₅Si₇ and Mg₆₀Ti₁₀Si₃₀ Alloys Synthesised by Mechanical Alloying. In: *Materials Science Forum* 455-456 (2004), S. 317–321
- [142] CAULFIELD, H. J. ; HUDSON, D. E.: Sublimation in the Intermetallic Series Mg₂Si, Mg₂Ge, Mg₂Sn and Mg₂Pb. In: *Solid State Communications* 4 (1966), S. 299–301
- [143] LEE, P. M.: Electronic Structure of Magnesium Silicide and Magnesium Germanide. In: *Physical Review A* 135 (1964), Nr. 4a, S. 1110–1114
- [144] BUSCH, G. ; WINKLER, U.: Elektrische Eigenschaften der Intermetallischen Verbindungen Mg₂Si, Mg₂Ge, Mg₂Sn und Mg₂Pb. In: *Physica* 20 (1954), Nr. 11, S. 1067–1072
- [145] REDIN, R. D. ; MORRIS, R. G. ; DANIELSON, G. C.: Semiconducting Properties of Mg₂Ge Single Crystals. In: *Physical Review* 109 (1958), Nr. 6, S. 1916–1920
- [146] MARTIN, J. J. ; SHANKS, H. R.: Thermal conductivity of magnesium plumbide. In: *Journal of Applied Physics* 45 (1974), Nr. 6, S. 2428–2431
- [147] JANOT, R. ; CUEVAS, F. ; LATROCHE, M. ; PERCHERON-GUEGAN, A.: Influence of crystallinity on the structural and hydrogenation properties of Mg₂X phases (X=Ni, Si, Ge, Sn). In: *Intermetallics* 14 (2006), Nr. 2, S. 163–169
- [148] MIZUYOSHI, Y. ; YAMADA, R. ; OHISHI, T. ; SAITO, Y. ; KOYAMA, T. ; HAYAKAWA, Y. ; MATSUYAMA, T. ; TATSUOKA, H.: Growth of Mg₂Si_{1-x}Ge_x layers on silicon-germanium substrates. In: *Thin Solid Films* 508 (2006), Nr. 1-2, S. 70–73

-
- [149] SONG, R.B. ; AIZAWA, T. ; SUN, J.Q.: Synthesis of $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ solid solutions as thermoelectric materials by bulk mechanical alloying and hot pressing. In: *Materials Science and Engineering B* 136 (2007), S. 111–117
- [150] RATAI, E. ; AUGUSTINE, M. P. ; KAUZLARICH, S. M.: Synthesis and Characterization of the $\text{Mg}_2\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ Solid Solution. In: *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003), Nr. 46, S. 12573–12577
- [151] NIKITIN, E. N. ; TKALENKO, E. N. ; ZAITSEV, V. K. ; ZASLAVSKII, A. I. ; KUZNETSOV, A. K.: A Study of the Phase Diagram for the Mg_2Si - Mg_2Sn System and the Properties of Certain of its Solid Solutions. In: *Neorganicheskie Materialy* 4 (1968), Nr. 11, S. 1902–1906
- [152] BOL'SHAKOV, K. A. ; BUL'ONKOV, N. A. ; RASTORGUEV, L. N. ; TSIRLIN, M. S.: The Mg_3Sb_2 - Mg_2Si System. In: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 8 (1963), Nr. 12, S. 1418–1421
- [153] MARTINEZ-RIPOLL, M. ; HAASE, A. ; BRAUER, G.: The Crystal Structure of α - Mg_3Sb_2 . In: *Acta Crystallographica B* 30 (1974), S. 2006–2009
- [154] ANANI, A. ; HUGGINS, R. A.: Multinary alloy electrodes for solid state batteries II. A new Li—Si—Mg alloy negative electrode material for use in high energy density rechargeable lithium cells. In: *Journal of Power Sources* 38 (1992), Nr. 3, S. 363–372
- [155] PAVLYUK, V. V. ; BODAK, O. I.: Crystal Structure of Compounds $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_4$ and $\text{Li}_{12}\text{Al}_3\text{Si}_4$. In: *Neorganicheskie Materialy* 28 (1992), Nr. 5, S. 988–990
- [156] PAVLYUK, V. V. ; BODAK, O. I. ; DMYTRIV, G. S.: The Interaction of the Components in the Li-(Mg,Al)-Si-Systems. In: *Ukr. Khim. Zh. - Ukrainian Chemistry Journal* 58 (1992), Nr. 9, S. 735–737
- [157] MORIGA, T. ; WATANABE, K. ; TSUJI, D. ; MASSAKI, S. ; NAKABAYASHI, I.: Reaction Mechanism of Metal Silicide Mg_2Si for Li Insertion. In: *Journal of Solid State Chemistry* 153 (2000), Nr. 2, S. 386–390
- [158] ROBERTS, G. A. ; CAIRNS, E. J. ; REIMER, J. A.: Magnesium silicide as a negative electrode material for lithium-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 110 (2002), Nr. 2, S. 424–429
- [159] ROBERTS, G. A. ; CAIRNS, E. J. ; REIMER, J. A.: Mechanism of lithium insertion into magnesium silicide. In: *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004), Nr. 4, S. A493–A496
- [160] WENGERT, S. ; NESPER, R. ; ANDREONI, W. ; PARRINELLO, M.: Ionic Diffusion in a Ternary Superionic Conductor: An Ab Initio Molecular Dynamics Study. In: *Physical Review Letters* 77 (1996), Nr. 25, S. 5083–5085
- [161] WENGERT, S.: *Experimentelle und theoretische Lösungsansätze zu grundlegenden Problemen in Zintlverbindungen*, Universität Stuttgart, Dissertation, 1997
- [162] PAULY, H. ; WEISS, A. ; WITTE, H.: Kubisch flächenzentrierte Legierungen der Zusammensetzung Li_2MgX mit raumzentrierter Unterstruktur. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 59 (1968), S. 414–418
- [163] NESPER, R. ; CURDA, J. ; VON SCHNERING, H.-G.: Li_8MgSi_6 , a Novel Zintl Compound Containing Quasi-aromatic Si_5 Rings. In: *Journal of Solid State Chemistry* 62 (1986), S. 199–206
- [164] NESPER, R. ; CURDA, J.: Zum Strukturwechsel Li_3Bi - Na_3As -Typ am Beispiel ternärer Li/Mg/Si-Verbindungen. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 182 (1988), S. 196–197
- [165] OWEN, E. A. ; PRESTON, G. D.: The Atomic Structure of two Intermetallic Compounds. In: *London* 36, 1924
- [166] RAMIREZ, R. ; NESPER, R. ; VON SCHNERING, H.-G.: The solid state electronic structure and the nature of the chemical bond of the ternary Zintl-Phase Li_8MgSi_6 . A tight bonding analysis. In: *Chemical Physics* 95 (1985), S. 17–35

- [167] HUANG, C.-K. ; RATNAKUMAR, B. V. ; SURAMPUDI, S. ; HALPERT, G.: Development of Ambient Temperature Lithium-Ion Cells. In: *Rechargeable Lithium and Lithium-Ion Batteries*, 1994, S. 361–369
- [168] HONDA, H. ; SAKAGUCHI, H. ; FUKUNAGA, T. ; ESAKA, T.: Neutron Diffraction Study on Local Structure of Lithium Storage Intermetallic Compound. In: *Electrochemistry* 70 (2002), Nr. 2, S. 99–103
- [169] MENGES, E. ; HOPF, V. ; SCHÄFER, H.: Die Kristallstruktur von LiGe. In: *Zeitschrift für Naturforschung* 24b (1969), S. 1351–1352
- [170] HOPF, V. ; SCHÄFER, H. ; WEISS, A.: Die Kristallstruktur der Phase Li₉Ge₄. In: *Zeitschrift für Naturforschung* 25b (1970), S. 653
- [171] RAMSEY, W. J. ; SANDS, D. E. ; MEAD, S. W.: Neutron diffraction by Li₂MgPb. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 24 (1963), S. 1066–1066
- [172] RAMSEY, W. J.: The compound Li₂MgPb. In: *Acta Crystallographica* 14 (1961), S. 1091–1092
- [173] BRAUER, G. ; TIESLER, J.: Zum Austausch von Magnesium durch Lithium oder Natrium im Magnesiumplumbide. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 262 (1950), Nr. 6, S. 309–318
- [174] HONDA, H. ; SAKAGUCHI, H. ; TANAKA, I. ; ESAKA, T.: Anode behaviors of magnesium-antimony intermetallic compound for lithium secondary battery. In: *Journal of Power Sources* 123 (2003), Nr. 2, S. 216–221
- [175] SLICHTER, C. P.: *Principles of Magnetic Resonance*. Springer, 1990
- [176] NAGEL, R. ; WICKEL, Ch. ; SENKER, J. ; LUTZ, H. D.: ⁶Li and ⁷Li MAS-NMR studies on fast ionic conduction inverse spinel-type Li_{2-2x}Mg_{1+x}Cl₄ and normal spinel-type Li₂ZnCl₄. In: *Solid State Ionics* 130 (2000), S. 169–173
- [177] NAGEL, R. ; GROSS, Th. W. ; GÜNTHER, H. ; LUTZ, H. D.: ⁶Li and ⁷Li MAS NMR Studies on Fast Ionic Conducting Spinel-Type Li₂MgCl₄, Li_{2-x}Cu_xMgCl₄, Li_{2-x}Na_xMgCl₄, and Li₂ZnCl₄. In: *Journal of Solid State Chemistry* 165 (2002), Nr. 2, S. 303–311
- [178] GENNARI, F. C. ; CASTRO, F. J. ; URRETAVIZCAYA, G.: Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying. In: *Journal of Alloys and Compounds* 321 (2001), Nr. 1, S. 46–53
- [179] LIANG, G. ; HUOT, J. ; BOILY, S. ; VAN NESTE, A. ; SCHULZ, R.: Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH₂-V nanocomposite. In: *Journal of Alloys and Compounds* 291 (1999), Nr. 1-2, S. 295–299
- [180] SCHULZ, R. ; HUOT, J. ; LIANG, G. ; BOILY, S. ; LALANDE, G. ; DENIS, M. C. ; DODELET, J. P.: Recent developments in the applications of nanocrystalline materials to hydrogen technologies. In: *Materials Science and Engineering A* 267 (1999), Nr. 2, S. 240–245
- [181] HUOT, J. ; LIANG, G. ; BOILY, S. ; VAN NESTE, A. ; SCHULZ, R.: Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride. In: *Journal of Alloys and Compounds* 293-295 (1999), S. 495–500
- [182] ELLINGER, F. H. ; HOLLEY, C. E. ; MCINEER, B. B. ; PAVONE, D. ; POTTER, R. M. ; STARITZKY, E. ; ZACHARIASEN, W. H.: The Preparation and Some Properties of Magnesium Hydride. In: *Journal of the American Chemical Society* 77 (1955), S. 2647–2648
- [183] BORTZ, M. ; BERTHEVILLE, B. ; BOTTGER, G. ; YVON, K.: Structure of the high pressure phase γ-MgH₂ by neutron powder diffraction. In: *Journal of Alloys and Compounds* 287 (1999), Nr. 1-2, S. L4–L6
- [184] BASTIDE, J.-P. ; BONNETOT, B. ; LÉTOFFÉ, J.-M. ; CLAUDY, P.: Polymorphisme de l'hydrure de magnésium sous haute pression. In: *Materials Research Bulletin* 15 (1980), Nr. 9, S. 1215–1224

-
- [185] ZALUSKA, A. ; ZALUSKI, L. ; STRÖM-OLSEN, J. O.: Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg₂Ni. In: *Journal of Alloys and Compounds* 289 (1999), S. 197–206
- [186] FISCHER, A. ; KÖSTLER, H. ; SCHLAPBACH, L.: Hydrogen in magnesium alloys and magnesium interfaces: preparation, electronic properties and interdiffusion. In: *Journal of the Less Common Metals* 172-174 (1991), Nr. 2, S. 808–815
- [187] REULE, H. ; HIRSCHER, M. ; WEISSHARDT, A. ; KRONMÜLLER, H.: Hydrogen desorption properties of mechanically alloyed MgH₂ composite materials. In: *Journal of Alloys and Compounds* 305 (2000), S. 246–252
- [188] WANG, P. ; WANG, A. M. ; WANG, Y. L. ; ZHANG, H. F. ; HU, Z. Q.: Decomposition behavior of MgH₂ prepared by reaction ball-milling. In: *Scripta Materialia* 43 (2000), Nr. 1, S. 83–87
- [189] VAJEESTON, P. ; RAVINDRAN, P. ; KJEKHUS, A. ; FJELLVÅG, H.: Pressure-Induced Structural Transitions in MgH₂. In: *Physical Review Letters* 89 (2002), Nr. 17, S. 175506–1–4
- [190] SCHATT, W.: *Sintervorgänge*. VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1992
- [191] SCHATT, W. ; WIETERS, K.-P.: *Pulvermetallurgie, Technologien und Werkstoffe*. VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1994
- [192] TAYLOR, G. F.: *Apparatus for Making Hard Metal Compositions, U.S. Patent 1 896 854*. 1933
- [193] ZAVALIANGOS, A. ; ZHANG, J. ; KRAMMER, M. ; GROZA, J. R.: Temperature evolution during field activated sintering. In: *Materials Science and Engineering A* 379 (2004), Nr. 1-2, S. 218–228
- [194] ANDERSON, K. R. ; GROZA, J. R. ; FENDORF, M. ; ECHER, C. J.: Surface oxide debonding in field assisted powder sintering. In: *Materials Science and Engineering A270* (2001), Nr. 2, S. 278–282
- [195] AN, Y. B. ; OH, N. H. ; CHUN, Y. W. ; KIM, Y. H. ; KIM, D. K. ; PARK, J. S. ; KWON, J. J. ; CHOI, K. O. ; EOM, T. G. ; BYUN, T. H.: Mechanical properties of environmental-electro-discharge-sintered porous Ti implants. In: *Materials Letters* 59 (2005), Nr. 17, S. 2178–2182
- [196] GROZA, J. R. ; RISBUD, S. H. ; YAMAZAKI, K.: Plasma Activated Sintering - A Novel, Versatile Consolidation Process. In: *The Minerals, Metals & Materials Society, Proceedings of a Symposium, Warrendale*, 1993, S. 85–93
- [197] SONG, Z. ; KISHIMOTO, S. ; SHINYA, N.: A Novel Pulse-Current-Assisted Sintering Method for Fabrication of Metallic Cellular Structures. In: *Advanced Engineering Materials* 6 (2004), Nr. 4, S. 211–214
- [198] KIMURA, H.: Powder processing and mechanical characteristics of fully dense nano-intermetallics. In: *Nanostructured Materials* 9 (1997), Nr. 1-8, S. 93–96
- [199] SUN, Z. M. ; WANG, Q. ; HASHIMOTO, H. ; TADA, S. ; ABE, T.: Synthesis and consolidation of TiAl by MA-PDS process from sponge-Ti and chip-Al. In: *Intermetallics* 11 (2003), Nr. 1, S. 63–69
- [200] TOKIAI, T. ; UESUGI, T. ; ETOH, Y. ; TAMURA, S. ; YONEYAMA, Y. ; KOUMOTO, K.: Thermoelectric Properties of p-Type Bismuth Telluride Material Fabricated by Plasma Sintering of Metal Powder Mixture. In: *Journal of the Ceramic Society of Japan, Int.Ed.* 104 (1996), S. 832–839
- [201] SRIVATSAN, T. S. ; RAVI, B. G. ; PETRAROLI, M. ; SUDARSHAN, T. S.: The microhardness and microstructural characteristics of bulk molybdenum samples obtained by consolidating nanopowders by plasma pressure compaction. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 20 (2002), Nr. 3, S. 181–186
- [202] GAO, L. ; HONG, J. S. ; MIYAMOTO, H. ; TORRE, S. E. I.: Superfast Densification of Oxide Ceramics by Spark Plasma Sintering. In: *Journal of Inorganic Materials* 13 (1998), Nr. 1, S. 18–22
- [203] WANG, Y. ; FU, Z. Y.: Study of temperature field in spark plasma sintering. In: *Materials Science and Engineering B* 90 (2002), Nr. 1-2, S. 34–37

- [204] MATSUGI, K. ; KURAMOTO, H. ; HATAYAMA, T. ; YANAGISAWA, O.: Temperature distribution at steady state under constant current discharge in spark sintering process of Ti and Al₂O₃ powders. In: *Journal of Materials Processing Technology* 134 (2003), Nr. 2, S. 225–232
- [205] SCHMIDT, J. ; NIEWA, R. ; SCHMIDT, M. ; GRIN, Yu.: Spark Plasma Sintering Effect on the Decomposition of MgH₂. In: *Journal of the American Ceramic Society* 88 (2005), Nr. 7, S. 1870–1874
- [206] WEISSGÄRBER, T.: *Herstellung, Gefüge und Eigenschaften TiC-dispersionsverfestigter Kupferlegierungen*, Technische Universität Dresden, Dissertation, 1998
- [207] WINTERBERG, F.: Die Preßtechnik in der Pulvermetallurgie. In: *Das Industrieblatt* 62 (1962), Nr. 10, S. 623
- [208] GRIN, Yu. ; AKSELRUD, L. ; PECHARSKI, V. ; ZAVALIJ, P.: *WinCSD*. 2000
- [209] STOE & CIE GMBH: *STOE WinXPOW*. 2001. – Version 1.2
- [210] FARRUGIA, L. J.: *WinGX*. 1997. – Version 1.64.05
- [211] SCHNELLE, W. ; BURKHARDT, U. ; RAMLAU, R. ; NIEWA, R. ; SPARN, G.: Vorbereitung und Handhabung von Proben unter Inertgasbedingungen. In: *Scientific Report 2001/2002, Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe* (2003), S. 38–43
- [212] SCHMIDT, P. F.: *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*. Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, 1994
- [213] BLUMENAUER, H.: *Werkstoffprüfung*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1994
- [214] BLUMENAUER, H.: *Werkstoffprüfung*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1987
- [215] KRAUTKRÄMER, J. ; KRAUTKRÄMER, H.: *Werkstoffprüfung mit Ultraschall*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo, 1986
- [216] BARIN, I.: *Thermochemical Data of Pure Substances*. VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 1998
- [217] TATSUOKA, H. ; TAKAGI, N. ; OKAYA, S. ; SATO, Y. ; INABA, T. ; OHISHI, T. ; YAMAMOTO, A. ; MATSUYAMA, T. ; KUWABARA, H.: Microstructures of semiconducting silicide layers grown by novel growth techniques. In: *Thin Solid Films* 461 (2004), Nr. 1, S. 57–62
- [218] VAJO, J. J. ; MERTENS, F. ; AHN, C. C. ; BOWMAN, R. C. ; FULTZ, B.: Altering Hydrogen Storage Properties by Hydride Destabilization through Alloy Formation: LiH and MgH₂ Destabilized with Si. In: *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004), Nr. 37, S. 13977–13983
- [219] ADAMS, P. F. ; HUBBERSTEY, P. ; PULHAM, R. J.: Review of the Solubility of Non-Metals in Liquid Lithium. In: *Journal of the Less Common Metals* 42 (1975), S. 1–11
- [220] MULLA, I. S. ; CHOUBE, A. C. ; DONGARE, M. K. ; SINHA, A. P. B.: Reaction of Magnesium Silicide & Silicon Tetrachloride/Trichlorsilane in Presence of Hydrogen. In: *Indian Journal of Chemistry* 27A (1988), S. 756–758
- [221] KOJIMA, Y. ; HAGA, T.: Recycling process of sodium metaborate to sodium borohydride. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003), Nr. 9, S. 989–993
- [222] HARDIE, D. ; PARKINS, R. N.: Lattice Spacing Relationship in Magnesium Solid Solutions. In: *Philosophical Magazine* 4 (1959), S. 815–825
- [223] HERBSTEIN, F. H. ; AVERBACH, B. L.: The structure of lithium-magnesium solid solutions. In: *Acta Metallurgica* 4 (1956), Nr. 4, S. 407–413
- [224] BUSK, R. S.: Lattice Parameters of Magnesium Alloys. In: *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers* 188 (1950), S. 1460–1464
- [225] AXEL, H. ; SCHÄFER, H. ; WEISS, A.: Die Kristallstruktur von Li₂Si. In: *Angewandte Chemie* 77 (1965), Nr. 8, S. 379–380

-
- [226] NESPER, R. ; VON SCHNERING, H.-G.: $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, a Zintl Phase as well as a Hume-Rothery Phase. In: *Journal of Solid State Chemistry* 70 (1987), S. 48–57
- [227] KURZ, W. ; FISHER, D. J.: *Fundamentals of Solidification*. Trans Tech Publications Ltd, 1989
- [228] JACKSON, K. A.: The present state of the theory of crystal growth from the melt. In: *Journal of Crystal Growth* 24/25 (1974), S. 130–136
- [229] JACKSON, K. A. ; UHLMANN, D. R. ; HUNT, J. D.: On the nature of crystal growth from the melt. In: *Journal of Crystal Growth* 1 (1967), Nr. 1, S. 1–36
- [230] HAHN, T.: *International Tables for Crystallography, Volume A, Space-Group Symmetry, Fifth Edition*. Springer, 2005
- [231] MÜLLER, U.: Kristallographische Gruppe-Untergruppe-Beziehungen und ihre Anwendung in der Kristallchemie. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 630 (2004), Nr. 11, S. 1519–1537
- [232] YOUNG, R. A.: *The Rietveld Method*. Oxford University Press, 1993
- [233] FEUERSTEIN, M. ; LOBO, R. F.: Characterization of Li Cations in Zeolite LiX by Solid-State NMR Spectroscopy and Neutron Diffraction. In: *Chemical Materials* 10 (1998), Nr. 8, S. 2197–2204
- [234] LEE, Y. J. ; WANG, F. ; GREY, C. P.: ^6Li and ^7Li MAS NMR Studies of Lithium Manganate Cathode Materials. In: *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998), Nr. 48, S. 12601–12613
- [235] LEVITT, M. H.: *Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, England, 2001
- [236] PERRY, D. L. ; PHILLIPS, S. L.: *Handbook of Inorganic Compounds*. CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington D.C., 1995
- [237] MEYER, R. J. ; PIETSCH, E. H. E.: *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 20, Lithium*. Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft, 1960
- [238] HOLLEMANN, A. F. ; WIBERG, E. ; WIBERG, N.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1995
- [239] RÖMPP, H.: *Römpp Lexikon*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1998
- [240] ZEMANN, J.: Die Kristallstruktur von Li_2CO_3 . In: *Acta Crystallographica* 10 (1957), S. 664–666
- [241] MILEKHINE, V. ; ONSOEN, M. I. ; SOLBERG, J. K. ; SKALAND, T.: Mechanical Properties of FeSi , FeSi_2 and Mg_2Si . In: *Intermetallics* 10 (2002), S. 743–750
- [242] TANAKA, K. ; KANARI, M. ; MATSUI, N.: A continuum dislocation model of Vickers indentation on a zirconia. In: *Acta Materialia* 47 (1999), Nr. 7, S. 2243–2257
- [243] ZHANG, W. ; SUBHASH, G.: An elastic-plastic-cracking model for finite element analysis of indentation cracking in brittle materials. In: *International Journal of Solids and Structures* 38 (2001), Nr. 34–35, S. 5893–5913
- [244] ZALKIN, A. ; RAMSEY, W. J.: Intermetallic Compounds between Lithium and Lead. IV. The Crystal Structure of $\text{Li}_{22}\text{Pb}_5$. In: *Journal of Physical Chemistry* 62 (1958), S. 689–693
- [245] LARCHER, D. ; PRAKASH, A. S. ; SAINT, J. ; MORCRETTE, M. ; TARASCON, J.-M.: Electrochemical Reactivity of Mg_2Sn Phases with Metallic Lithium. In: *Chemical Materials* 16 (2004), Nr. 25, S. 5502–5511
- [246] KINZHIBALO, V. V. ; MEL'NIK, E. V. ; ZMIY, O. F.: An investigation of the ternary Mg-Li(Ga, Ge, In, Tl, Pb) systems. In: *Russian Metallurgy* 4 (1979), S. 192–196

- [247] SAKAGUCHI, H. ; HONDA, H. ; ESAKA, T.: Synthesis and anode behavior of lithium storage intermetallic compounds with various crystallinities. In: *Journal of Power Sources* 81-82 (1999), S. 229–232
- [248] SAKAGUCHI, H. ; HONDA, H. ; ESAKA, T.: Mechanically Lithiated Mg_2Ge as an Anode Material for Rechargeable Lithium Batteries. In: *IMLB 12 Meeting, The Electrochemical Society, Inc.*, 2004 (Abs. 268)
- [249] VEGARD, L.: Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. In: *Zeitschrift für Physik* 5 (1921), S. 17–26
- [250] KLEMM, W. ; WESTLINNING, H.: Untersuchungen über die Verbindungen des Magnesiums mit den Elementen der IVb-Gruppe. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 245 (1941), S. 365–380
- [251] LAUGHMAN, L. ; DAVIS, L. W.: Raman scattering in Mg_2Sn and Mg_2Si . In: *Solid State Communications* 9 (1971), Nr. 9, S. 497–500
- [252] BARANEK, P. ; SCHAMPS, J. ; NOIRET, I.: Ab Initio Studies of Electronic Structure, Phonon Modes, and Elastic Properties of Mg_2Si . In: *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997), S. 9147–9152
- [253] ZINTL, E. ; KAISER, H. Z.: Über die Fähigkeit der Elemente zur Bildung negativer Ionen. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 211 (1933), S. 113–131
- [254] MAKAROV, E. C. ; MUNTJANU, S. ; SOKOLOV, E. B. ; SLECAROVA, G. A.: Untersuchungen im System Mg_2Sn - Mg_2Ge . In: *Neorganicheskie Materialy* 12 (1966), Nr. 2, S. 2116–2119 (russisch)
- [255] BRAUER, G. ; TIESLER, J.: Über Dichte und Gitterbau der Verbindungen Mg_2Pb , Mg_2Sn und Mg_2Ge . In: *Zeitschrift für anorganische Chemie* 262 (1950), Nr. 6, S. 319–327
- [256] SKELTON, E. F. ; LIN, S. T. ; ROTHBERG, G. M.: X-ray Determination of the Mean-Square Atomic Displacements and Associated Debye Temperature of Mg_2Sn . In: *Acta Crystallographica A* 30 (1974), S. 39–43
- [257] WAKABAYASHI, N. ; AHMAD, A. A. Z. ; SHANKS, H. R. ; DANIELSON, G. C.: Lattice Dynamics of Mg_2Pb at Room Temperature. In: *Physical Review B* 5 (1972), Nr. 6-15, S. 2103–2107

6 Anhang

6.1 Tabellen

Tab. 6.1: Verwendete Elemente mit einigen Eigenschaften. (SMP - Schmelzpunkt, ZP - Zersetzungspunkt)

Element	Dichte	SMP ZP	Partikelgröße	Reinheit	Hersteller
	g/cm^3	$^{\circ}\text{C}$		%	
Ag	10,49	962	1,5-2,5 μm	99,9	Chempur
Al	2,7	660	44-150 μm	99,97	Chempur
Ar	0,00167	-189	-	99,9	Messer-Griesheim
Au	19,3	1064	1 μm	99,9	Chempur
CaH ₂	1,9	400	150 μm	99,4	Merck
Co	8,9	1495	75 μm	99,9	Alfa Aesar
Cr	7,14	1907	44-150 μm	99,99	Chempur
Cu	8,92	1084	75 μm	99	Chempur
Fe	7,874	1538	37-74 μm	99,9	Chempur
Ge	5,323	938	0,5-5 mm	99,9999	Chempur
Li	0,535	180	0,5-5 mm	99,9	Alfa Aesar
LiH	0,78	680	-	99,4	Alfa Aesar
Mg	1,738	650	0,5-5 mm	99,99	Chempur
MgH ₂	1,45	430	120 μm	95	Goldschmidt
Mo	10,28	2623	2-4 μm	99,95	Chempur
Na	0,968	98	0,5-5 mm	99,95	Alfa Aesar
Nb	8,87	2477	< 65 μm	99,9	Chempur
Ni	8,908	1455	150 μm	99,99	Chempur
Pb	11,34	327	0,5-5 mm	99,999	Chempur
Pd	12,023	1555	1,5-2,5 μm	99,9	Chempur
Pt	21,09	1768	1,5-2,5 μm	99,9	Chempur
Re	21,02	3186	< 10 μm	99,99	Chempur
Ru	12,37	2334	60 μm	99,9	Chempur
Sb	6,697	631	0,5-5 mm	99,999	Chempur
Si	2,33	1414	0,5-5 mm	99,9999	ABCR
Sn	7,31	232	0,5-5 mm	99,999	Chempur
Ta	16,65	3017	-	99,95	Chempur
Te	6,24	450	150 μm	99	Merck
TiAl	3,81	1450	44-150 μm	-	IFAM
TiH ₂	3,75	560	150 μm	99,4	Chempur
V	6,11	1910	75 μm	99,5	Chempur

Tab. 6.2: Einige in der Literatur angegebene Werte für den Gitterparameter, den Schmelzpunkt und die Dichte von Mg₂Si.

Literaturquelle	Jahr	Gitterparameter Å	Schmelzpunkt °C	Dichte g/cm ³
[152]	1963	6,334	1100	2
[20]	1952	6,338(1)		
[46]	1955	6,338(2)		
[250]	1941	6,338(2)	1085(15)	
[92]	2002	6,338		
[251]	1971	6,338		
[116]	1996	6,338	1102	2
[14]	1956	6,338	1102	
[151]	1968	6,35	1100	1,90
aus [133]	1971	6,3508		
[21]	1969	6,351		
[252]	1997	6,351		
[53]	1994	6,351		
[96]	1958	6,351	1090	
[133]	1971	6,352		
[11]	1997	6,352		
[39]	1963	6,352	1070	
[150]	2003	6,3524(4)		
[120]	1999	6,354		
[26]	1968	6,356		1,98
[51]	1997	6,359		
[147]	2006	6,359(1)		
[143]	1964	6,391		
[165]	1924	6,391		1,88
[5]	1988	6,404		
[40]	1999		1102	
[8]	1977		1078	
[9]	2000		1084,3	
[7]	1986		1081★	
diese Arbeit	2004	6,3527(2)	1098	1,9854(7)

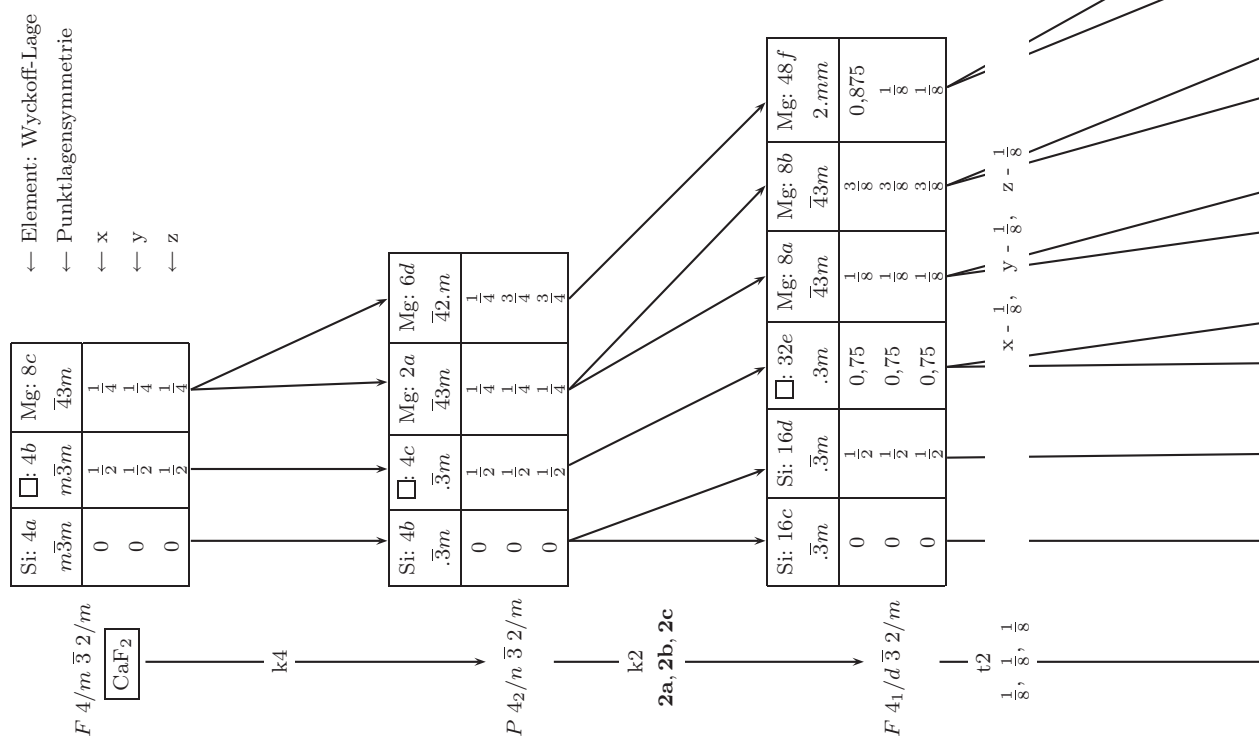
★ - berechnet

Tab. 6.3: Einige in der Literatur angegebene Werte für den Gitterparameter von Mg_2Ge , Mg_2Sn und Mg_2Pb im Vergleich zu gemessenen und berechneten[★] Daten.

	Literatur- quelle	Jahr	Gitter- parameter Å	Dichte g/cm ³	eigene Daten	
					Gitter- parameter Å	Dichte g/cm ³
Mg_2Ge	[253]	1933	6,376		6,3905(2)	3,0873(4) 3,085 [★]
	[14]	1956	6,378			
	[254]	1966	6,380			
	[26]	1968	6,385	3,09		
	[39]	1963	6,39			
	[250]	1941	6,380(2)			
	[150]	2003	6,3910(4)			
	[85]	1972	6,393			
Mg_2Sn	[255]	1950	6,759	3,662	6,7646(3)	3,5966(8) 3,590 [★]
	[14]	1956	6,760			
	[85]	1972	6,762			
	[254]	1966	6,762			
	[256]	1974	6,7638(4)			
	[253]	1933	6,765	3,57 [★]		
	[250]	1941	6,765(2)			
	[151]	1968	6,77			
Mg_2Pb	[14]	1956	6,794		6,8233(1)	5,348(2) 5,349 [★]
	[250]	1941	6,799(2)			
	[173]	1950	6,799	5,487		
	[172]	1961	6,813			
	[253]	1933	6,836	5,29 [★]		
	[257]	1972	6,836			
	[85]	1972	6,836			

Tab. 6.4: Werte aus der Messung der Vickershärte entsprechend der DIN EN ISO 6507 (1997) für HV 0,02 and HV 0,3

	HV 0,02	HV 0,3	
Mg_2Si		460(25)	[129]
Mg_2Si		404	[241]
Mg_2Si	464(13)	439(12)	
$\text{Li}_{0,40}\text{Mg}_{1,80}\text{Si}$	606(34)	507(18)	
$\text{Li}_{0,67}\text{Mg}_{1,67}\text{Si}$	563(21)	523(40)	
$\text{Li}_{0,88}\text{Mg}_{1,56}\text{Si}$	506(18)	476(8)	
$\text{Li}_{1,60}\text{Mg}_{1,20}\text{Si}$	438(24)	437(7)	
$\text{Li}_{1,20}\text{Mg}_{1,40}\text{Si}$	339(24)	408(9)	



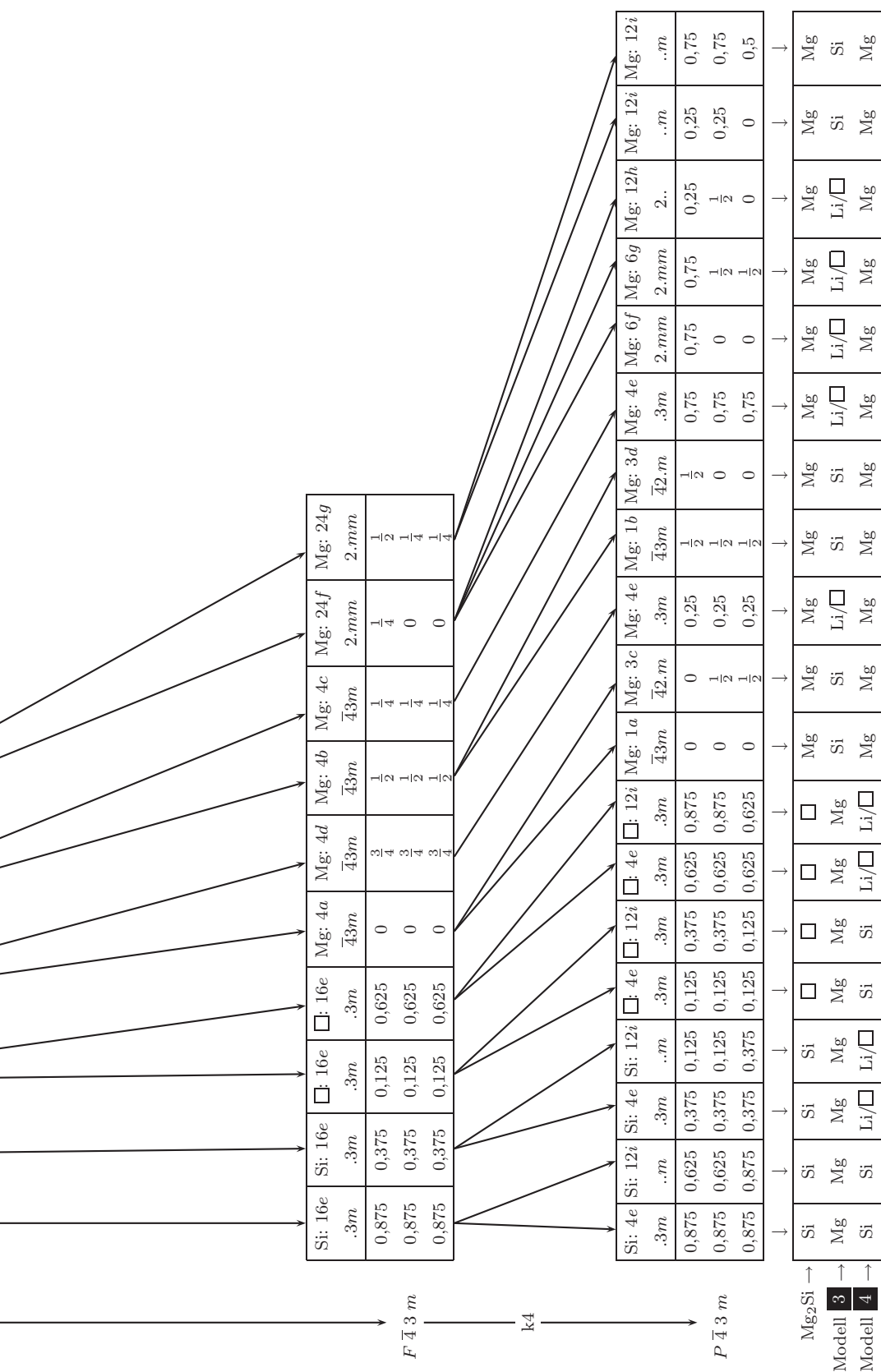
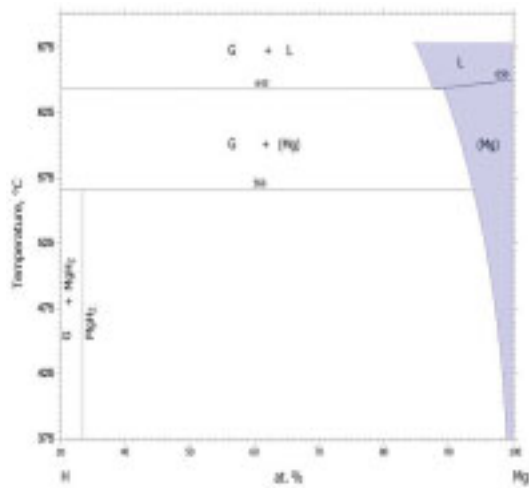
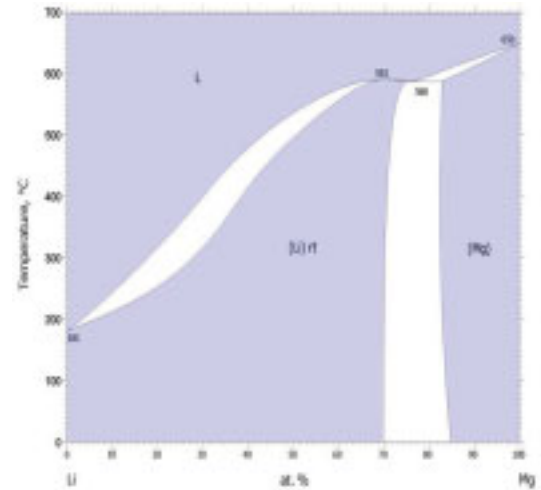


Abb. 6.1: Gruppe-Untergruppe Beziehungen ausgewählter kubischer Raumgruppen der Phasen Mg_2Si und $Li_2Mg_{2-x}Si$ in Anlehnung an [231] und [230], □ bedeutet Leerstelle.

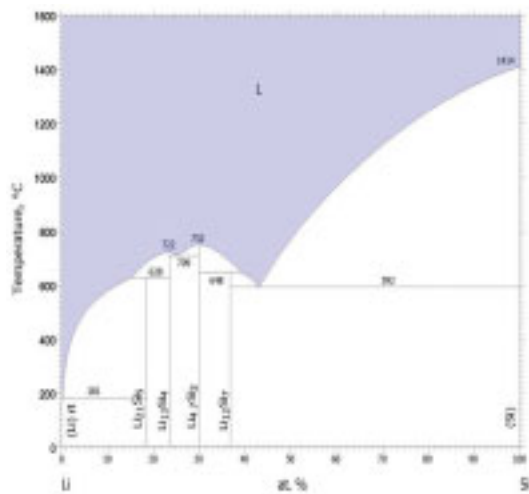
6.2 Phasendiagramme



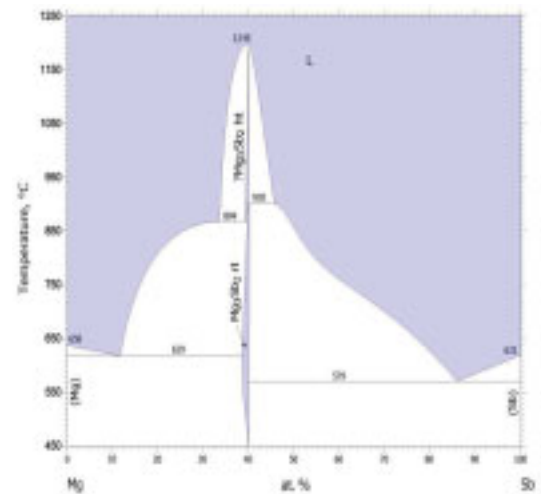
a) Mg-H



b) Li-Mg

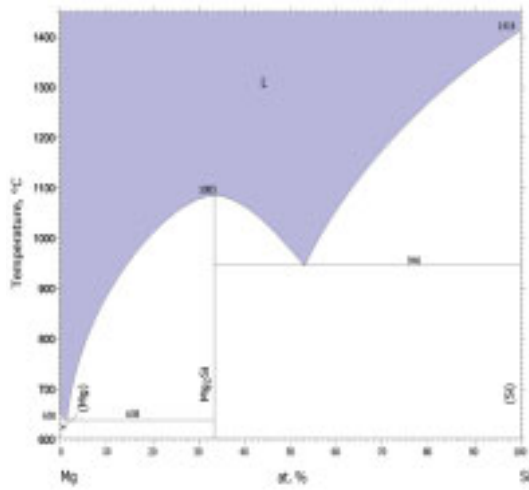


c) Li-Si

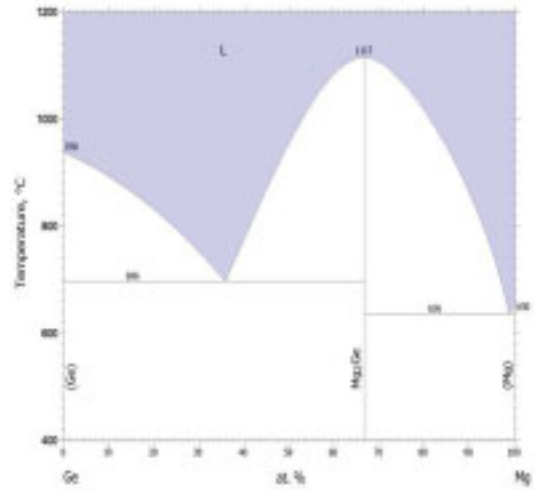


d) Mg-Sb

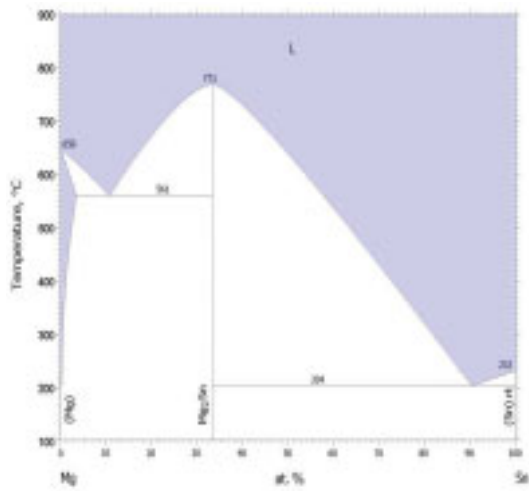
Abb. 6.2: Binäre Phasendiagramme Mg-H, Li-Mg, Li-Si, Mg-Sb aus [42].



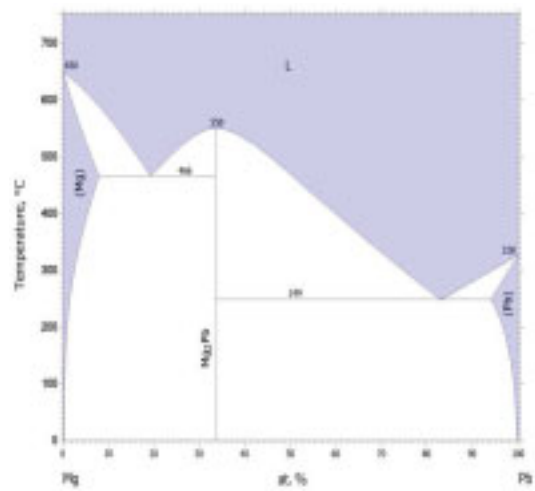
a) Mg-Si



b) Mg-Ge



c) Mg-Sn



d) Mg-Pb

Abb. 6.3: Binäre Phasendiagramme Mg-X (X = Si, Ge, Sn, Pb) aus [42].

6.3 Radienverhältnis und Elektronendichtekarte

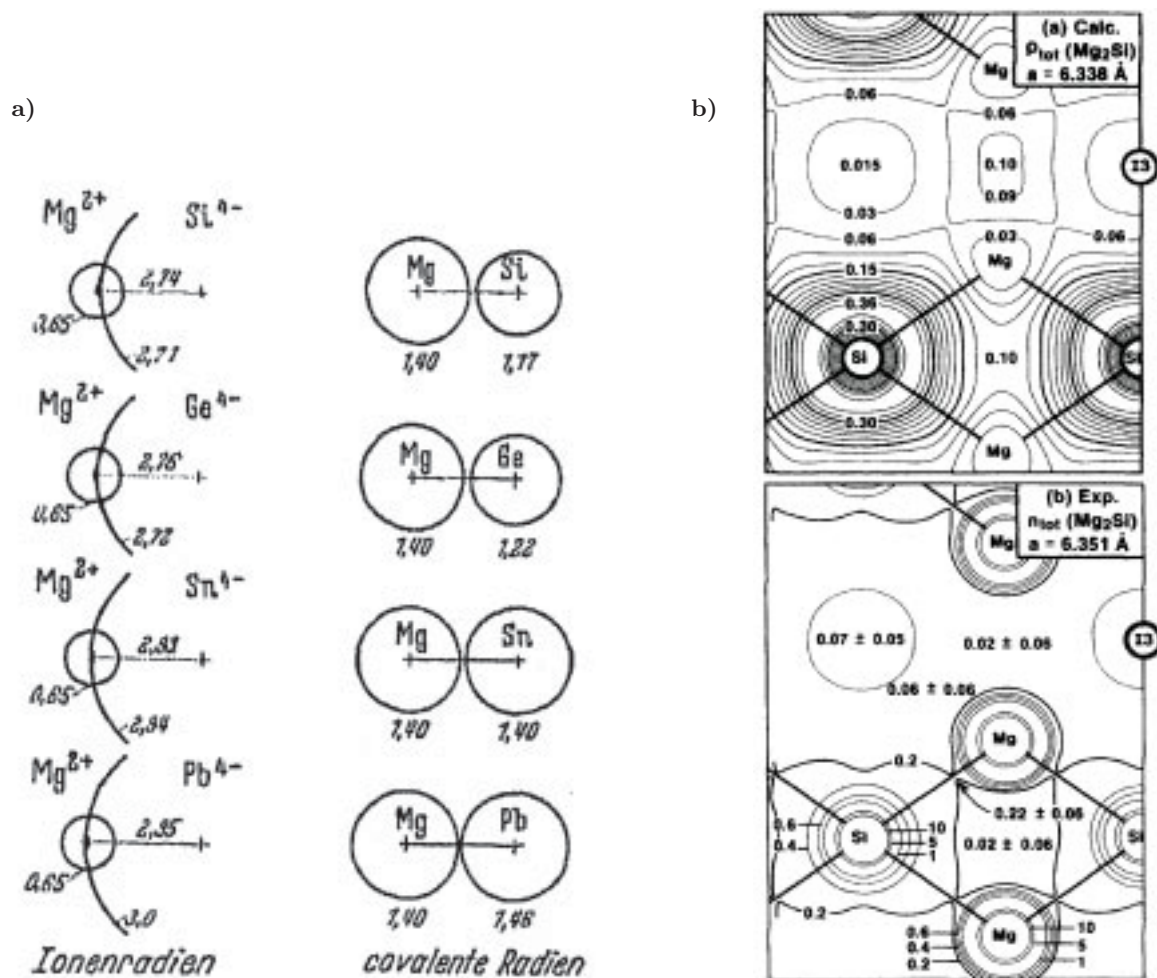


Abb. 6.4: a) Radienverhältnisse in den Phasen Mg_2X aus [14] (Angaben in \AA) und b) Darstellung der Ladungsdichte in $e^-/\text{\AA}^3$ von Mg_2Si entlang der (110)-Ebene aus [97]. Die Linien zwischen Mg und Si verdeutlichen die Bindung. 13 bezeichnet den Oktaederplatz.

Danksagung

Prof. Dr.-Ing. B. Kieback und Prof. Dr. Yu. Grin bin ich dankbar für die Möglichkeit zur Promotion am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe. Besonders möchte ich mich bei Prof. Dr. Yu. Grin für die hochinteressante und abwechslungsreiche Aufgabe, das Interesse, die Diskussionsbereitschaft und die Hilfestellung an und bei der Arbeit, sowie die Möglichkeiten durch Teilnahme an internationalen Konferenzen meine Erfahrungen und Wissen zu mehren, bedanken.

Bei Herrn Dr. J. Schmidt bedanke ich mich für die ausführliche Einweisung in die pulvermetallurgischen Methoden am Institut (Argonbox, Planetenkugelmühle, SPS-Anlage) sowie die experimentellen Erfahrungen und abendlichen Diskussionen.

Bei Herrn Dr. M. Schmidt möchte ich mich für praktische Anregungen bei der Schmelzsynthese im System Li-Mg-Si und den hilfreichen Diskussionen bei der Planung und Interpretation der chemischen Reaktionen bedanken.

Den Herren Dr. H. Borrmann, Dr. H. Zhang sowie S. Hückmann danke ich für die Aufnahme von zahlreichen Pulverdiffraktogrammen sowie Einkristalldatensätzen unter erschwerten Bedingungen.

Für die hilfreichen Diskussionen und Hinweise im Umgang mit der entsprechenden Software für die Auswertung der Pulver- und Einkristalldatensätze danke ich Herrn Dr. Yu. Prots, der ebenfalls zahlreiche röntgenographische Daten aufgezeichnet hat, Frau Dr. G. Auffermann, bei der ich mich besonders für die Neutronenbeugungsexperimente bedanke, Herrn Dr. R. Cardoso Gil, der unter anderem die temperaturabhängigen XRPD-Experimente durchführte, Herrn Dr. R. Niewa, dem ich ebenfalls für die Diskussion der DTA/DSC-Messungen danke, sowie den Herren A. Wosylus, C. Kudla, B. Ewald, R. Chemnitzer und M. Armbrüster, dem ich insbesondere für die Raman-Messungen danke.

Für die DTA/DSC/TG-Messungen bedanke ich mich bei Frau S. Müller und bei Frau Dipl.-Chem. U. Schmidt, Frau A. Völzke und Frau B. Kießler für die chemischen Analysen.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. W. Schnelle für die sehr angenehme Zeit im gemeinsamen Arbeitszimmer sowie die Durchführung der elektrischen Messungen und Herrn R. Koban für die knifflige Probenpräparation.

Für die intensiven metallographischen Untersuchungen vor allem der luftempfindlichen Proben möchte ich mich bei Herrn Dr. U. Burkhardt und Frau Dipl.-Ing. M. Eckert für die Präparation

und den größten Teil der lichtmikroskopischen Aufnahmen sowie bei Frau Y. Hentschel und Herrn D. Pfaff bedanken. Frau K. Schulze, Frau P. Scheppan und Herrn Dr. R. Ramlau danke ich für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, die EDXS/WDXS-Messungen und die Diskussionen.

Die sehr zeitaufwendigen NMR-Messungen wurden von Herrn Dr. F. Haarmann durchgeführt, wofür ich mich neben den kritischen Diskussionen auch für die erstellten Grafiken bedanke.

Mein Dank gilt Frau Dipl.-Bibl. I. Wanschura für die große Menge an Literatur, die stets schnell und zuverlässig aus teils schwierig zu erreichenden Quellen bereitgestellt wurde.

An der TU-Dresden, Institut für Werkstoffwissenschaft möchte ich mich bei Frau Dr.-Ing. B. Vetter für die Hilfsbereitschaft bei den Ultraschallmessungen und die problemlose Durchführung der Biegebruchexperimente, die durch Frau Ing. U. Bläsner und Herrn Dipl.-Ing. F. Despang unterstützt wurden, bedanken.

Bei den Herren Dr. A. Böhm, Dr. M. Zumdick sowie Herrn Schlegel und Herrn H.-D. Böhm am Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, Institutsteil für Pulvermetallurgie und Verbundwerkstoffe Dresden möchte ich mich für Diskussionen, die Durchführung des Heißpresseexperiments und die Dreipunktbiegetests bedanken.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen Mitarbeitern des Max-Planck-Institutes für Chemische Physik fester Stoffe, die durch administrative oder handwerkliche Fähigkeiten zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben und ein effizientes Arbeiten ermöglichten. Genauso haben die Diskussionen, kleine und größere Feste oder Betriebsausflüge die Arbeit am Institut aufgelockert. Meinen Eltern möchte ich hiermit meine besondere Dankbarkeit für ihre stetige Unterstützung ausdrücken.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten: Prof. Dr. Yu. Grin und Prof. Dr.-Ing. B. Kieback. Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters in Anspruch genommen. Dritte haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die in Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und ist auch noch nicht veröffentlicht worden.

Die der Dissertation zugrunde liegenden Forschungsarbeiten wurden vom September 2002 bis Oktober 2005 am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Yuri Grin durchgeführt.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden vom 01. Juli 2001 an.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Nikolaus Reinfried
Geburtsdatum: 30. September 1975
Geburtsort: Dresden
Familienstand: ledig

Schulbildung

Sept. 1982 - Sept. 1990 32. Polytechnische Oberschule, Dresden
Okt. 1990 - Jul. 1995 Ambrosius-Blarer Gymnasium, Gaienhofen, Bodensee

Zivildienst

Jul. 1995 - Jul. 1996 Malteser Hilfsdienst, Dresden

Studium

Okt. 1996 - Apr. 2002 Studium der Werkstoffwissenschaft an der TU-Dresden
Okt. 1999 - Apr. 2000 **Praktikum** zum Thema „Entwicklung von Stahlschäumen“ unter Leitung von Dr. Chin-Jye Yu am Fraunhofer Center Delaware, Newark, Delaware, USA
Okt. 2000 - Jun. 2001 **Belegarbeit** zum Thema: „Herstellung von Kupfer-Diamant-Verbundwerkstoffen“ unter Betreuung von Frau Dr.-Ing. Ch. Sauer
Okt. 2001 - Apr. 2002 **Diplomarbeit** zum Thema „Pulvermetallurgische Herstellung von Nickel-Titan Formgedächtnislegierungen auf Basis von Elementpulvermischungen“ unter Leitung von Herrn Dr.-Ing. T. Weißgärber
Sept. 2002 - Dez. 2005 **Dissertation**

