

# **Herstellung von optisch transparenten Nd:YAG Keramiken aus maßgeschneiderten Ausgangspulvern**

**Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Ingenieurwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität der Saarlandes**

**von**

**Mathias Gerrmann**

**Saarbrücken**

**2013**

Tag des Kolloquiums: 24.06.2013  
Dekan: Prof. Dr. V. Helms  
Berichterstatter:  
Prof. Dr. R. Clasen  
PD Dr. habil. L. Ackermann  
Vorsitz: Prof. Dr. G. Kickelbick  
Akad. Mitarbeiter: PD Dr. R. Kautenburger

Für meine Mutter, meine Schwester und meinen Vater

## Zusammenfassung

Seitdem transparente Keramiken kommerziell erhältlich sind, ist aufgrund visionärer Einsatzmöglichkeiten das wissenschaftliche Interesse an dieser neuen Materialgruppe stark angestiegen. Für die experimentellen Arbeiten wurden die Phasen YAG bzw. Nd:YAG ausgewählt. Die Phasen sind sehr gängige Materialien für Festkörperlaser. Somit können Vergleiche zur Einkristallzüchtung durchgeführt werden.

In dieser Arbeit wurden YAG- und Nd:YAG-Pulver mit einer Sol-Gel-Technik hergestellt. Die Eigenschaften der experimentell hergestellten Pulver wurden mit den Eigenschaften kommerziell erhältlicher Pulver verglichen. Die Herstellung der kommerziell eingesetzten Pulver erfolgte mit einer Flammenspraypyrolyse. Die Pulver wurden untersucht und es wurden aus allen untersuchten Pulvern Keramiken erzeugt. Die Grünkörper dieser Keramiken entstanden mittels kaltisostatischen Pressens. Die Sinterungen erfolgten im Vakuumofen.

Die Eigenschaften der experimentellen Pulver wurden mit Lichtmikroskopie, REM, Röntgendiffraktometrie und einer Thermoanalyse bestimmt. Außerdem wurde die Partikelgrößenverteilung der Pulver gemessen. Auch die Eigenschaften der Keramiken wurden mittels REM und XRD untersucht. Anschließend wurden Gefügeanalysen an den Keramiken durchgeführt. Außerdem wurden die Keramiken mittels Lichtmikroskopie und Spektroskopie auf ihre Transparenz analysiert.

Untersucht wurden vor allem die Auswirkungen der Synthesebedingungen der Pulver auf die Transparenz der später aus den Pulvern hergestellten Keramiken. Die begutachteten Parameter waren u. a. die Stöchiometrie der Rohstoffzusammensetzungen, der Einfluss der Säuren bei der Lösung und der pH-Wert. Durch einen Vergleich der Transmission der Keramiken konnten Rückschlüsse auf erforderliche Synthesekonditionen für hohe Transmissionen der Keramiken getroffen werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass neben dem Einfluss der Synthesebedingungen der Pulver auch die Behandlungen der Pulver vor der Grünkörperherstellung durch z. B. eine hochenergetische Mahlung eine wichtige Rolle spielen. Die Einstellung eines geeigneten pH-Wertes und die Verwendung passender Säuren für die Lösung der Rohstoffe bei der Pulversynthese waren von großer Bedeutung für die Transmission.

## Abstract

Since transparent ceramics are commercially available, the interest of the material science community has risen because of the possible applications of this group of materials. The phases YAG and Nd:YAG were chosen for the experimental work. These phases are well established to manufacture solid state lasers. Therefore these two groups of materials can be compared with each other.

In this work YAG- and Nd:YAG-powders were produced with a Sol-Gel-technique. The characteristics of the powders were compared with the characteristics of powders which are commercially available. The commercial powders were produced with a flame spray pyrolysis. The powders were examined and ceramics were produced from all powders. The green bodies for the ceramics were fabricated with cold-isostatic-pressing. The sintering was done in a vacuum furnace.

The characteristics of the powders were identified with optical microscopy, SEM, XRD and thermal analysis. Also the partial distribution of the powders was measured. The properties of the ceramics were determined with SEM and XRD as well. An analysis of the microstructure of the ceramics was done and their transparency was identified with optical microscopy and spectroscopy.

Of interest were the influence of the conditions of the synthesis of the powders on the transparency of the ceramics which were produced from the powders. The examined parameters were stoichiometry of the feed materials, the effect of the used acids and the pH-value. With a comparison of the transmission of the ceramics it was doable to draw conclusions of the conditions of the synthesis of the powders to get a high yield of transparency.

The results show that in addition to the influence of the conditions of the synthesis of the powders, the treatment of the powders before the production of the green bodies, for example with high energy milling, is also of importance. The use of the proper acid and the tuning of the pH-value were of high importance to get a high transparency.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
1.1	Bestreben der Arbeit . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen - Stand der Technik</b>	<b>9</b>
2.1	Materialsysteme und Anwendungen . . . . .	9
2.1.1	Optische Technologien . . . . .	10
2.1.2	Laser . . . . .	11
2.2	Das System $Y_2O_3 - Al_2O_3$ . . . . .	11
2.2.1	Anwendungsmöglichkeiten . . . . .	13
2.2.2	Das System in der wissenschaftlichen Diskussion . . . . .	14
2.3	Über die Optik von Ionenkristallen . . . . .	17
2.3.1	Streuung, Absorption und Reflexion in optischen transparenten Keramiken . . . . .	19
2.4	Gegenüberstellung von Einkristallen und Keramiken . . . . .	24
2.4.1	Beschreibungen der Vergleiche von Eigenschaften und Bestandteilen	25
2.5	Pulversynthese - die Sol-Gel Methode . . . . .	31
2.5.1	Beschreibung des Verfahrens . . . . .	32
2.5.2	Herkunft . . . . .	34
2.6	Die Herstellung optisch transparenter Keramiken in der Literatur . . . . .	35
2.6.1	Die Anfangsjahre der YAG-Keramik Herstellung . . . . .	36
2.6.2	Beginn der japanischen Untersuchungen . . . . .	37
2.6.3	Japanische Folgeuntersuchungen . . . . .	38
2.6.4	Internationale Folgeuntersuchungen . . . . .	39

<b>3</b>	<b>Gerätetechnische Beschreibungen und experimentelles Basiswissen</b>	<b>40</b>
3.1	Über die Pulverherstellung . . . . .	40
3.1.1	Verwendete Rohstoffe und Einwaage der Rohstoffe . . . . .	40
3.1.2	Einwaagenberechnung . . . . .	42
3.1.3	Lösung der Rohstoffe und Fällungstechnik . . . . .	42
3.1.4	Trennung von Feststoff und Flüssigkeit . . . . .	46
3.1.5	Durchführung der Temperaturbehandlungen und Nomenklatur der behandelten Pulverproben . . . . .	50
3.2	Röntgendiffraktometrie . . . . .	51
3.2.1	Beschreibung der verwendeten XRD-Geräte . . . . .	52
3.2.2	RIETVELD-Analyse . . . . .	53
3.2.3	Simulation der Röntgendiffraktogramme . . . . .	57
3.3	Thermoanalyse . . . . .	61
3.3.1	Einführung in die TG und DTA . . . . .	62
3.3.2	Beschreibung des verwendeten STA-Gerätes . . . . .	63
3.4	Partikelgrößenverteilungsmessungen . . . . .	64
3.4.1	Verwendete Methoden der Teilchengrößenverteilungsmessungen . . . . .	66
3.5	Pulvervorbereitung . . . . .	68
3.5.1	Mahlung im Mörser . . . . .	69
3.5.2	Beschreibung der Planetenmühle . . . . .	69
3.6	Formgebung – Beschreibung der Kompaktierungsmethoden . . . . .	70
3.6.1	Das Pressen als Formgebungsmethode . . . . .	70
3.6.2	Bestimmung der Eigenschaften von Grünkörpern . . . . .	74
3.7	Sinterung . . . . .	77
3.7.1	Beschreibung der Sinterungstechnik . . . . .	79
3.8	Über die Untersuchung des Gefüges der gesinterten Keramiken . . . . .	80
3.8.1	Anätzen der gesinterten Proben . . . . .	81
3.8.2	Messung und Auswertung der Mikrostrukturen der Keramiken . . . . .	82

3.9	Untersuchungen der Keramiken mit Licht . . . . .	84
3.9.1	Herstellung von optisch untersuchbaren Proben . . . . .	84
3.9.2	Methoden der optischen Untersuchung . . . . .	85
3.10	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	93
<b>4</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>95</b>
4.1	Arbeiten mit kommerziellen Pulvern . . . . .	95
4.1.1	Charakterisierung der Pulver . . . . .	96
4.1.2	Formgebung der kommerziellen Pulver . . . . .	113
4.1.3	Ergebnisse der Sinterungen . . . . .	118
4.2	Qualitative und quantitative Ergebnisse der Pulversynthesen . . . . .	139
4.2.1	Die Serie 3:5 – Stöchiometrische und nicht-stöchiometrische Pulver	139
4.2.2	Die Serie Am-Zugabe – Erhöhung des pH-Wertes der Ausfällungs- lösung mit Ammoniak . . . . .	186
4.2.3	Die Serie Säurenkombination – Verwendung zusätzlicher Säuren für eine Veränderung der Auflösungsbedingungen . . . . .	206
4.2.4	Die Serie Ausfällung – Veränderung der Ausfällungsbedingungen . .	241
<b>5</b>	<b>Zusammenfassende Diskussion und Schlussfolgerungen</b>	<b>283</b>
5.1	Herstellung der Pulver . . . . .	283
5.2	Formgebung der Pulver zu Grünkörpern . . . . .	285
5.3	Sinterung der Grünkörper . . . . .	286
<b>6</b>	<b>Nachbetrachtungen und Ideen</b>	<b>288</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>289</b>
	<b>Literatur</b>	<b>290</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Optisch transparente Keramiken unterscheiden sich von Keramiken anderen Typs aufgrund ihrer Durchlässigkeit von elektromagnetischer Strahlung im für das menschliche Auge sichtbaren Bereich. Nach geometrisch-optischen Gesetzmäßigkeiten sind ideale, polykristalline Materialien ohne optische Anisotropie und ohne Porosität von Glas oder Einkristallen nicht zu unterscheiden [156, 112]. Weiterführende Betrachtungen der optischen Eigenschaften von optisch transparenten Keramiken werden im Abschnitt 2.3 diskutiert. Nicht-transparente, d. h. opake<sup>1</sup> Keramiken müssen nicht grundsätzlich porenfrei sein und mehrere Phasen sind in manch speziellem System durchaus erwünscht [210]. So enthält z. B. der Werkstoff BioloX<sup>®</sup> Delta die Phasen Aluminiumoxid, Y-TZP<sup>2</sup> und  $\text{SrAl}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ . Verwendet wird der Werkstoff für Gelenkimplantate.

Im Allgemeinen sind Keramiken nach BINNEWIES [21] und HINZ [87] nichtmetallische, anorganische Materialien. Im Vergleich mit anderen Materialgruppen wie Einkristallen und Gläsern weisen sie aber die Eigenschaft der Polykristallinität auf [176].

Keramiken werden schon seit mehr oder weniger 20 000 Jahren vom Menschen verwendet [84]. Klassische Keramiken auf der Basis von Silikatmineralen aus Feldspat (z. B. Kaolin), Quarz und Ton können unterschieden werden in Grobkeramik und Feinkeramik [87]. Der Begriff Grobkeramiken umfasst dabei die Baukeramiken (Ziegeleierzeugnisse), Töpferwaren und Steinzeug (Blumentöpfe und Klinker), sowie den Bereich der Feuerfestkeramiken auf silikatischer (Schamotte, Mullit) und auch auf nichtsilikatischer Basis (u. a. Chromit, Chrommagnetit und Korund), die z. B. als Auskleidungen für gemauerte Wannen bei großindustriellen Glasschmelzen eingesetzt werden [84]. Feinkeramiken unterteilen sich in Steingut und Porzellan. Sie werden für die bekannten Anwendungen u. a. im Sanitärbereich verwendet [176].

---

<sup>1</sup>Die Opazität ist das Maß für die Bestimmung der Lichtundurchlässigkeit [17].

<sup>2</sup>Y-TZP (TZP: engl. tetragonal zirconia polycrystal) steht als Abkürzung für mit Yttrium stabilisierte, polykristalline, tetragonale Zirkonoxidkeramiken.

Mit der Entdeckung des Bariumtitanats ( $\text{BaTiO}_3$ ) und der ferroelektrischen Eigenschaften dieses Materials wurden weitere Anwendungsmöglichkeiten für Keramiken erschlossen und die Entwicklung dieser Funktionskeramiken dauert noch an [66]. HINZ [87] bezeichnet diese Gruppe von Keramiken auch als technische Keramiken und ordnet sie der Gruppe der Feinkeramiken zu.

Keramiken aus Bariumtitanat werden u. a. als Dielektrikum in Kondensatoren verwendet. Pyroelektrische Keramiken aus u. a. Lithiumtantalat ( $\text{LiTaO}_3$ ) finden als Detektoren oder Schalter in Heizungen oder anderen Anlagen eine Anwendung. Blei-Zirkon-Titanat-Keramiken (PZT, chem. Formel:  $\text{Pb}[\text{Zr}_X\text{Ti}_{1-X}]\text{O}_3$ , mit  $0 < X < 1$ ) werden für technische Systeme verwendet in denen der piezoelektrische Effekt genutzt wird (z. B. in Speicherbausteinen). Auch exotische Materialgruppen aus der Reihe der Hochtemperatursupraleiter wie Quecksilbercuprate werden als Keramiken verwendet. Alle Eigenschaften spezieller bzw. technischer Keramiken, die für verschiedenste Anwendungen benötigt werden, sind grundsätzlich abhängig von der Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien und den Bedingungen bei der Herstellung [64, 66, 176].

GAUKLER [64] beschreibt für die Herstellung von Keramiken mehrere mögliche Abfolgen von Verfahrensschritten, wobei generell vier Teilschritte eingehalten werden: 1) Aufbereitung, 2) Formgebung, 3) Sinterung und 4) Nachbehandlung.

Keramiken werden aus Pulvern oder Granulaten (speziell agglomerierte Pulver) hergestellt. Die pulverigen Ausgangsstoffe müssen zuerst für die später gewünschten Anforderungen, die an die Keramiken gestellt werden, aufbereitet werden. Typische Aufbereitungsgeräte sind Backenbrecher für die sehr grobe Zerkleinerung der Rohstoffe und alle Arten von Mühlen, aber auch Geräte zur Herstellung von Suspensionen und Granulaten wie Zerstäubungstrocknungsanlagen, Kneter oder Rührer.

Die vorbereiteten Pulver werden dann einer Formgebung unterzogen, woraus sich ein Grünkörper ergibt. Das einfachste Formgebungsverfahren ist das trockene Pressen der Pulver in einer uniaxialen Stempelpresse oder einer kaltisostatischen Presse. Beim Pressen kommen häufig auch Presshilfsmittel zum Einsatz, die die innere Reibung der Pulver bzw. die Reibung an den Matrizenwänden herabsetzen und somit den Einsatz großtechnische Lösungen wie Strangpressen oder ähnliches ermöglichen. Weitere Formgebungsverfahren sind Gießtechnologien wie Schlickergießen, Spritzgießen oder Foliengießen. Hier kommen Suspensionen der Ausgangspulver zum Einsatz.

Im dritten Verfahrensschritt wird der Grünkörper gesintert. GERMAN [68] definiert die Sinterung als eine Temperaturbehandlung, die zu einer Verbindung von Partikeln durch Massentransport (z. B. Diffusion) führt. Sinterungen können an Luft, im Vakuum oder auch in reduzierender Atmosphäre (Wasserstoffsintern) durchgeführt werden. Die Verbindung geht meist mit einer Verdichtung des Grünkörpers einher.

Zum Schluß erfolgt noch eine abschließende Nachbehandlung der gesinterten Körper. Dies

sind am häufigsten Schleif- und Polierprozesse, im Falle von Porzellan auch die Dekoration.

Die Herstellungsrouten von transparenten Keramiken unterscheiden sich nicht von der gängigen Abfolge der vier Teilschritte. Auch hier gilt die Abfolge: 1) Aufbereitung, 2) Formgebung, 3) Sinterung und 4) Nachbehandlung. Entscheidend für das Erzielen einer Transparenz ist dabei aber das Zusammenspiel der einzelnen Schritte. Nach GARFF [62] müssen alle wichtigen Faktoren für das Erzielen einer Transparenz zugleich erfüllt sein.

Der fast wichtigste Faktor ist eine hohe Reinheit der Ausgangsstoffe von 99,97 % und mehr. Verunreinigungen führen wie bei der Einkristallzüchtung auch zu Poren und Fremdphasen [214]. Diese können Streuzentren bilden und die Transmission beeinträchtigen (siehe auch Abschnitt 2.3). Somit sollte der gesamte Herstellungsprozess möglichst frei von Kontaminationseinträgen sein [113].

Die Korngröße der verwendeten Pulver sollte möglichst klein sein. Feine Pulver führen zu einem günstigen Verhältnis von Porenradius zu Korngröße der gesinterten Keramiken und besitzen außerdem eine hohe Sinteraktivität, die zu einer hohen Verdichtung führt [112]. Die durchschnittliche Porengröße steht in direkter Verbindung zur Partikelgröße der Ausgangspulver. Die Verwendung von Pulvern mit sehr kleinen Partikeln ermöglicht nach CHAIM [34] somit eine hohe Verdichtung bei der abschließenden Sinterung, da diese Poren eine hohe Mobilität besitzen. Des Weiteren sollte der durchschnittliche Partikelradius der Pulver eine möglichst homogene Verteilung aufweisen, da auch dies zu einer verbesserten Verdichtung bei der Sinterung führt [112].

Das häufigste Problem bei der Herstellung der Ausgangspulver sind die während der Erzeugung auftretende Kluster und Agglomerate [174]. Diese beeinträchtigen die Mobilität der Poren und verhindern eine hohe Verdichtung [34]. Wichtig ist somit nicht nur die Feinheit der Ausgangspulver, sondern auch die Möglichkeit diese entsprechend verdichten zu können [114].

Die Dichte der Grünkörper kann nach GARFF [62] aber 30 % oder weniger betragen, um am Ende des Herstellungsprozesses für eine Transparenz notwendige hohe Dichten von  $\rho > 99,7\%$ , d. h. nahezu frei von Porosität, zu erzielen [113].

## 1.1 Bestreben der Arbeit

WISDOM *et al.* [215] beschreibt anhand von Vergleichen zwischen Eigenschaften und Bestandteilen der Materialgruppen Einkristalle und transparente Keramiken, dass die Herstellung von transparenten Keramiken die traditionelle Einkristallzüchtung nach CZOCHRALSKI nicht nur möglicherweise ergänzen, sondern zukünftig vielleicht sogar ersetzen kann. Vergleiche zwischen den Herstellungskosten von Keramiken und Einkristallen, sowie der allgemeinen Weltmarktsituation im Bereich der Laser- und anderen optischen Anwendungen zeigen jedoch, dass optisch transparente Keramiken signifikant preiswerter

sein müssten, um Einkristalle im Bereich der optischen Anwendungen vom Markt zu verdrängen [3].

Trotz der höheren Kosten bei der Herstellung von transparenten Keramiken, weisen transparente Keramiken gegenüber den Einkristallen einige grundlegende Vorteile auf, die sie als Materialgruppe durchaus sehr interessant für die Wissenschaft und Wirtschaft machen. Zusammenfassend sei an dieser Stelle gerade auf die Möglichkeit hingewiesen große Dimensionen von Werkstücken zu formen, sowie eine höhere Homogenität bzw. größere Dotierungskonzentration zu erzeugen. Eine detaillierte Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile ist im Abschnitt 2.4 dargestellt.

Gleichwohl aller Vorteile optisch transparenter Keramiken gegenüber Einkristallen, ist die Erzeugung von geeignetem Pulver in ausreichender Menge für die Keramiken immer noch ein zu lösendes Problem. Nach G. QUARLES [163] sind die momentan verfügbaren Pulver einfach zu teuer für einen kommerziellen Erfolg. Des Weiteren ist die Aufklärung der Bedingungen bei der Herstellung der Pulver für eine spätere hohe Transmission der daraus hergestellten Keramiken ein noch nicht ausreichend geklärtes Problem. Zu beiden Themengebieten, der Möglichkeit der Herstellung größerer Mengen und den Auswirkungen der Bedingungen auf die Transparenz, soll diese Arbeit Bausteine zur Klärung hinzufügen.

Die Arbeit ist modular aus zwei Themen aufgebaut: 1) erstens erfolgte die Herstellung von Grünkörpern und die anschließende Sinterung dieser Grünkörper aus kommerziell erhältlichem Pulver der Firma NANOCEROX in einer standardisierten einfachen Methode, um eine Herstellungsrouten für die Keramiken zu etablieren, 2) im zweiten Teil wurden mit der Sol-Gel-Technik im Labormaßstab individuelle Pulver produziert, um Möglichkeiten der Pulverfällung zu erarbeiten, die sich günstig auf die Eigenschaften der daraus fabrizierten Keramiken auswirken.

Vor der Herstellung der Grünkörper für den ersten Teil der Arbeit wurden die Pulver der Firma NANOCEROX zuerst mit Rasterelektronenmikroskopie, Röntgendiffraktometrie, thermischer Analyse und einer Teilchengrößenanalyse charakterisiert. Die Herstellung der Grünkörper erfolgte mittels kaltisostatischen Pressens. Um die Eigenschaften der Grünkörper aufzuklären, wurden die Grünkörper per Quecksilberporosimetrie in Abhängigkeit vom Pressdruck untersucht. Die Sinterungen wurden in Vakumsinteröfen durchgeführt. Hierfür wurden zwei unterschiedliche Öfen verwendet, die sich vor allem durch das Material des verwendeten Heizelements unterscheiden. In einem Ofen ist ein Heizelement aus Wolfram und in dem zweiten ein aus Graphit verbaut. Die gesinterten Körper wurden zumeist in Scheiben geschnitten, deren Oberflächen poliert wurden, um vor allem die optischen Eigenschaften bestimmen zu können. Die Bestimmung der optischen Eigenschaften erfolgte mit Mikroskopen und spektroskopischen Methoden. Auch wurden Phasenanalysen der Keramiken mit Röntgendiffraktometrie durchgeführt. Die optischen Eigenschaften der Keramiken wurden mit der mikroskopischen Struktur, die mittels rasterelektronenmi-

kroskopischen Bildern sichtbar gemacht wurde, in Beziehung gesetzt.

Die Ermittlung der Syntheseroute für die individuellen Pulver erfolgte auf Grundlage einer Säure-Base-Fällungsreaktion, diese fällt auch unter den Oberbegriff der Sol-Gel-Herstellungsmethoden. Es wurden Metalle und Oxide als Rohstoffe verwendet, da diese allgemein und billig verfügbar waren. Aufgelöst wurden die Rohstoffe in Kombinationen unterschiedlicher anorganischen Säuren. Die Fällung erfolgte in Ammoniumhydrogencarbonat. Den Gelen der Rohstoffe wurden mittels Gefriertrocknung die Feuchtigkeit entzogen. Die durch die Gefriertrocknung erhaltenen Pulver wurden dann anschließend teils uniaxial (einige der ersten Proben), aber häufiger kaltisostatisch gepresst und in den oben erwähnten Öfen zu Keramiken gesintert. Wie die Keramiken aus den Pulvern der Fa. NANOCEROX wurden auch die Keramiken aus den individuellen Pulvern entsprechend mit den oben genannten Untersuchungsmethoden analysiert. Mit der hier zusammenfassend beschriebenen Strategie konnten aus den kommerziellen und individuellen Pulvern teils Transmissionen von bis zu 70 % absoluter Transmission erzielt werden.

Abschließend erfolgt ein Vergleich der Ergebnisse aus den beiden Teilen der Arbeit, da die kommerziellen Pulver mit einer anderen Methode hergestellt wurden, als die individuellen Pulver. Durch den Vergleich soll die Leistungsfähigkeit der Herstellungsmethodik kritisch geprüft werden.

# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen - Stand der Technik

### 2.1 Materialsysteme und Anwendungen

Grundsätzlich können die Materialsysteme, die für die Herstellung von transparenten Keramiken in Frage kommen, in Einkomponentensysteme oder Systeme, bei denen während der Herstellung mehrere Komponenten eingesetzt werden, unterschieden werden. Einkomponentensysteme sind beispielsweise Materialien wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und andere Lanthanide, sowie  $\text{ZrO}_2$ , aber auch Fluoride wie  $\text{CaF}_2$  oder Selenverbindungen wie  $\text{ZnSe}$ . Mehrkomponentensysteme sind z. B. Materialien aus zwei Oxiden wie YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) oder Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), aber auch solche komplexen Gruppen wie PLZT (Lanthan dotiertes Blei-Zirkon-Titanat:  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})\text{O}_3 + y\text{LaO}_{1,5}$ ).

Die Hauptanwendungsbereiche (nachfolgend näher betrachtet) liegen vor allem im Bau von technisch-optischen Systemen, bei denen Linsen, Laser und gewölbte oder planparallele Scheiben zum Einsatz kommen. Weiterhin können sie aufgrund der Herstellungsweise als Keramik und die dadurch möglicherweise preiswertere Herstellungsmethode eines bestimmten Materials auch in Gebieten eingesetzt werden, für die sie ursprünglich nicht gedacht waren. Z. B. wäre ein Einsatz als Schneidmittel in der Holzindustrie oder als Hilfsmittel beim Spinnen von feinen Fäden in der Textilindustrie denkbar [113].

Des Weiteren käme noch der Einsatz von optisch transparenten Keramiken in Szintillatoren in Frage [85]. AUBERT UND COEURE [15] schlagen z. B. die Materialien Ce:YAG oder Gd:YAG, bzw. Ce: $\text{Y}_2\text{O}_3$  und Gd: $\text{Y}_2\text{O}_3$  für diesen Anwendungsbereich vor. Auch wären mehrphasige Systeme wie Cr, Ce: $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  für dieses Einsatzgebiet möglich [101].

### 2.1.1 Optische Technologien

In den sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts begann die gewerbsmäßige Produktion von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken. COBLE [37] und [38] veröffentlichte seinerzeit zwei Artikel über die Herstellung transluzenten Aluminiumoxids. Vor diesem Zeitpunkt bestand die Annahme, dass die Bildung einer Porosität bei der Herstellung von Keramiken während der Herstellung nicht unterdrückt bzw. rückgängig gemacht werden kann [8].

Transluzente Aluminiumoxidkeramiken wurden für die Herstellung der Kolben von Hochdruck-Natrium-Gasentladungslampen aufgrund ihrer thermischen und chemischen Widerstandskraft, sowie der besseren Bruchfestigkeit anderen Materialien gegenüber, wie z. B. Kolben aus Quarzglas, bevorzugt. Außerdem wiesen sie im Vergleich mit den zuvor in Niederdruck-Natrium-Gasentladungslampen verwendeten boratreichen Gläsern eine angenehmere Farbe auf [8, 215, 113].

Moderne Anwendungen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken zielen auf den Einsatz in kompakten Fenstersystemen, durchlässig für sichtbares Licht, die in transparenten, ballistischen Schutzsystemen Verwendung finden können. Traditionelles Panzerglas ist mehrere Zentimeter dick und besitzt dadurch ein entsprechend hohes spezifisches Gewicht pro Fläche. Transparente Keramiken könnten hier in Zukunft dazu dienen das spezifische Gewicht pro Fläche um 25 - bis 50 % zu senken [113].

Neben  $\text{Al}_2\text{O}_3$  werden in diesem Anwendungsbereich mitunter auch Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) oder ALON eingesetzt. Obgleich gesinterte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken härter sind als Spinell, zeigen Spinellkeramiken eine gleiche bis bessere Wertentwicklung bei ballistischen Tests [113, 111]. Fenstersysteme, durchlässig für infrarotes Licht, können auf Magnesiumfluorid  $\text{MgF}_2$  oder Zinkselenit  $\text{ZnSe}$  [61] basieren. Hier stehen wieder militärische Anwendungen, wie der Einsatz als Scheiben für Kampfflugzeuge oder als Fensterdom in wärmesuchenden Raketen, im Vordergrund [15, 215, 85, 101].

Eine auf Bariumoxid ( $\text{Ba}\{\text{Sn}_u\text{Zr}_{1-u}\}_x\text{Mg}_y\text{Ta}_z\text{O}_w$ ) basierende Keramik kam 2004 in einem CASIO Exilim Kameramodell als Linse zum Einsatz. Die eingesetzte Keramik wurde von der japanische Firma MURATA entwickelt und wird unter dem Namen *Lumicera* vertrieben [147]. Das Material besitzt einen Brechungsindex von  $n = 2,1$ . In der entsprechenden Fachliteratur wird durch den Einsatz der Keramik eine Verkleinerung des Kameraprofils um 20 % angegeben [13].

Das von MURATA entwickelte Material war ursprünglich für den Einsatz als Wellenleiter gedacht. Zum jetzigen Zeitpunkt ist aber nicht sicher, ob sich solch komplexe Materialsysteme für den Einsatz als hochbrechendes Material für Licht gegen einfachere Materialien, wie  $\text{ZrO}_2$  (Brechzahl  $2,15 \leq n \leq 2,18$ ), durchsetzen können [113].

Mehrkomponentensysteme wie PLZT sind vor allem aufgrund ihrer elektrooptischen Eigenschaften gefragt. Ihre Eigenschaft wird z. B. in optisch steuerbaren Verschlüssen und

Datenspeichern ausgenutzt. AUBERT UND COEURE [15] stellen in ihrem Konferenzbeitrag einen transparenten PLZT-Wafer mit 4 Zoll Durchmesser vor und beschreiben die Herstellungsweise mittels heißem Pressen (HIP) bei  $T = 1200\text{ °C}$  für  $t = 16\text{ h}$  bei  $p = 200\text{ kg/cm}^2$ .

### 2.1.2 Laser

Erste Erfolge bei der Erzeugung von Laserstrahlen in Keramiken wurden schon in den sechziger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts erzielt (siehe Abschnitt 2.6). Seit Anfang des 21. Jahrhunderts sind optisch transparente Keramiken als Lasermaterial auf dem internationalen Markt kommerziell erhältlich [200]. Namentlich sei hier vor allem auf die Firma KONOSHIMA [108] hingewiesen. KONOSHIMA bietet neben den einphasigen Materialien  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auch  $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (Nd:YAG) an, welches bis zu diesem Zeitpunkt für den Einsatz in Festkörperlasern nur über die Einkristallzüchtung erhältlich war.

Neben den traditionellen Anwendungsmöglichkeiten bei Festkörperlasern, wie z. B. der Einsatz im medizinischen Bereich oder bei der Entfernungsmessung, liegt die Aufmerksamkeit in der aktuellen Forschung auf dem Gebiet der optisch transparenten Keramiken für Festkörperlaser vor allem in der Konstruktion von Hochenergiefestkörperlasern [164]. Hochenergiefestkörperlaser sind z. B. ein Teilaspekt im National-Ignition-Facility-Programm (NIF) der USA für den Bau einer Kernfusionsanlage, sowie im Solid-State-Heat-Capacity-Laser-Programm (SSHCL) [85]. Das SSHCL-Projekt hat die Entwicklung eines mobilen 100 kW Lasers zum Inhalt, der für die Abwehr von Raketen und Mörser- oder Artilleriegranaten, aber auch für die Räumung von Minenfeldern eingesetzt werden kann. In einem Prototyp werden z. Z. optisch transparente Keramikscheiben aus Nd:YAG der Fa. KONOSHIMA mit Abmessungen von  $10\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times 2\text{ cm}$  verwendet. Die Scheiben sind mit Sm:YAG ummantelt, um die verstärkte spontane Emission (engl. Amplified Spontaneous Emission, AES) zu unterdrücken. Mit diesem Prototyp können 25 kW Leistung für 10 s im Pulsbetrieb erzeugt werden. Mit dieser Leistung kann ein 2,5 cm dicker Stahlblock in ungefähr 7 s durchstrahlt werden. Durchschnittliche Spitzenleistungen erreichen Werte von bis zu 67 kW [85, 220].

## 2.2 Das System $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$

Seitdem GOLDSCHMIDT *et al.* in den Jahren 1925 und 1926 [72, 73] von zwei Verbindungen im pseudobinären System  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  berichtete, die er in lichtmikroskopischen Untersuchungen an Kristallen fand, welche aus Schmelzen mit einem Gehalt an 50 Gew.-% bzw.

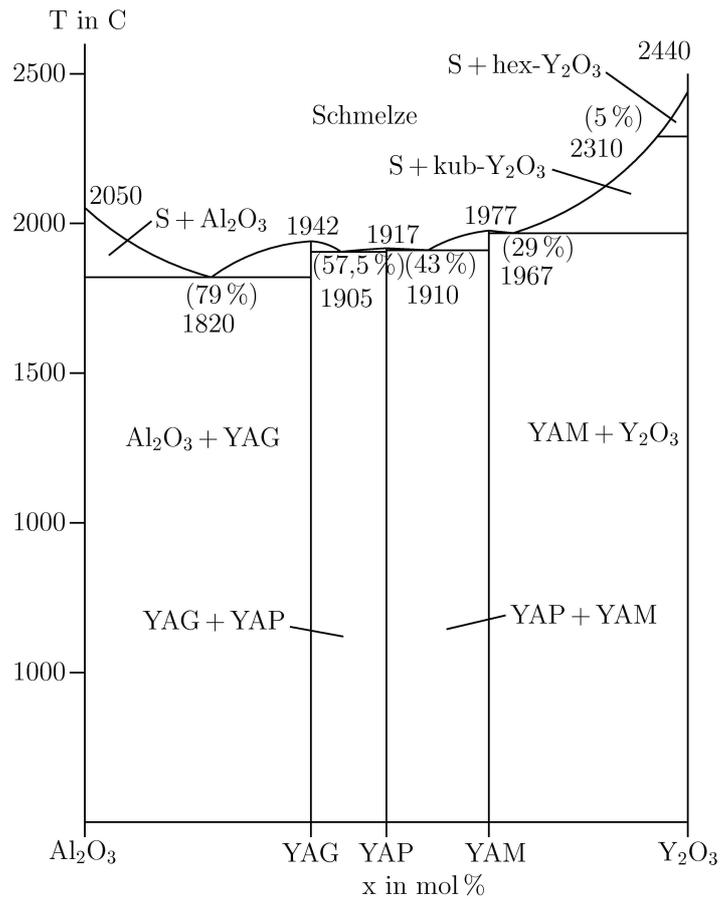


Abbildung 2.1 – Das Phasendiagramm des Systems  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , erstellt nach MEDRAJ *et al.* [140]. Die x-Achse entspricht dem Molenbruch der Phasen. Eingezeichnet sind die drei stabilen Verbindungen YAG (3:5), YAP (1:1) und YAM (2:1). Auf der y-Achse ist die Temperatur in °C aufgetragen.

75 Gew.-%  $Y_2O_3$  gewonnen wurden, ist dieses System immer genauer untersucht worden. Bei den Untersuchungen des Systems traten jedoch auch Unstimmigkeiten auf. Bisher sind ungefähr zwölf verschiedene Phasendiagramme veröffentlicht worden. Die Abweichungen in den verschiedenen Untersuchungen werden bis heute teils kontrovers diskutiert [107]. Die graphische Darstellung der Phasenzusammenhänge ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Insgesamt wurden in dem System, neben den oxidischen Randphasen  $Y_2O_3$  und  $Al_2O_3$ , drei stabile Phasen gefunden: 1) YAG, die granatische 3:5-Verbindung  $Y_3Al_5O_{12}$ , erstmals von YODER UND KEITH synthetisiert [222], YAP, die perovskitische 1:1-Verbindung  $YAlO_3$  und 3) YAM, die monokline 2:1 Verbindung  $Y_4Al_2O_9$  [40, 140]. Die Nomenklatur ist auf Einflüsse aus der Geologie zurückzuführen [40].

### 2.2.1 Anwendungsmöglichkeiten

Verwendet wird aus diesem System heutzutage vor allem die Granatphase YAG. Dieses Material ist nach KOECHNER [106] höchst geeignet für die Aufnahme vieler Elemente der Reihe der seltenden Erden (SE-Elemente, SEE - Elemente der Lanthanoide). Neben YAG gilt auch die YAP-Phase als gutes Wirtsmaterial für SE-Elemente und weist gegenüber YAG durch seine anisotrope Eigenschaft gewissen Vorteile auf. YAP steht aber bis heute aufgrund von Schwierigkeiten bei der Herstellung und des kommerziellen Erfolgs von YAG im Schatten der Granatphase [40, 106].

Mit SEE dotierte Kristalle, allen voran die Neodym-Dotierung als Nd:YAG, werden häufig in Festkörperlasern betrieben. Festkörperlaser spielen heutzutage in vielen wissenschaftlichen, medizinischen, industriellen oder militärischen Anwendungen eine zentrale Rolle. Sie emittieren Licht meist im Nah-Infrarotstrahlungsbereich. Nd:YAG besitzt seine Hauptlaserlinie beispielsweise bei einer Wellenlänge von 1064 nm [106].

Neben Nd:YAG wird auch mit Chrom dotierter Rubin ( $Cr^{3+}:Al_2O_3$ ) in Festkörperlaser verwendet [40, 106]. MAIMAN [136] konnte in diesem Material 1960 erstmals eine sich selbst verstärkende elektromagnetische Strahlung anregen. Rubin besitzt gegenüber mit SE-Elementen dotierten Materialien den Vorteil, dass die Wellenlänge des Laserstrahls im sichtbaren Bereich (rot: 694,3 nm + 692,2 nm) der magnetischen Strahlung liegt [106].

Eine weitere weniger bekannte Anwendung der YAG-Phase ist der Einsatz als Sinterungshilfsmittel bei der Herstellung von Keramiken wie  $Si_3N_4$ , SiAlON oder SiC [107, 192]. Außerdem besteht noch die Möglichkeit Phasen aus dem System als Leuchtschirmsubstanz einzusetzen. Mit Terbium dotierter YAG zeigt z. B. eine Fluoreszenz im blau-grünen Bereich des sichtbaren Bereiches des elektromagnetischen Spektrums [40].

## 2.2.2 Das System in der wissenschaftlichen Diskussion

Gegenstände der bis heute andauernden Diskussionen sind die Stabilität und die Schmelzpunkte der innerhalb des komplexen, pseudobinären  $Y_2O_3 - Al_2O_3$ -Systems auftretenden Phasen. Unklarheiten bestanden bisher vor allem bei der Veränderlichkeit des YAP in Abhängigkeit von der Temperatur, aber auch bei der YAM-Phase [107]. Einzig YAG wurde in der Literatur bisher durchgängig als stabil eingeordnet [40, 140].

Nach YODER UND KEITH [222] verändert sich die Struktur der Phasen YAG bei  $T \geq 2000^\circ C$ . Es wird aber nicht angegeben worin diese Veränderung besteht. Des Weiteren wird YAM als bei  $2030^\circ C$  kongruent schmelzend und als stabil unterhalb von  $T \leq 800^\circ C$  bezeichnet. Die Autoren geben aber auch an, dass dies aufgrund der schnellen YAP Bildung nicht mit Sicherheit angegeben werden kann.

WARSHAW UND ROY veröffentlichen 1959 ein Phasendiagramm indem YAP als eine metastabile Phase eingetragen ist [206]. Sie beschreiben, ähnlich wie YODER UND KEITH, dass sich YAP sehr schnell in allen Ausgangszusammensetzungen bildet und für lange Zeit stabil bleibt. Oberhalb von  $1100^\circ C$ , bei prolongierten Temperaturbehandlungen, sind aber langsame Gleichgewichtsreaktionen erkennbar, z. B. bildet sich YAG auf Kosten von YAP oberhalb von  $T \geq 1480^\circ C$ . YAG dagegen schildern die Autoren als stabil im Temperaturintervall  $800^\circ C \leq T \leq 1970^\circ C$ . Die Phase zeigt keine Mischkristallbildung mit einer anderen Phase. Der Schmelzpunkt wird mit  $1970^\circ C$  angegeben.

Neben dem frühen von WARSHAW UND ROY veröffentlichten Phasendiagramm tritt die Diskussion über die Phasenstabilität in dem pseudobinären System vor allem in dem Sammelwerk *Phase Diagrams for Ceramists* deutlich hervor. Bei OLDS UND OTTO [152] wird YAP als metastabil angegeben, sowie auch die Phase YAM; nur YAG ist, wie bei WARSHAW UND ROY, von Raumtemperatur bis  $1970^\circ C$  stabil. SCHNEIDER *et al.* [181] zeigen YAP als kongruent schmelzend, aber metastabil unterhalb von  $\approx 1800^\circ C$ ; YAG und YAM sind bei tiefen Temperaturen stabil, Schmelztemperaturen sind jedoch nicht angegeben. Auch bei TOROPOV ET AL. [198] ist YAP metastabil, hier bei  $1835^\circ C$ , schmilzt jedoch inkongruent bei  $1875^\circ C$ ; YAG und YAM sind jeweils wieder als stabil dargestellt, nur schmelzen sie im Vergleich mit den bisher angegebenen Schmelzpunkten bei einer leicht tieferen Temperatur von  $1930^\circ C$  bzw.  $2020^\circ C$ . Als kongruent schmelzend und metastabil ist YAP bei NOGUCHI UND MIZUNO [151] aufgezeichnet. Das Diagramm zeigt jedoch keinen Schmelzpunkt, auch nicht für die als stabil angegebenen Phasen YAG und YAM.

Eine ähnliche Diskussion über die chronologische Entwicklung der Phasendiagramme bis zum Jahr 1985 findet sich auch in dem Aufsatz von COCKAYNE [40]. COCKAYNE bezieht in die Entwicklung entsprechend eine Arbeit von ABELL *et al.* [2] mit ein.

Diese Arbeit beschreibt eine Zersetzung von YAP zu YAG und einer Phase X. Die Phase X ist dabei keine Phase des pseudobinären  $Y_2O_3 - Al_2O_3$ -Systems, sondern liegt, vermutlich

aufgrund von Sauerstofffehlstellen, außerhalb des Systems. Untersuchungen zur Abhängigkeit der Reaktion von der Atmosphäre zeigen aber, dass der Einfluss der Atmosphäre eher als gering anzunehmen ist. Dagegen beschreiben die Autoren die Zersetzungsreaktion als einen durch die Oberfläche kontrollierten Prozess. Diese Abhängigkeit der Reaktion von der Oberfläche wird als Grund für die Unstimmigkeiten der Stabilität von YAP in den vorhergehenden oben vorgestellten Untersuchungen genannt. ABELL *et al.* veröffentlichen dem entsprechend aufgrund ihrer Untersuchungen ein Phasendiagramm mit drei von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt stabilen Phasen YAG, YAP und YAM. Die Schmelzpunkte werden  $T_S^{\text{YAG}} = 1970\text{ °C}$ ,  $T_S^{\text{YAP}} = 1870\text{ °C}$  und  $T_S^{\text{YAM}} = 1930\text{ °C}$  angegeben. In der Arbeit von ABELL *et al.* ist zusätzlich eine Tabelle mit der Aufstellung der bisher veröffentlichten Schmelzpunkte zu finden. Aus dieser Tabelle werden die Diskrepanzen zwischen den Schmelzpunkten deutlich. Der Schmelzpunkt von YAG wird entweder bei  $1930\text{ °C}$  oder bei  $1970\text{ °C}$  angesetzt. Für YAP findet sich in der Tabelle ein Schmelzpunkt wie oben angegeben ( $1870\text{ °C}$ ), Schmelzpunkte von YAM liegen bei  $2020\text{ °C}$ .

COCKAYNE beschreibt des Weiteren eine Arbeit von COCKAYNE UND LENT [39], in welcher auf ein spezielles Kristallisationsverhalten von YAG-Schmelzen aufmerksam gemacht wird, die zu einem transparenten Kristall bzw. einer opaken, polykristallinen Masse führt. Dieses Kristallisationsverhalten, abweichend vom durch das Phasendiagramm vorhergesagten Kristallisationsweg, wird auf eine Fähigkeit der YAG-Schmelze zur Unterkühlung bis  $1710\text{ °C}$  zurückgeführt. Das Material kristallisiert dann in einem Eutektikum zwischen den Phasen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und YAP, welches zu der opaken, polykristallinen Masse führt. Dieser spezielle Abkühlungsweg wird einer schwierigen Keimbildung innerhalb der YAG-Schmelze zugeschrieben. Da die Elementarzelle des YAG 160 Atome enthält, YAP und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dagegen nur 20 bzw. 10, ist die Reaktion zu  $\text{YAP} + \text{Al}_2\text{O}_3$  bei einer Unterkühlung energetisch bevorzugt. Die Reaktion wird als zusätzliches Phasendiagramm innerhalb des regulären gezeigt.

Das Zusammenspiel aus opaker, polykristalliner bzw. transparenter, einkristalliner Kristallisation wurde auch von CASLAVSKY UND VIECHNICKI [31] untersucht. Die Untersuchungen führten zu einem ähnlichen Ergebnis wie bei COCKAYNE UND LENT und die Autoren präsentierten ein ähnliches, um ein metastabiles  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAlO}_3$  erweitertes Phasendiagramm.

Als Grund des möglichen Auftretens einer Unterkühlung wird die Koordinierung des  $\text{Al}^{3+}$ -Ions in der Schmelze genannt. Bei Temperaturen der Schmelze von  $T \geq 2000\text{ °C}$  liegt das  $\text{Al}^{3+}$ -Ion in Schmelze 6-fach mit Sauerstoff koordiniert vor und folgt dem metastabilen Kristallisationspfad. Liegen die Temperaturen unter  $1940\text{ °C}$ , dann ist das  $\text{Al}^{3+}$ -Ion 4-fach koordiniert und folgt der gängigen YAG-Kristallisation.

Einen weiteren Einfluss auf die Bildung von YAP erläutern JOHNSON UND KRIVEN [102] in ihrem Aufsatz über die Untersuchung der Kristallisationskinetik von YAG. YAP bildet

sich aus überhitzten YAG-Schmelzen ( $T > 2000\text{ °C}$ ) bei gleichzeitiger Bildung von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  während einer langsamen Abkühlung der Schmelze. Bei Temperaturen der Schmelze von  $T \leq 2000\text{ °C}$  und schnellen Abkühlungsraten bildet sich dagegen YAG. Als Grund für die Phasentrennung  $\text{YAG} \rightleftharpoons \text{YAP} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  wird das Verhältnis aus Diffusionsrate und Viskosität der Schmelze angegeben. Bei langsamen Abkühlungsraten und hohen Erstarrungstemperaturen erleichtern hohe Diffusionsraten und eine geringe Viskosität der Schmelze eine Phasentrennung. Im Gegensatz zu geringeren Erstarrungstemperaturen, bei dementsprechend geringeren Diffusionsraten und einer höheren Viskosität der Schmelze, bleiben YAG Keime in der Schmelze bei diesen Bedingungen stabil.

Die Autoren liefern des Weiteren Zusammenfassungen der wissenschaftlichen Arbeiten über das System in der Dekade von 1990 bis 2000. Hier sei auf eine Arbeit von LIN *et al.* [123] hingewiesen, die eine weitere Erklärung für die Bildung von  $\text{YAP} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  aus unterkühlten YAG-Schmelzen liefern. Das Phänomen der Bildung einer metastabilen Phasenreaktion ist demnach nach LIN *et al.* auf die geringe Differenz der freien Bildungsenergien zwischen YAG mit  $\Delta G^{\text{YAG}} = 472,49\text{ kJ/mol}$  und  $\text{YAP} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit  $\Delta G^{\text{YAP} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} = 472,49\text{ kJ/mol}$  zurückzuführen. Sie weisen jedoch darauf hin, dass es vor allem kinetische Faktoren sind, die die Bildung der metastabilen Reaktion begünstigen, obwohl YAG thermodynamisch stabiler ist. Diese kinetischen Faktoren werden auf die geringe Neigung des YAG zur Glasbildung zurückgeführt.

Auch JOHNSON UND KRIVEN weisen in ihrer Arbeit bei der Untersuchung der Mikrostruktur von abgeschrecktem Material auf die schlechte Glasbildungseigenschaft hin. Untersucht wurde die Glasbildungseigenschaft von AASLAND UND MCMILLAN [1]. Bei ihren Untersuchungen fanden sie zwei nebeneinander existierende flüssige Phasen mit gleicher Zusammensetzung, jedoch unterschiedlicher Dichte, im Intervall der Zusammensetzung  $24\% \leq x^{\text{Y}_2\text{O}_3} \leq 32\text{ mol}\%$ . Dieser Bereich passt in den Bereich des metastabilen Phasendiagramms, welches von COCKAYNE UND LENT, bzw. CASLAVSKY UND VIECHNICKI veröffentlicht wurde. Die Bildung zweier nebeneinander koexistierender flüssiger Phasen ist dabei stark von der Viskosität der unterkühlten Flüssigkeit abhängig. Schmelzen mit einer YAG-Zusammensetzung konnten in der Arbeit jedoch nicht in einen Glaszustand abgeschreckt werden. Als Grund wird die zu niedrige Viskosität von YAG-Schmelzen angegeben.

MEDRAJ *et al.* [140] untersuchten die Phasenentwicklung als Funktion der Temperatur in dem System an fünf Zusammensetzungen, die drei Phasen YAG, YAP und YAM, sowie Zusammensetzungen des Eutektikums (E1) zwischen YAG und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , und des Eutektikums (E2) zwischen YAP und YAG. Die Untersuchungen erfolgten mit Neutronenbeugung und Röntgendiffraktometrie. Die Neutronenbeugung ist für in situ Hochtemperaturuntersuchungen besonders geeignet, da Neutronen Materie sehr gut durchdringen können. Diese Eigenschaft ist folglich für spezielle Umgebungen von Vorteil. Röntgendiffraktometriemes-

sungen wurden in der Arbeit als Vergleich herangezogen. Bei den drei Phasen YAG, YAP und YAM konnte in dieser Arbeit die Stabilität der Phasen von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt bestätigt werden.

Im Vergleich mit einem von ROTH [171] in den *Phasen Diagrams for Ceramists* veröffentlichten Phasendiagramm, bei dem, ähnlich dem von ABELL *et al.*, alle drei Phasen als stabil dargestellt werden, gibt es jedoch Unsicherheiten hinsichtlich der genauen numerischen Werte der Schmelzpunkte der untersuchten Phasen.

## 2.3 Über die Optik von Ionenkristallen

Im Allgemeinen zeigen Einkristalle oder Glas aus Materialien wie Oxiden, Fluoriden, Nitriden oder anderen Isolatoren im für das menschliche Auge sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums eine Durchlässigkeit für elektromagnetische Strahlung. Sie erscheinen dem menschlichen Auge transparent, umgangssprachlich durchsichtig. Halbleiter werden dagegen in Wellenlängenbereichen oberhalb 10000 nm transparent und bei Metallen ist nur eine Veränderung der Reflektivität in Abhängigkeit der Wellenlänge zu beobachten [86]. Die spektrale Empfindlichkeit des menschlichen Auges reicht dabei von rund 400 nm bis ungefähr 700 nm und besitzt bei Tag ein Maximum bei 550 nm, bei Nacht verschiebt sich die Sehleistung zu kürzeren Wellenlängen [17]<sup>1</sup>.

Es existieren drei physikalische Prozesse, die beim Durchgang des Lichtes durch einen Festkörper die Intensität der Strahlung vermindern können: 1) die Absorption, 2) die Streuung und 3) die Reflexion. Die Absorption und die Streuung werden vor allem in der Spektroskopie häufig unter dem Begriff der Extinktion zusammengefasst. Es ist gerade die Abwesenheit der Absorption in den oben genannten Wellenlängenbereichen, die die oben genannte Materialgruppen für das menschliche Auge durchsichtig werden lässt [17, 69, 86].

Erklärt werden kann die Abwesenheit der Absorption mit der quantenmechanischen Bandtheorie. Das Bändermodell beruht auf der Überlagerung der Potentiale der Elektronen der Atome eines Kristallgitters [150, 12]. Die Transparenz der Stoffe folgt entsprechend unmittelbar aus dem Bändermodell [69]. Bei Isolatoren ist das Valenzband voll besetzt und das Leitungsband leer. Der energetische Abstand zwischen Leitungsband und Valenzband wird als Bandlücke bezeichnet. Die Bandlücke kann bei Isolatoren Werte  $\gg 3$  eV annehmen. In Natriumchlorid beträgt sie z. B. um die 7 eV [86].

Damit eine Absorption auftritt, die mit dem Bändermodell erklärbar ist, muss die Energie der auftreffenden Strahlung mindestens gleich groß wie die Bandlücke sein. [150, 12]. Elektromagnetische Strahlung im sichtbaren Bereich liegt energetisch zwischen 1,773 eV (700 nm Wellenlänge) und 3,106 eV (400 nm Wellenlänge). Ist die Bandlücke größer als

---

<sup>1</sup>Historisch entwickelte sich die Optik, von optike, griech. – Lehre vom Sichtbaren, als physikalisches Thema aus diesem Bereich der Untersuchung von elektromagnetischen Strahlung [69].

3,106 eV, welches bei Isolatoren in der Regel der Fall ist, so reicht die Energie des einfallenden Lichtes nicht aus, um Absorption durch einen Übergang zwischen Energieniveaus von Elektronen hervorzurufen [69].

Erst ab einer Wellenlänge  $< 300$  nm, also im ultravioletten Bereich des sichtbaren Lichtes, ist die Energie der Photonen groß genug, damit eine Wechselwirkung mit den Elektronen von dielektrischen Materialien stattfinden kann, welche zur Absorption und damit zur Opazität führt [86]. Dieses Phänomen wird im Allgemeinen Sprachgebrauch als UV-Kante bezeichnet [212]. Ab Wellenlängen  $< 300$  nm ist die Energie der einfallenden elektromagnetischen Strahlung groß genug, um von den Valenzelektronen der im Kristallgitter gebundenen Ionen absorbiert zu werden. Im Gegenzug wechselwirken im Bereich des Infraroten die Gitterschwingungen (Phononen) mit der einfallenden Strahlung. Die exakten Werte ab der eine Wechselwirkung stattfindet sind dabei abhängig vom Material [69].

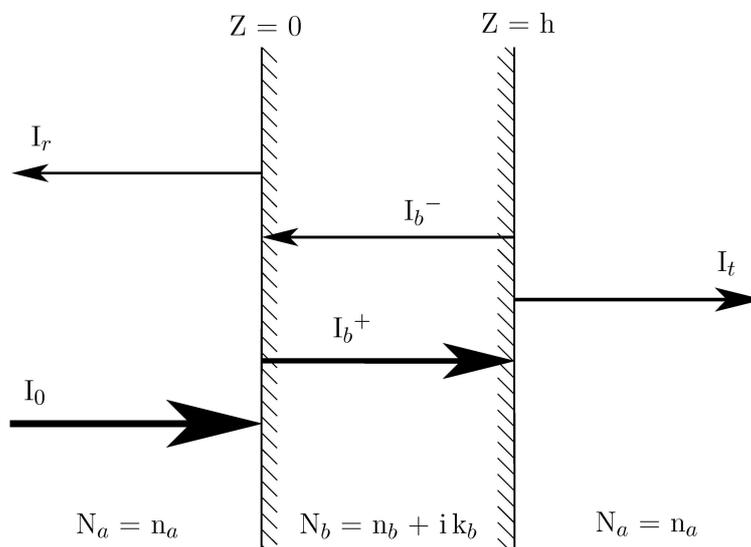


Abbildung 2.2 – Schematische Darstellung der an bzw. in einer idealen Scheibe mit der Dicke  $h$  auftretenden Absorption, Reflexion und Transmission nach BOHREN UND HUFFMAN [23]. Die Scheibe wird durch die schraffierten Flächen begrenzt, gekennzeichnet mit den Buchstaben  $z$ . Die Pfeile stellen einfallende bzw. reflektierte oder transmittierte Lichtstrahlen mit einer Intensität  $I$  dar (beschriftet mit den Indexbuchstaben  $0$ ,  $r$  und  $t$ ). Die Dicke der Pfeile entspricht einer relativen Intensität.  $l$  kennzeichnet das Medium Scheibe.  $+$  und  $-$  beschreiben die Richtung der Strahlung im Medium.  $N$  bzw.  $n$  ist der Brechungsindex der Medien.

Die physikalische Größe für die Messung der Durchlässigkeit ist die Transmission  $T$  bzw. der spektrale Transmissionsgrad  $\tau$ . Er wird meist in % angegeben, kann aber auch entsprechend im Bereich 0 bis 1 dargestellt werden [17, 83].

Beim Durchgang des Lichtes durch einen Körper wird an den Oberfläche des Körpers, an den Grenzflächen beim Übergang von einem Brechungsindex  $n_a$  zu einem anderen  $n_b$ , immer ein bestimmter Teil der Strahlung reflektiert (siehe Abbildung 2.2). Dieser Betrag ist abhängig vom Material. Bei der Betrachtung der Transmission eines transparenten

Körpers erreicht dieser Körper dementsprechend niemals einen Wert von 100 % [23]. Betrachtet man einen idealen Kristall, dann entfällt die Streuung, weil ein idealer Kristall keine Fehler enthält [76]. Verbleibt die Absorption als möglicher Prozess der Beeinflussung. Entfällt auch sie, dann liegt Transparenz vor [17].

Wie auch schon in der Einleitung und im Abschnitt 2.4 der Gegenüberstellung von Einkristallen und Keramiken erwähnt, ist der physikalische Prozess der Streuung hervorgerufen durch Streuzentren an der Oberfläche oder im Volumen eines Körpers, als Faktor für die Beeinträchtigung der Durchlässigkeit für Licht viel entscheidender als die Absorption und die Reflexion. Im folgenden Abschnitt werden die drei physikalischen Prozesse bezüglich optisch transparenter Keramiken näher beschrieben.

Wichtig ist, dass der in den folgenden Ausführungen verwendete Begriff der Reflexion an einer Grenzfläche für eine ideal spiegelnde Reflexion gilt. Bei der spiegelnden Reflexion ist der Einfallswinkel eines Lichtstrahls, der schräg auf eine Oberfläche trifft, gleich dem Ausfallswinkel, die Winkel können relativ zu einer Flächennormalen angegeben werden. Die Voraussetzung für die spiegelnde Reflexion ist, dass die Unebenheiten der Oberfläche sehr klein gegen die Wellenlänge sind. Ist eine Oberfläche rau, liegt eine diffuse Reflexion vor und die Unebenheiten entsprechen in ihren Dimensionen den Werten der Wellenlänge; ein Lichtstrahl wird in alle möglichen Richtungen zurückgeworfen [17, 83].

Die Voraussetzung einer spiegelnden Reflexion ist vor allem auch wichtig für die optischen Untersuchungen der Keramiken, die in Abschnitt 3.9 vorgestellt werden. In diesem Abschnitt ist auch die Herstellung einer optisch spiegelnden Oberfläche durch die entsprechenden Schleif- und Polierprozesse beschrieben.

### 2.3.1 Streuung, Absorption und Reflexion in optischen transparenten Keramiken

Das physikalische Gesetz für die quantitative Bestimmung der Abnahme der Intensität einer Welle beim Durchgang durch ein schwächendes Medium ist das nach J. H. LAMBERT und A. BEER benannte Absorptionsgesetz. Es wird auch als Lambert-Beersches-Gesetz bezeichnet. In seiner einfachen mathematischen Form stellt es die Intensität  $I$  einer Lichtwelle nach dem Durchgang durch ein möglicherweise selektiv schwächendes Medium der Mächtigkeit  $d$  in Relation zu der Intensität  $I_0$  der ursprünglichen Lichtwelle

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha \cdot d}. \quad (2.3.1)$$

$\alpha$  ist dabei eine Konstante, der Absorptionskoeffizient. Der Absorptionskoeffizient ist abhängig von der Wellenlänge und der Natur des schwächenden Mediums [17, 69].

Bei Berechnungen mit diesem Gesetz fließen in die Konstante die beiden Prozesse der

Absorption und der Streuung ein und die Bezeichnung wird zum Extinktionskoeffizienten erweitert [202, 17]. Der dritte im vorherigen Abschnitt erwähnte Prozess, der beim Durchgang einer Welle durch ein schwächendes Medium auftreten kann und die Transmission beeinflusst, die Reflexion, wird weiter unten in diesem Abschnitt behandelt.

PEELEN [156, 157] und PEELEN UND METSELAAR [158] verwenden das Absorptionsgesetz zur Beschreibung der Streuung in Proben aus polykristallinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Autoren untersuchen den Einfluss der Sinterungstechnik auf die Streuung in polykristallinem Aluminiumoxid. Ihre Untersuchungen zielen auf die Verbesserung der optischen Qualität der Kolben von Natriumdampflampen. In den Untersuchungen wird der spektroskopische gemessene Einfluss der Streuung auf das Licht in konventionell in Wasserstoffatmosphäre gesintertem und von heiß-gespresstem Aluminiumoxid mit einem theoretischen Modell der Streuung verglichen.

In dem theoretischen Modell der Autoren wird die Absorption vernachlässigt. Anstatt des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  lassen die Autoren einen Streukoeffizienten  $S$  in die Berechnungen einfließen. Der Streukoeffizient  $S$  errechnet sich unter der Annahme kugelförmiger Poren aus einem vorher definierten Wirkungsquerschnitt  $Q$  dieser Poren. Der Wirkungsquerschnitt  $Q$  ist abhängig vom relativen Brechungsindex der streuenden Partikel und des durchstrahlten Mediums, sowie vom Verhältnis des Porenradius  $a$  und der Wellenlänge  $\lambda$ . Die berechneten Werte werden mit den Ergebnissen spektroskopischer Messungen verglichen. Für die Vergleiche verwenden die Autoren die von ihnen definierte „in-line“ Transmission als zusätzliche Eigenschaft neben der totalen Transmission und einer diffusen Reflexion. Die in-line Transmission ist das Verhältnis aus der Intensität des Lichtes, welche die gleiche Richtung besitzt wie das einfallende Licht, mit der ursprünglichen Intensität des ungestreuten Lichtes. Streuung verursacht eine Reduzierung der in-line Transmission.

Als theoretisch mögliche Einflussgrößen auf die Streuung werden 1) Fremdphasen, 2) Korngrenzen und 3) Poren ausgemacht. Der Einfluss von Fremdphasen auf die Transmission kann, wie schon in der Einleitung erwähnt, durch eine hohe Reinheit bei der Herstellung minimiert werden. Bei den Korngrenzen ist die Mächtigkeit der Korngrenzen für einen möglichen Einfluss ausschlaggebend. Üblicherweise liegen die Abmessungen der Korngrenzen bei wenigen Vielfachen der Gitterkonstanten, welches zu gering für die Beeinflussung eines Lichtstrahls ist. Aus optischer Sicht ist demnach ein polykristallines Material ohne Doppelbrechung von einem Einkristall nicht zu unterscheiden. Bei der theoretischen Bestimmung des Einflusses der Porosität auf die Streuung haben die Autoren die in-line Transmission durch die Berechnung des Wirkungsquerschnitts  $Q$  als Funktion verschiedener Porenradien berechnet. Dabei haben sie für kleine Poren einen signifikant höheren Einfluss auf die in-line Transmission festgestellt als größere Poren; kleine Poren streuen das Licht stärker als große Poren.

Bei den Ergebnissen messen die Autoren in heiß gepresstem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  einen scharfen Abfall der totalen Transmission und eine Zunahme der diffusen Reflexion bei kleinen Wellenlängen (350 nm bis  $\approx 1000$  nm). Im Gegensatz dazu hängen die beiden Eigenschaften in gesintertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  viel weniger von der Wellenlänge ab. Beide Eigenschaften ändern sich bei gesintertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wenig über den gesamten gemessenen Wellenlängenbereich (350 nm bis  $\approx 2000$  nm). Bei der gemessenen in-line Transmission wiederholt sich das Bild. Die in-line Transmission von heiß gepresstem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  steigt von einer totalen Opazität zu längeren Wellenlängen hin bis nahezu  $\approx 80\%$  stark an. In gesintertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ändert sie sich dagegen wenig und verbleibt über den gesamten gemessenen Wellenlängenbereich im Bereich von  $\approx 10 - 20\%$ .

Erklärt werden die Ergebnisse mit dem im vorherigen Absatz erwähnten unterschiedlichen Einfluß der Porengröße. In heiß gepresstem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  haben die Autoren eine durchschnittliche Porengröße von  $0,1\ \mu\text{m}$  und in konventionell gesintertem  $1\ \mu\text{m}$  festgestellt. Somit unterscheiden sich die Porengrößen um einen Faktor 10, wodurch sich für den Wirkungsquerschnitt  $Q$  für kleine Poren eine steile Funktion mit positiver Steigung ergibt. Diese Eigenschaft des Wirkungsquerschnitts spiegelt sich in der starken Änderung der in-line Transmission bei kleinen Wellenlängen wider. Die theoretisch bestimmten Kurven der in-line Transmission passen sich gut den gemessenen Werten für heiß gepresstes bzw. gesintertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  an.

Die Transmission wird nach PEELEN bzw. PEELEN UND METSELAAR in erster Näherung hauptsächlich durch die Poren bestimmt, d. h. durch die Mikrostruktur des polykristallinen Materials. Des Weiteren schließen die Autoren aus ihren Ergebnissen, dass kleine Poren einen größeren Einfluß auf die Streuung besitzen als große Poren. Die Doppelbrechung des Aluminiumoxids scheint nur einen sekundären Einfluss auf die Transmission zu haben und auch die Korngröße bzw. die Anzahl der Korngrenzen spielt nur eine untergeordnete Rolle.

Betrachtet man nun die im vorherigen Abschnitt erwähnte Transmission etwas genauer und analysiert mathematisch die Durchstrahlung einer homogenen, planparallelen Scheibe mit der Dicke  $h$ , dann muss entsprechend der Modellvorstellung in Abbildung 2.2 die Reflexion  $R$  ( $r$  für reflektiert) und Transmission  $T$  ( $t$  für transmittiert) an den Grenzflächen bei  $z = 0$  bzw.  $z = h$  mitbetrachtet werden. Durch den Ausschluss der Phasenabhängigkeit des einfallenden Lichtstrahls, wodurch Interferenzerscheinungen des Lichtes im System außer Acht gelassen werden, ergibt sich nach BOHREN UND HUFFMANN mit

$$T_{\text{Scheibe}} = (1 - R)^2 \cdot e^{-\alpha \cdot h} \quad (2.3.2)$$

eine ausreichende Vereinfachung für die quantitative Betrachtung der Transmission  $T$  einer Scheibe. Mit dem Term  $(1 - R)^2$  fließen die Reflexionen an der Vorder- und Rückseite der planparallelen Scheibe in die Berechnung ein.

APETZ UND VAN BRUGGEN [10] greifen die Ideen des Modells von PEELEN bzw. PEELEN UND METSELAAR auf und versuchen bis zu diesem Zeitpunkt in der Literatur aufgetretene Diskrepanzen bezüglich der Streuung in optisch transparenten Keramiken aufzuklären. Im Gegensatz zu PEELEN bzw. PEELEN UND METSELAAR haben z. B. HAYASHI *et al.* [82] in ihren Untersuchungen an polykristallinem Aluminiumoxid die Streuung an Poren ausgeschlossen. Der Artikel von APETZ UND VAN BRUGGEN versucht eine quantitative Erklärung der beobachteten Transparenz in polykristallinem Aluminiumoxid anhand eines auf der klassischen Streutheorie, wie sie in BOHREN UND HUFFMAN oder VAN DE HULST vorgestellt wird, basierenden Modells zu finden. Für ihr Modell erweitern die Autoren die in-line Transmission von PEELEN bzw. PEELEN UND METSELAAR zu der real-in-line Transmission (*RIT*), welche auf der Formel (2.3.2) der Transmission basiert

$$RIT = (1 - R_S) \cdot e^{-\gamma \cdot d}. \quad (2.3.3)$$

APETZ UND VAN BRUGGEN ersetzen dabei in ihrer Gleichung den Term  $(1 - R)^2$  durch den Term  $(1 - R_S)$ . Mit dem Term  $(1 - R_S)$  beachten die Autoren mehrfache Reflexionen an Grenzflächen gemäß einer mathematischen Reihenentwicklung nach G. KORTÜM [109]. Für eine Unterscheidung der Streuung schlüsseln sie den Streufaktor  $\gamma$  in eine Streuung an Korngrenzen (Abkürzung *gb* nach engl. grain boundaries) und eine Streuung an Poren (engl. *pore*) auf

$$\gamma = \gamma_{gb} + \gamma_{pore}. \quad (2.3.4)$$

Für die Messung der *RIT* wird kein kommerzielles Spektrometer verwendet, sondern der Detektor steht  $\approx 1$  m weit von der Probe entfernt und kann planar bis zu einem Winkel von  $\pm 60^\circ$  um die Probe rotiert werden. Im Gegensatz zum kommerziellen Spektrometer wird durch die große Entfernung des Detektors von der Probe Streulicht mit Winkeln  $> 0,5^\circ$  aus der Messung ausgeschlossen. Bei Messungen mit einem kommerziellen Spektrometer wird häufig ein Streulichtanteil mitgemessen. Als Beleuchtungsmittel verwenden APETZ UND VAN BRUGGEN einen Laser mit 645 nm bzw. eine Halogenlampe (für die Winkelmessungen), deren maximale Wellenlänge 550 nm beträgt.

In den Streufaktor der Korngrenzen  $\gamma_{gb}$  fließen modellhafte Überlegungen zur Mikrostruktur ein. Mit einem Durchschnittswert wird der Brechungsindex durch die einzelnen Körner, der abhängig ist von der Orientierung und Polarisierung der Körner, approximiert. Die Verteilung der Korngrößen wird ignoriert und durch eine mittlere Korngröße ersetzt. Außerdem wird die Kornform durch die Annahme von Kugeln vereinfacht. Die Annahme von Kugeln in einer Matrix als Näherung für die Mikrostruktur ist nach GLEITER [71] eine gängige Methode in der Metallkunde.

Der Einfluss der Porosität auf die Streuung  $\gamma_{pore}$  wird mathematisch in ähnlicher Weise behandelt, wie der Einfluss der einzelnen Körner. Für die Poren wird eine Kugelform approximiert. Diese fließt als Wirkungsquerschnitt in Berechnungen mit ein. Der Wirkungs-

querschnitt errechnet sich dann numerisch aus der MIE-Theorie. G. Mie veröffentlichte 1908 eine Theorie über die Streuung von Licht an kolloidalen Gold-Partikeln in Wasser. Er fand eine mathematische Basis für die winkelabhängige Bestimmung der Absorption und Streuung [23].

Die *RIT* kann aufgrund der Überlegungen bezüglich der Mikrostruktur als Funktion der Korngröße, der Wellenlänge und der Dicke der Probe berechnet werden. In der Arbeit von APETZ UND VAN BRUGGEN wird das Modell auf zwei Wegen getestet: 1) als Funktion einer durchschnittlichen Korngröße bei fester Wellenlänge und 2) als Funktion der Wellenlänge. Aus den theoretischen Überlegungen lassen sich neben der *RIT* auch Streuprofile errechnen. Diese Profile geben die Intensität des Lichtes in Abhängigkeit vom Winkel wieder. Mit dem Vergleich der errechneten Streuprofile mit den gemessenen werden die theoretischen Überlegungen auf ihre physikalische Konsistenz getestet.

Die errechnete *RIT*-Kurve als Funktion der Korngröße bei einer festen Wellenlänge von 645 nm und einer Probendicke von 0,8 mm passt sich in vernünftiger Form dem Verlauf der Messwerte an. Bei einer Korngröße kleiner  $1 \mu\text{m}$  werden die höchsten *RIT*-Werte gemessen und mit zunehmender Korngröße geht die errechnete *RIT*-Kurve gegen 0.

Ein Vergleich der errechneten *RIT*-Kurve als Funktion der Wellenlänge bei einer Korngröße von  $0,5 \mu\text{m}$  und einer Probendicke von 0,8 mm ergibt eine gute Übereinstimmung mit der mit dem Laser gemessenen *RIT*. Der höchste gemessene *RIT*-Wert beträgt bei einer Wellenlänge von 2000 nm  $\approx 83\%$ . Die *RIT* nimmt dann bezüglich kleiner werdenden Wellenlängen mit zunehmender Steigung ab. Bei 400 nm beträgt die *RIT* noch  $\approx 35\%$ . Der Verlauf der errechneten *RIT*-Kurve entspricht dem Verlauf der Messkurve.

Für die Verifizierung der physikalischen Folgerichtigkeit werden zwei Streuprofile präsentiert, eine Kurve für eine durchschnittliche Korngröße von  $0,4 \mu\text{m}$  und eine weitere für  $2 \mu\text{m}$ . Beide zeigen eine Intensitätsspitze bei einem Streuwinkel um  $0^\circ$ , welcher Transparenz anzeigt, mit abfallenden Flanken zu höheren Streuwinkeln (gestreutes Licht). Die beiden Kurven unterscheiden sich in der Form der Flanken und in der Höhe der Intensität um  $0^\circ$ . Die Kurve für eine durchschnittliche Korngröße von  $0,4 \mu\text{m}$  zeigt eine konkave Form und besitzt eine höhere Intensität, als die Kurve für  $2 \mu\text{m}$ , bei der die Form als konvex bezeichnet wird.

Aus den Ergebnissen der numerischen Berechnungen nach MIE läßt sich eine Erklärung der *RIT*- Messungen finden. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit den Ergebnisse von PEELEN bzw. PEELEN UND METSELAAR. Der Wirkungsquerschnitt der Poren ist stark von den geometrischen Abmessungen der Poren bestimmt. Das bewirkt, dass ein Minimum der *RIT* existiert, wenn die Abmessungen der Poren gleich der Wellenlänge des einfallenden Lichtes sind. Die *RIT* wird dem entsprechend stark von der Porosität bestimmt. Bei einer Porosität von 0,1 % beträgt die Streuung noch  $\approx 22\%$ . Dies führt zu weiß schimmernden Farben von Proben, anstatt zu einer Transparenz. Selbst bei einer

Porosität von 0,01 % beträgt die Streuung noch  $\approx 2\%$ .

Die Ermittlung der Streuprofile passt sich in das Bild nach den *RIT*-Messungen ein. Eine Verteilung von Korngrößen führt zu glatten Streuprofilen, im Gegensatz zu einer monomodalen Verteilung, welches abgestuften Streuprofile ergibt. Aufgrund der Winkelabhängigkeit der Streuung zeigen die Streuprofile bei kleinen Korngrößen einen Bauch nach unten (als konvex bezeichnet) und entgegengesetzt bei großen Korngrößen einen nach oben (als konkav bezeichnet). Dem entsprechend streuen große Körner mehr als kleine. Bei kleinen Korngrößen enthalten die Proben jedoch mehr Körner, welches zu einer höheren Anzahl kleiner Poren führt, die wiederum eine größere Streuung bewirken und die Vorteile der kleinen Körner negieren.

Die Arbeiten von PEELEN, PEELEN UND METSELAAR und APETZ UND VAN BRUGGEN beschreiben die limitierenden Einflüsse auf die Transparenz von polykristallinen Materialien. Andere Autoren wie DERICIOGLU UND KAGAWA [47], welche die Einflüsse von Mikrorissen an den Korngrenzen in Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) oder YOSHIMURA UND GOLDSTEIN [223], die die Einflüsse eine bimodalen Verteilung auf die Transmission in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  untersucht haben, kommen zu vergleichbaren Ergebnissen.

Die hinreichenden und notwendigen Bedingungen für optisch transparente Keramiken sind demnach Einphasigkeit und Porenfreiheit. Fremdphasen und Poren hemmen als Streuzentren den verlustfreien Durchgang des Lichtes durch die Keramik. Kleine Poren haben dabei einen größeren Einfluss auf die Streuung als große Poren und auch Sinterungshilfsmittel, wie z. B.  $\text{MgO}$ , sollten möglichst minimiert werden. Die Minimierung der Restporosität ist gerade für die Herstellung von speziellen Geometrien für Hoch- und Höchstleistungsfestkörperlaser von Bedeutung [112]. Die Absorption ist als Hemmnis für die Transmission vernachlässigbar.

Der Einfluss der Streuung an Korngrenzen, wie z. B. von SEKITA *et al.* hervorgehoben (siehe Abschnitt 2.6.2), kann als eher gering eingestuft werden.

## 2.4 Gegenüberstellung von Einkristallen und Keramiken

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit den Unterschieden zwischen Einkristallen und transparenten Keramiken hinsichtlich ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften und Bestandteile. Im Vordergrund der Betrachtungen stehen dabei die Effekte der Eigenschaften und Bestandteile auf die Erzeugung von Laserstrahlen, da für die Erzeugung von Laserstrahlen in einem optisch transparenten Körper eines Werkstoffe die optische Qualität deutlich höher sein muss, als bei Betrachtungen bezüglich einer gewöhnlichen Transparenz [17, 106].

Für die Gruppe der Einkristalle werden für die Gegenüberstellung die Eigenschaften von Kristallen herangezogen, die mit der CZOCHRALSKI-Methode gezüchtet wurden. Diese ist auch heutzutage noch die am häufigsten verwendete Produktionstechnik von Volumeneinkristallen, die für die Manufaktur von Laserstäben für Festkörperlaser benötigt wird [214, 199].

### 2.4.1 Beschreibungen der Vergleiche von Eigenschaften und Bestandteilen

Die chemisch-physikalischen Eigenschaften, die in diesem Abschnitt betrachtet werden, sind z. B. die Materialhärte oder auch einfach die geometrischen Abmessungen von Körpern der beiden Materialgruppen. Als chemisch-physikalische Bestandteile gelten unter anderem Verunreinigungen innerhalb der Kristallgitter oder auf der Oberfläche und ein- bis dreidimensionale Kristallbaufehler [76]. Die Bestandteile können Prozesse der räumlichen und zeitlichen Veränderung der ein aktives Medium durchlaufenden Lichtwelle des Laserstrahls hervorrufen, welche die Qualität dieses Laserstrahls vermindern [106].

Von Bedeutung sind dabei hier eher die räumlichen Veränderungen eines Laserstrahls, wie z. B. die Wellenfrontverzerrung und Verlustprozesse innerhalb des Laserkristalls, insbesondere durch Streuung und Absorption, welche bei cw-Lasern (engl. continuous wave), d. h. Laser die im Dauerbetrieb operieren, einer Verminderung der Laserleistung mit sich bringen. Zeitliche Veränderungen sind hauptsächlich relevant für Laser, die im Impuls-Betrieb arbeiten.

#### Der Zusammenhang zwischen Werkstoff und Temperatur

Keramiken werden bei geringeren Temperaturen hergestellt als Einkristalle. Für die Züchtung von Einkristallen aus der Schmelze müssen die Ausgangsstoffe aufgeschmolzen werden [214]. Die Sinterungstemperatur ist im Allgemeinen geringer [68].

Die Züchtung eines durchschnittlichen Nd:YAG-Kristalls von ca. 120 mm Länge mit der CZOCHRALSKI-Methode dauert etwa vier Wochen. Die Schmelze wird dabei ungefähr drei Wochen induktiv in einem Tiegel aus Iridium bei einer Temperatur von  $T \approx 1950^\circ\text{C}$  gehalten [51]. Die angegebene Temperatur kommt dem kältesten Punkt der Schmelze nahe, entsprechend der Konvektion im Tiegel von Tiegelrand zur Mitte des Tiegels. Die Temperaturen der Schmelze am Tiegelrand können durchaus Werte von  $2000^\circ\text{C}$  übersteigen. Die verbleibende Zeit dient dem Einrichten der Anlage sowie dem Hochheizen und Abkühlen. Die Temperaturen, die dagegen beim Sintern von optisch transparenten Keramiken verwendet werden, betragen meist nur rund 80 % der Schmelztemperatur, wobei diese auch nur für Stunden gehalten werden. IKESUE *et al.* [92] verwendet für die Herstellung von

optisch transparenten Keramiken aus  $Y_2O_3$ - und  $Al_2O_3$ -Pulvern, die vorher mit einer Ethyl-Silikat-Lösung behandelt wurden, Temperaturen zwischen  $1600^\circ C < T < 1850^\circ C$ . Werden die von IKESUE *et al.* angegebenen Zeiten für die einzelnen Prozessschritte großzügig miteinander verknüpft, beträgt die Herstellungszeit für den vom Autor vorgestellten Prozess etwa zwei Wochen. Angegeben werden in dem Artikel Zeiten für das Aufmahlen einer Ausgangssuspension von 12 h und eine Sinterungszeit von 5 h.

Wie sich aus dem Vergleich entnehmen lässt, ist der Energieverbrauch, der bei Herstellung von Keramiken aufgewendet werden muss, im Vergleich mit dem Energieverbrauch einer vierwöchigen Kristallzucht, vermutlich geringer. In vielen Veröffentlichungen wird dies als Vorteil der transparenten Keramiken gegenüber den Einkristallen postuliert.

Der Einfluss der Herstellungstemperatur betrifft aber vor allem die Materialgruppe der Selten-Erd-Oxide wie beispielsweise  $Lu_2O_3$ . Geschuldet ihrer hohen Schmelzpunkte, die meist weit jenseits der  $2000^\circ C$  liegen, sind Einkomponenten Selten-Erd-Oxid-Einkristalle durch die Einkristallzucht mit der CZOCHRALSKI-Technik nur schwer herzustellen. Auch sind die für diese Temperaturbereiche in Frage kommenden Tiegelmaterialien selten und dadurch teuer [214]. Dotierte und undotierte Selten-Erd-Oxide sind jedoch eine begehrte Materialgruppe, die in Festkörperlasern oder Szintillatoren als Wirtsmaterialien verwendet werden können [101]. Aufgrund der im Vergleich mit der Einkristallzucht beim Sintern von Keramiken geringeren verwendeten Temperaturen, könnten die hochschmelzenden Selten-Erd-Oxide viel leichter zur Anwendung geführt werden [3].

## Über die Verteilung des Dotierungselements

Die Erzeugung und die Eigenschaften von Laserstrahlen sind von der Dotierung eines geeigneten Wirtsmaterials abhängig [106]. Bei der Zucht von dotierten Einkristallen aus der Schmelze mit der CZOCHRALSKI-Methode verändert sich die Konzentration des Dotierungselements in der Schmelze im Verlauf des Zuchtungsprozesses in Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten  $k$ . Es existiert somit aufgrund der Methodik ein Dotierungsgradient in Zuchtungsrichtung. [51], [214].

Für die Zucht spielt eine Rolle, in welcher Konzentration eine Beimengung im Vergleich zu der Konzentration in ihrer Ausgangsphase in den Kristall eingebaut wird. Dieses Verhältnis wird mit dem effektiven Verteilungskoeffizienten  $k_{\text{eff}}$  angegeben. Ist der effektive Verteilungskoeffizient  $k_{\text{eff}} < 1$ , dann reichert sich die Beimengung in der Schmelze an; ist  $k_{\text{eff}} > 1$ , dann nimmt die Dotierung in der Schmelze ab. Der reale Verteilungskoeffizient kann dabei aufgrund der thermodynamischen Bedingungen bei der Zucht durchaus vom idealen abweichen. Des Weiteren wirkt sich der Verteilungskoeffizient auf die Ziehgeschwindigkeit und damit auf die Dauer des Herstellungsprozesses aus (siehe 2.4.1). Beispielsweise ist der Verteilungskoeffizient von Neodym in YAG 0,15. Dadurch

werden Ziehgeschwindigkeiten von  $1 \text{ mm/h}$  notwendig, um konstitutionelle Unterkühlungen an der Wachstumsfront zu vermeiden. Konstitutionelle Unterkühlungen führen zu einer Entmischung und damit zu Fehlern der Kristallstruktur [214].

Laserstäbe werden in Züchtungsrichtung aus einem Kristall gebohrt. In einem ausgebohrten Stab entspricht die Züchtungsrichtung der Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls. Desgleichen existiert auch eine Dotierungsverteilung in der Ebene senkrecht zur Züchtungsrichtung, die besonders in Kristallen mit konvexer Wachstumsfront (engl. steep-interface-crystals) stark ausgeprägt ist [51].

Die Verteilung des Dotierungselements im Wirtskristall erzeugt zwei Effekte, die die Eigenschaften des Laserstrahls beeinflussen. Erstens bringt sie ein Verstärkungsprofil hervor und zweitens generiert sie eine Inhomogenität des Brechungsindex [122].

Brechungsindexinhomogenitäten, insbesondere in der Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls, bewirken eine Wellenfrontverzerrung und damit eine Verschlechterung des Strahlprofils. Das Strahlprofil entscheidet über die Fokussierbarkeit, d. h. welche Leistungsdichte mit dem Laserstrahl erzeugbar ist. Als Leistungsdichte wird dabei die Intensität des Laserstrahls pro Fläche bezeichnet [106].

In Lasersystemen mit Strahldurchmessern im Bereich weniger hundert Mikrometer sind die Brechungsindexinhomogenitäten, die über die Strahlquerschnittsfläche auftreten, in Einkristallen in aller Regel vernachlässigbar klein. Diese Laser weisen daher auch bei der Verwendung von Einkristallen als aktives Medium eine hervorragende Strahlqualität auf. In Hoch- und Höchstleistungsfestkörperlasern (siehe Abschnitt 2.1.2) werden dagegen große Strahldurchmesser benötigt, um mit der Leistungsdichte unter der Zerstörschwelle zu bleiben. Hier spielt die Homogenität der Dotierungsverteilung über den nun weitaus größeren Strahlquerschnitt eine wichtigere Rolle und beeinflusst die erreichbare Strahlqualität.

Mit den variablen Formgebungsmethoden bei der Herstellung von Keramiken lassen sich Geometrien von aktiven Medien erzeugen, bei denen das Dotierungselement homogen im Raum des Körpers verteilt ist. Damit ist eine Gleichverteilung des Brechungsindex, neben einer homogenen Leistungserzeugung, gewährleistet. Durch die Formgebung ordnen sich die das Dotierungselement enthaltenden Partikel zu einem dreidimensionalen Gefüge, welches durch die Sinterung entsprechend verdichtet wird [85]. Durch diffusive Prozesse während der Sinterung sind Bewegungen der Ionen durchaus möglich [68]. Infolge der gleichverteilten thermischen Felder innerhalb verwendeter Sinterungsöfen kommt es aber zu keiner gerichteten Verteilung des Dotierungselements. Durch die Gleichverteilung des Dotierungselements ist der Brechungsindex in einer optisch transparenten Keramik homogener, als in einem vergleichbaren Einkristall. Dies führt bei der Erzeugung eines Laserstrahls zu einer besseren Strahlqualität, da der Strahl keine Veränderung in Form und Richtung erfährt.

Ein weiterer positiver Effekt, den die Gleichverteilung des Dotierungselements mit sich bringt, wirkt sich auf die Beschichtung von den aktiven Medien aus. Die Oberflächen des aktiven Mediums in einem Festkörperlaser erhalten im Allgemeinen eine dielektrische Beschichtung, um die Reflexion an diesen Flächen zu minimieren [106]. Aufgrund der höheren Homogenität des Brechungsindex von dotierten optisch transparenten Keramiken ist demnach eine bessere Einstellung von brechungsindexsensitiven Beschichtungen möglich [164].

## Geometrien

Einkristalle, gezüchtet aus der Schmelze nach der CZOCHRALSKI-Methode, sind durch die Gegebenheiten der Herstellungstechnik auf eine spezifische Geometrie festgelegt [214]. Die Geometrie entspricht einem Zylinder mit einem Konus als Kopf und als Fuß. Aus dem Zylinder werden nach der Züchtung mit einer geeigneten Bohrtechnik Stäbe ausgebohrt. Diese Rohstäbe können dann mit den entsprechenden Verfahren zu Produkten für die Hersteller von Festkörperlasern weiterverarbeitet werden. Quader oder Platten lassen sich durch die Einkristallzüchtung folglich nur relativ aufwendig realisieren. Da die Formgebung von Keramiken außerordentlich mannigfaltige Methoden umfasst, lassen sich viele von einer Stabform abweichende Geometrien verwirklichen (siehe Abschnitt 1).

Quader und Platten als Volumengeometrien sind mit geeigneten Formgebungstechniken aus der Keramikherstellung sehr einfach herzustellen. Durch die Herstellung von Platten können auch innovative Laserarchitekturen realisiert werden, wie z. B. eine diagonale Zick-Zack-Geometrie, vorgestellt in einem Laser der Firma TEXTRON [163].

Durch eine einfach maßstäbliche Vergrößerung der Formgebungstechniken wären auch Flächenausdehnungen von Platten im m<sup>2</sup>-Meter-Bereich denkbar [164]. Dies ist hinsichtlich der Konstruktion von Hoch- und Höchstenergie-Festkörperlasern von Bedeutung, da sich höhere Leistungen von Lasern bis zu einem gewissen Grad, durch eine Vergrößerung der aktiven Medien erzielen lassen. Bisher lassen sich große Blöcke für die Konstruktion von Festkörperlasern nur mit laseraktiven Glasblöcken realisieren. Glas ist jedoch nicht beständig gegen hohe Temperaturen [215].

Wichtig für eine spätere Einsatzfähigkeit ist auch die Betrachtung der Schleif- und Polierarbeiten für Geometrien mit Abmessungen  $> 10$  cm. Für große Geometrien müssen geeignete Maschinen zur Verfügung stehen. Dies könnte die Herstellungskosten für Quader und Platten in die Höhe treiben [164].

Neben Platten und Quadern sind auch weitere Geometrien für den Aufbau von Lasern interessant. K. UEDA [200] zeigt in einem Vortrag über die Zukunft der Laserkeramikherstellung auch eine Möglichkeit zur Herstellung von keramischen Fasern mit Durchmessern im Bereich von 1 mm.

Kleine Geometrien wären vor allem hinsichtlich höherer Dotierungen interessant. Mit höheren Dotierungen lassen sich höhere Leistungen eines Lasers auf kleineren Raum realisieren, wobei aber das Problem der Wärmeabfuhr zunimmt.

### **Der Einfluss der Materialhärte**

Die Härte ist der Widerstand, den ein Körper seiner Bearbeitung bzw. einer mechanischen Beanspruchung (Bruchfestigkeit) entgegenbringt. Infolgedessen besitzt die Materialhärte einen großen Einfluss auf einen Schleif- und Polierprozess. Nach ihr richtet sich die Wahl der technischen Geräte, sowie der Schleif- und Poliermittel, die unterstützende Flüssigkeit der Schleif- und Poliermittel und die eingesetzten Schleif- bzw. Polierscheiben. Für jedes Material wird entsprechend ein eigener, optimaler Prozess zur Oberflächenbearbeitung benötigt, bei Keramiken ebenso, wie für Einkristalle [217, 53]. Relationen der Polierzeiten von Einkristallen mit Keramiken ergaben, dass Keramiken ungefähr 20 bis 25 % länger benötigen, um entsprechende Oberflächenqualitäten wie Einkristalle zu erzielen [164].

Im Vergleich mit Einkristallen zeigen Keramiken eine signifikant höhere VICKER's Härte und eine signifikant höhere 4-Punkt-Biegefestigkeit. Aus den Untersuchungen ergibt sich eine ungefähr 50 % höhere Bruchfestigkeit von Keramiken gegenüber Einkristallen [164].

Die Härte ist nach QUARLES [164] somit ein Kostenfaktor, vor allem bezüglich des höheren Arbeitsaufwandes bei der Bearbeitung. Sie spielt aber auch bei der Betrachtung hinsichtlich der Stoßfestigkeit von Komponenten in technischen Anwendungen eine Rolle.

### **Die Beziehung zwischen inneren Spannungen und der Wellenfrontverzerrung**

Die Wellenfrontverzerrung (engl. wave oder whole-beam phase distortion) ist eine auf mikroskopische Baufehler im Kristall zurückzuführende Phasenverschiebung einer den Kristallkörper durchlaufenden Lichtwelle [194]. Dotierungen können in diesem Zusammenhang als bewusst erzeugte Baufehler angesehen werden. Der Namensursprung ist auf das Modell der ebenen Welle zurückzuführen. Beim Eintritt in den Kristall weist die Welle in der Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung überall die gleiche Phase auf. Sie ist somit ortsunabhängig. Nach dem Durchgang durch den Kristall ist die Wellenfront, bedingt durch Brechungsindexinhomogenitäten im Kristall, hervorgerufen durch atomistische Defekte, verzerrt. Die Wellenfront ist jetzt ortsabhängig [212].

Einkristalle und Keramiken enthalten nach dem Herstellungsprozess innere, mechanische Spannungen. Diese Spannungen werden durch ein-, zwei- und dreidimensionale Baufehler und Verunreinigungen innerhalb der kristallinen Struktur (Defekte) hervorgerufen [214, 76].

In Einkristallen werden die Spannungen nach dem Züchtungsprozess durch Temperaturbehandlungen des noch unbearbeiteten Kristallkörpers an Luft bei  $T \approx 1200^\circ\text{C}$  verringert [51]. Bei Keramiken dagegen werden sie während des Sinterungsprozesses abgebaut [68].

Eine Entfernung der inneren, mechanischen Spannungen kann in Keramiken somit leichter erreicht werden als in Einkristallen, da die Beseitigung noch während des Herstellungsprozesses geschieht. Die Wellenfrontverzerrung kann in Keramiken deshalb wesentlich niedriger sein als in Einkristallen. HELLER [85] zeigt in seinem Artikel über das SSHCL-Projekt ein Bild der Vermessung der Wellenfrontverzerrung einer 10 cm mal 10 cm großen Keramikscheibe von KONOSHIMA. Das Intervall der Wellenfrontverzerrung bewegt sich im Bereich von  $-100 \leq x \text{ nm} \leq 40$ . Die größte Homogenität der Wellenfront wird dabei in der Mitte über einen Bereich von rund 5 cm mal 5 cm beobachtet. Wenn optisch transparente Keramiken also richtig hergestellt und untersucht werden, kann bei der Produktion ein höherer Ertrag erzielt werden, welches sich entsprechend auf die späteren Fertigungskosten auswirkt [164].

### **Die Auswirkung von Streuung und Absorption auf die inneren Verluste**

In Lasern setzt der Lasereffekt, d. h. die Oszillation im aktiven Medium ein, wenn ein bestimmter Schwellenwert überschritten wird. Dieser Schwellenwert wird auch Schwellenpumpleistung (engl. pump threshold) genannt. Der Schwellenwert entspricht demnach einem bestimmten Energiewert, der mindestens aufgebracht werden muss, um einen Laserstrahl in einem Laserkristall hervorzubringen [194].

Die im Laser verbauten optischen Komponenten bestimmen additiv den Wert dieses Mindestbetrags an aufzubringender Energie. Der Betrag setzt sich aus Energieverlusten zusammen, die in den im Laser verbauten optischen Komponenten auftreten. Diese inneren Energieverluste sind z. B. Absorption, Streuung und Reflexion in den verwendeten Spiegeln an den Grenzflächen des aktiven Mediums und auch im aktiven Medium selbst [106]. Hervorgerufen werden die genannten Phänomene durch Brechungsindexunterschiede an Grenzflächen, aber auch an von anderen Hindernissen wie Verunreinigungen oder kleinen Hohlräumen (Poren) [69]. Einkristalle weisen üblicherweise einen Wert für Absorptions- und Streuverluste von  $< 0,15\%/cm$  auf. Bei Keramiken kann der Wert zwischen  $0,05 \leq x\%/cm \leq 0,5$  streuen [164].

Der für die Inspektion von Streuzentren bzw. die Aufklärung der Absorption betriebene Aufwand ist für optische Komponenten, egal ob gefertigt aus Einkristallen, Glas oder Keramiken, ähnlich hoch. Demnach ist der Einfluss der inneren Verluste auf den monetären Aufwand bei der Fabrikation gering [164].

Ein Hemmnis für eine Einführung auf dem globalen Markt könnte nach G. QUARLES aber die Bildung von Farbzentren in den Keramiken sein (engl. solarization). Nach KOECH-

NER [106] ist energiereiche Strahlung, wie z. B. UV-Licht oder Röntgenstrahlung, in der Lage im Kristallgitter kristalliner Körper Farbzentren hervorzurufen. Die Absorption von Farbzentren wirkt sich entsprechend auf die inneren Verluste aus.

### **Betrachtung des Effekts von Oberflächen- und Volumendefekten**

Laser werden allgemein immer mit der höchst möglichen Strahlintensität betrieben. Schäden an Oberflächen oder im Volumen von im Laser verbauten Komponenten reduzieren die maximal erzeugbare Strahlintensität. Defekte dieser Art sind entweder schon vor der Inbetriebnahme eines Lasers vorhanden, können aber auch durch den Betrieb selber in den einzelnen Komponenten induziert werden. Der erzeugte Laserstrahl kann durch seine eigene Intensität Fehler in den verwendeten Komponenten erzeugen. Der Wert, bei dem der Strahl betrieben werden kann, ohne Defekte zu erzeugen, wird als Zerstörschwelle bezeichnet (engl. damage threshold). Beschrieben ist die Zerstörschwelle in der DIN EN ISO 11254-1 und -2 [48].

Grundsätzlich beeinträchtigen makroskopische Oberflächen- und Volumendefekte mit kleiner Ausdehnung die Leistung eines Lasersystems eher gering. Es ist jedoch wichtig den Wert zu bestimmen, bei dem sich die Defekte ausbreiten. Die Zerstörschwelle beschreibt somit auch den Wert, bei denen sich schon vorhandene Defekte vergrößern [106].

Oberflächen- und Volumendefekte können in Einkristallen (oder anderen optisch transparenten Medien) üblicherweise mit starken Weißlichtstrahlern visuell detektiert werden. Ein alltäglicher Diaprojektor kann als technisches Mittel für die Detektion ausreichen. Die in diesen Geräten verwendeten Lampen weisen eine entsprechend hohe Lumenzahl auf [51].

Nach G. QUARLES [164] zeigen Vergleichsmessungen der Werte der Zerstörschwelle von Kristallen keine signifikanten Unterschiede zu denen von Keramiken auf. Der Einfluss auf die Herstellungskosten ist somit gering, weil die Defekte bei beiden Materialien in gleicher Art und Weise detektiert werden können.

## **2.5 Pulversynthese - die Sol-Gel Methode**

Keramiken werden im Allgemeinen aus Pulvern hergestellt. Damit die Pulver für die Herstellung von Keramiken verwendbar sind, müssen die Rohstoffe in die für die Herstellung der Keramiken geeignete Form überführt werden. Dies wurde auch schon in der Einleitung dargestellt (siehe Abschnitt 1). Außerdem müssen in diesem ersten Schritt der Keramikherstellung, die Aufbereitung, die Pulver so eingestellt werden, u. a. Partikelgröße, Partikelform, etc., dass die nach der Sinterung erzeugte Keramik die gewünschte chemische

Zusammensetzung und auch Mikrostruktur (Gefüge) aufweist [179, 64, 176].

Eine Möglichkeit einer chemisch-physikalischen Aufbereitung ist die Verarbeitung der Rohstoffe mit dem Sol-Gel-Prozess [65, 176]. Die Sol-Gel Methode wird in dieser Arbeit für die Herstellung des Ausgangspulvers für die Fabrikation optisch transluzenter bis transparenter Keramiken angewandt.

Neben der Herstellung von Pulver aus anorganischen oder organischen Lösungen gibt es noch weitere Methoden für die Herstellung keramischer Körper. Keramiken können beispielsweise auch durch eine Vermischung von Oxidpulvern und die Mahlung bzw. Granulation dieser Pulver in eine zur Herstellung von Keramiken geeignete Kondition gebracht werden [64, 65, 176]. Die Bildung der Keramiken erfolgt bei diesem Syntheseweg über eine reine Festkörperreaktion der homogen verteilt vorliegenden Oxide. Die verwendeten Pulver werden vorher meistens nicht chemisch behandelt [120]. Im Abschnitt 4 wird zusätzlich auf die Flammensprapyrolyse (FSP) eingegangen, weil dieser Syntheseweg für die in diesem Abschnitt der Arbeit verarbeiteten Pulver verwendet wird.

### 2.5.1 Beschreibung des Verfahrens

Beim Sol-Gel-Prozess wird aus einer flüssigen, kolloidalen Suspension durch eine Polymerisationsreaktion ein Gel erzeugt. Die Feststellung des Begriffs „Sol-Gel-Prozess“ als Definition beruht auf der Beziehung zum anorganischen Reaktionsprinzip der Hydrolyse [180, 21]. Die Hydrolyse wird in der modernen chemischen Literatur häufig auf die Spaltung kovalenter Bindungen durch Wasser beschränkt, kann aber auch als Bildungsreaktion von Hydroxiden aufgefasst werden, z. B. bei der Bildung von Magnesiumhydroxiden aus Magnesiumsulfiden [21]. Anorganische Lösungen können demnach ebenso wie organische bzw. metall-organische Verbindungen unter der Abspaltung von Wassermolekülen polymerisieren [25]. Die primären Lösungen oder anderweitig flüssigen Verbindungen werden häufig als Vorläufer oder auch Vorprodukte (engl. precursor) bezeichnet [176].

Anorganische Lösungen wären beispielsweise wässrige Lösungen aus  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  oder anderen Salzen; metall-organische Verbindungen enthalten Kohlenwasserstoffverbindungen der allgemeinen Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Eine sehr bekannte metall-organische Verbindung ist das Tetraethylorthosilikat (TEOS)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  [25, 21].

Der Prozess selbst enthält in seiner Abfolge drei Schlüsselemente: 1) die Vermischung der benötigten oxidischen Lösungen bzw. den entsprechenden flüssigen metall-organischen Verbindungen, 2) die Bildung eines Sols und die Veranlassung der Gelierung des Sols mit der Bewahrung der chemischen Homogenität während einer möglichen anschließenden Trocknung des Gels und 3) die Formung des Gels während der Gelierung bzw. die Formgebung nach der Gelierung mit dem Ziel einer möglichst dicht an die Endform heranreichenden Gestalt des geformten Körpers [173, 141].

Die grundlegende Chemie des Sol-Gel-Verfahrens beruht auf der Kolloidchemie [173]. Kolloide sind Dispersionen<sup>2</sup>, d. h. Mischungen mindestens zweier Stoffe, sehr kleiner Teilchen einer Substanz in einer anderen. Mit der Bezeichnung „sehr klein“ sind dabei Dimensionen von 1 nm bis 1000 nm gemeint. Die Teilchen selbst sind die Kolloide [25, 14, 88]. Eine Dispersion ist also ein makroskopisch homogenes System, wobei es mikroskopisch eine Mischung aus einer in einer anderen Substanz feinverteilten Komponente ist [14].

Kolloide müssen nicht mit einem Lichtmikroskop (LM) aufschlüsselbar sein, werden von Filterpapieren meistens nicht zurückgehalten und ihr Nachweis erfolgt über Sedimentation, Osmose oder mit Lichtstreuung. Es können Aggregate aus Atomen oder Molekülen sein und ihr Verhältnis der Oberfläche zum Volumen des Systems ist entsprechend groß, d. h. die Eigenschaften und Prozesse der Teilchen werden durch ihre Oberfläche dominiert und nicht durch das Volumen [25, 14, 88].

Die Nomenklatur der Dispersionen erfolgt nach den beteiligten Phasen: ein Sol ist eine in einer Flüssigkeit dispergierte feste Phase, Nebel ist die Mischung einer flüssigen Phase in einem Gas, bei Rauch fliegt eine feste Phase in einem Gas, eine Emulsion sind zwei miteinander vermischte flüssige Phasen und beim Schaum ist Gas in eine Flüssigkeit oder einen Festkörper gemischt [14, 88].

Des Weiteren existiert noch die Unterscheidung zwischen den Wechselwirkungen der Kolloide mit der Matrix. Ist das Lösungsmittel anziehend, dann wird es als lyophil bezeichnet, ist es abstoßend, dann gilt es als lyophob, bei Wasser entsprechend mit der Vorsilbe hydro. Lyophile Kolloide besitzen Gemeinsamkeiten mit der Matrix, wie z. B. OH-Gruppen. Bei Gelen haben Teilchen eines lyophilen Sols das Lösungsmittel somit absorbiert [25, 14, 88]. Auch die Lösung von Kationen und Anionen in einem geeigneten flüssigen Lösungsmittel kann entsprechend der Definitionen als Sol betrachtet werden. Die Ionen liegen in der Lösung nicht als einzelne Atome vor, sondern bilden Moleküle mit einer entsprechenden räumlichen Ausdehnung, die in den Nanometer-Bereich hineinreicht [173, 65].

Bei der Polymerisation des Sols werden durch eine Hydrolysereaktion große Moleküle gebildet. Erreichen diese Moleküle makroskopische Dimensionen, so wird die puddingartige Masse als Gel bezeichnet [25, 14].

Die Gelierung des Sols ist die Polymerisationsreaktion. Bei der Gelierung bilden die einzelnen Komponenten des Sols untereinander Verbindungen aus. Dabei ist nicht der Bindungstyp das charakteristische Element des Gels. Gele, gebildet aus Polymeren, bilden z. B. kovalente Bindungen, partikuläre Gele sind untereinander über van-der-Waals-Kräfte miteinander verbunden. Die Verbindungen können reversibel sein, wie es häufig bei partikulären Systemen der Fall ist, oder auch permanent, welches bei polymerischen Gelen auftritt [25].

---

<sup>2</sup>Der Begriff *Dispersion* kann allgemeiner gehalten als Mischung interpretiert werden [176], siehe auch Abschnitt 3.4.

Beispielsweise bilden sich bei anorganischen Kondensationsprozessen von Hydroxiden sehr stabile Gele [180]. Kondensationsprozesse fallen ebenso unter den Begriff der Polymerisationsreaktionen, wobei sich bei einer Kondensation die Polymere unter der Abspaltung von weiteren Reaktionsprodukten bilden. Wird z. B. Phosphorsäure auf Temperaturen oberhalb von 200 °C erhitzt, bildet sich Wasser und die einzelnen Phosphorsäuremoleküle verknüpfen sich über Sauerstoffbrücken zu größeren Molekülen [21].

Ein Gel kann also als kontinuierlicher Aufbau von einzelnen Molekülen zu einer dreidimensionalen Struktur aufgefasst werden, wobei die Hohlräume in dem Gerüst von einem flüssigen Medium gefüllt sind. Beide Phasen besitzen dabei kolloidale Ausdehnungen [25]. Kontrolliert wird die Gelierung über die Variablen pH-Wert, Temperatur, Zeit und die Ionenstärke [173]. Für einfache Phasen wie Silizium- oder Aluminiumoxid sind die generellen Abhängigkeiten der Phasen von den Variablen bekannt und in der Literatur, wie z. B. dem Atlas des elektrochemischen Gleichgewichts [162] zu finden. Komplexe Multi-Komponentensysteme können jedoch nur empirisch erschlossen werden.

Aus der oben geschilderten Beschreibung des Sol-Gel-Verfahrens kann folglich geschlossen werden, dass auch die Synthese von Oxidpulvern durch eine Fällung aus Hydroxidsolen unter die Methoden der Sol-Gel-Verfahren fällt. Gerade die nasschemische, gemeinsame, simultane Fällung (Kopräzipitation) ist dazu geeignet, mehrere Komponenten nahezu homogen miteinander zu vermischen, um beispielsweise gleichmäßige Dotierungen zu erreichen. Einfacherer mechanische Mischverfahren mit Rührwerken oder Mühlen erreichen häufig nicht eine homogene Vermischung, obwohl auch bei dem Sol-Gel-Verfahren Inhomogenitäten entstehen können. Das Sol-Gel-Verfahren stellt somit eine sinnvolle Methode für die industrielle Herstellung von nano-kristallinen Werkstoffen dar [65, 176].

## 2.5.2 Herkunft

Die intensive Entwicklung der Sol-Gel-Technik beruht mit auf dem Bedarf der Mineralogie an stöchiometrisch exakten Mischungen von Chemikalien für die mineralogisch-petrologische Untersuchung von Mehrphasensystemen. Hierfür griffen die damaligen Wissenschaftler auf Ergebnisse aus Untersuchungen von gel-bildenden anorganischen Salzlösungen oder metall-organischen Verbindungen zurück [25]. ROY veröffentlichte beispielsweise 1956 einen kleinen Aufsatz über eine anorganische Gelherstellungsmethode mit simultaner Ausfällung und über einen organischen Herstellungsweg [172].

Für die mineralogisch-petrologische Untersuchung, z. B. mit der hydrothermalen Kristallzucht, den Gleichgewichtsbedingungen von Mehrphasensystemen bei verschiedenen Druck-Temperatur-Bedingungen wurden reaktive Ausgangszusammensetzungen benötigt. SHAW wendet 1963 den von ROY vorgestellten anorganischen Leitweg auf die Untersuchung der Gleichgewichtsbedingungen der vier Phasen Sanidin-Quarz-Schmelze-

Atmosphäre zwischen 500 bar und 4000 bar an [184]. Hierfür stellt er standardisierte Lösungen aus  $\text{KNO}_3$  und  $\text{Al}(\text{NO}_3) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  her und mischt diese Lösungen mit einer kollidalen Siliziumlösung bei einem pH-Wert von  $\text{pH} < 3$ . Die eingetrocknete Lösung bildet das Gel und nach einer Temperaturbehandlung bis  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  bildet sich ein Glas mit einer Feldspat-Zusammensetzung. Das Glas wird für die Untersuchung der Phasengleichgewichte weiterverarbeitet. LUTH publizierte 1965 eine etwas allgemeinere Arbeit über die Technik [134]. Er beschreibt die Herkunft der Methode aus der chemischen Maßanalyse, also die volumetrische Kombination von standardisierten, wässrigen Lösungen. Die Ausgangslösung wird durch eine Vermischung der Basislösungen in der benötigten Zusammensetzung gestaltet. Wichtig dabei ist erst die Säurelösungen zu verarbeiten und anschließend die alkalischen, wodurch die Gelierung stattfindet. Durch Temperaturbehandlungen des trockenen Gels werden gasförmige Phasen entfernt und das Gel in einen reaktiven kristallinen Zustand überführt, der für die weitere Verarbeitung in der hydrothermalen Kristallzucht angewendet werden kann.

Später wurde die Technik auch für die keramische Industrie interessant, um homogene Pulvermischungen herzustellen. Auch für die Fabrikation von kleinen Ellipsoiden aus radioaktiven, oxidischen Stoffen war die Technik sehr geeignet, da die Entstehung von Stäuben so unterdrückt werden konnte [25].

## 2.6 Die Herstellung optisch transparenter Keramiken in der Literatur

HATCH *et al.* [81], sowie CARNALL *et al.* [29] stellten in den sechziger Jahren polykristalline Körper aus mit Dysprosium dotiertem Kalziumfluorid über ein Heiß-Press-Verfahren her und erzielten erstmalig Erfolge bei der Erzeugung von Laserstrahlen mit diesem Material.

ANDERSON gelang 1972 [9] aus einer mit Neodym dotierten Yttriumoxid-Thoriumoxid-Mischung (neben anderen Mischungen aus Pulvern von Selten-Erdoxid-Elementen) eine transparente Keramik zu produzieren. Die Oxidpulver wurden kalt gepresst und bei Temperaturen  $> 2000\text{ }^\circ\text{C}$  gesintert. Der Autor beschreibt die Transparenz als Möglichkeit Schriftzeichen durch eine 1 mm dicke Scheibe erkennen zu können.

GRESKOVICH UND WOODS [78] veröffentlichten ein Jahr später eine Arbeit über die Herstellung von mit Neodym dotierten Yttriumoxid-Thoriumoxid-Mischungen, die über eine Fällung mit Oxalaten hergestellt wurden. Die Pulver wurden kalt uniaxial vorgepresst und anschließend isostatisch weiter verdichtet. Auch hier erfolgte die Sinterung bei Temperaturen  $> 2000\text{ }^\circ\text{C}$ . Obwohl die Proben noch Poren enthielten, konnten Laserstrahlen erzeugt werden [77].

## 2.6.1 Die Anfangsjahre der YAG-Keramik Herstellung

G. DE WITH veröffentlichte in den Achtziger Jahren des Zwanzigsten Jahrhunderts in Verbindung mit anderen Autoren vier Arbeiten über die Herstellung transluzenter YAG-Keramiken (DE WITH UND VAN DIJK [44] und DE WITH [42]), die Untersuchungen über deren Mikrostruktur (MULDER UND DE WITH [145]) und die resultierenden mechanischen Eigenschaften (DE WITH UND PARREN [43]).

Nach Angabe der Autoren existierte zum Zeitpunkt der Veröffentlichung ihrer Arbeiten, bis auf wenige Arbeiten über die YAG-Pulverherstellung und die Untersuchung der Bildungsbedingungen, nur ein russisches Patent, welches eine Transluzenz polykristallinen YAG's im optischen Bereich behauptet. Es lagen keine weiteren experimentelle Erfahrungen über die Erzeugung polykristallinen YAG's vor, obwohl zwei US-Patente das heiße Pressen des Materials als lohnenswertes Experiment erwähnen.

DE WITH UND VAN DIJK beschreiben in ihrer Arbeit die Herstellung polykristalliner YAG's mit transluzenten Eigenschaften und weitergehende Untersuchungen hinsichtlich des Zusatzes von den Sinterungshilfsmitteln MgO und SiO<sub>2</sub>. Sie stellen zwei Herstellungslinien vor: 1) die Homogenisierung stöchiometrisch gemischter Oxide in einer Kugelmühle aus Achat und 2) die Sprühtrocknung von Al-Y-Sulfatlösungen. Die so erzeugten Pulver wurden in einem nicht näher beschriebenen Prozess deagglomert und isostatisch bei 100 MPa gepresst. Die Sinterungen erfolgten in einem Hochtemperatur-Vakuumofen bei 10<sup>-5</sup> torr ( $\approx 10^{-5}$  mbar) mit 1850 °C für 4 h. Gemessen wurde danach eine „in-line“-Transmission von ungefähr 0,5 mm dicken Scheiben bei 589 nm, woraus ein Absorptionskoeffizient bestimmt wurde. Außerdem wurden die Proben mit REM und TEM untersucht. Eine Verwendung der Additive MgO und SiO<sub>2</sub> für die Kontrolle des Kornwachstums ist nach DE WITH UND VAN DIJK unerlässlich. Wird zu wenig oder keines der Additive verwendet, führt dies zu unkontrolliertem Kornwachstum. Des Weiteren müssen Temperaturen > 1800 °C angewendet werden, wobei die Temperatur genauestens kontrolliert werden muss, um unkontrolliertes Kornwachstum zu vermeiden, obwohl hohe Dichten der Proben schon bei geringeren Temperaturen erzielt werden können. Bei den TEM-Untersuchungen hinsichtlich Ausscheidungen an Korngrenzen zweier Körner und in Zwickeln zwischen mehreren Körnern wurden keine intergranularen Füllungen oder Zweitphasen entdeckt, obwohl Einschlüsse mit höherem Aluminiumanteil regelmäßig detektiert werden konnten. Bei der Transmission konnten Werte von 50 % bis 80 % bei einer Wellenlänge von 500 nm erreicht werden.

Auf die Mikrostruktur der transluzenten YAG-Keramiken wird von MULDER UND DE WITH noch einmal direkt eingegangen. In dieser Arbeit wird speziell die Untersuchung der Korngrenzen transluzenter YAG-Keramiken mit REM und TEM vorgestellt und der Einfluss der Sinterungshilfsmittel MgO und SiO<sub>2</sub> diskutiert. Die Ergebnisse von DE WITH

UND VAN DIJK werden dabei bestätigt. Auch hier werden keine intergranularen Füllungen oder Zweitphasen in Korngrenzen oder Zwickeln nachgewiesen und der Wert der Dotierungen hervorgehoben.

Die Untersuchungen über die mechanischen Eigenschaften von DE WITH UND PARREN ergeben, dass das Verhalten der Mikrostruktur von zwei Merkmalen dominiert wird: 1) von Einschlüssen, die viel Aluminium enthalten und 2) von im Vergleich mit den restlichen Körnern sehr großen Körnern, die isoliert auftreten können, die Struktur aber auch primär bilden können. Diese beiden Strukturmerkmale sind auch schon in der Arbeit von DE WITH UND VAN DIJK hervorgehoben worden.

## 2.6.2 Beginn der japanischen Untersuchungen

Zu Beginn der Neunziger Jahre greifen Japaner das Thema transparenter YAG-Keramiken auf und M. SEKITA *et al.* veröffentlichen [182] und [183] zwei Arbeiten über die Herstellung von Nd:YAG-Keramiken, bei der die Ausgangspulver über die Ausfällung von wässrigen Chlorid- und Sulfat-Lösungen in einer Harnstoff-Lösung nach einer Methode von LUTH AND INGAMELLS [134] erfolgt.

In der Arbeit von 1990 beschreiben SEKITA *et al.* sehr detailliert die Pulverherstellung als volumetrische Mischung der sauren Ausgangslösungen in einem wässrigen Milieu unter der Zugabe von kolloidalem Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ). Nach der Fällung der Pulver in der Harnstoff-Lösung und einer anschließenden nicht näher beschriebenen Trocknung, erfolgt die Kalzination der Pulver bei  $1000^\circ\text{C}$  für 3 h an Luft. Aus dem Pulver werden mit isostatischem Druck bei  $2000 \text{ kg/cm}^2$  Scheiben gepresst, welche anschließend im Vakuum bei  $1700^\circ\text{C}$  für 3 h gesintert werden. An diesen Scheiben werden optische Absorptions- und Emissionsmessungen durchgeführt.

Die mit dieser Methode hergestellten Keramiken mit einer Dichte von 99,99%, im Vergleich mit der Dichte eines Einkristalls aus Nd:YAG, beschreibt SEKITA als nahezu transparent. Die Keramiken weisen durchschnittliche Korngrößen im Bereich um die  $10 \mu\text{m}$  auf. Die Porosität beträgt weniger als 100 ppm. Der gemessene Absorptionskoeffizient wird mit  $2,5 \text{ cm}^{-1}$  bis  $3 \text{ cm}^{-1}$  beziffert.

Ein Vergleich der Emissionsspektren einer Nd:YAG-Keramik mit denen eines Nd:YAG-Einkristalls, der mit der „floating zone“-Methode (FZ-Methode) gezüchtet wurde, ergibt nahezu gleiche Werte für den Wirkungsquerschnitt der induzierten Emission. Daraus folgt, dass Nd:YAG-Keramiken auch in Festkörperlasern als aktives Medium eingesetzt werden können. SEKITA *et al.* 1990 postulieren aber, dass die Porosität ein ernst zu nehmender limitierender Faktor für die Laseraktivität sein kann.

Mit dem zweiten Aufsatz von 1991 veröffentlichen SEKITA *et al.* spektroskopische Messungen für undotierte und mit Pr-, Nd-, Er-, und Eu-dotierte YAG-Keramiken. Gemes-

sen wurden Absorptions- und Emissionsspektren, wobei als Referenz ein YAG Einkristall diente.

Die Herstellung der Keramiken erfolgte in gleicher Weise wie sie in der Arbeit ein Jahr zuvor veröffentlicht wurde. In der Arbeit wird betont, dass eine hohe Transmission der Keramiken nur durch die Zugabe von kolloidalem Quarz bei der Pulverherstellung erreicht wird. Die optimalen Werte liegen dabei im Bereich  $100 \text{ ppm} \leq x \leq 3 \text{ Gew.-%}$ . Des Weiteren hebt die Autorengruppe hervor, dass die Reinheit der Ausgangsstoffe von hoher Bedeutung ist.

Ein Vergleich der Absorption im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 850 nm einer undotierten YAG-Keramik mit der Absorption einer Probe, die aus einem YAG-Einkristall gewonnen wurde, ergibt, dass die Absorption der YAG-Keramik etwas höher ist, als die des Einkristalls. Die höhere Absorption der YAG-Keramik führen die Autoren auf Streuverluste an Korngrenzen zurück. Sie zeigen dafür TEM-Bilder von Korngrenzen, bei der die Korngrenzen aus mehreren gestörten Atomlagen aufgebaut sind. Des Weiteren ist der Weg eines Laserstrahls in der Keramik sichtbar, in der Probe aus dem YAG-Einkristall jedoch nicht.

Für eine 2 mm dicke Nd:YAG-Keramik-Scheibe berechnen die Autoren eine Transparenz von 95 %. Der Absorptionskoeffizient wird im Vergleich mit dem eines Nd:YAG-Kristalls als nicht klein genug bezeichnet, um einen Laserstrahl in der Probe zu realisieren. Auch bei der Nd:YAG-Keramik führen die Autoren die höheren Absorptionskoeffizienten auf Streuverluste an Korngrenzen zurück. Streuverluste durch eine Restporosität wird ausgeschlossen.

### 2.6.3 Japanische Folgeuntersuchungen

Nach den Arbeiten von SEKITA *et al.* veröffentlichte ab 1995 eine Autorengruppe um A. IKESUE mehrere Aufsätze über transparente YAG-Keramiken. Die Autorengruppe bezieht ihre Arbeiten auf die Arbeiten von SEKITA *et al.* und deren oben aufgelistete Vorläufer. A. IKESUE UND Y. L. AUNG [91] erwähnen zusätzlich ein japanisches Patent aus dem Jahr 1992. Auf diesem Patent bauen die Arbeiten der Autorengruppe um A. IKESUE auf. Die Aufsätze von IKESUE *et al.* können als Ausgangspunkt für das bis heute andauernde wissenschaftliche Interesse an den transparenten Keramiken gelten.

IKESUE *et al.* stellen die Ausgangspulver aus einer Fällungsrouten von Chlor-Alkoholaten her. Die Fällungsprodukte werden pyrolysiert und anschließend in TEOS gemahlen. Die gemahlene Pulver werden dann gepresst und danach im Vakuum gesintert. Mit dieser Herstellungsmethode erreicht die Arbeitsgruppe Transmissionen, die nahezu gleich der Transmission der Einkristalle aus dem selben Material sind und in denen bei dem entsprechenden Material eine Laseroszillation erzeugt werden kann [92, 94, 98, 95, 93, 96, 100, 97, 99].

Der zweite wichtige Block japanischer Arbeiten auf der Thematik der transparenten Keramiken wurde um das Jahr 2000 veröffentlicht und basiert auf zwei japanischen Patenten von T. YANAGITANI *et al.* aus dem Jahr 1998 (siehe beispielsweise [130]). Es wird eine von der Arbeitsgruppe um IKESUE *et al.* verschiedene Pulverherstellungstechnik verfolgt. Mit Keramiken, die aus diesen Pulvern hergestellt wurden, können Festkörperlaser verschiedener Leistung konstruiert werden. Anhand der Arbeiten kann die Leistungssteigerung der aus den Keramiken hergestellten Festkörperlaser von anfänglich  $\approx 500$  mW auf bis zu  $\approx 1460$  W verfolgt werden [127, 131, 128, 126, 129, 132]. Die Hochenergie-Festkörperlaser, die im Abschnitt 2.1.2 erwähnt wurden, werden mit den Vortrag von UEDA [200] mit denen der Arbeitsgruppe um LU *et al.* in einen direkten Zusammenhang gebracht.

Die Pulver, die in diesen Artikeln vorgestellt werden, werden über eine Fällungsrouten von Chloridlösungen in Ammoniumhydrogencarbonatlösungen (AHC) hergestellt. Die AHC-Lösung ist dabei mit Ammoniumsulfat versetzt. Das kalzinierte Pulver wird anschließend gemahlen, dann über einen Gießprozess geformt und im Vakuum gesintert [132].

## 2.6.4 Internationale Folgeuntersuchungen

Spätestens um das Jahr 2000, als transparente Keramiken kommerziell erhältlich wurden (siehe Abschnitt 2.1.2), wurde auch die internationale Forschungsgemeinschaft vermehrt auf die Thematik der transparenten Keramiken aufmerksam. Dies kann aus der exponentiellen Zunahme der wissenschaftlichen Veröffentlichungen abgelesen werden [200, 201, 143]. Aufgrund der Masse der Veröffentlichungen können an dieser Stelle nur einige Beispiele genannt werden. Für tiefergehende Nachforschungen wird auf die entsprechenden Fachliteratur verwiesen.

Von großem Interesse waren neben der Sol-Gel-Herstellung auf anorganischer Lösungsbasis (HCl, HNO<sub>3</sub>, etc.) andere Möglichkeiten flüssiger Herstellungstechniken. Beispielsweise wurde versucht, die Rohstoffe mittels organischer Säuren, z. B. Essigsäure oder Zitronensäure, aufzulösen und dann über eine Eindampfung der Lösung oder durch die Zugabe von Ethandiol zu fällen [63, 226, 35, 16, 56].

Ebenso bleiben bis heute die optischen und die Laser-, sowie die Gefügeeigenschaften Gegenstand von wissenschaftlichen Untersuchungen [142, 218, 219, 146, 79].

Weiterhin wurde versucht, die Keramiken mit anderen Techniken als die triviale Sinterung, in Hochtemperaturöfen zu erzeugen. Die Spark-Plasma Sinterung wird dafür als aussichtsreiche Möglichkeit angesehen [33, 34]. Es wird jedoch bisher davon ausgegangen, dass Keramiken wie sie für die Produktion von Festkörperlasern benötigt werden, einzig über das heißisostatische Pressen in ausreichender optischer Qualität hergestellt werden können [120, 164].

# Kapitel 3

## Gerätetechnische Beschreibungen und experimentelles Basiswissen

### 3.1 Über die Pulverherstellung

Das Pulver für die später von mir hergestellten Keramiken wurde mit einer labormaßstabsgerechten Variation der im Kapitel 2.5 beschriebenen Sol-Gel-Technik hergestellt. Die Variante beruht auf einer von RASMUSSEN *et al.* [166] als „reverse-strike“ bezeichnete Methode der Sol-Gel-Technik.

Bei der „reverse-strike“-Variation wird die Säurelösung mit den Ausgangsstoffen in das Ausfällungsmedium gegeben. Die zweite von RASMUSSEN beschriebene Variante wird als „direct-strike“ bezeichnet. Hierbei wird entsprechend das Ausfällungsmedium der Säurelösung beigemischt. RASMUSSEN *et al.* untersuchten die Auswirkung der beiden Variationen auf die Ausfällung und spätere Sinterfähigkeit von Yttriumoxid. Von APTE *et al.* [11] wird die „reverse-strike“-Methode nach einer vergleichenden Untersuchung zwischen den beiden oben genannten Methoden als, für die Herstellung von YAG, bessere Methode hervorgehoben.

#### 3.1.1 Verwendete Rohstoffe und Einwaage der Rohstoffe

Die als Keramikrohstoffe verwendeten Materialien und deren Reinheiten sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Als Rohstoffe dienten Pulver der Oxide  $Y_2O_3$  und  $Nd_2O_3$ , sowie Aluminiummetall. Die Berechnung (siehe Abschnitt 3.1.2) der Mengen der einzelnen Materialien erfolgte in der Annahme einer Endmenge von 20 g Nd(1%): $Y_3Al_5O_{12}$ . Der Betrag der Endmenge bezieht sich auf das maximale Fassungsvermögen der verwendeten Gerätschaften. Bei Endmengen von  $m_{\text{gesamt}} > 20$  g geraten die verwendeten Geräte an ihre

Übersicht der Ausgangsmaterialien		
Material	Firma	Reinheit
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MEGON	99,999 %
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	OXIMET	99,999 %
Al	MERCK	pro analysi
AHC	MERCK	reinst
AHC	APPLICHEM	zur Analyse
HNO <sub>3</sub>	MERCK	suprapur
HCl <sub>3</sub>	MERCK	suprapur
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MERCK	suprapur

Tabelle 3.1 – Auflistung der Hersteller und Reinheiten der Materialien, die für die Nd:YAG-Keramik Herstellung verwendet wurden.

Kapazitätsgrenzen.

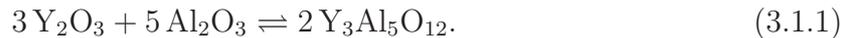
Während der einzelnen Verfahrensschritte wurde bei der Herstellung darauf geachtet, den Eintrag mit Metallionen und anderen, die spätere Keramikbildung möglicherweise beeinträchtigenden Verunreinigungen, möglichst gering zu halten. Nach MITTAL [144] befinden sich immer schwach gebundene Ionen und Moleküle auf Oberflächen, die sich durch Abrieb leicht lösen können. Würden somit Metallgeräte wie Löffel oder ähnliches bei der Herstellung verwendet, könnte metallischer Abrieb auftreten, der die Reinheit der Stoffe vermindert. Bei der Verwendung von Gerätschaften aus organischen Materialien (ugs. Plastik) kann davon ausgegangen werden, dass ein Abrieb dieser Stoffe die Rohstoffe der Keramiken bei späteren Temperaturbehandlungen wieder verlässt.

Der Transport der Rohstoffe (für die Einwaage etc.) erfolgte ausschließlich mit PE-Löffeln, bzw. Teflonpinzetten. Das Metall lag in Bandform vor. Für die Einwaage wurden Schnipsel des Bandes mit einer Schere der Firma KYOCERA, deren Schneiden aus Keramik bestanden, zurechtgeschnitten. Die Schnipsel wurden mit einer Teflon- oder PE-Pinzette bewegt. Eingewogen wurden die Materialien in PE-Wägeschalen der Firma VWR INTERNATIONAL. Die Einwaage erfolgte additiv auf einer SARTORIUS-Waage, Modell: AC 210 S. Nach der Einwaage wurden die Stoffe vorsichtig mit deionisiertem Wasser (<sup>di</sup>H<sub>2</sub>O) in ein Reaktionsgefäß gespült (siehe folgenden Abschnitt 3.1.3). Anschließend wurde ein weiteres kleines Volumen <sup>di</sup>H<sub>2</sub>O in das Reaktionsgefäß gegeben, um eine bessere Durchmischung der Ausgangsstoffe zu gewährleisten.

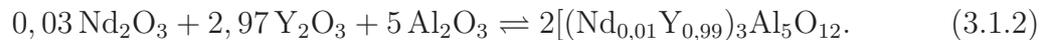
Danach erfolgte die Zugabe der Säure bzw. der Säuren zum Auflösen der Feststoffe. Die verwendeten Säurevolumen sind in der Beschreibung der Pulver enthalten und beruhen auf stöchiometrischen Überlegungen. Die Volumina der Säuren wurden mit Messzylindern abgemessen. Bei Verwendung mehrerer Säuren wurden separate Messzylinder verwendet. Nach der Zugabe der Säure wurde das Reaktionsgefäß noch mit Wasser aufgefüllt, so dass das Endvolumen immer ungefähr 500 ml betrug.

### 3.1.2 Einwaagenberechnung

Die stöchiometrischen Formeln sind nach [167] hergeleitet. Die Molgewichte stammen aus einem Periodensystem der Elemente [58]. Die Gleichung für die Bildung des Yttrium-Aluminium-Granats aus den Ausgangsstoffen Yttriumoxid und Aluminiumoxid ist die Reaktionsgleichung der Oxide



Bei der Dotierung des YAG mit einem weiteren Selten-Erd-Element (SE-Element) wird die Grundgleichung (3.1.1) durch einen Term erweitert, hier durch die Zugabe von Neodym



Die Faktoren für die Verbindungen auf der linken Seite der Gleichung ergeben sich durch die Multiplikation der Indexpzahlen der Elemente in der Verbindung auf der rechten Seite der Gleichung. Die Faktoren werden auch als chemische Äquivalente bezeichnet und entsprechen den benötigten Stoffmengenangaben. Die Indexpzahlen von 0,01 für Nd bzw. 0,99 für Y zeigen die prozentualen Werte für die Besetzung des entsprechenden Kristallgitterplatzes an, d. h. der Index 0,01 entspricht einer einprozentigen Dotierung.

Auf Grundlage der Reaktionsgleichung (3.1.1) bzw. (3.1.2) werden die Verhältnisgleichungen für die Berechnung der benötigten Massen  $m(x)$  aufgestellt, beispielsweise für Yttriumoxid

$$\nu_{\text{Y}_2\text{O}_3} : \nu_{\text{Nd:YAG}} = n_{\text{Y}_2\text{O}_3} : n_{\text{Nd:YAG}} = \frac{m_{\text{Y}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Y}_2\text{O}_3}} : \frac{m_{\text{Nd:YAG}}}{M_{\text{Nd:YAG}}} \quad (3.1.3)$$

$\nu$  ist das chemische Äquivalent,  $n$  die Stoffmenge in mol,  $M$  gleich der molaren Masse in  $\text{g/mol}$  und  $m$  entspricht der Masse in g.

Durch die weitere Umformung der Verhältnisgleichungen nach den Massen des entsprechenden Elements können die für die Herstellung benötigten Ausgangsmengen an Pulver bzw. Metall und daraus wieder die Mengen an den für die Lösung benötigten Säuren berechnet werden. Auf die Masse der für Ausfällung benötigten Menge an Pufferstoff wird direkt in dem Abschnitt der experimentellen Herstellung der Pulver eingegangen.

### 3.1.3 Lösung der Rohstoffe und Fällungstechnik

Die Ausgangsstoffe für die späteren Pulver wurden in einem Reaktionsgefäß der Firma BEHR LABORTECHNIK mit dem Säure-Wasser-Gemisch aufgelöst (siehe Abbildung 3.1).



Abbildung 3.1 – Photographie des Aufschlussgerätes der Firma Behro, dass für die Lösung der Ausgangsmaterialien verwendet wurde. Links steht das Gerät zur Temperaturregelung und rechts der Heizblock mit den Glasgefäßen.

Die Lösung erfolgte unter der Einwirkung von am Gerät einstellbaren  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die reale Temperatur weicht leicht davon ab.

In diesem Gerät ist es möglich bis zu fünf Reaktionsgefäße gleichzeitig zu erhitzen. Auf jedem verwendeten Reaktionsgefäß sitzt während der Lösung ein Rückflußkugelkühler, um das Verdampfen des Wasser und das Abdampfen von nitrosen Gasen aus der chemisch-thermischen Zersetzung der Salpetersäure zu minimieren. Um etwaigen Gesundheitsrisiken durch die nitrosen Gase zu begegnen, fand die Lösung mit dem Gerät in einem Abzug statt.

Nach der vollständigen Lösung der Feststoffe wurde die Säurelösung in einer Ammoniumhydrogencarbonatlösung (AHC,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ), die sich in einem 5l-Teflonbecher (Fa. BOHLENDER) befand, bei Raumtemperatur ausgefällt (siehe Abbildung 3.2). Es wurde darauf geachtet, dass auch die verwendete AHC-Lösung bei Beginn der Fällung Raumtemperatur aufwies. Da die Lösung des AHC in Wasser eine endotherme Reaktion ist und sich die Lösung im Verlauf der Lösungsreaktion entsprechend abkühlt, wurde sie für eine Beschleunigung der Lösung des AHC in einem Sandbad leicht erwärmt. Hierbei überstieg die Temperatur einer verwendeten AHC-Lösung aber nie die  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Zur Abkühlung und zur Anpassung an die Raumbedingungen wurden die AHC-Lösungen ein bis zwei Tage vor dem Ausfällungstermin hergestellt.

Die Einwaage der AHC-Menge erfolgte aufgrund der Menge in einem 1l-Teflonbecher



Abbildung 3.2 – Photographie des gerätetechnischen Aufbaus der Fällung. Im Hintergrund der 5l-Teflonbecher mit der Lösung, darüber am Stativ das pH-Meter und rechts die Schlauchpumpe mit dem Glasgefäß der Säurelösung.

auf einer SARTORIUS-Waage: Modell LC 1200 S. Der Transport des häufig stark zusammenklebenden Kristallschüttgutes erfolgte mit den Fingern, wobei Latexhandschuhe getragen wurden, oder mit Polyethylen (PE)-Löffeln mit ausreichendem Volumen. Die eingewogene Menge wurde dann in den großen 5l-Teflonbecher umgeschüttet und mit  $\text{D}_2\text{H}_2\text{O}$  aufgelöst. Die Abmessung des Wassers erfolgte in einem entsprechend großen Messzylinder. Auf die verwendeten AHC-Mengen für die Ausfällungen wird in den entsprechenden Abschnitten eingegangen.

Die Zugabe der Säurelösung zu der AHC-Lösung erfolgte mittels einer Schlauchpumpe der Fa. WATSON-MARLOW. Der Aufbau ist detailliert in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Säurelösung wurde zuerst mit einer relativen Geschwindigkeit der Schlauchpumpe von 5 auf die rotierende Oberfläche der Ausfällungslösung aufgetropft. Die AHC-Lösung wurde bei der Fällung permanent mittels eines mit Teflon ummantelten Magneten gerührt. Als Transportmittel wurden Nalgenschläuche verwendet, die mit entsprechend zurechtgeschnittenen Glasröhrchen verlängert wurden. Die Durchmesser der Tropfen betrugen rund 2 mm. Damit es während der Fällung zu wenig Verunreinigungen kam, war die Öffnung des 5l-Teflongefäßes mit PE-Folie abgedeckt. Am Ende der Fällung wurden Spritzer aus der Suspension, die an der PE-Abdeckung hafteten, mit einer AHC Lösung wieder in das Ausfällungsgefäß gespült.



Abbildung 3.3 – Photographie der Schlauchpumpe mit dem Schlauch, der auf das Glasröhrchen für die Injektion der Säurelösung aufgesteckt ist.

Während der Fällung wurde permanent der pH-Wert und die Temperatur der Suspension gemessen. Die Messungen erfolgte simultan mit einem elektronischen pH-Meter (Modell: QpH 70, Firma: VWR-INTERNATIONAL). Als Elektrode für die pH-Messung wurde eine Ag/AgCl-KCl-Elektrolyt-Elektrode verwendet. Die Messung der Temperatur erfolgte mit einem zu dem Gerät passenden Standard-Mantelthermoelement.

Die Messungen des pH-Wertes und der Temperatur fanden nur während der Fällung statt. Vor der Filtration wurde der pH-Wert und die Temperatur der Fällungssuspension nicht mehr gemessen. Der pH-Wert wurde zusätzlich mit universal pH-Papier der Firma MERCK kontrolliert. Die Abweichungen der Messwerte des pH-Messgerätes von der Einschätzung des pH-Wertes nach dem Farbwechsel des pH-Papiers waren vernachlässigbar klein.

Im weiteren Verlauf der Arbeit ist das Verfahren des Eintropfens auf eine Injektion umgestellt worden. Die Einleitung der Säurelösung erfolgte hierbei mittels des Glasröhrchens direkt in das Aufällungsmedium. Auf das Ende des einleitenden Glasröhrchens war zusätzlich noch eine Mikropipettenspitze aufgepfropft. Bei der chronologischen Abfolge der Pulverherstellung ist das Pulver P7 das erste mit der Injektionsmethode hergestellte Pulver (siehe Abschnitt 4.2.2).

Nach VERMEULEN *et al.* [203] herrschen an einer Gas-Flüssigkeits-Grenzschicht sehr geringe Scherkräfte, wobei hohe Scherkräfte aber für eine schnelle Vermischung zweier Flüssigkeiten benötigt werden. Durch eine Injektion wird somit eine bessere Vermischung gewährleistet als durch ein einfacheres Eintropfen.

Der bisherige relative Wert für die Schnelligkeit der Schlauchpumpe von 5 war für eine Injektion zu stark. Bei einem Wert von 5 war die injizierte Menge bei einem Saugstoß der Pumpe wesentlich zu groß. Die Reduzierung der Geschwindigkeitseinstellung der Schlauchpumpe auf einen Wert von 1,5 erbrachte eine Flüssigkeitsabgabe der Pipettentülle in signifikant kleineren Tropfen, als bei der Zugabe mittels der Tropfmethode. Tropfen aus der Pipettenspitze wiesen Durchmesser im  $\mu\text{m}$ -Bereich auf.

### 3.1.4 Trennung von Feststoff und Flüssigkeit



Abbildung 3.4 – Photographie des gerätetechnischen Aufbaus der Filtrierung. Links im Bild die Waschflasche mit der Nutsche und rechts die Vakuumpumpe zum Absaugen der Flüssigkeit in der Nutsche.

Um nach der Fällung aus der Suspension ein Pulver zu erhalten, muss dem Gemisch der Flüssigkeitsanteil entzogen werden. Dies geschah in zwei Schritten. Über eine Filtrationstechnik wurde die Masse der Flüssigkeit abgetrennt, die zurückgebliebene Restmenge an Flüssigkeit wurde mit einer Gefriertrocknung entfernt. Der für die Filtration verwendete Aufbau stand in einem Abzug.

Die Filtrationsapparatur, siehe Abbildung 3.4, war aus drei Teilen zusammengestellt. Eine 1 l fassende Nutsche aus Glas, eine Waschflasche aus Glas mit einem Volumen von 5 l und, für eine ausreichende Unterdruckerzeugung in der Waschflasche, eine Vakuumpumpe der Firma LEYBOLD. Als Filter wurde ein WHATMAN Glasfaserfilter aus Borosilikatglas der Art *GF/F* verwendet. Diese Art Glasfaserfilter besitzt eine durchschnittliche Porengröße

von  $\approx 750\text{ nm}$  und quillt beim Kontakt mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten nicht wie ein traditionelles Filterblatt aus Papier. Der Filter ist außerdem im Vergleich mit Papier reißfester, so dass er der Nutsche nach der Filterung und der Entfernung des Filterkuchens problemlos entnommen werden kann, um die darin festhängend Partikel auszuspülen. Nutsche und Waschflasche waren über einen auf der Primäröffnung sitzenden Gummiring voneinander getrennt, so dass nicht Glas auf Glas sitzt. Die Vakuumpumpe war über einen gängigen Schlauch mit der kleinen Sekundäröffnung der Waschflasche verbunden.

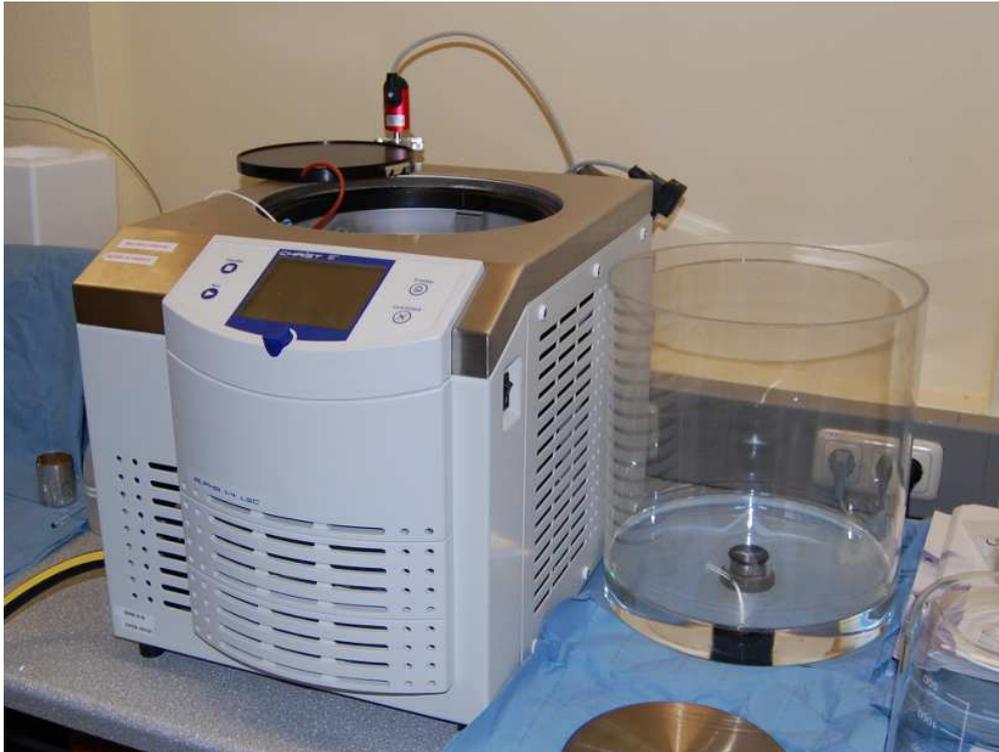


Abbildung 3.5 – Photographie des verwendeten Gefriertrocknungsgerätes. Rechts im Bild die Abdeckung des Kühlraumes der Gefriertrocknung aus Plexiglas.

Für die Gefriertrocknung des abfiltrierten Gels wurden eine Anlage im Labormaßstab der Firma MARTIN CHRIST verwendet (siehe Abbildung 3.5). Es kam das Modell *Alpha 1-4 LSC*, ausgerüstet mit beheizbaren Stellflächen, beschichteten Edelstahlschalen und Edelstahlgittern als Spritzschutz, zum Einsatz.

Vor der Filtration wurde die Nutsche mit einer ungesättigten AHC-Lösung ausgespült, um eventuell anhaftende Staubpartikel zu entfernen. Das Filterpapier wurde in die Nutsche eingelegt und mit der ungesättigten AHC-Lösung befeuchtet. Durch mehrmaliges Klopfen gegen die Nutsche konnte das Filterpapier ausreichend zentriert werden. Das Filterpapier wurde dann, durch das Aufsetzen der Nutsche auf die Waschflasche und den nachfolgenden Anschluss der laufenden Vakuumpumpe kurz angesogen, damit es auf dem Glasfilter der Nutsche haftet und sich über die Öffnungen des Glasfilters der Nutsche legt. Mit dieser Prozedur konnte verhindert werden, dass die Suspension den Glasfaserfilter beim ersten

Einschütten in die Nutsche aus seiner Position verschiebt und die großen Öffnungen des Glasfilters der Nutsche freiliegen. Des Weiteren wurde zu Beginn erst die Nutsche mit Suspension befüllt und danach die Vakuumpumpe an die Waschflasche angeschlossen, auch um eine Verschiebung des Glasfaserfilters in der Nutsche zu unterbinden und außerdem das Austrocknen des Filters zu vermeiden.



Abbildung 3.6 – Photographie eines typischen Gels mit Flüssigkeit in der Nutsche.

Nach der Vorbereitung der Nutsche konnte diese mit Suspension befüllt werden, wobei die Vakuumpumpe bei der Befüllung noch nicht an die Waschflasche angeschlossen war. Sie wurde erst kurz nach der ersten Befüllung der Nutsche angeschlossen, damit genug Wasserdruck auf dem Filterpapier lastete, wenn der Saugvorgang startete. Da das Volumen der Nutsche für eine Befüllung nicht ausreichte, musste mehrfach nachgegossen werden. Die Nachfüllung geschah immer, wenn ungefähr die Hälfte der momentanen Befüllung durchgesogen war.

Die Filtration wurde beendet, wenn die Masse des Wassers bis kurz vor dem letzten Rest abgesaugt war. Der Filterkuchen war zu diesem Zeitpunkt noch leicht mit Wasser bedeckt. Eine zum Ende der Filtration hin typische Situation in der Nutsche ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

Für die Entfernung der Restfeuchte mit der Gefriertrocknungsanlage wurde das Gel mittels eines Gummischabers aus der Nutsche entfernt und in die Edelstahlschale der Gefriertrocknung überführt (siehe Abbildung 3.7). Restmaterial in der Nutsche wurde mit der ungesättigten AHC-Lösung in die Schale gespült. Auch das Filterpapier wurde der



Abbildung 3.7 – Photographie eines typischen Retentats aus der Nutsche auf der beschichteten Edelstahlschale für die Gefriertrocknung. Das Retentat ist die Masse des mit dem Filter zurückbehaltenden Gels.

Nutsche entnommen und in dem Filterpapier klebende Reste mittels der AHC-Lösung in die Schale gewaschen. Der typische Ablauf der Trocknung des Gels verlief in 2 Schritten: 1) Gefrieren und 2) Trocknen, wobei der Trocknungsvorgang in eine Haupttrocknung und eine Nachtrocknung unterteilt war.

Das Gefrieren des Gels fand bei  $-50\text{ °C}$  über Nacht in der Anlage statt, so dass ausreichend Zeit für das Gefrieren des gesamten Gels zur Verfügung stand. Der Zustand wurde optisch kontrolliert. War das Gel gefroren, dann konnte der Haupttrocknungsvorgang eingeleitet werden. Die Haupttrocknung und auch die Nachtrocknung, auf die nach einer bestimmten Zeit umgeschaltet wurde, verliefen automatisch nach in das Gerät eingegebenen Einstellungen für die Temperatur und den Luftdruck innerhalb der Trocknungskammer des Gerätes. Die Einstellungen für die Haupttrocknung betragen  $T_{\text{Stellfläche}} = 30\text{ °C}$  und  $p_{\text{Kammer}} = 0,52\text{ mbar}$ . Für die Nachtrocknung wurden am Anfang der Untersuchungen die Einstellungen  $T_{\text{Stellfläche}} = 50\text{ °C}$  und  $p_{\text{Kammer}} = 0,001\text{ mbar}$  verwandt. Die Temperatur der Nachtrocknung wurde jedoch im Verlauf der Arbeiten auf  $T_{\text{Stellfläche}} = 30\text{ °C}$  reduziert, nachdem große Mengen Ammoniumhydrogencarbonat in der Vakuumpumpe der Gefriertrocknungsanlage nach einem Defekt dieser Pumpe gefunden wurden. Ammoniumhydrogencarbonat beginnt sich bei  $60\text{ °C}$  zu zersetzen [70].

Nachdem der Gefriertrocknungsprozess abgeschlossen war, auch hier erfolgte die Kontrolle wieder rein optisch, wenn offensichtlich kein Eis mehr in der Schale vorhanden war,

wurde die Edelstahlschale dem Gerät entnommen und mittels eines PE-Löffels das übriggebliebene Pulver aus der Edelstahlschale in eine Platinschale für die nachfolgenden Temperaturbehandlungen überführt. Die Überführung erfolgte an der Luft. Der Prozess musste sehr vorsichtig durchgeführt werden, da das feste Material sehr leicht und brüchig war und somit leicht durch die Gegend fliegen konnte, welches zu einer Verfälschung der Stöchiometrie geführt hätte.

### 3.1.5 Durchführung der Temperaturbehandlungen und Nomenklatur der behandelten Pulverproben

Die hergestellten Pulver wurden nach der Gefriertrocknung teilweise mehreren verschiedenen Temperaturbehandlungen unterzogen, um z. B. die Entwicklung der Phasen als Funktion der Temperatur festzustellen. Die Aufklärung der Phasenentwicklung ist ein wichtiger Aspekt für die Festsetzung einer geeigneten Kalzinierungstemperatur der Pulver<sup>1</sup>.



Abbildung 3.8 – Photographie der für die Temperaturbehandlungen verwendeten Platinschale mit einem kleinen Pulverhaufwerk. Die Platinschale steht auf einer Aluminiumoxid-Schaumkeramik.

Behandelt wurden die Pulver in kleinen oder mittleren Muffelöfen mit Molybdänheizelementen und Aluminiumoxidkeramikauskleidungen an Luft. Eine Kontrolle der Tempera-

<sup>1</sup>Der Begriff Kalzinierung stammt vermutlich vom dem lateinischen Wort calx, welches Kalk bedeutet, ab und wurde vermutlich ursprünglich für das Kalkbrennen bei der Zementherstellung verwendet. Im heutigen Sprachgebrauch steht er für die Anwendung eines oder mehrerer thermischer Prozesse auf ein Pulver vor der Formgebung und der nachfolgenden Sinterung.

tur dieser Öfen mit externen Thermoelementen ergab, dass die Temperaturkontrollen der Öfen keine signifikanten Abweichungen aufwiesen. Für spezielle Temperaturbehandlungen kleiner Mengen Pulver mit Temperaturen die über 1200 °C lagen, wurden Öfen mit Induktionsheizung verwandt. Die Temperaturbehandlungen der Pulver fanden hauptsächlich in einer Platinschale mit Platindeckel statt (siehe Abbildung 3.8). Für kleine Pulvermengen wurde ein Platintiegel mit Platindeckel verwendet.

Die Nomenklatur der Pulverproben, die mit verschiedenen Temperaturen behandelt wurden, erfolgt in der dieser Weise: A.x1,y1.x2,y2.-; bei A wird die Nummer des Pulvers eingetragen, x entspricht der Temperatur und y der Zeit. Die einzelnen Schritte der Temperaturbehandlungen werden durch einen Punkt getrennt.

## 3.2 Röntgendiffraktometrie

Die in dieser Arbeit hergestellten Pulver wurden mit der Methode der Röntgendiffraktometrie (engl. Abkürzung XRD) qualitativ und teilweise auch quantitativ auf ihre Phasenzusammensetzungen untersucht. Die für die XRD-Untersuchung verwendeten Geräte sind im Abschnitt 3.2.1 beschrieben.

Die Röntgenbeugung an Einkristallen, sowie Pulvern oder anderen polykristallinen Materialien, ist ein gängiges Verfahren in den Materialwissenschaften zur Ermittlung von kristallographischen Phasen [105]. Die Grundlagen der XRD-Methode sind beispielsweise in dem Lehrbuch von L. SPIESS beschrieben [189].

Eine Phase ist eine eine homogene Anordnung von Elementen, die sich in einem bestimmten physikalischen Zustand befindet [105]. Festgelegt wird der Zustand durch die thermodynamischen Zustandsvariablen [32].

Die qualitative Analyse erfolgte in dieser Arbeit durch eine Gegenüberstellung der gemessenen Diffraktogramme mit computergestützt erzeugten Diffraktogrammen. Zur Ermittlung der Richtigkeit der aus theoretischen Werten berechneten Röntgendiffraktogramme wurden einige der berechneten Diffraktogramme mit aus Pulverdaten ermittelten abgeglichen. Die berechneten und für den Abgleich mit den berechneten gemessenen Diffraktogramme sind im Abschnitt 3.2.3 enthalten.

Quantitative Auswertungen erfolgten mit der RIETVELD-Analyse mittels der modernen Möglichkeiten der Datenverarbeitung. Sie ist im Abschnitt 3.2.2 näher erläutert.

Angaben der Winkelwerte der Diffraktogramme im Text erfolgen alle in der Einheit  $^{\circ}2\Theta$ . Bei der Beschreibung der Diffraktogramme im Text wird mitunter auf die Angabe  $'2\Theta'$  hinter dem  $^{\circ}$ -Symbol verzichtet.

### 3.2.1 Beschreibung der verwendeten XRD-Geräte

Die XRD-Untersuchungen mussten aufgrund technischer Schwierigkeiten mit zwei Geräten durchgeführt. Beide Geräte arbeiten nach der Theta-Theta-Geometrie.

#### XRD-Gerät 1

Das XRD-Gerät 1 ist von der Fa. SEIFERT, Modell *ID3000*. Als Detektor dient an diesem Gerät ein Zählrohr. Die Röntgenstrahlung wird mit einer Kupfer-Röhre erzeugt. Ein Nickel-Filter eliminiert die  $K_{\beta}$ -Strahlung. Die Divergenzblenden sind starr mit Schlitzhöhenkombinationen in mm von 2 und 1, an der Strahlengangsseite der Röntgenröhre, sowie 0,5 und 3 an der Detektorseite. Damit wird ein veränderliches Messfeld in mm von 25 und 10 bei  $5^{\circ}$ , sowie 5 und 10 bei  $35^{\circ}$  erzeugt. Zwischen den Schlitzblenden der Divergenzblendenkombinationen sind als zusätzliches strahlmodellierendes Bauelement Soller-Blenden integriert, wobei die Weite der Blendenbleche nicht ermittelt werden konnte.

Die Messungen mit dem XRD-Gerät 1 erfolgten im Schritt-Modus. Als Messbereich wurde an diesem Gerät  $10 \leq 2\theta \leq 70$  verwendet. Die Schrittweite betrug  $0,02^{\circ}$ . Pro Schritt wurde 2 sec Messzeit aufgewendet. Daraus ergab sich eine gesamte Messzeit von  $\approx 60$  min.

**Probenvorbereitung für die XRD-Messungen an Gerät 1** Für die Messungen am XRD-Gerät 1 wurden die Pulver mittels eines Glasprobenträgers manuell in eine flache Form aus Plexiglas gedrückt. Der Transport erfolgte mit Spateln aus Edelstahl. Gemessen wurden die Pulver in der Plexiglasform, welche vor jeder Messung mit Ethanol gereinigt wurde.

Der Probenträger aus Plexiglas lag bei der Messung auf einem Messingstempel, der bautechnisch in der Mitte des Strahlengangs angeordnet ist. Der Stempel wurde vor jeder Messung in seiner Höhe so justiert, dass die Oberkante der Oberfläche des angedrückten Pulvers in der Nulllinie des Röntgenstrahls lag.

Die Phasenanalysen der Keramiken fanden, falls nicht anderes beschrieben, an den in der Einleitung beschriebenen polierten Scheiben statt, die aus den gesinterten Körpern geschnitten wurden. Für die Messung wurden die Scheiben auf einem Glasprobenträger gelegt. Die Scheiben waren für die Messungen in der Höhe ebenfalls so justiert, dass der Röntgenstrahl bei  $0^{\circ}2\theta$  die Oberfläche gerade tangiert.

#### XRD-Gerät 2

Das XRD-Gerät 2 ist von der Firma PANALYTICAL, Modell *MPD pro* mit *PIXcel*-Detektor. Das Gerät arbeitet wie das XRD-Gerät 1 mit einer Kupfer-Röhre und ist auch

mit einem Nickel-Filter zur Elimination der  $K_{\beta}$ -Strahlung ausgestattet. Die automatischen Divergenzblenden sind auf die Bestrahlung eines Messfeldes von 20 mm mal 20 mm eingestellt. Die Soller-Blenden besitzen eine Weite von 0,04 rad.

Der standardmäßig eingestellte Winkelbereich betrug  $5 \leq 2\Theta \leq 70$ . Als Geschwindigkeit für die Abtastung wurde  $0,164^{\circ}/\text{sec}$  verwendet. Die Messzeit betrug  $20,4^{\text{sec}}/\text{Schritt}$ , welches bei den 256 Kanälen des Detektors für eine Probe eine gesamte Messzeit von rund 7 min ergab. Die Messung erfolgt hier integrierend.

**Probenvorbereitung für die XRD-Messungen an Gerät 2** Für die Messungen an dem XRD-Gerät 2 wurden die Pulver in speziellen Formen der Fa. PANALYTICAL mit einer Handpresse in eine Tablettenform gepresst. Auch hier erfolgt der Pulvertransport mit Edelstahlspatel. Die Tabletten werden mittels eines automatischen Proben-transportsystems automatisiert in den Strahlengang gefahren und anschließend entsprechend gemessen.

### 3.2.2 RIETVELD-Analyse

Die RIETVELD-Analyse ist ein standardloses Verfahren der quantitativen Phasenanalyse in der Röntgendiffraktometrie. Die quantitative Phasenanalyse beantwortet bei der Auswertung von Röntgendiffraktogrammen die Frage, aus welchen Phasen eine Kristallmischung aufgebaut ist. Durch die Auswertung der Intensitätsverhältnisse der im Röntgendiffraktogramm auftretenden Phasen können die mengenmäßigen Anteile der einzelnen Phasen bestimmt werden [7, 189].

Ursprünglich wurde die RIETVELD-Analyse für die Bestimmung von Kristallstrukturen entwickelt. Die Kristallstruktur beschreibt die regelmäßige Verteilung der Atome im Festkörper. MAX V. LAUE erbrachte 1912 durch die Beobachtung von Interferenzen von Röntgenstrahlen den Nachweis, dass die Mehrzahl aller Festkörper Kristalle sind [154, 189].

Das für die RIETVELD-Analyse verwendete Computerprogramm ist das Programm „General Structure Analysis System“ (GSAS) von A.C. LARSON UND R.B. VON DREELE [118]. 2001 wurde von B. H. TOBY mit der Ergänzung EXPGUI ein graphische Eingabemaske vorgestellt, welche die Handhabung des Programms GSAS deutlich vereinfachte, da GSAS auf der Eingabe von Kommandozeilen basiert.

#### Verfahren der RIETVELD-Analyse

Die Auswertung der Intensitätsverhältnisse erfolgt bei der RIETVELD-Analyse rechnerisch über die Anpassung von vorgegebenen Profilen an das gemessene Beugungsdiagramm

(engl. häufig histogram). Ein Profil (engl. profil shape functions - PSF) ist eine mathematisch definierte Funktion mit ähnlicher Form wie die linienförmige Messung des Röntgendiffraktogramms [89, 7, 197].

Über einen Prozess des Adjustierens von bestimmten Parametern der Profilkurve erfolgt die Anpassung der Funktion an die Form der Messpunkte eines Röntgendiffraktogramms mit seinen individuellen Reflexen. Dieser Prozess wird auch Verfeinerung genannt. Der Begriff stammt ursprünglich aus der Bestimmung der Gitterkonstanten von Kristallstrukturen [7].

Die Berechnung der Anpassung erfolgt mit der Methode der kleinsten Quadrate (engl. method of least squares). Die Methode der kleinsten Quadrate ist ein Standardverfahren der Ausgleichsrechnung. Ausgleichsrechnungen sind mathematische Optimierungsoperationen [69]. Die Optimierung wird umgangssprachlich auch als „fitten“ bezeichnet (engl. to fit - anpassen).

Das Ziel der Optimierungsoperation, also das Anpassen der Profilkurve über das Adjustieren der Parameter der Funktion mit der anschließenden Berechnung des Unterschieds von gemessenem Röntgendiffraktogramm und der Profilkurve, ist den Fehler zwischen dem gemessenen Röntgendiffraktogramm und dem angepassten Profil so gering wie möglich zu gestalten [89].

Für die Profile wird immer ein Strukturmodell benötigt. Ein Strukturmodell ist die theoretische Kristallstruktur einer bekannten Phase. Dieses Modell fließt in die Funktion für die Anpassung des Profils ein. Bei der Anpassung der Modelle können auch Texturen mit berücksichtigt werden. Als Textur wird die Form und die Lage von Kristalliten bezeichnet [7, 105, 189].

Durch das Verfahren der Anpassung eines Modells an die reale Messung unterscheidet sich die RIETVELD-Analyse von allen anderen Verfahren der quantitativen Phasenanalyse. Andere Verfahren sind z. B. die Verwendung eines inneren oder eines äußeren Standards [7, 189].

## **Beurteilung der Qualität von RIETVELD-Analysen**

Die Beurteilung der Qualität von RIETVELD-Analysen erfolgt über die Bestimmung und den Vergleich von verschiedenen Kennwerten. Die Kennwerte besitzen einen mathematischen und statistischen Hintergrund. Sie werden während der Optimierungsoperation, also der Berechnung der Anpassung, stetig mitberechnet. So kann schon während des Verlaufs der Anpassung die Qualität der Anpassung und der Veränderung der Anpassung beurteilt werden [7, 189].

Es gilt dabei zu beachten, dass es keinen einfachen Weg für die Unterscheidung einer guten Anpassung von einer schlechten gibt und es wurde bisher auch keine absolute Messgröße für die Beurteilung von RIETVELD-Analysen erfunden [197].

Das in dieser Arbeit verwendete Programm GSAS mit EXPGUI verwendet als Kennwerte der Optimierung die Größen  $R_{\text{wp}}$  und  $\chi^2$ . Nach POST UND BISH [161] sind diese beiden Kennwerte am aussagekräftigsten, da sie im Zähler den Term der gewichteten Quadratsumme  $S_y$  enthalten. Die gewichtete Quadratsumme  $S_y$  wird bei RIETVELD-Anpassung mit der Methode der kleinsten Quadrate nach Formel (3.2.4)

$$S_y = \sum_i w_i \cdot (y_{c,i} - y_{o,i})^2 \quad (3.2.4)$$

berechnet.  $w_i$  ist der Wichtungsfaktor, er wird weiter unten näher charakterisiert. Die Werte  $y_{c,i}$  und  $y_{o,i}$  stehen für die berechneten bzw. gemessenen Intensitätswerte und  $i$  ist die Laufvariable über die Winkelwerte. Bei der Berechnung der gewichteten Quadratsumme  $S_y$  wird der Ausdruck (3.2.4) minimiert [161].

Der  $R_{\text{wp}}$ -Wert ist dem entsprechend ein gewichteter Restwert der gewichteten Quadratsumme  $S_y$  und wird mit der Formel (3.2.5) bestimmt.

$$R_{\text{wp}}^2 = \frac{\sum_i w_i \cdot (y_{c,i} - y_{o,i})^2}{\sum_i w_i \cdot (y_{o,i})^2} \quad (3.2.5)$$

Mit dem  $R_{\text{wp}}$ -Wert wird die Abweichung zwischen den gemessenen Intensitätswerten  $y_{o,i}$  und den berechneten Intensitätswerten  $y_{c,i}$  angegeben. Die Angabe der Abweichung erfolgt häufig in %-Werten. Neben dem  $R_{\text{wp}}$ -Wert wird von GSAS auch ein weiterer ungewichteter  $R$ -Wert berechnet, der aber als nicht als Bewertungskennwert verwendet wird. Beide  $R$ -Werte können auch mit einer Untergrundkorrektur berechnet werden. Die  $R$ -Werte werden auch als Residuen (lat. residuum = das Zurückbleibende, der Rest) bezeichnet und sind die Werte, die bei der Berechnung der RIETVELD-Anpassung minimiert werden [7, 197].

Im Verlauf einer RIETVELD-Anpassung nehmen die  $R$ -Werte ab [161]. Der beste erreichbare  $R$ -Wert ist null:  $R_{\text{wp}} = 0$ . Dieser existiert bei einem idealen Modell, wenn zwischen den gemessenen und den berechneten Intensitätswerten kein Unterschied besteht, also kein Fehler messbar ist. Typische Werte für eine gute Anpassung liegen zwischen 10 % und 20 % [89, 197].

Ein sinnvoller Term, der als Wichtungsfaktor verwendet werden kann, ist die folgende Formel (3.2.6)

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2[y_{o,i}]} \quad (3.2.6)$$

$\sigma[y_{o,i}]$  ist die geschätzte Standardabweichung der gemessenen Intensitäten. Der Wichtungsfaktor wird verwendet, um die Verteilung der Fehler der Intensitäten zu reduzieren. Au-

ßerdem wird durch die Gewichtung die Flankenregionen der Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen stärker berücksichtigt [89, 7].

Ein ähnliches Konzept wie die  $R$ -Faktoren ist der  $\chi^2$ -Wert. Auch mit dem  $\chi^2$ -Wert wird die Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Intensitätswerten bestimmt. Er ist nach HOWARD UND PRESTON [89] definiert als der Mittelwert der Intensitätswerte, Formel (3.2.7) (siehe auch [197])

$$\chi^2 = \frac{\sum_i w_i \cdot (y_{c,i} - y_{o,i})^2}{N - P}, \quad (3.2.7)$$

mit  $N$  als Anzahl der Messpunkte und  $P$  als Anzahl der Parameter. Bei der Anpassung ist der beste erreichbare Betrag für den  $\chi^2$ -Wert im idealen Fall eins:  $\chi^2 = 1$  [161]. Am Anfang einer Verfeinerung sind  $\chi^2$ -Werte immer sehr groß, d. h. das Modell des Röntgenpulverdiffraktogramms ist einfach, und sie reduzieren sich im Verlauf der Anpassung, das Modell wird besser [197]. Am Ende einer Anpassung liegen  $\chi^2$ -Wert einer brauchbaren Anpassung im Bereich  $\chi^2 \leq 5$  [75]. In vielen Arbeiten wird der  $\chi^2$ -Wert auch als „Güte der Passform“ (engl. goodness of fit, GOF) bezeichnet [189].

Ein Mittel für die Bestimmung des Wahrheitsgehaltes der geschätzten Standardabweichung der gemessenen Intensitätswerte  $\sigma[y_{o,i}]$  während der Anpassung und damit ein weiterer Kennwert für die Optimierung einer Anpassung, ist nach POST UND BISH [161] der von GSAS mitberechnete Durbin-Watson-Wert:  $DWd$ . Mit der Durbin-Watson-d-Statistik kann nachgeprüft werden, ob zwischen den Fehlern aneinander grenzender Messpunkte eine serielle Korrelation besteht oder ob die Fehler regellos sind [197]. Besteht eine serielle Korrelation, dann existiert zwischen den Fehlern aufeinander folgender Messpunkte eine Beziehung.

Zu Beginn der Anpassung ist der  $DWd$ -Wert gleich oder fast gleich null. Im Verlauf der Anpassung steigt er an und der beste erreichbare Wert ist zwei:  $DWd = 2$ . In der Realität liegt er meist unter zwei und ein guter Wert beträgt um die 1,5 [75]. Ist  $DWd \leq 2$ , dann weist das Modell vermutlich Ungenauigkeiten auf und systematische Fehler sind in der Analyse enthalten [118].

Bisher ist keine absolute Messgröße für die Beurteilung von RIETVELD-Analysen entwickelt worden. Es ist deshalb wichtig zu beachten, dass neben der Ermittlung der Kennwerte die wichtigsten Kriterien, um die Qualität einer RIETVELD-Anpassung zu beurteilen, immer noch die Betrachtung der Passgenauigkeit der Kurven in der graphischen Darstellung und die Sicherstellung der chemischen Plausibilität sind. Stimmen die Messpunkte mit der berechneten Kurve überein und passen Überlegungen bezüglich der Phasen zu der Anpassung, dann ist es auch wahrscheinlich, dass die statistischen Werte ( $R_{wp}$ ,  $\chi^2$  und  $DWd$ ) richtig sind [197].

### 3.2.3 Simulation der Röntgendiffraktogramme

Die für die qualitativen und quantitativen Röntgendiffraktographischen Untersuchungen verwendeten berechneten Röntgendiffraktogramme, der im Abschnitt 4 hergestellten Pulver, werden in diesem Abschnitt vorgestellt. Die berechneten Diffraktogramme sind auf den Abbildungen 3.9, 3.11, 3.13, 3.15 und 3.16 dargestellt.

Zusätzlich sind in diesem Abschnitt die Abbildungen der gemessenen Diffraktogramme der reinen Phasen  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  und YAG aufgeführt, um eine Vergleichsmöglichkeit der berechneten Diffraktogramme zu erhalten (siehe Abbildungen 3.10, 3.12 und 3.14).

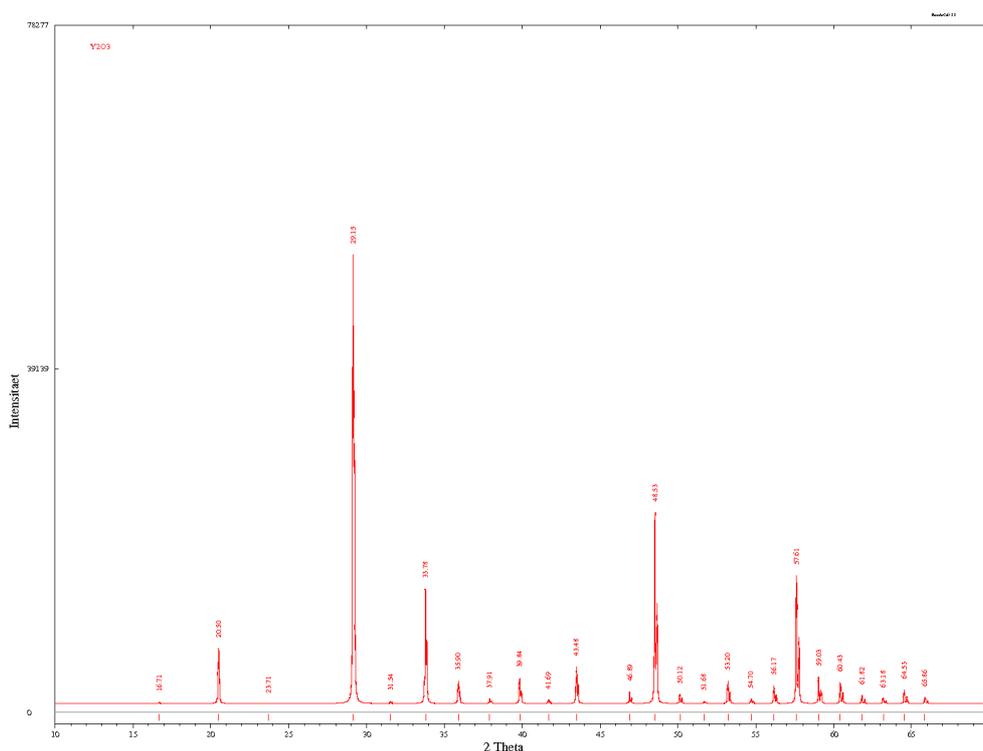


Abbildung 3.9 – Darstellung des mit *Powdercell* erstellten Diffraktogramms von  $Y_2O_3$ .

Die Berechnung der Diffraktogramme erfolgte mit der Software *Powdercell* (Version 2.3) von KRAUS UND NOLZE [110]. Die Software ist in der Lage, Pulverdiffraktogramme aus kristallographischen Daten zu berechnen, und kann die vollständige Übersicht aller generierten Atomlagen inklusive der WYCKOFF-Positionen anzeigen. Des Weiteren modelliert sie graphische Modelle der atomaren Struktur von Elementarzellen. Weiterhin ist in der Software eine Funktion für eine quantitative Phasenanalyse nach RIETVELD enthalten.

Die Quelle der kristallographischen Daten für die Simulation der Elementarzellen mit *Powdercell* und den daraus ermittelten Pulverdiffraktogrammen stammen aus einer PDF-Datenbank (engl. powder diffraction file). Die PDF-Nummern der verwendeten Phasen gelten international und lauten für die verwendeten Phasen: 1)  $Y_2O_3$ : 00-041-1105, 2)  $\alpha$ - $Al_2O_3$ : 00-046-1212, 3) YAG: 00-033-0040, 4) hexagonal-YAP: 98-000-9974, 5) monoklin-YAM: 98-005-3982.

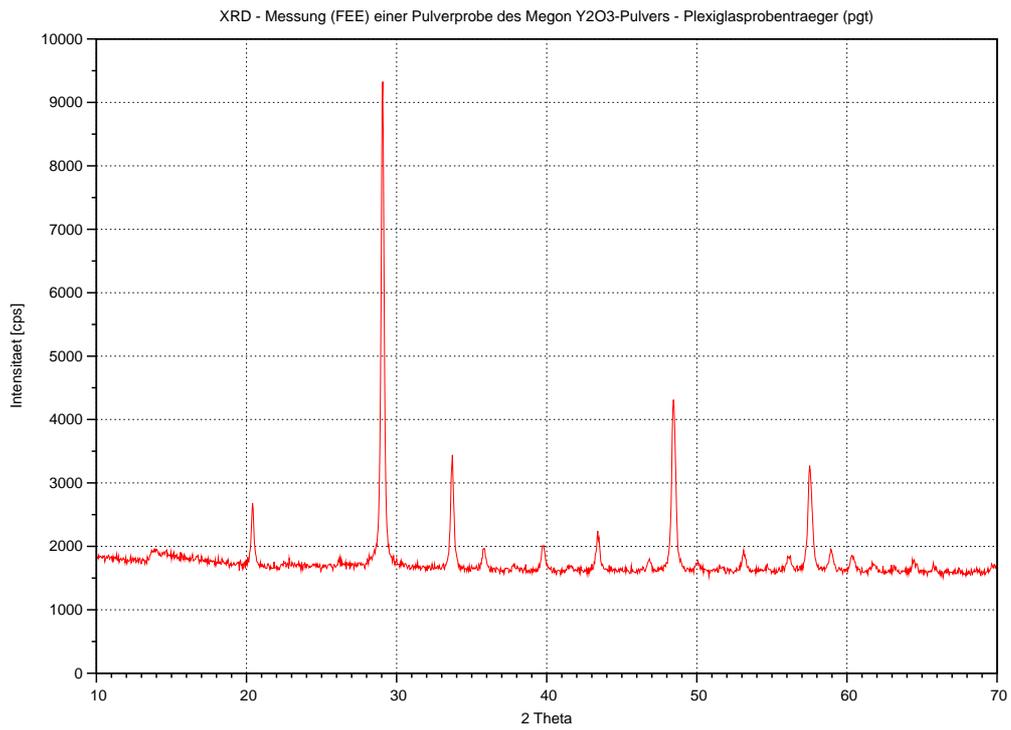


Abbildung 3.10 – Darstellung des Diffraktogramms eines Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvers.

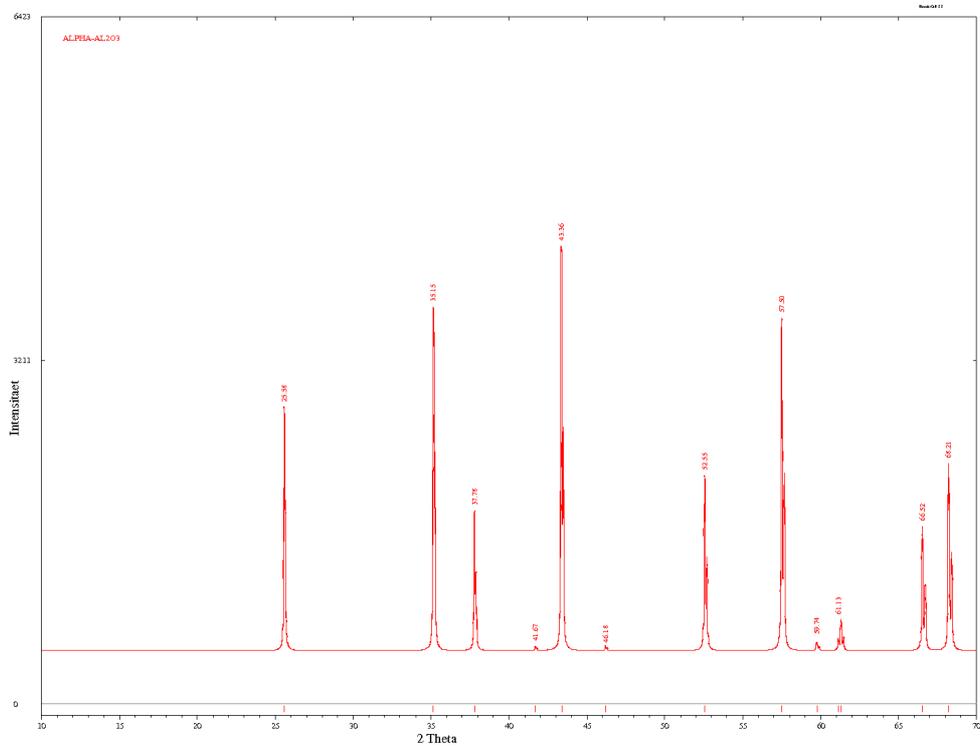


Abbildung 3.11 – Darstellung des mit *Powdercell* erstellten Diffraktogramms von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

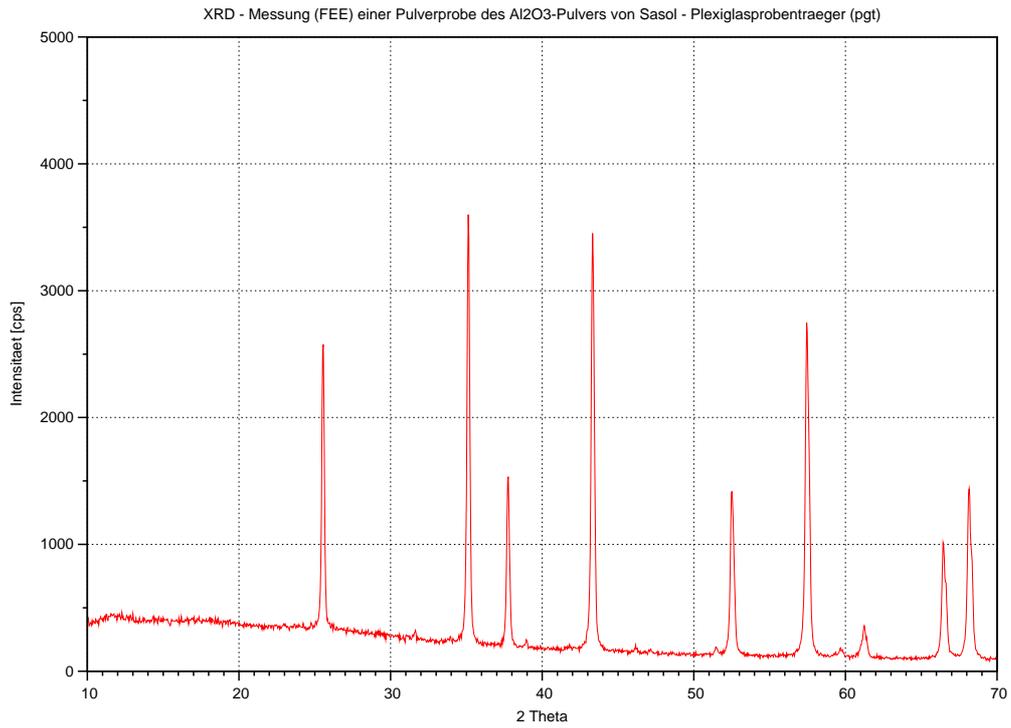


Abbildung 3.12 – Darstellung des Diffraktogramms eines Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvers.

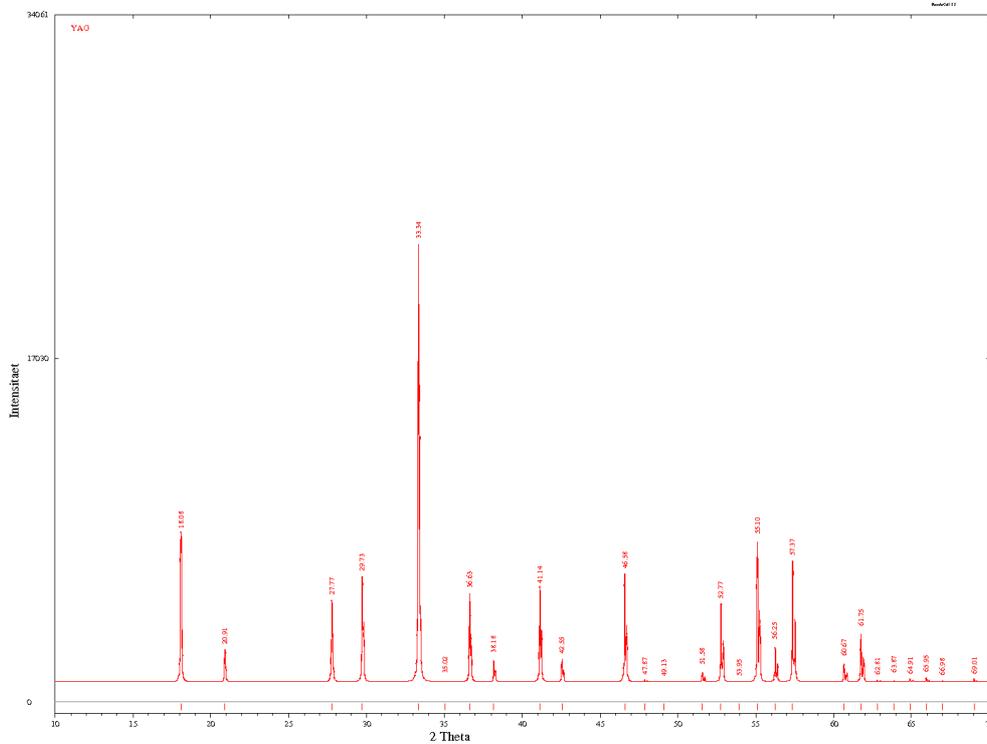


Abbildung 3.13 – Darstellung des mit *Powdercell* erstellten Diffraktogramms von YAG.

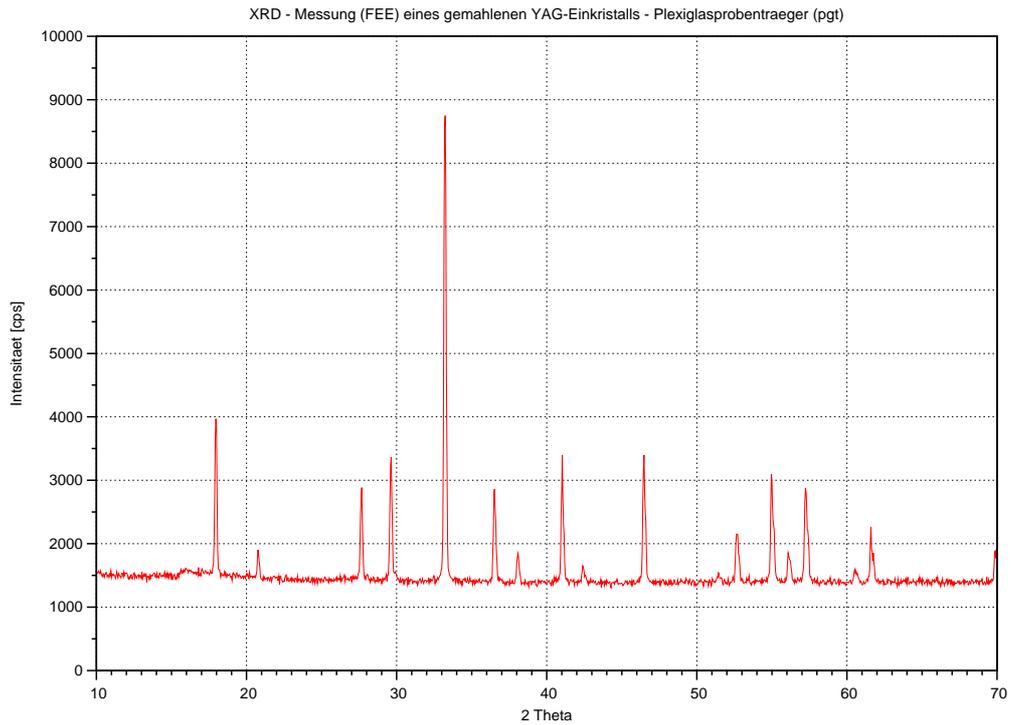


Abbildung 3.14 – Darstellung des Diffraktogramms eines YAG-Pulvers, hergestellt aus einem YAG Einkristall.

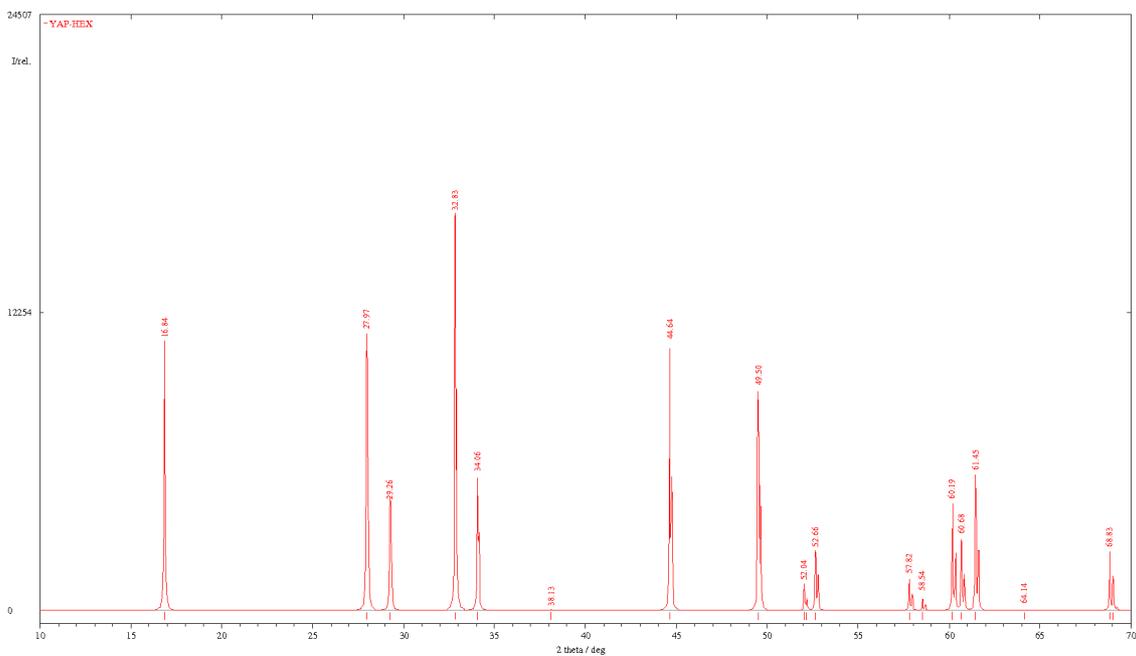


Abbildung 3.15 – Darstellung des mit *Powdercell* erstellten Diffraktogramms von YAP.

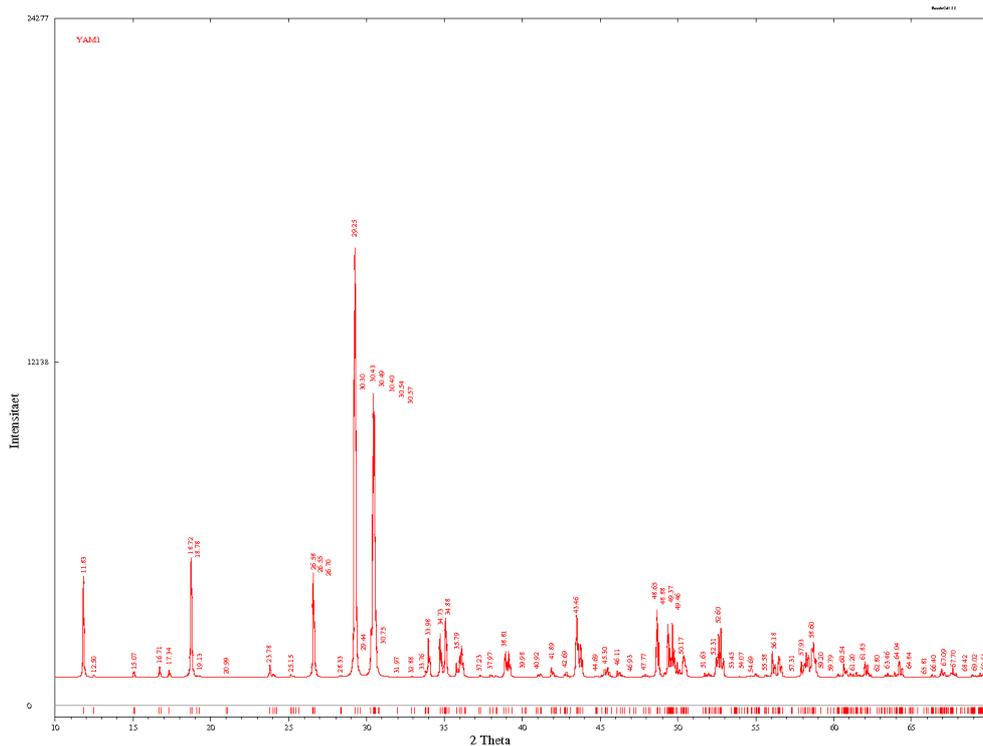


Abbildung 3.16 – Darstellung des mit *Powdercell* erstellten Diffraktogramms von YAM.

Ein Vergleich der gemessenen Diffraktogramme der reinen Phasen mit den mit *Powdercell* berechneten ergibt, dass die berechneten  $2\theta$ -Werte der Intensitätsspitzen mit den gemessenen gut übereinstimmen. Auch ein Vergleich der hier angegebenen XRD-Diagramme der Phasen YAG, YAP und YAM mit denen von HARADA UND GOTO [80] veröffentlichten, zeigt eine Übereinstimmung der Reflexe der Phasen. Somit können die Daten als Mittel der qualitativen Ermittlung der Phasen verwendet werden. Des Weiteren können die Modelle der kristallographischen Phasen, die den berechneten Diffraktogrammen zugrunde liegen, für die RIETVELD-Analyse eingesetzt werden.

### 3.3 Thermoanalyse

Materialien verändern sich durch den Einfluss von Wärme. Wird dieser Einfluss untersucht, dann müssen zusätzlich die die Probe möglicherweise beeinflussenden Umgebungsbedingungen mit betrachtet werden.

Die Untersuchung des Einflusses der Wärme auf Materialien wird thermische Analyse genannt. Die thermische Analyse umfasst eine reichhaltige Sammlung von Methoden. Die bekanntesten Methoden der thermischen Analyse sind die Thermogravimetrie (TG) und die differentielle Thermoanalyse (DTA). Werden beide Methoden in einem Gerät zusammengefasst, dann wird die gleichzeitige Messung der thermischen Effekte simultane Thermoanalyse (STA) genannt. Die STA ist in dieser Arbeit für die Untersuchung der

Pulverproben angewendet worden (siehe Abschnitt 4). Das verwendete Gerät wird im Abschnitt 3.3.2 beschrieben.

Lehrbücher zur thermischen Analyse sind beispielsweise von R. F. SPEYER [188] oder von M. E. BROWN [27]. Die Interpretationen der STA-Analysen in den experimentellen Ergebnissen (Abschnitt 4) erfolgen anhand dieser Bücher. Diese Werke werden deshalb bei der Interpretation der STA's nicht explizit zitiert.

### 3.3.1 Einführung in die TG und DTA

Das gängige Modell der Vorstellung von Wärme ist die thermische Bewegung der Atome oder Moleküle. Am absoluten Nullpunkt befinden sich Teilchen in einer perfekter Ordnung. Bei zunehmender Temperatur wird die Bewegung schneller. Zunehmende Temperatur ruft in einem Festkörper durch die Bewegung der Atome Baufehler hervor. Bei bestimmten Temperaturen kann es zu Umwandlungen bis hin zur Auflösung der Struktur des Materials kommen. Diese Temperaturen sind vom Material abhängig. Mögliche Umwandlungen sind u. a. 1) Phasentransformationen, 2) Schmelzen, 3) Sublimation, 4) Zersetzung [14, 69, 27].

Die Umwandlungen äußern sich als thermisches Ereignis und lassen sich anhand dieses Effekts studieren. Aufgabe der thermischen Analyse ist es, die auftretenden Ereignisse qualitativ und quantitativ einzuordnen und ihre Auswirkungen entsprechend zu beurteilen. Die Interpretationen erfolgen meist anhand von graphischen Darstellungen. Wichtig für die Untersuchungen mit einer thermischen Analyse ist es den Einfluss der Umgebungsparameter, wie z. B. der Atmosphäre, mit zu berücksichtigen [188, 14, 27].

Bei der TG wird die Veränderung der Masse einer Probe als Funktion der Temperatur (bzw. entsprechend der Zeit, da die Temperatur eine Funktion der Zeit ist) bestimmt. Die Probe befindet sich bei der Messung in einem thermischen Gleichgewicht, auch Thermobalance, mit der Umgebung.

Wichtig ist bei der TG die Unterscheidung zwischen Masse und Gewicht. Die Masse ist der Mengenbetrag der Materie einer Probe und das Gewicht ist die Anziehungskraft der Gravitation auf die Masse der Probe in Abhängigkeit von der geographischen Lokalität. Im Verlauf des thermischen Experiments wird die Veränderung der Masse aufgezeichnet. Meistens wird die Veränderung in [%] angegeben. Erfährt die Probe während des Experiments eine Zersetzung, dann wird ein Massenverlust registriert. Eine Zunahme der Masse wäre durch die Reaktion mit der Atmosphäre möglich.

Bei der DTA wird die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen der Temperatur der Probe  $T_P$  und der Temperatur eines Referenzmaterials  $T_R$  gemessen:  $\Delta T = T_P - T_R$ . Beide werden gleichzeitig dem Temperaturprogramm ausgesetzt.

Während des Verlaufs des thermischen Experiments wird eine Linie aufgezeichnet, bei

der die Abweichungen der Wärmeinhalte  $\Delta H$  (Enthalpien) zwischen Probe und Referenzmaterial ermittelt werden. Die Basislinie entspricht einer Geraden und bedeutet, dass die Abweichungen der Wärmeinhalte gleich null ist:  $\Delta H = 0$ . Tritt ein thermisches Ereignis ein, also eine Abweichung in den Wärmeinhalten:  $\Delta H \neq 0$ , dann zeigt die graphische Darstellung meist glockenartigen Erscheinungsformen im Verlauf der Aufzeichnung des Diagramms. Die Erscheinungsform kann positive (endotherm,  $\Delta H > 0$ ) oder negative (exotherm,  $\Delta H < 0$ ) Abweichungen annehmen.

Neben der Beachtung des Einflusses der Umgebungsatmosphäre ist es wichtig auch die Partikelgröße und die Packung der Partikel im Probenhalter im Blickfeld zu behalten. Gerade hinsichtlich der Charakterisierung von Nanomaterialien ist dieser Einfluss nicht zu unterschätzen [103].

### 3.3.2 Beschreibung des verwendeten STA-Gerätes

Die thermischen Analysen wurden mit einem Gerät der Fa. NETZSCH durchgeführt. Das verwendete Modell ist ein STA 449 C Jupiter zur Aufnahme simultaner TG-DTA/DSC-Daten.

Die Basislinienreproduzierbarkeit beträgt  $1 \mu V \pm 2,5 \mu V$  bei einer Basislinienlinearität von  $3 \mu V$ . Die Temperaturgenauigkeit ist  $< 1$  K. Die Auflösung beläuft sich auf  $1 \mu g$ . Die Enthalpiebestimmung erfolgt für die meisten Messungen mit  $\pm 3\%$ . Es können Heizraten von  $0,1 \text{ K/min}$  bis  $20 \text{ K/min}$  gefahren werden.

Die üblicherweise in dieser Arbeit angewendete Heizrate betrug  $10 \text{ K/min}$ , mit Endtemperaturen von  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  oder  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Es wurden Tiegel aus Korund verwendet. Gemessen wurde unter dynamischer oder statischer Luftatmosphäre. Dies ist im Verlauf der Arbeit angegeben.

Bei statischer Luftatmosphäre bleibt der Ofenraum unter Luft ohne Zirkulation und bei dynamischer Luftatmosphäre durchströmt Luft den Ofenraum mit einer vorher definierten Menge. Das STA-Gerät ist mit einem FTIR-Spektrometer ausgestattet, um mögliche gasförmige Zersetzungsprodukte detektieren zu können. Bei Messungen mittels FTIR-Kopplung muss die Messung stets mit dynamischer Luft durchgeführt werden, damit die thermischen Zersetzungsprodukte ins FTIR transportiert werden können.

Das verwendete FTIR-Spektrometer ist von der Fa. BRUKER, Modell Vector 22, ausgerüstet mit einem LADTGS-Detektor. Der Spektralbereich reicht von  $7500 \text{ }^1/\text{cm}$  bis  $370 \text{ }^1/\text{cm}$ . Die Auflösung beträgt  $1,0 \text{ }^1/\text{cm}$  bei einer Wellenzahlgenauigkeit von  $< 0,01 \text{ }^1/\text{cm}$ .

### 3.4 Partikelgrößenverteilungsmessungen

Die Partikelgröße eines Pulvers wird mit durch die Herstellungsbedingungen bestimmt. Somit ist auch die Partikelgröße eine charakteristische Eigenschaft eines Pulvers. Es muss beachtet werden, dass mit der gleichen Herstellungsmethode die Partikelgröße unterschiedlich ausfallen bzw. erzeugt werden kann. Es lässt sich damit nicht unmittelbar von der Partikelgröße auf die Technik der Erzeugung schließen. Die Bestimmung der Partikelgröße eines Pulvers ist notwendig, um nach der Weiterverarbeitung des Pulvers die Eigenschaften des aus dem Pulver hergestellten Produkts bewerten zu können [121, 68, 176].

Die Grundlagen über die Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen entstammen meist dem wissenschaftlichen Bereich der mechanischen Verfahrenstechnik, siehe u. a. M. STIESS [191] oder K. LUCKERT [133]. Die weitergehenden Erläuterungen hinsichtlich Partikelgrößenverteilungsmessungen in den folgenden Absätzen entstammen diesen beiden Büchern.

Mit der Korn-, Teilchen- oder Partikelgröße ist im Allgemeinen Sprachgebrauch meist immer der Durchmesser des zu bezeichneten Elements gemeint. Im weiteren Verlauf der schriftlichen Wiedergabe dieser Arbeit wird für die Benennung der Elemente von Pulvern immer der Begriff Teilchen verwendet. Bezieht sich die Beschreibung auf die Elemente eines Gefüges einer Keramik (siehe Abschnitt 3.10), wird der Begriff Korngröße verwendet.

Da reale Teilchen gewöhnlich nie die ideale Kugelform aufweisen, sie somit immer mehr oder minder unregelmäßig geformt sind, ergeben sich von Teilchen zu Teilchen unterschiedliche Teilchenvolumina. Ein reales Pulver ist also ein fein verteilter Feststoff. Ein disperser Feststoff wird im Sprachgebrauch als Haufwerk oder Schüttgut bezeichnet<sup>2</sup>.

Dem entsprechend sind reale Haufwerke Teilchenkollektive aus sehr vielen einzelnen Teilchen. Sie liegen immer polydispers vor, d. h. es gibt nicht nur eine kontinuierliche Phase in der eine andere diskrete Phase verteilt vorliegt, sondern die Verteilung der Phasen erstreckt sich zwischen Grenzen über eine bestimmte physikalische Größe, die als Vergleichsmerkmal festgelegt wird. Dieses Merkmal ist abhängig von der Dimension der Teilchen. Bei einem Radius  $r = 0$  ist das Merkmal die Anzahl, bei  $r = 1$  die Länge, bei  $r = 2$  die Fläche und bei  $r = 3$  das Volumen und falls bei  $r = 3$  die Dichte konstant ist, ist das Merkmal die Masse. Die Teilchengröße kann demnach auch eine andere Größe sein, als allgemein hin der Durchmesser.

Das Merkmal wird für die Bestimmung der Verteilung benötigt. Anhand des Merkmals werden die Grenzen für die einzelnen Klassen der Verteilung festgelegt. Das Merkmal übt entsprechend auch einen Einfluss auf die Wahl der Messmethode aus, bzw. umgekehrt, mit der die Verteilung, d. h. die Klassifizierung anhand der Klassengrenzen der Teilchengrößen erfolgen soll.

Aus den primären Daten der Messung der Teilchengrößen eines Teilchenkollektivs wird

---

<sup>2</sup>Haufwerk, das; -s (Bergmannsspr.): durch Losschlagen gewonnene [aufgehäufte] Mineralmasse.

eine Verteilungssummenkurve  $Q_r(x)$  ermittelt. Anhand der Verteilungssummenkurve werden die Klassengrenzen hinsichtlich der entsprechenden Klassenmengen  $x$  gewählt. Sie können meistens frei bestimmt werden. Nach der Eingrenzung der Verteilung in bestimmte Klassen durch die Klassengrenzen können die verschiedenen Klassenmengen ermittelt werden; bei  $r = 0$  ist die grundlegende, angemessene Klassenmenge die Anzahl der Teilchen  $N_i$ , bei  $r = 3$  entsprechend die Masse  $m_i$ . Aus den Werten der Klassenmengen kann dann mit statistischen Methoden, wie z. B. der Häufigkeit, die Teilchengrößenverteilung bestimmt werden. Die Teilchengrößenverteilung wird auch als Verteilungsdichte  $q_r(x)$  bezeichnet.

Graphisch werden  $Q_r$  bzw.  $q_r$  häufig gemeinsam als Kurven gegen die Klassengrenzen  $x$  dargestellt. Diese Kurven werden auch als Teilchenverteilungsfunktionen bezeichnet. Teilchenverteilungsfunktionen stammen aus der Statistik und sind Modifikationen statistischer Verteilungsfunktionen. Der Nachteil der Funktionen ist, dass kein kausaler Zusammenhang zu der Entstehung der Verteilung besteht. Für die Bewertung der Funktionen gilt: je steiler bzw. schmaler die Funktion ist, desto schärfer ist die Trennung, d. h. eine bestimmte Kornklasse beherrscht die Verteilung.

Aus den Teilchengrößenverteilungen können Kennwerte ermittelt werden. Die Kennwerte bewirken eine Informationsverdichtung, ähnlich der Bildung eines Mittelwertes, woraus sich verschiedene Teilchengrößenverteilungen relativ einfach miteinander vergleichen lassen.

Im Allgemeinen werden die Kennwerte als  $d_z$ -Werte bezeichnet, wobei die Variable  $z$  für einen Prozentwert steht. Als Bezugsgröße für den Kennwert dient eine bestimmte Teilchengröße  $y$ . Der Prozentwert gibt dann an, wieviel z. B. vol-% an Teilchen kleiner als die bestimmte Korngröße  $y$  sind.

Für eine aussagefähige Einschätzung einer Korngrößenverteilung sollten immer zwei Kennwerte verwendet werden [67]. Zwei sinnvolle Werte sind der  $d_{50}$ - und der  $d_{90}$ -Wert. Der  $d_{50}$ -Wert stellt bei  $r = 3$  die mittlere Teilchengröße dar. 50 % aller Teilchen dieser Korngröße sind sowohl im Grobgut sowie im Feingut der Probe vorhanden, d. h. der  $d_{50}$ -Wert ist gleich 50 % der Masse der Probe. Außerdem sind 50 vol-% demnach kleiner als die Bezugskorngröße  $y$ . Der  $d_{90}$ -Wert entspricht dann 90 % der Masse der Probe. 90 vol-% sind also kleiner als die Bezugskorngröße  $y$ . Aus dem  $d_{50}$ - und dem  $d_{90}$ -Wert kann eine Gerade ermittelt werden, die charakteristisch für die Verteilung ist. Der  $d_{50}$ - und der  $d_{90}$ -Wert werden im Abschnitt 4.1.1 für die Vergleiche der Korngrößenverteilungsmessungen des NANOCEROX-Pulvers verwendet.

### 3.4.1 Verwendete Methoden der Teilchengrößenverteilungsmessungen

Große einzelne Körner können noch mit einer Schieblehre vermessen werden. Bei umfangreichen Mengen von Teilchen (bzw. Körnern) ist dies nicht mehr möglich und es wurden eine Reihe von Verfahren entwickelt, um Klassifizierungen von Teilchenverteilungen vornehmen zu können.

Eine der ältesten und wichtigsten Methode ist die Siebung, z. B. von Sanden. Für offensichtlich kleineren Teilchenverteilungen wie Ton wird die Sedimentation angewendet. Bei noch kleineren Teilchen kommen unmittelbar abbildende Verfahren wie das Lichtmikroskop oder das Rasterelektronenmikroskop zum Einsatz, wobei hier meist umständlich ausgezählt werden muss, falls keine geeignete Software vorliegt, um statistisch belastbare Ergebnisse zu erhalten [64, 176].

Moderne Messverfahren für kleine Teilchenverteilungen beruhen auf dem physikalischen Prinzip der Feldstörung. Bei diesen Verfahren werden die Abbildungen von Teilchen registriert. Die Signale sind damit elektronisch weiterverarbeitbar. Diese Methoden gelten als mittelbare Zählmethoden, da bei der Datenverarbeitung über bestimmte Bereiche statistisch gemittelt wird [64, 176]. Die drei in dieser Arbeit für die Charakterisierung der NANOCEROX-Pulvers verwendeten Techniken (siehe Abschnitt 4.1.1) arbeiten nach diesem Prinzip.

Die Teilchen bewegen sich bei diesen Methoden für die Messung durch ein flüssiges oder gasförmiges Messvolumen. Die Abbildungen ergeben sich durch die von den Teilchen hervorgerufenen Störungen des das Messvolumen überwachenden Feldes. Das Feld kann elektrischer, elektromagnetischer oder anderweitiger physikalischer Natur sein. Ein Vorteil dieser Verfahren ist, dass sich die Abbildungen bei der Datenverarbeitung vergrößern oder verkleinern lassen. Ein Nachteil ist die für die Messung nötige sorgfältige Vorbehandlung des zu messenden Pulvers [64, 176]. Für tiefere Betrachtungen der Methoden sei auf entsprechende die Fachliteratur verwiesen, wie sie beispielsweise im Skript von GAUKLER oder in der Monographie von SALMANG UND SCHOLZE zitiert werden.

#### Laserstrahlenbeugung

Ein Gerät, welches für die Teilchengrößenverteilungsmessungen der Pulver der Fa. NANOCEROX verwendet wurde, war das Gerät *Analysette 22 NanoTec* der Firma FRITSCH. Dieses Gerät arbeitet nach dem Prinzip eines Streulicht-Zählers.

Bei diesem Prinzip wird die MIE-Streuung ausgenutzt. Die primäre Wellenlänge des Lichtes entspricht bei diesem Verfahren ungefähr den Durchmessern der Teilchen, wodurch das Licht an den Teilchen gestreut wird. Durch die Kohärenz des Laserlichtes können

dabei alle Streuwellen konstruktiv interferieren. Die Streuwellen werden gemessen und anhand des Streuwinkels kann auf die Teilchengröße geschlossen werden. Die physikalischen Grundlagen der MIE-Streuung sind beispielsweise in VAN HULST [202] beschrieben. Die Vorteile des Verfahrens sind eine schnelle Messung bei einer geringen Probenmenge, die für eine Messung aufgebracht werden muss. Ein Nachteil ist die Interpretation der Messergebnisse, da, wie schon oben erwähnt, die Proben sorgfältig vorbehandelt werden müssen [64, 176].

Die *Analysette 22 NanoTec* wird mit einem Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von 655 nm betrieben. Das Strahlprofil des Lasers entspricht einer Gauß-Verteilung, bei einem Strahldurchmesser von 300 nm bis 8000 nm und linearer Polarisierung. Das Messvolumen beträgt 500 ml und wird mit 20<sup>1</sup>/<sub>min</sub> im Kreislaufsystem gespült, wobei es während der Messung mit Ultraschall von 36 kHz bei 80 W beschallt wird. Der Detektor des optischen Messsystems besteht aus 80 Elementen und ist vollautomatisch.

Gemessen wird 10 s lang. Der Messbereich beträgt 0,01  $\mu\text{m}$  bis 2000  $\mu\text{m}$ , wobei die Teilchengrößenklassen auf maximal 520 angepasst werden können. Das Gerät ist nach ISO 13320 zertifiziert [19].

## Nanopartikel-Bahnverfolgungs-Analyse

Das zweite in dieser Arbeit verwendete Gerät ist ein Mikroskop mit der Bezeichnung *LM 20* von der Firma NANOSIGHT [149]. In Deutschland wird das Gerät von der Firma SCHÄFER vertrieben [177]. Die Messungen wurden direkt bei NANOSIGHT durchgeführt. Die Mikroskope der Fa. NANOSIGHT nutzen für die Partikelgrößenverteilungsanalyse den Effekt der Brown'schen Molekularbewegung. Die zu messenden Teilchen sind in einer Suspension enthalten. Bei der Beleuchtung der Suspension mit einem Laserstrahl, wird die kohärente Laserstrahlung an den Partikeln in der Suspension gestreut und bildet Streuwellen in Abhängigkeit von der Bewegung der Teilchen.

Für die Messung wird eine geringe Menge der Suspension in eine spezielle Optik injiziert. Die Optik wird mit einem Mikroskop überwacht. Der Laserstrahl ist dabei horizontal in die Optik fokussiert. Die Verschiebung der Teilchenposition ist indirekt proportional zur Partikelgröße. Die Bewegung der Teilchen kann anhand der Streuwellen mit einer Video-Technik, die an einem Mikroskop okuliert ist, festgehalten werden. Das Video wird anschließend mit einer entsprechenden Software analysiert, um die Partikelgrößenverteilung zu bestimmen [30].

FILIPE *et al.* [57] vergleichen mit einer Untersuchung von organischen Molekülen die Methode der Bahnverfolgungsanalyse mit der Laserstrahlenbeugung. Als negativ der Bahnverfolgungsanalyse gegenüber der Laserbeugung fällt den Autoren die geringere Reproduzierbarkeit und der höhere experimentelle Aufwand auf; Vorteile sind für die Autoren,

dass die Partikel direkt beobachtet werden können, größere Partikel in der Suspension bei der Messung weniger ins Gewicht fallen und vor allem dass voreingestellte Partikelradienverhältnisse in den Proben nahezu korrekt wiedergegeben wurden und die Messergebnisse wenig beeinflussen.

Für die Messung der Pulver der Fa. NANOCEROX wurden 200  $\mu\text{l}$  an Suspension verwendet. Das Mikroskop war mit einem Objektiv für eine zwanzigfache Vergrößerung und einem weiten Arbeitsabstand (0,04 NA) ausgestattet. Für die Videoaufnahmen wurde eine MARLIN F033B CCD-Kamera eingesetzt, womit .avi-Dateien aufgenommen wurden, die nicht weiter bearbeitet wurden. Als Beleuchtung diente ein Monomode-Laser mit einer Wellenlänge von 635 nm. Der Durchmesser des Laserstrahls betrug in der Fokussierungsebene 80  $\mu\text{m}$ .

### **Partikelgrößenanalyse mit Ultraschall**

Für die dritte Messreihe wurde ein Ultraschallspektrometer der Fa. QUANTACHROME Modell *DT 1200* verwendet. Die Messungen fanden an der Bundesanstalt für Materialprüfung in Berlin (BAM) statt.

Das Ultraschallspektrometer ermöglicht die Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen von verdünnten und auch konzentrierten Suspensionen im wässrigen Milieu oder in Suspensionen, die nicht auf der Basis des Lösungsmittels Wasser beruhen. Das Gerät bestimmt über einen elektrokinetischen Mechanismus die Abschwächung des Ultraschalls, die Geschwindigkeit der Schallwellen und die akustische Impedanz. Aus diesen Messgrößen wird über eine mathematische Modellierung der Messwerte die Partikelgröße bestimmt. Die Grundlagen dieser Technologie werden beispielsweise in Dukhin und Goetz [50] vorgestellt.

Spezielle Einstellungen an diesem Gerät sind nicht bekannt. Es wurden die an der BAM verwendeten Standardeinstellungen verwendet [190].

## **3.5 Pulvervorbereitung**

Schon in der Einleitung wurde erwähnt (siehe Abschnitt 1), dass Pulverhaufwerke im Allgemeinen immer Agglomerate bilden, die individuellen Partikel eines Pulverhaufwerks also nicht ungebunden vorliegen. Nach GERMAN führen die Agglomerate bei der Sinterung zu einer Porosität, die entsprechend während des Sinterungsprozesses die vollständige Verdichtung verhindert (siehe dazu auch Abschnitt 3.7). Da nach Abschnitt 2.3 aber eine Porenfreiheit gefordert ist, um optimale optische Eigenschaften von transparenten Keramiken zu erhalten, wird eine Deagglomeration der Pulver notwendig.

Die Deagglomeration fällt unter den Prozessschritt der Pulveraufbereitung. Für technische Keramiken kann neben chemischen Deagglomerationsmitteln auch eine Mahlung der Ausgangsstoffe erfolgen. Eine Mahlung nivelliert gewöhnlich die Korngrößenverteilung von Pulverhaufwerken, welches sich positiv auf die spätere Gefügeentwicklung beim Sinterungsprozess auswirkt; ebenso bewirkt eine Mahlung die Steigerung der spezifischen Oberfläche eines Pulvers, welches zu einer Erhöhung der Triebkraft für die Verdichtung führt. Eine Mahlung kann dabei trocken oder unter Flüssigkeit erfolgen [176].

In dieser Arbeit wurde für eine Reihe von Proben das Mahlen unter Flüssigkeit als Deagglomerationsmethode verwendet. Je nach verwendeter Mahltechnik wurde  $^{\text{d}}\text{H}_2\text{O}$ , Ethanol oder Aceton verwendet. Nach der Mahlung unter einer Flüssigkeit ist es wichtig, diese Flüssigkeit vor der Formgebung und der anschließenden Sinterung wieder zu entfernen, z. B. mit einer Temperaturbehandlung in einem Trockenschrank. Erfolgt keine Entfernung der Flüssigkeitsreste, d. h. auch wenn das Pulver schon trocken erscheint, können diese wieder zu einer erhöhten Porosität führen.

### 3.5.1 Mahlung im Mörser

Für geringe Pulvermengen wurden die Pulverhaufwerke per Hand in einem Achat- oder einem Mörser aus Borcarbid gemahlen. Vor einer Mahlung wurden die Mörser mit Seesand (Fa. MERCK) ausgeschabt und anschließend mit  $^{\text{d}}\text{H}_2\text{O}$  und Ethanol (Fa. Merck, Reinheit: pro Analysis) ausgespült. Der Transport der Pulver erfolgte in Abhängigkeit von der Pulvermenge mit Spateln aus Edelstahl oder aus Polyethylen. Die Mahlzeit betrug immer mindestens 1 min oder länger, d. h. bis ein Eindruck entstand, dass jegliche Agglomerate zerkleinert waren, welches anhand eines Kratzgefühls des Pistills wahrgenommen wurde. Die Trennung des Feststoffes von der Flüssigkeit erfolgte anschließend durch ein Eintrocknen der Suspension an Luft oder in einem Muffelofen.

### 3.5.2 Beschreibung der Planetenmühle

Neben den beiden Mörsern kam für die Mahlung einiger Pulver auch eine Planetenkugelmühle zum Einsatz. Mit einer Planetenkugelmühle können wesentlich größere Kräfte auf die Pulverpartikel ausgeübt werden, als mit einem einfachen Handmörser, welches zu sehr viel kleineren Partikelgrößen führt. Planetenkugelmühlen arbeiten nach dem Zentrifugalkraftprinzip [176].

Für die Mahlungen nach diesem Prinzip wurde eine Planetenkugelmühle der Fa. FRITSCH, Modell *Pulverisette 7 premium line*, verwendet. Dieses Modell ist nach Angabe des Herstellers sogar in der Lage, Pulverpartikel bis in den nm-Bereich hinein zu zerkleinern [185].

Die für die Mahlung eines Pulvers mit dieser Mühle verwendeten Einstellungen, wie Umdrehungszahl, verwendete Becher bzw. Kugeln, etc., sind direkt in den betreffenden Abschnitten im experimentellen Teil dieser Arbeit aufgelistet. Es wurden grundsätzlich immer zwei Becher verwendet, um die Unwucht während des Betriebs möglichst gering zu halten. Die Mahlungen erfolgten ausschließlich nass. Die Trennung der Suspension von den Mahlkugeln wurde mittels eines Siebes aus Edelstahl durchgeführt, wobei der Auffangbehälter ein Becherglas aus gewöhnlichem Laborglas war. Reste der Partikel wurden mittels einer Spritzflasche von den Wänden der Mahlbecher bzw. der Mahlkugeln entfernt, um auch diese weiterzuverwenden.

## **3.6 Formgebung – Beschreibung der Kompaktierungsmethoden**

Die Formgebung hat im Ablauf der Herstellung einer Keramik die Aufgabe, das anfangs lockere, nur über mechanische, elektrostatische oder andere Kräfte zusammengehaltene Pulverhaufwerk für die späteren keramischen Körper in ein mechanisch stabiles Gebilde zu überführen. Dieses Formteil wird im Allgemeinen als Grünkörper bezeichnet [176]. Die bis heute entwickelten Formgebungsverfahren stammen alle ursprünglich aus der klassischen Silikat-Keramiktechnologie, aus der Pulvermetallurgie oder auch aus der Kunststofftechnik, wobei sie den Erfordernissen der Keramikherstellung angepasst wurden. Die Grundlagen der keramischen Formgebungs-Verfahrenstechnik sind beschrieben in dem Buch von H. SALMANG UND H. SCHOLZE [176], sowie in den Skripten von L. J. GAUKLER der ETH Zürich [64, 65, 66]. Die Zusammenfassungen dieses Abschnitts stammen aus dieser Literatur.

### **3.6.1 Das Pressen als Formgebungsmethode**

Eine der einfachsten Methoden zur Herstellung formstabiler Grünkörper ist das Pressen der Ausgangspulver. Dabei wird zwischen axialen und kaltisostatischen Pressverfahren (engl. cold-isostatic pressing, abgekürzt CIP) unterschieden. Die Verdichtung des Pulvers erfolgt beim Pressen durch Gleitbewegungen und Lageveränderungen der einzelnen Partikel, die in die Pressrichtung verschoben werden. Die Stabilität der Grünkörper wird durch die mechanische Verschränkung der Teilchen, durch organische Additive oder durch die Restfeuchte innerhalb des Pulverhaufwerks erreicht. Beide Verfahren, axiale und kaltisostatische, sind in dieser Arbeit auf die verwendeten Pulver für die Erzeugung stabiler Grünkörper angewandt worden. Von dem kaltisostatischen Pressen ist das heißisostatische

Pressen (engl. hot-isostatic pressing, abgekürzt HIP) grundsätzlich zu unterscheiden, welches zu den Sinterungsmethoden gezählt wird und keine Formgebungsmethode darstellt.

Das axiale Pressen ist die Verdichtung eines Pulverhaufwerks zwischen zwei Stempeln, deren Schwerpunkte auf einer Geraden angeordnet sind. Das zu verdichteten Pulver ist für dieses Verfahren in metallischen Matrizen enthalten, wodurch meist nur geometrisch einfache Körper erzeugt werden können. Bei dieser Methode ist zu beachten, dass die Verdichtung im Pulverhaufwerk nicht homogen erfolgt. Die Dichte von axial gepressten Pulvern zeigt nach dem Pressvorgang eine Verteilung im Grünkörper.

Beim isostatischen Pressen wirkt die Kraft für die Verdichtung im Gegensatz zum axialen Pressen von allen Seiten auf die Probe ein. Die Kraft wird dabei von Flüssigkeiten übertragen. Das Pulver muss sich also in einer dichten, elastischen Hülle befinden, die vor der Pressung evakuiert werden sollte, da die Luft im Pulverhaufwerk während des Pressvorgangs nicht wie beim uniaxialen Pressen entweichen kann.

Das uniaxiale und das kaltisostatische Pressen kann in einer Verfahrenskette miteinander verbunden werden. Das Pulver wird durch das uniaxiale Pressen zu einem geometrisch vermessbaren Grünkörper bei relativ geringen Drücken vorgepresst und anschließend bei höheren Drücken kaltisostatisch nachverdichtet, um die durch das axiale Pressen in den Grünkörper implizierten Dichteunterschiede zu homogenisieren.

## **Herstellung der CIP-Probenkörper**

Für die Vorbereitung der kaltisostatisch pressbaren Pulverproben wurde eine Apparatur verwendet, die aus einem in ein Stativ eingespanntes Glasrohr bestand, welches eine Schlauchverbindung zu einer Wasserstrahlpumpe aufwies (siehe Abbildung 3.17). Durch die Wasserstrahlpumpe wurde das Pulverhaufwerk evakuiert, um das Pulver pressbar herzurichten. Zu viel Luft in einem Pulverhaufwerk beeinflusst eine Pressung negativ.

Für die Herstellung der pressbaren Pulverproben wurden RITEX-Vaginalsonographie-Schutzhüllen aus Latex verwendet. Damit das Latex nicht verklebt, sind die Schutzhüllen gewöhnlich mit handelsüblicher Stärke bestäubt. Für die Befüllung der Schutzhüllen wurden PE-Löffel verwendet. Als Hindernis für das Pulver bei der Evakuierung der Schutzhüllen kamen Filterpapiere der Firma WHATMAN aus Cellulose zum Einsatz.

Zuerst wurden die Schutzhüllen leicht abgerollt, damit ausreichend Platz für das lose Pulver in der Hülle vorhanden war. Dann erfolgte das Einfüllen des Pulvers in die Schutzhülle. Auf die Oberfläche des Pulverhaufwerks in der Hülle wurden anschließend drei Filterpapierscheiben aufgelegt und schwach angedrückt. Es kamen mehrere Filterpapiere zum Einsatz, damit die Papierfläche während des Evakuierungsvorgangs nicht zerknickte und ausreichend Stabilität gegen den Unterdruck aufwies.

Folgend wurde die Hülle mit dem Pulver und den aufliegenden Papieren bei laufender



Abbildung 3.17 – Photo der Vorbereitung zur Formgebung; die Schutzhülle aus Latex sitzt auf einem Gummistopfen, der wiederum auf dem Glasrohr sitzt, welches zu der Wasserstrahlpumpe führt. Das Rohr hat einen Durchmesser von 5 mm.

Wasserstrahlpumpe in das Glasrohr der Apparatur eingefädelt, möglichst mittig der Filterpapiere, da die Papiere ansonsten verrutschen und das Pulver aus der Hülle gesaugt wurde. Durch den Unterdruck wurden die Filterpapiere bei kleinem Abstand zum Glasrohr angesaugt und es erfolgte durch die Sogwirkung eine sofortige Absaugung der Luft in dem Pulverhaufwerk, wodurch sich das Pulver und die Schutzhülle unter der Filterpapierfläche zu einer etwa haselnussgroßen Form zusammenzog.

Weitergehend wurden die Schutzhülle dann über den Gummistopfen der Apparatur hinaus über das Glasrohr abgerollt und während eines Hinaufschiebens des Stopfens auf dem Rohr für das spätere Verknoten der Schutzhülle zu ihrer gesamten Länge ausgezogen. Langsam wurde die Schutzhülle nach und nach vom Rohr hintergezogen, über dem Filterpapier verdrillt und dann verknotet. Bei dem ganzen Vorgang musste darauf geachtet werden, dass die Latexmembran der Schutzhülle nicht angesaugt wurde, weil die Membran ansonsten an der Ansaugstelle gerissen wäre und der Vorgang hätte wiederholt werden müssen.

Nach dem Verknoten war die Schutzhülle dicht und die Herstellung eines kaltsostatisch pressbaren Probenkörpers abgeschlossen. Das Pulver konnte zum Grünkörper verpresst werden. Zur Sicherheit gegen eindringende Flüssigkeit während des Pressvorgangs, falls die erste Schutzhülle doch ein Loch aufgewiesen hätte, wurde über die Probenkörper im

Allgemeinen mindestens eine weitere Schutzhülle mittels der gleichen Prozedur darübergezogen.

## Beschreibung der verwendeten Pressen

Im Verlauf der Arbeit kamen unterschiedliche Pressen zur Probenherstellung zum Einsatz. Die Verwendung der unterschiedlichen Pressen war einmal durch technische Schwierigkeiten, beispielsweise den Ausfall von Geräten, begründet, aber auch durch experimentelle Notwendigkeiten, um entsprechende Ergebnisse zu erzielen. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass das Gefüge von Grünkörpern, die mit der gleichen Methode, aber mit unterschiedlichen Geräten, hergestellt wurden, nicht signifikant voneinander zu unterscheiden sind [36].

**Kaltisostatische Presse 1** Die Fa. DIEFFENBACHER baute die erste verwendete kaltisostatische Presse. Der Durchmesser des Rezipienten beträgt 150 mm. Die Probenhöhe kann dabei bis zu 400 mm aufweisen. Der mit dieser Presse maximal erreichbare Druck beträgt 600 MPa. Die möglichen Haltezeiten sind variabel. Die Geschwindigkeit des Druckaufbaus bzw. des Pressvorgangs ist von der Steuerung vorgegeben und kann nicht verändert werden, er beträgt ungefähr  $100 \text{ MPa}/\text{min}$ . Die Entlastung erfolgt manuell. Es wird nach einer Pressung dabei darauf geachtet, dass die Druckspitze bis auf 15 % des angewendeten Druckes so langsam wie möglich entlastet wird. Der Druckaufbau erfolgt hydraulisch mit Wasser als Drucküberträger.

**Kaltisostatische Presse 2** Die zweite kaltisostatische Presse ist von der Fa. ENGINEERED PRESSURE SYSTEMS INTERNATIONALE, Modell TAR-Nr. 8462.9999. Die Hochdruckübersetzung erfolgt maschinell hydraulisch. Als Druckmedium dient ebenso Wasser. Der maximal erreichbare Arbeitsdruck der Presse beträgt 350 MPa. Die Haltezeiten können geregelt werden. Der Nutzraum hat einen Durchmesser von 150 mm bei einer Höhe von 500 mm. Der bei der Herstellung der Grünkörper für diese Arbeit aufgewendete Auf- und Abbau des Druckes verlief stufenförmig. Eine detaillierte Darstellung ist bei WERNER *et al.* [211] veröffentlicht.

**Kaltisostatische Presse 3** Bei der dritten kaltisostatischen Presse konnte kein spezieller Hersteller festgestellt werden. Die Druckübertragung erfolgt wie schon bei den beiden anderen Pressen hydraulisch, im Gegensatz zu den Geräten aber im Handbetrieb und das Druckmedium ist ein Spezialöl. Der Nutzraum der Presse hat einen Durchmesser von 170 mm bei einer Höhe von rund 200 mm. Der maximal erreichbare Arbeitsdruck beträgt  $\approx 100 \text{ MPa}$ . Der Druckaufbau erfolgt aufgrund des Handbetriebs ohne zeitliche Pausen

eher exponentiell. Der Abbau erfolgt durch das Öffnen eines Handventils unregelmäßig nahezu innerhalb einer Sekunde.

**Uniaxiales Pressen** Neben den kaltisostatischen Pressen wurden im Verlauf der Arbeit auch uniaxiale Pressen eingesetzt. Am Anfang der Arbeit noch zur direkten Probenherstellung, welche aber aufgrund der unbefriedigenden Ergebnisse schnell aufgegeben wurde. Im späteren Verlauf wurde das uniaxiale Pressen dann zur Vorverdichtung der Pulver verwendet. Dadurch konnten die Pulverproben in eine besser handhabbare Form gebracht werden als die rein kaltisostatische Verpressung.

**Uniaxiales Presse 1** Der Hersteller der ersten uniaxialen Presse ist die Fa. L.O.T. ORIEL, Modell: Specac. Der Druck wird hydraulisch per Handhebel übertragen bzw. aufgebaut. Die maximale aufbaubare Kraft beträgt 15 t. Als Matrize für die Aufnahme der zu pressenden Pulver dient eine KBr-Form aus Stahl, mit zwei einseitig polierten Pressplatten. Die Form ist evakuierbar und hat einen Durchmesser von 40 mm. Die Lastbegrenzung der Form beträgt 85 t.

**Uniaxiales Presse 2** Die zweite uniaxiale Presse ist von der Fa. PERKIN & ELMER. Eine genaue Gerätebezeichnung konnte nicht ermittelt werden. Die Druckübertragung erfolgt wie schon bei der uniaxialen Presse 1 hydraulisch im Handbetrieb. Die mit dem Handbetrieb maximal erreichbare Kraft der Presse beträgt 10 t. Das Pulver wurde mit dieser Presse mittels einer Matrize aus Edelstahl, welche innen mit Hartmetall aus Wolframcarbid ausgekleidet war und auch der Stempel für die Matrize bestand aus Wolframcarbid, in eine pillenartige Form verpresst. Der Innendurchmesser der Matrize betrug 10 mm. Je nach der Menge des aufgewendeten Pulvers konnten Pillen mit 1 mm bis 15 mm Höhe hergestellt werden.

### 3.6.2 Bestimmung der Eigenschaften von Grünkörpern

Nach GERMAN [68] und wie in der Einleitung (siehe Abschnitt 1) bereits erwähnt, wirkt sich die Mikrostruktur eines Grünkörpers auf die späteren Eigenschaften der aus dem Grünkörper gesinterten Keramik aus. Z. B. ist eine hohe Gründichte, also die Dichte des gepressten, noch ungesinterten und demnach porösen Pulverhaufwerks, entscheidend für die für eine transparente Keramik benötigte und mit der Sinterung zu erzielende hohe Verdichtung. Die Mikrostruktur eines Grünkörpers beschreibt demnach den Zusammenhang zwischen dem Verfahrensschritt der Formgebung und dem der Sinterung. Für die Einstellung des Gefüges der Keramik mit der Sinterung ist es also von Bedeutung, die Mikrostruktur eines Grünkörpers zu kennen.

Eine Möglichkeit die Gründichte und/oder andere Eigenschaften eines Grünkörpers zu bestimmen, ist die Quecksilberporosimetrie. Andere Verfahren sind Immersionstechniken mit Flüssigkeiten oder Gasabsorptionsmethoden [187].

Die Quecksilberporosimetrie ist von RITTER UND DRAKE [170] als Methode für die Untersuchung von porösen Materialien vorgestellt worden. Die Autoren untersuchen mit der von ihnen vorgestellten Methode eine Reihe von typischen Materialien, wie z. B. poröses Eisen, Feuerstein oder Tonpresslinge [169].

Die Methode beruht auf der Eigenschaft der geringen Benetzung des bei Normalbedingungen flüssigen Quecksilbers: Der Benetzungswinkel (bestimmbar über die Randwinkelgleichung von YOUNG) von Wasser auf Glas beträgt  $0^\circ$ , welches eine vollständige Benetzung der Glasoberfläche bedeutet, im Vergleich dazu beläuft sich der Benetzungswinkel von Quecksilber auf Glas auf Werte zwischen  $130^\circ$  bis  $150^\circ$ . Ein Benetzungswinkel von  $180^\circ$  bedeutet eine Nichtbenetzung [59].

Die Eigenschaft der geringfügigen Benetzung impliziert eine hohe Oberflächenspannung des flüssigen Materials. Durch die hohe Oberflächenspannung des Quecksilbers und damit der Nichtbenetzung von porösen Materialien wird die Flüssigkeit nicht durch die Kapillarwirkung aufgenommen. Wird in einem entsprechenden Gerät ein Druck auf das Quecksilber ausgeübt, in dem der poröse Körper „schwimmt“, so dringt das Quecksilber ab einem bestimmten Druck in die Poren ein. Mit steigendem Druck nimmt das in die Poren des Körpers gedrückte Quecksilber zu [153].

Das aufgenommene Volumen an Quecksilber ist somit direkt proportional zum intrudierten Volumen der Hohlräume, woraus sich für eine in einem Grünkörper vorliegende Porenvolumenverteilung eine entsprechende Druckkurve ergibt. Die Porenvolumenverteilung bzw. das Volumen des eingedrungenen Quecksilbers ist also eine Funktion des aufgewendeten Druckes [170, 153]

$$f : V_{\text{Hg}} \rightarrow p_{\text{Hg}}. \quad (3.6.8)$$

Die Quecksilberporosimetrie erfasst demnach ab einem bestimmten Druck, der die Oberflächenspannung des Quecksilbers überwindet, die gesamte offene in einem Körper enthaltene Porosität [153, 176].

Mit der nach WASHBURN [207] benannten Gleichung

$$\frac{\Delta r}{\Delta p} = \frac{-2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{p^2} \quad (3.6.9)$$

bzw. über eine Vereinfachung der Gleichung 3.6.9, unter der Einbeziehung der Annahme zylindrischer Poren, zylinderförmige Poren fließen als Modellvorstellung in die Betrachtung mit ein, nach ORR [153] (siehe ebenso [170]) zu der Gleichung

$$p \cdot r = -2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta, \quad (3.6.10)$$

wobei  $p$  der aufgewendete Druck ist,  $r$  der Radius der Poren,  $\gamma$  die Oberflächenspannung von Quecksilber und  $\theta$  der Kontaktwinkel des Quecksilbers mit dem Material, können neben der Größe und der Anzahl der Poren, somit auch die Formen und Strukturen der Poren, die (Grün-) Dichten der untersuchten Körper, bzw. bei Pulvern auch die spezifischen Oberflächen und die Partikelgrößenverteilungen berechnet werden. Aus der umgeformten Gleichung wird nochmals deutlich, dass der inverse Porenradius eine Funktion des aufgewendeten Druckes ist [153].

Während der laufenden Messung wird das in die Hohlräume und Poren der Grünkörper eingedrungene Volumen des Quecksilbers und der dazu aufgewendete Druck stetig aufgezeichnet. Aus den aufgezeichneten Daten werden dann über mathematische Beziehungen, die neben der WASHBURN-Gleichung auch eine Reihe von Korrekturtermen beinhalten, wie z. B. die Kompression des Quecksilbers, die eben genannten Parameter berechnet [160].

Praktisch wird dann bei der Auswertung einer einzelnen Messung mit dem verwendeten Gerät das kumulative Porenvolumen, sowie der spezifische Porenvolumenanteil jeweils als Funktion des Porenradius aufgetragen. Das kumulative Porenvolumen entspricht dem während der Messung aufaddierten in die Poren des Grünkörper gedrückten Quecksilbervolumen (oben beschrieben). Der spezifische Porenvolumenanteil verdeutlicht den Anteil, der mit einem bestimmten Porenradius gefüllten Poren [160]. Für eine tiefergehende theoretische Beschreibung der beiden Messwerte wird auf die entsprechend zitierte Fachliteratur verwiesen.

Ein Vorteil des Verfahrens ist, dass bei der Messung über die gesamte Probe integriert wird. Andere Verfahren erfassen dagegen meist nur lokale Bereiche einer Probe [187]. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Proben keine spezielle Präparation benötigen, wobei die Proben aber vorher getrocknet und evakuiert werden sollten, um absorbierte Gase als Fehlerquellen zu minimieren [153, 187].

Als Nachteil kann die toxische Wirkung des Quecksilbers gewertet werden. Untersuchte Proben können nicht weiterverarbeitet, sondern müssen speziell entsorgt werden [21].

## **Beschreibung des Quecksilberporosimeters**

Aus technischen Gründen wurden für die Messungen die beiden Geräte PASCAL 140 und PASCAL 440 der italienische Firma THERMO ELECTRON S.P.A. verwendet. Der Unterschied der Geräte liegt im Messbereich. Der Messbereich des PASCAL 140 beträgt 0,1 kPa bis 400 kPa und der Messbereich des PASCAL 440 0,01 MPa bis 400 MPa [195, 196]. Bei beiden Geräten ist der Messvorgang der Gleiche. Die Messvorgänge und die Speicherung der Messdaten verlaufen automatisch.

Aufgrund von Evakuierungsschwierigkeiten bei Körpern mit Poren kleiner Durchmesser

wird zuerst mit dem PASCAL 140 eine „grobe“ Messung durchgeführt. Die Messwerte werden dann um eine „feine“ Messung mit dem PASCAL 440 bei höheren Drücken ergänzt. Im Messablauf wird das Gewicht der Probe extern bestimmt.

## 3.7 Sinterung

Die Sinterung ist die durch einen thermischen Prozess hervorgerufene Umwandlung eines aus einer Partikelpackung bestehenden Grünkörpers zu einem polykristallinen Körper. Durch die Zufuhr von thermischer Energie verändern sich die Partikel der Partikelpackung des Grünkörpers durch Stofftransportmechanismen. Die Umwandlung führt zur Umgestaltung des Grünkörpers meist in der Form einer Kompaktierung.

Die wissenschaftliche Entwicklung der Sinterung ist stark verknüpft mit der Erforschung der Keramiken und es existiert eine Vielzahl von Monographien, sowie entsprechende Fachzeitschriften, die sich mit der Thematik beschäftigen. Eine moderne Zusammenfassung über die Grundlagen und Techniken der Sinterung ist in SALMANG UND SCHOLZE [176] zu finden. Eine ältere Einführung in die Geschehnisse bei einer Sinterung enthält das Werk von SCHMALZRIED [179]. Die umfassende Darstellung aller das Phänomen der Sinterung betreffenden Themen wurde von GERMAN [68] veröffentlicht.

Die nachfolgenden angeführte zusammenfassende Darstellung der für diese Arbeit wichtigen Grundlagen, mit einem Schwerpunkt auf der Darstellung der Porenentwicklung, da diese für die Herstellung von optisch transparenten Keramiken grundlegend wichtig ist (siehe Abschnitt 1 und 2.3), stammt aus den beiden oben genannten Werken.

Ferner sind die im Verlauf der zusammenfassenden Beschreibung erwähnten Phänomene der Materialtransportmechanismen und deren Triebkräfte ausführlich in den oben genannten Werken beschrieben. Für eine tiefergehende Schilderung der beiden Begebenheiten wird auf die Fachliteratur verwiesen.

Gewöhnlich besteht die Ausgangssituation vor einer Sinterung in einem durch einen Formgebungsprozess hergestellten Grünkörper. Die den Grünkörper bildenden Partikel sind in diesem Stadium über mechanische Kräfte oder adhäsiv miteinander verbunden. Die einzelnen Partikel besitzen folglich nur Berührungspunkte. Die Höhe der Porosität von Grünkörpern ist dabei abhängig von der Packungsdichte der Partikel.

Die dichtesten Packungen erreichen dabei die dichtesten Kugelpackungen mit einer Raumerfüllung bis zu einem theoretisch maximalen Wert von 74 % [22]. Die restlichen Volumenprozent bestehen aus der Porosität. Im Ausgangsstadium ist diese Porosität gänzlich offen, d. h. die Poren sind untereinander und auch mit der Oberfläche des Grünkörpers verbunden, so dass eine Gasströmung bis ins Innerste des Grünkörpers möglich ist.

Die Sinterung untergliedert sich im Verlauf im Allgemeinen in drei Entwicklungszeiträu-

me: 1) das Frühstadium, 2) das Zwischenstadium und 3) das Endstadium. In den drei Zeiträumen können in Abhängigkeit von der aufgewendeten thermischen Energie verschiedene Materialtransportmechanismen wirken. Die Veränderung eines Grünkörpers verläuft dabei nicht stetig linear, sondern im Verhältnis zur jeweiligen Entwicklungsphase, wobei die Übergänge zwischen den einzelnen Stadien eher fließend als stufenartig sind.

Im Frühstadium verbinden sich die bisher nur zusammengepackten Partikel über alle entsprechend möglichen Materialtransportmechanismen. Der gängigste Mechanismus in dieser Phase ist die an den Berührungspunkten auftretende Kombination aus Verdampfung und Kondensation des Materials. Dieser Prozess führt zur Ausbildung von Sinterhälsen zwischen den einzelnen Partikeln. Die Ausbildung von Sinterhälsen ist für den Beginn eines Sinterungsprozesses charakteristisch. Ein Kornwachstum findet in diesem Stadium der Sinterung noch nicht statt. Die Partikel bilden Ketten und Cluster. Die Porosität bleibt in diesem Stadium bezüglich des Volumens unverändert, da sich lediglich die Schwerpunkte der Partikel verlagern.

Im Zwischenstadium entwickeln sich die Sinterhäse zu Korngrenzen weiter. Die Form der Sinterhäse glättet sich und auch die Schwerpunkte der Partikel verschieben sich stark, bis hin zur Andeutung eines polygonen Gefüges. Aufgrund der Krümmung der Porenoberflächen findet noch kein Kornwachstum statt. Bei gekrümmten Oberflächen ist das chemische Potential kleiner, als bei ebenen Grenzflächen. Dies führt zu einem Potentialgradienten zwischen Pore und Partikel, wodurch ein Materialfluss in Richtung der Poren hervorgerufen wird. Dieser Materialfluss bewirkt die Weiterentwicklung der Sinterhäse zu Korngrenzen. Der primäre Materialtransportmechanismus ist nun nicht mehr die Verdampfung und Kondensation, sondern die Oberflächen- und Volumendiffusion. Der hohe Materialfluss bewirkt in diesem Stadium die starke Volumenabnahme des Grünkörpers. Die Porosität ist im Zwischenstadium noch nicht geschlossen. Die Poren besitzen immer noch Verbindungen untereinander und zur Oberfläche des Körpers.

Das Endstadium ist gekennzeichnet durch die abschließende Ausprägung des polykristallinen, keramischen Gefüges aus der Anordnung der im Zwischenstadium entwickelten Korngrenzen. Die vornehmlichen Materialtransportmechanismen sind Korngrenz- und Volumendiffusion. Die Korngrenzen sind Quelle und Senke von Atomen und Ionen. Im Endstadium ist die Volumenreduktion nur noch gering. Die Poren werden durch die Bewegung der Korngrenzen und der damit verbundenen Kornvergrößerung eingekapselt. Die Porosität ist in diesem Stadium geschlossen, d. h. die Poren besitzen weder untereinander noch zur Oberfläche des Grünkörpers Verbindungen. Poren treten in diesem Stadium meist in Korngrenzen, in unmittelbarer Nähe der Korngrenzen im Inneren von Körnern und in den Zwickeln zwischen einzelnen Körnern auf. Ob eine Pore stabil ist, hängt von den Winkeln der Oberfläche der Pore zu den sie umgebenden Körnern ab. Zudem können größere Poren auf Kosten kleinerer wachsen. In diesem Fall ist die Verdichtung des Grünkörpers nicht vollständig.

### 3.7.1 Beschreibung der Sinterungstechnik

Nachfolgend sind die in dieser Arbeit verwendeten Öfen und Behälter, die für die Sinterungen verwendet wurden, beschrieben. Die jeweiligen Bedingungen, wie die Sinterung einer Probe durchgeführt wurde, ist direkt im Abschnitt der Probenbeschreibung aufgeführt.

Es wurden zwei technisch individuell modifizierte Hochvakuumöfen verwendet, die sich grundsätzlich im Material ihrer Heizer unterscheiden. Die verwendeten Heizer sind maßgeblich für die im Ofenraum vorherrschende Sinterungsatmosphäre verantwortlich [199]. Die Sinterungsatmosphäre hat einen großen Einfluss auf die während der Sinterung ablaufenden physikalischen und chemischen Prozesse [179, 68].

Beide Öfen werden mit elektronisch gesteuerten Turbomolekularpumpen der Fa. PFEIFFER Vakuum evakuiert. Die Temperaturmessung erfolgt bei beiden Öfen mit unisolierten Feindraht-Thermoelementen aus Wolfram / Wolfram-Rhenium über Messgeräte der Fa. EUROTHERM.

Die Genauigkeit der Temperaturmessung wurde vor den Messreihen mit PCTR-Keramikringen der Fa. FERRO kontrolliert [28]. Daraus ergeben sich bei den Sinterungen Abweichungen in der verwendeten Sinterungstemperatur, um die für die Sinterungen erforderliche Temperatur von 1800 °C zu erreichen. Für die Sinterung von Yttriumverbindungen zu Keramiken werden Temperaturen gleich 1800 °C gefordert [60].

#### Sinterungsbehälter



(a) der Molybdän Tiegel



(b) das YAG-Rohr

Abbildung 3.18 – Photos der für die Sinterungen verwendeten Sinterungsbehälter.

Die Abbildung 3.18 zeigt die beiden in dieser Arbeit eingesetzten Sinterungsbehälter. Es wurde für die Bedeckung der Proben entweder ein Tiegel aus Molybdän mit einem

entsprechenden Deckel oder ein aus einem YAG-Einkristall ausgebohrtes Rohr mit den dazugehörigen Scheiben zum Verschließen verwendet.

Die Behälter wurden benötigt, da die Proben meist in einem Pulverbett gesintert wurden, um Bedampfungen z. B. durch das Heizmaterial zu vermeiden. Wenn ein Pulverbett verwendet wurde, dann bestand es aus stöchiometrisch im Verhältnis 3:5 vermischten Rohstoffpulvern aus Yttrium- und Aluminiumoxid.

### **Ofen 1 – Wolframheizer**

Der erste Ofen ist mit einem Wolframheizer ausgerüstet. Der verwendete Wolframheizer ist ein Blechheizer, wobei die Bleche mit rund 2 mm Dicke relativ massiv sind. Der Heizer ist rund 18 cm hoch, bei einem Durchmesser von rund 10 cm. Der Heizer ist genietet und mit zwei Auslegern ausgestattet, die mit Molybdänschrauben an wassergekühlte Kupferblockelektroden befestigt werden. Die Abschirmung der Wärmestrahlung erfolgt über eine Konstruktion von 8 Blechen, wobei die inneren 4 Bleche aus Wolfram bestehen und die äußeren 4 aus Molybdän. Der Kessel besteht aus verchromtem Stahl und wird über Kühlschlangen mit Wasser gekühlt.

### **Ofen 2 – Graphitheizer**

Der zweite Ofen ist mit einem Hezelement aus Graphit ausgestattet. Hezelemente aus Graphit werden im Allgemeinen direkt aus einem Graphitblock herausgefräst. Das verwendete Hezelement besitzt eine Wandstärke von rund 0,5 cm, eine Höhe von rund 14 cm und einen Durchmesser von 8 cm. Der Heizer wird auf zwei Graphitelektroden geschraubt, die wiederum auf zwei wassergekühlten Kupferelektroden stecken. Die Abschirmung besteht aus einer 6-lagigen Konstruktion aus Molybdänblechen. Der Kessel ist aus Edelstahl und doppelwandig, und somit direkt mit Wasser gekühlt.

## **3.8 Über die Untersuchung des Gefüges der gesinterten Keramiken**

Ein moderner Ansatz für die Definition von Materialien ist die verbindende Betrachtung von chemischer Zusammensetzung mit der idealen atomaren Struktur dieser Materialien [115]. Die atomare Struktur wird gewöhnlich als Mikrostruktur oder Gefüge bezeichnet [76]. Dabei ist zu beachten, dass ein Unterschied zwischen dem idealen und dem realen Aufbau der Materie besteht [214]. Damit rücken Defekte der idealen atomaren Struktur in das Interesse der Beschreibung des Gefüges, da sie entsprechende Auswirkungen auf

die Eigenschaften von technisch verwendeten Körpern aus den betrachteten Materialien ausüben [71, 115, 76].

Aus der Einleitung (siehe Abschnitt 1) ist bekannt, dass Keramiken aufgrund der Herstellungsweise immer das Merkmal der Polykristallinität aufweisen. Folglich enthalten Keramiken durchgängig Korngrenzen als Bestandteil des realen Gefüges. Korngrenzen gelten aber üblicherweise in einer kristallinen Mikrostruktur als Defektelement [76, 12].

Infolgedessen wird die Anordnung der Kristallite untereinander in einem Werkstück mit den begrenzenden Korngrenzen das Interesse von Untersuchungen, wobei sich die Charakterisierung einer Mikrostruktur nicht nur in der qualitativen Darstellung erschöpft, sondern vielmehr eine Verknüpfung mit den mit ihr verbundenen Eigenschaften verlangt und mithin eine quantitative Beschreibung und Auswertung benötigt [71, 115].

### 3.8.1 Anätzen der gesinterten Proben

Da sich das Gefüge eines Werkstückes meist der direkten Betrachtung mit dem bloßen Auge entzieht, sind Methoden entwickelt worden, um die Mikrostruktur mit den notwendigen Hilfsmitteln sichtbar zu machen. Die Methoden sind dabei abhängig vom Material und vom Hilfsmittel, mit dem die Struktur untersucht werden soll [176]. Eine ausführliche Beschreibung von unterschiedlichen Ätzmethoden ist von PETZOW UND CARLE [159] veröffentlicht worden.

Eine dieser Methoden ist das thermische Ätzen von Oberflächen, neben anderen Ätzmethoden mit Säuren oder auch Laugen. Durch das thermische Ätzen der Oberflächen von polykristallinen Körpern können die Korngrenzen problemlos vom Rest des Gefüges unterschieden werden, so dass die Mikrostruktur des polykristallinen Körpers z. B. mit einem Rasterelektronenmikroskop visualisiert werden kann. Die physikalische Grundlage des thermischen Ätzens ist der Materialtransport durch Oberflächendiffusion aufgrund von Verdampfung und Kondensation bei ausreichend hohen Temperaturen [159, 159].

Das thermische Ätzen ist in dieser Arbeit verwendet worden, um die Gefüge verschiedener Scheiben von Keramiken untersuchen zu können. Angeätzt wurden die polierten Oberflächen der Scheiben, die mit aus Abschnitt 3.9.1 bekannten Methoden hergestellt wurden. Als Ätztemperatur wurde 1500 °C gewählt. Die Haltezeit bei dieser Temperatur betrug durchgängig für alle Scheiben 2 h bei Aufheiz- und Abkühlrampen mit 300 °/h. Während der Temperaturbehandlung standen die Keramiken aufrecht, angelehnt an Äste einer Aluminiumoxid-Schaumkeramik. Die Ofenatmosphäre war die Umgebungsluft. Mit dieser Prozedur konnten die Korngrenzen in SE-Bildern der Rasterelektronenmikroskopie (siehe Abschnitt 3.10) genügend kontrastreich abgebildet werden.

### 3.8.2 Messung und Auswertung der Mikrostrukturen der Keramiken

Die Hauptbestandteile von polykristallinen Körpern sind die einzelnen Körner. Sie unterscheiden sich durch die Ausrichtung ihrer kristallographischen Orientierung gegenüber einem geometrischem Referenzsystem. Sie bilden die Textur eines Werkstückes. Die die Körner voneinander abgrenzenden Korngrenzen bilden zu den nur begrenzt existierenden Körnern dagegen ein Netzwerk. Die Korngrenzen selber und die aus ihnen aufgebauten Netzwerke weisen dabei eigene atomistisch begründete Gesetzmäßigkeiten auf [76, 176]. Texturen und Korngrenzen, sowie die meist die Korngrenzen bildenden Kristalldefekte, sind eigene wissenschaftliche Gebiete. Für die Beschreibung dieser Themen wird auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen. Einführungen sind in z. B. Gleiter [71] oder GOTTSTEIN [76] enthalten, tiefergehende Darstellungen erfolgen von BOLLMANN [24] oder SUTTON UND BALLUFFI [193].

Die Eigenschaften von polykristallinen Körpern können über den Weg der Gleichsetzung der Elemente der Mikrostruktur (Körner und Korngrenzen) mit geometrischen Objekten approximiert werden. Die Klassifizierung der geometrischen Objekte erfolgt dabei, wie bei der Beschreibung der kristallographischen Defekte, über die Dimension d. h. die Ausdehnung im Raum. Durch die Erweiterung der geometrischen Beschreibung der Elemente der Mikrostruktur mit der mathematischen Theorie der fraktalen Geometrie lassen sich die Eigenschaften einer Mikrostruktur mit stochastisch-mathematischen Verfahren quantifizieren [115].

Aus diesem Zusammenhang heraus ergibt sich die Korndimension, also das Volumen eines Kornes, neben anderen Merkmalen, als eines der wichtigsten Unterscheidungsmerkmale von verschiedenen polykristallinen Werkstücken. Ein Werkstück weist dabei aber nie nur eine Korndimension auf, sondern immer mehrere [115, 76].

Eine einfache Methode, um die geometrische Ausdehnung der Körner eines Werkstückes zu bestimmen, ist das Schnittlinienverfahren<sup>3</sup>. Bei dieser Technik wird eine Gefügeabbildung mit parallelen Linien überlagert. Die Grundannahme für eine Überlagerung mit horizontalen Linien ist, dass das zu untersuchende Gefüge über isotrope Eigenschaften verfügt. Sind die Eigenschaften des zu untersuchenden Gefüges anisotrop, dann können die horizontalen Linien z. B. durch vertikale ergänzt oder entsprechend noch viel komplexere Linienmuster angewendet werden. Grundsätzlich ergeben aber die Schnittpunkte der Linien mit den Korngrenzen eine mittlere Streckenlänge  $l$ , die über einen mathematischen

---

<sup>3</sup>Das Schnittlinienverfahren wird oft auch als Sehnenverfahren oder lineares Schnittverfahren bezeichnet.

Zusammenhang, im Falle der einfachen horizontalen Linien beispielsweise

$$l = \frac{L_T}{N_i}, \quad (3.8.11)$$

mit  $L_T$  als absolute Länge der das Bild überlagernden Linien und  $N_i$  als Anzahl der Schnittpunkte, bestimmt werden kann [115, 76].

Durch die oben erwähnten stochastisch-mathematische Umrechnungen, detailliert beschrieben in KURZYDLOWSKI UND RALPH, ergibt sich eine Korngrößenverteilungsfunktion, woraus sich wieder, wie schon bei der Auswertung von Teilchengrößenverteilungen von Pulvern (siehe Abschnitt 3.4), die Kenngrößen des Gefüges errechnen lassen. Wichtig ist dabei im Sprachgebrauch zwischen losen Pulverteilchen und fest in einem polykristallinen Gefüge verankerten Körnern zu unterscheiden.

Die einfachste Kenngröße der Verteilungsfunktion ist der Mittelwert. Es kann gezeigt werden, dass der statistische Mittelwert des Schnittlinienverfahrens der mittleren Korngröße entspricht. Die mittlere Korngröße kann demnach als Vergleichskenngröße für eine Untersuchung von unterschiedlichen Gefügen angewendet werden [115, 76].

Da in dieser Arbeit durch die Herstellungsbedingungen der Keramiken davon ausgegangen werden kann, dass die Keramiken über ein isotropes Gefüge verfügen, denn es wird während der Sinterung keinerlei Druck ausgeübt, der das Gefüge verzerren könnte, wie es z. B. beim Walzen von Stahl eintritt, wird das oben beschriebene Schnittlinienverfahren mit horizontalen Schnittlinien auf die Untersuchung der Gefüge der hergestellten Keramiken angewendet.

Die Gefügeuntersuchungen erfolgten mit der Software *A4I* der Fa. AQUINTO AG. Die Untersuchungen wurden anhand rasterelektronenmikroskopischen Sekundärelektronenbildern mit 5000-facher Vergrößerung der thermisch angeätzten Oberflächen mit der Software durchgeführt. Die Software arbeitet nach DIN EN 623-3 bzw. ASTM E112 [49].

Die Software legt in Abhängigkeit von der Vergrößerung des verarbeiteten Bildes eine Anzahl von Linien über das Bild. Die Kreuzungspunkte mit Korngrenzen werden manuell eingegeben. Aus den Linienabschnitten berechnet die Software dann ein Säulendiagramm der relativen Häufigkeit der Sehnenlängen und die entsprechenden statistischen Kennwerte. Für die Berechnung wurde nie nur ein Bild verarbeitet, sondern immer mehrere, so dass eine ausreichend große Anzahl an Abschnitten in die statistische Rechnung einfließen konnte. Die mittlere Sehnenlänge, d. h. die mittlere Korngröße wird dem entsprechend in dieser Arbeit verwendet, um einige der hergestellten Keramiken (siehe Abschnitt 4) miteinander zu vergleichen.

## 3.9 Untersuchungen der Keramiken mit Licht

Nachfolgend werden die Methoden der optischen Untersuchungen vorgestellt. Die verwendeten Methoden sind Photographien, die Lichtmikroskopie und die Spektroskopie. Für die Auswertung der spektroskopischen Messungen im Abschnitt 4 werden in diesem Abschnitt, analog zu der Phasenanalyse mit Röntgenstrahlung, auch spektroskopische Vergleichsmessungen vorgestellt, die an Einkristallen durchgeführt wurden.

Die Bestimmung der optischen Eigenschaften der Keramiken erfolgt an Scheiben, die aus den gesinterten Körpern geschnitten wurden. Um die optischen Eigenschaften der Scheiben bestimmen zu können, müssen die Oberflächen der Keramiken so bearbeitet werden, dass Lichtwellen durch eine Probe transmittieren können ohne von einer diffusen Reflexion an der Oberfläche beeinträchtigt zu werden (siehe Abschnitt 2.3). Diese Scheiben wurden geschliffen und poliert, um die diffuse Reflexion zu minimieren. Im Anschluss wird der Schleif- und Polierprozess beschrieben.

### 3.9.1 Herstellung von optisch untersuchbaren Proben

Geschnitten wurden die Keramiken mit einer Scheibensäge, deren Schneidmittel eine Diamantscheibe war. Dafür waren die Keramiken auf passenden Probenhaltern aus Stahl aufgeklebt. Befestigt wurden die „Roh“-Keramiken mit einem knetfähigem Zwei-Komponenten-Epoxydharz<sup>4</sup>.

Je nach Beschaffenheit der Oberfläche nach dem Schneiden, wurden die Scheiben dann zuerst mit 40  $\mu\text{m}$ - oder mit 30  $\mu\text{m}$ -Korundpulver geschliffen. Für eine weitergehende Reduzierung der Oberflächenrauigkeit wurden die Scheiben dann mit 12  $\mu\text{m}$ -Korundpulver bearbeitet. Alle 2 bzw. 3 Schleifschritte, 3 falls zuerst mit 40  $\mu\text{m}$ -Korundpulver gearbeitet wurde, fanden auf Scheiben aus Eisen statt. Poliert wurden die Oberflächen dann anschließend mit 1  $\mu\text{m}$ -Korundpulver auf Scheiben aus Zinn-Blei-Legierungen.

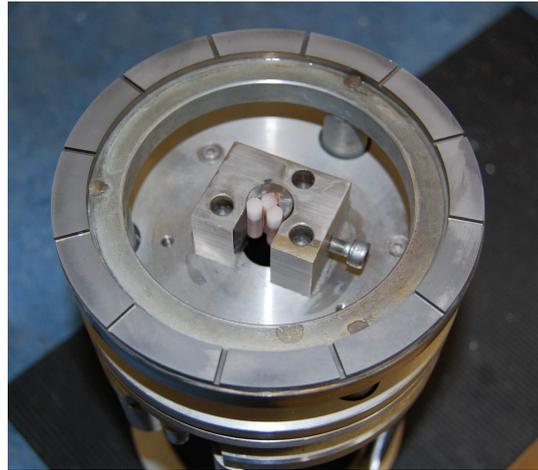
Für den Schleif- und Poliervorgang der Keramikscheiben waren die Scheiben auf einem speziellen Halter aus Stahl aufgeklebt. Dieser Halter kann in eine Schleif- und Polierlehre eingeschraubt werden. Photos dieses speziellen Gerätes sind in Abbildung 3.19 abgebildet. Die Befestigung der Scheiben auf dem Halter aus Stahl erfolgte mit Edelsteinschleiferkitt. Durch die Verwendung einer solchen Schleif- und Polierlehre können die Oberflächen der Scheiben manuell in hoher Qualität doppelseitig poliert werden. Beide Seiten einer polierten Scheibe weisen eine hohe Parallelität und Planität auf.

---

<sup>4</sup>Z.B. von der Fa. WEICON [208].



im Einsatz



Unterseite

Abbildung 3.19 – Photos einer Schleif- und Polierlehre, die zum Polieren der Keramikscheiben verwendet wurde. Das Bild (a) zeigt eine Schleif- und Polierlehre im Einsatz auf einer Polierscheibe. Das Bild (b) die Unterseite der Schleif- und Polierlehre mit einem eingespannten, speziellen Probenhalter für stabförmige Kristalle, deren Endflächen poliert wurden.

### 3.9.2 Methoden der optischen Untersuchung

Alle Photographien, die mit den folgend aufgeführten Methoden erzeugt wurden, wurden mit der Software GIMP, Version 3.4, elektronisch weiterverarbeitet.

#### Photographien

Die Photographien von Grünkörpern oder von Scheiben der Keramiken wurden auf einem Leuchttisch durchgeführt, der mit handelsüblichen Leuchtstoffröhren betrieben wird. Mit einem Leuchttisch können die Proben homogen von unten ausgeleuchtet werden. Die Aufnahmen erfolgten mit einer digitalen NIKON D40 Spiegelreflexkamera.

#### Lichtmikroskopie

Bei den lichtmikroskopischen Methoden kamen drei Geräte der Fa. ZEISS zum Einsatz: 1) ein Binokular, 2) ein Mikroskop Modell *Axiovert 10* und 3) ein weiteres Mikroskop *Axio Imager.M2m*. Bei dem Binokular und dem inversen Mikroskop wurden die Photographien mit der oben genannten Spiegelreflexkamera aufgenommen. Die Kamera kann über ein Bajonettverschluss an den Geräten befestigt werden. Bei dem dritten Gerät erfolgte die Bildaufnahme mittels einer USB-Kamera, Modell *Axio Cam MRC* und entsprechender Datenverarbeitungssoftware *Axio Vision*, Version 4.8.1.

Alle drei Geräte sind mit 10-fach vergrößernden Okularen ausgerüstet. Das Binokular

besitzt eine stufenlose Vergrößerung bis zum 40-fachen Wert. Die beiden Mikroskope sind dagegen mit Revolverhaltern für verschieden Objektive ausgerüstet, beginnend beim 5-fachen bis zum 50-fachen Wert. Beide Mikroskope verwenden *Epiplan Neofluar HD DIC* Objektive der Fa. ZEISS.

## Spektroskopie

Im Abschnitt 2.3 ist die RIT als mögliche Methode für die Bestimmung der optischen Eigenschaften von Keramiken vorgestellt worden. Um die optischen Eigenschaften der in dieser Arbeit hergestellten Keramiken quantifizieren zu können, wurden in Ermangelung einer mit der RIT analogen technischen Einrichtung gewöhnliche UV-VIS-NIR-Spektrogramme gemessen. Als Spektrometer wurde entweder ein *Lambda 9*- bzw. das etwas modernere *Lambda 1050*-Gerät der Fa. PERKIN & ELMER verwendet. Gemessen wurden Scheiben der Keramiken. Der Messbereich betrug von 200 nm bis 2500 nm. Die Darstellung der Intensität der Transmission erfolgt in % oder von 0 bis 1. Wichtig ist anzumerken, dass die Transmission ortsabhängig ist, d. h. dass ein und dieselbe Probe an unterschiedlichen Lokalisationen innerhalb der Probe verschieden hohe Transmissionen aufweisen kann.

Nach Gleichung 2.3.2 aus Abschnitt 2.3 ist bekannt, dass eine mathematische Beschreibung der Transmission aus der Reflexion und der Absorption zusammengesetzt ist und eine durchstrahlte Scheibe aufgrund der Reflexionen an den Grenzflächen niemals 100 % Transmission erreichen kann. Wird nun nur die theoretisch mögliche Transmission betrachtet, dann ist die Absorption gleich null und der Absorptionsterm in Gleichung 2.3.2 wird gleich eins

$$-\alpha \cdot h = 0 \Leftrightarrow e^0 = 1. \quad (3.9.12)$$

Damit ist die Transmission einer Scheibe nur von den Reflexionen an den Grenzflächen abhängig

$$T_{Scheibe} = (1 - R)^2. \quad (3.9.13)$$

Die Reflexion (ebenso die Transmission) wird aber vom Brechungsindex  $n$  der an dem optischen System beteiligten Materialien bestimmt und kann durch den Ausdruck

$$R = \left( \frac{n_t - n_i}{n_t + n_i} \right)^2, \quad (3.9.14)$$

beschrieben werden, mit  $n_t$  als Brechungsindex des durchstrahlten (transmittierten) und  $n_i$  als Brechungsindex des die Scheibe umgebenden Materials. Ist der Brechungsindex einer Scheibe und des die Scheibe umgebenden Materials bekannt, dann kann die theoretisch

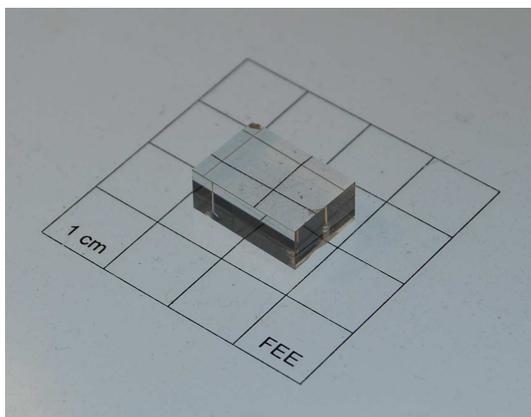
mögliche Transmission der Scheibe mit den oben aufgeführten Gleichungen berechnet werden [17, 23, 83].

Für die Berechnung der theoretisch möglichen Transmission ist es wichtig zu beachten, dass der Brechungsindex von der Wellenlänge abhängig ist<sup>5</sup> [17]. W. VON SELLMIEIER stellte 1871 eine Gleichung vor, die einen empirischen Zusammenhang zwischen der Wellenlänge und dem Brechungsindex anlegt [204]. Eine *Sellmeier*-Gleichung hat die Form

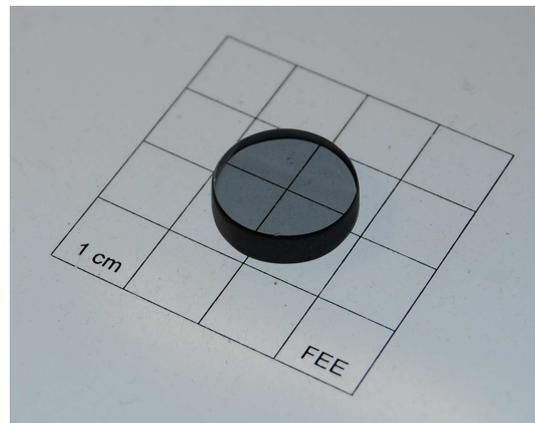
$$n^2 - 1 = \frac{A \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - B} + \frac{C \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - D}. \quad (3.9.15)$$

Die Variable *A* bis *D* werden als *Sellmeier*-Koeffizienten bezeichnet und experimentell bestimmt. Durch die *Sellmeier*-Koeffizienten kann der Brechungsindex eines Materials in einem vorgegebenen Wellenlängenbereich berechnet werden.

ZELMON *et al.* bestimmten mit diesem Verfahren *Sellmeier*-Koeffizienten für undotierten YAG [224]. Die Koeffizienten von ZELMON *et al.* wurden in dieser Arbeit verwendet, um den Brechungsindex von YAG in Abhängigkeit von der Wellenlänge zu bestimmen und daraus weitergehend die theoretisch mögliche Transmission einer YAG-Scheibe zu berechnen. In den aufgenommenen Spektren, den Vergleichsspektren wie auch den Spektren der Proben, ist neben der gemessenen Transmission immer auch die theoretisch mögliche, berechnete Transmission als blaue Linie enthalten.



oxidierter YAG



reduzierter YAG

Abbildung 3.20 – Bild (a): Darstellung der Aufnahmen des quaderförmig geschnittenen und polierten YAG-Einkristalls; Bild (b): Darstellung des unter reduzierenden Bedingungen behandelten zylinderförmig geschnittenen und polierten YAG-Einkristalls.

**Vergleichsspektren** Neben den Vergleichsspektren werden Photos der gemessenen Einkristalle gezeigt, um eine Verbindung zwischen den gemessenen Spektren und dem opti-

<sup>5</sup>Die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge wird auch als Dispersion bezeichnet.

schen Eindruck zu schaffen. Die Abbildungen 3.20 (a) und (b) zeigen zwei unterschiedliche Stücke eines YAG-Einkristalls: Bild (a) zeigt ein Stück Kristall, welches zu einem Quader geschnitten und alle Flächen poliert wurden (Abmessungen,  $b \times l \times h$ : 10,7 mm x 15,6 mm x 6,3 mm) und Bild (b) einen abgeflachten Kristall-Zylinder (Abmessungen,  $r \times h$ : 16,3 mm x 4,8 mm), deren Kopfflächen poliert wurden. Der quaderförmige Kristall ist aus einem frisch gezüchteten Kristall hergestellt worden. Der YAG-Zylinder wurde nach Fabrikation in dem Bonn-Ofen, der in Abschnitt 3.7 vorgestellt wurde, bei 1800 °C für 20 h thermisch behandelt.

Deutlich erkennbar sind die unterschiedlichen optischen Eigenschaften der beiden Kristallstücke. Das Kristallstück auf Bild (a) ist transparent, wie es nach der Beschreibung der optischen Eigenschaften eines oxidischen Kristalls nach Abschnitt 2.3 zu erwarten ist. Im Gegensatz dazu zeigt das thermisch behandelte Kristallstück auf Bild (b) eine schwarze Tönung.

Da YAG-Einkristalle unter leicht oxidierenden Bedingungen gezüchtet werden, die Züchtungsatmosphäre enthält  $\approx 2\%$  Sauerstoff [51], ist die grau-schwarze Färbung des Kristalls auf Bild (b) vermutlich auf die reduzierenden Bedingungen bei der thermischen Behandlung im Bonn-Ofen zurückzuführen, da zwischen den beiden Kristallstücken kein Unterschied besteht.

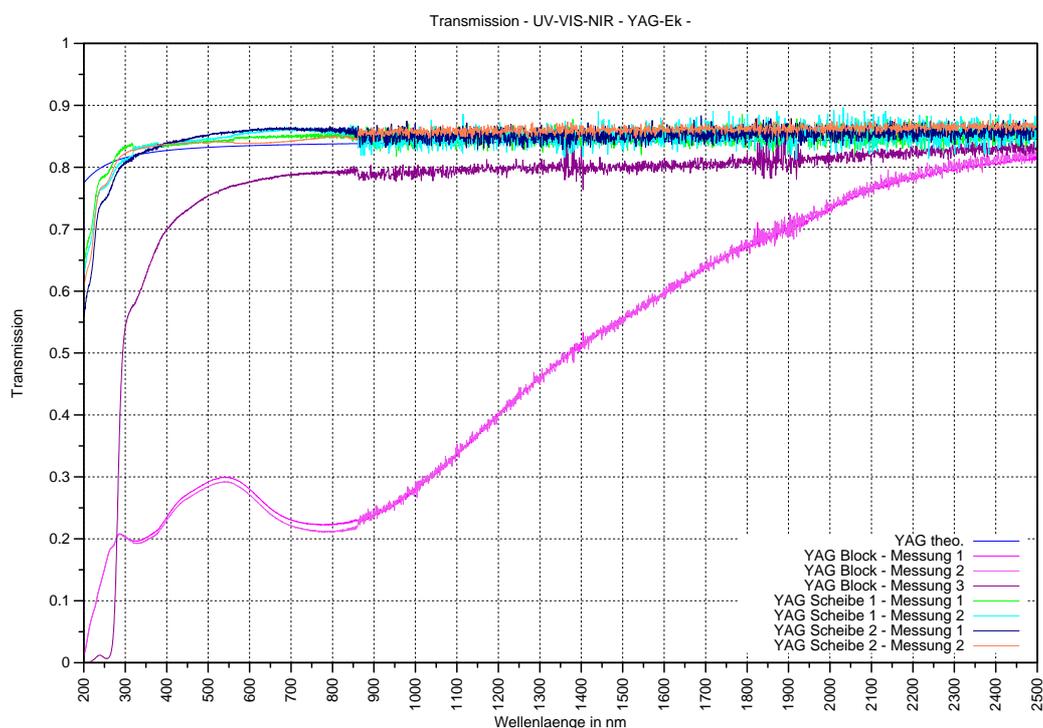


Abbildung 3.21 – Darstellung der Spektren von YAG Einkristallen. Die blaue Linie entspricht wieder dem des theoretisch möglichen Spektrums eines YAG Kristalls.

Zum Vergleich der optischen Eigenschaften der Keramikscheiben wurden YAG-Scheiben hergestellt, die mit  $1 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$  eine analoge Dicke zu den Kristallscheiben aufwiesen.

Eine Reihe von Transmissions-Messungen von YAG-Einkristallstücken bzw. -scheiben sind in Abbildung 3.21 dargestellt. Drei Kurven zeigen Messungen des in Abbildung 3.20 (a) vorgestellten YAG-Blockes. Die Transmissionsmessungen zweier solcher Scheiben sind die ebenfalls in der Abbildung 3.21 enthaltenen weiteren vier Messungen. Die Scheiben selber sind hier nicht mit abgebildet.

Der in der Abbildung dargestellte Kristallblock wurde erst bei 1800 °C für 20 h im Bonn-Ofen (YAG-Block Messungen 1 und 2), analog zur Behandlung des YAG-Zylinders, und anschließend wieder bei 1700 °C für 50 h an Luft thermisch behandelt (YAG-Block Messungen 3). Nach der Behandlung im Bonn-Ofen zeigte der YAG-Block eine grau-schwarze Färbung, wie der YAG-Zylinder in Abbildung 3.20 (b).

Deutlich erkennbar ist, dass die Transmissionsmessungen der dünnen YAG-Scheiben ab einer Wellenlänge von  $\approx 300$  nm über der theoretisch berechneten Transmission liegen. Die Messkurven verlaufen aber bis auf die Fluktuation des Untergrundrauschens bis zum Endpunkt der Messung bei der Wellenlänge von 2500 nm linear. Bei Wellenlängen  $< 300$  nm nimmt die Transmission der Kristallstücke, wie auch der berechneten Transmission, ab, fällt aber nicht auf 0. Lokale Merkmale sind auf den Kurven bei  $\approx 250$  nm,  $\approx 320$  nm und  $\approx 860$  nm erkennbar.

Wie die Messungen der drei YAG-Scheiben zeigen auch die Messungen des YAG-Blockes diese drei Merkmale. Außerdem ist der Unterschied zwischen den Transmissionsmessungen der Scheiben und denen des Blockes unübersehbar die geringere Transmission über den gesamten gemessenen Wellenlängenbereich. Der reduzierend thermisch behandelte YAG-Block mit der grauen Farbe zeigt zwei große Wellen mit lokalen Minima bei  $\approx 350$  nm und  $\approx 800$  nm. Ebenso nimmt bei dem reduzierend thermisch behandelten YAG-Blockt die Transmission ab 300 nm ab, fällt aber wiederum nicht auf 0.

Nachdem der Block wieder oxidierend thermisch behandelt wurde, veränderte sich das Spektrum in der Art, dass die Wellen verschwanden und die gemessene Transmission im Allgemeinen wieder zunahm, aber nicht den theoretischen Wert bzw. den der Scheiben erreichte. Des Weiteren veränderte sich die UV-Kante des Blockes. Das Ereignis bei  $\approx 250$  nm tritt deutlich hervor, wodurch die Transmission bei  $\approx 230$  nm auf 0 fällt.

Ein Nd:YAG-Kristall wird auf Abbildung 3.22 vorgestellt. Die Aufnahme zeigt einen frisch gezüchteten noch unbearbeiteten Nd:YAG-Kristall mit einer Dotierung von 0,5 % im Sonnenlicht. Deutlich erkennbar ist die typische Form eines mit der Czochralski-Methode gezüchteten Kristalls, sowie die charakteristische lila Farbe eines mit Neodym dotierten YAG-Kristalls.

Das Spektrum einer Nd:YAG-Kristallscheibe ist auf Abbildung 3.23 dargestellt. Das gemessene Nd:YAG-Einkristallstück enthält eine Dotierung von 0,97 mol-% Neodym und ist 5,04 mm dick.

Die Basislinie des Spektrums folgt dem Verlauf der theoretischen Transmission eines YAG-



Abbildung 3.22 – Photographie eines Nd:YAG-Einkristalls im Sonnenlicht.

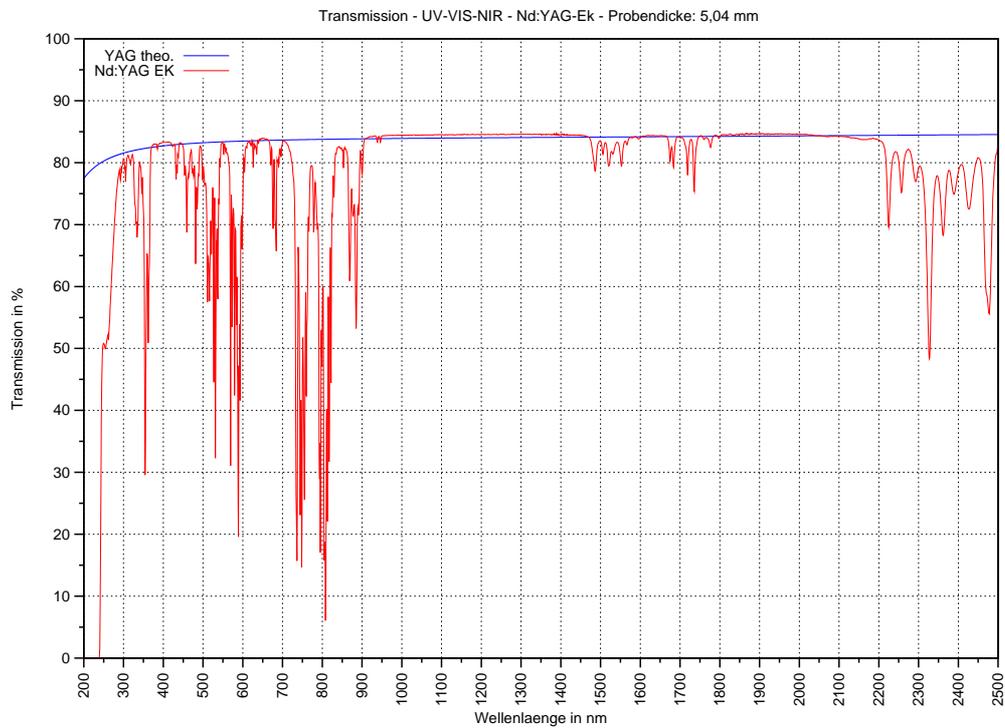


Abbildung 3.23 – Darstellung des Spektrums eines gemessenen Nd:YAG Einkristalls (rote Linie) und des theoretisch möglichen Spektrums eines YAG Kristalls (blaue Linie).

Einkristallstückes, deutlich erkennbar im Abschnitt zwischen 1000 nm und 1400 nm Wellenlänge, wobei auch hier wieder die gemessene Transmission etwas über der theoretisch möglichen liegt. Ab einer Wellenlänge von  $\approx 300$  nm nimmt die Transmission steil abfallend ab und fällt auf  $\approx 240$  nm auf 0. Auch dieses Spektrum zeigt ein Merkmal bei  $\approx 250$  nm, neben den deutlichen Gruppen von Spitzen, die über den gesamten gemessenen Wellenlängenbereich verteilt vorliegen.

**Interpretation der Vergleichsspektren** Am einfachsten lassen sich die beiden in allen Spektren auftretenden Merkmale bei 320 nm und 860 nm erklären. Diese Merkmale sind gerätespezifische Artefakte und keine auf die Proben zurückzuführenden Erscheinungen.

Beide Geräte, das *Lambda 9*- sowie das *Lambda 1050*-Gerät, schalten bei der Wellenlänge von 860 nm auf den Detektor für den folgenden Wellenlängenbereich um. Das modernere *Lambda 1050*-Gerät besitzt im Gegensatz zum älteren *Lambda 9*-Gerät für kurze Wellenlängen einen zusätzlichen Detektor, wodurch bei Messungen mit dem *Lambda 1050*-Gerät bei 320 nm ein weiteres Artefakt in der Messkurve auftaucht.

Die Umschaltvorgänge bewirken einen leichten Versatz in den Werten für die Intensität der Transmission, der in den Darstellungen der Transmissionskurven als Knick im Kurvenverlauf erscheint.

Liegt die gemessene Transmissionen einer durchstrahlten Scheibe über der theoretisch bestimmten, dann enthalten die gemessenen Spektren Mehrfachreflexionen an den Grenzflächen. Eine Beschreibung der Mehrfachreflexionen ist in KORTÜM [109] enthalten.

Die höheren Transmissionswerte der dünnen YAG-Scheiben in Abbildung 3.21 können damit durch das Auftreten einer Mehrfachreflexion erklärt werden.

Die violette Farbe des mit Neodym dotierten YAG-Kristalls steht in Beziehung mit den scharfen Spitzen in der entsprechenden Transmissionsmessung. Die violette Farbe tritt in einem YAG-Kristall nur nach einer Dotierung mit dem Element Neodym auf.

Gerade die Ionen der Gruppe der Seltenen Erden, in die auch das Element Neodym eingeordnet wird, zeigen im für das menschliche Auge sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums scharfe Fluoreszenz-Erscheinungen [86]. In KOECHNER ist das Absorptionsspektrum eines Nd:YAG's abgebildet. Die scharfen Spitzen dieses Spektrums entsprechen den Spitzen in der Transmissionsmessung des Nd:YAG-Kristalls in Abbildung 3.23 [106].

Die violette Farbe und die scharfen Spitzen in der Transmissionsmessung können somit auf die Dotierung des YAG-Kristalls mit Neodym zurückgeführt werden.

Das Auftreten der grauen Farbe eines reduzierend behandelten YAG-Einkristallstückes kann, analog zur Herkunft der violetten Farbe des mit Neodym dotierten YAG-Kristalls,

mit den breiten Wellen im Kurvenverlauf der Transmissionsmessung eines solchen Einkristallstückes korreliert werden. Die graue Farbe erscheint in einem undotierten YAG-Kristall erst nach einer reduzierenden thermischen Behandlung und auch dann erst treten die breiten Wellen im Spektrum des Kristalls auf.

Nach ASHCROFT UND MERMIN [12], sowie HENDERSON UND IMBUSH [86] zeigen gerade die Spektren von Farbzentren solche sich über mehrere Wellenlängenbereiche erstreckenden Absorptionen, im Gegensatz zu den Absorptionserscheinungen der Seltenen Erden, da die Energie während der Wechselwirkung der einfallenden Photonen im Kristallgitter als Phononen abgegeben werden können.

Farbzentren sind eindimensionale Kristallbaufehler. Von Gitterplätzen entfernte oder auch auf „falschen“ Gitterplätzen sitzende Ionen im Kristallgitter sind beispielsweise eindimensionale Kristallbaufehler. Als Phononen werden die Energieaustauschteilchen der Gitterschwingungen bezeichnet [69].

SCHIRMER [178] beschreibt, dass gerade Sauerstofffehlstellen ( $O^-$ -Fehlstellen) eindimensionale Kristallbaufehler sind und breite, intensive Absorptionen in einem Spektrum bilden, die einer Gauss-Kurve ähneln. Der Autor erwähnt des Weiteren, dass  $O^-$ -Fehlstellen durch oxidierende thermische Behandlungen von Kristallen reduziert werden können. Als Umkehrschluss würde dann eine thermische Behandlung unter reduzierenden Bedingungen zu einer Zunahme von  $O^-$ -Fehlstellen führen.

Die breiten intensiven gausskurvenförmigen Absorptionen und somit die graue Farbe der reduzierend thermisch behandelten YAG-Kristalle können damit den Wechselwirkungen der Sauerstofffehlstellen mit dem einfallenden Licht des Spektrometers zugeschrieben werden, die durch die reduzierenden Bedingungen der verwendeten Öfen in die YAG-Kristalle induziert wurden.

Eine ähnliche graue Farbe weist z. B. auch Rauchquarz auf. Die graue Farbe lässt sich zumindest teilweise auf  $O^-$ -Fehlstellen zurückführen, die im Kristallgitter des Quarzes neben  $Al^{3+}$ -Ionen sitzen [178].  $Al^{3+}$ -Ionen sind eine der gängigsten Kontaminationen in Quarzkristallen [45]

Aus Abschnitt 2.3 ist bekannt, dass der Beginn der Absorption im UV-Bereich der einfallenden elektromagnetischen Strahlung abhängig vom Material ist. In den Transmissionsmessungen können die Werte der UV-Kanten abgelesen werden.

Bei den YAG-Scheiben und dem reduzierend behandelten YAG-Block liegt die UV-Kante bei Wellenlängen  $< 200$  nm. Im Gegensatz dazu zeigen der YAG-Block, der nach der reduzierenden Behandlung wieder oxidiert wurde, sowie das Nd:YAG-Kristallstück eine UV-Kante bei  $\approx 230$  nm bzw.  $\approx 240$  nm. Die UV-Kante hat sich beim YAG-Block mit der thermischen Behandlung verschoben bzw. ist beim Nd:YAG-Kristall von vornherein im Vergleich zu den YAG-Proben verschieden. Hierbei ist zu beachten, dass auch frisch

gezogene Einkristalle nach der Züchtung meist zusätzlich thermisch behandelt werden, um in dem Kristall enthaltene mechanische Spannungen zu reduzieren [51].

Nach RYTZ [175] entspricht das Ereignis bei  $\approx 250$  nm einer Absorption von Eisenionen, die als Kontamination in den Kristallen enthalten sind. Somit werden durch nachträgliche thermische Behandlungen von Kristallen bzw. Keramiken möglicherweise Ionenkontaminationen in die Kristalle eingebracht, die zu einer Veränderung der optischen Eigenschaften der Kristalle führen könnten.

### 3.10 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist aufgrund seiner vielseitigen Möglichkeiten und der schnellen Präparationstechnik inzwischen eine der gängigsten Untersuchungsmethoden der Naturwissenschaften [155]. In dieser Arbeit wurde die REM für die Bestimmung der Morphologie der hergestellten oder kommerziell erworbenen Pulver, die Aufnahme von Gefügebildern der Keramiken und für die Messung der chemischen Zusammensetzung mit energiedispersiven Röntgenspektren (EDX) eingesetzt. Die physikalischen Grundlagen der REM sind beispielsweise in BRÜMMER *et al.* [26] beschrieben.

Die Morphologie der Agglomerate der Pulver bzw. auch der primären Partikel wurde mit Sekundärelektronenphotographien (SE-Bilder) aufgeklärt. Bei den SE-Bildern der Pulver wird der Topographie- und der Materialkontrast ausgenutzt. Der Topographiekontrast entsteht durch die Abhängigkeit der Röntgenquanten vom Einfallswinkel in den Detektor. Die Grundlage für den Materialkontrast ist in einer ersten Näherung die Abhängigkeit des Bildkontrastes von der Ordnungszahl eines chemischen Elements. Beim Vergleich von Bildern dieser Art muss auf den Maßstab der Bilder geachtet werden. Wichtig ist auch zu beachten, dass in den Zwickeln der Keramiken das Auflösungsvermögen des verwendeten REM's an die technischen Grenzen stößt, so dass Poren dort nicht mehr sichtbar gemacht werden können [26, 155].

Der Elektronenstrahl eines REM regt die Elemente in einer Probe bei der Abtastung der Probenoberfläche zur Emission von Röntgenstrahlen an. Anhand dieser Röntgenstrahlung kann neben der Aufnahme von Photographien gleichzeitig die chemische Zusammensetzung einer Probe bestimmt werden [52].

Das für die Untersuchungen verwendete Gerät ist von der Fa. PHILIPS, Modell *XL 30*. Das Gerät ist mit einer Wolfram-Kathode für die Erzeugung des Elektronenstrahls ausgestattet und kann mit bis zu 30 keV betrieben werden. Der für eine individuelle Aufnahme angewendete keV-Wert ist in den jeweiligen Bildunterschriften aufgeführt. Als SE-Detektor wird ein Everhart-Thornley-Detektor verwendet.

Für die Aufnahme der EDX-Spektren ist das Gerät mit einem Spektrometer der Fa.

EDAX ausgerüstet. Die Bestimmung von Zusammensetzungen der untersuchten Keramiken erfolgte in Anlehnung an die Beschreibung von EGGERT [52] standardlos.

# Kapitel 4

## Experimentelle Ergebnisse

Bevor mit der Sol-Gel-Technik individuelle Pulver synthetisiert wurden, wurde versucht, mittels kommerziell erhältlichen Pulvern optisch transluzente Keramiken zu erzeugen. Hierfür wurden YAG- und Nd(1%)YAG-Pulver der Firma NANOCEROX verwendet. Die Arbeiten mit den auf dem freien Markt erhältlichen Pulvern sind im ersten Abschnitt dieses Kapitels, Abschnitt 4.1, beschrieben. Die Herstellung der individuellen Pulver wird im zweiten Abschnitt vorgestellt, siehe Abschnitt 4.2.

### 4.1 Arbeiten mit kommerziellen Pulvern

Die Fa. NANOCEROX verwendet für die Produktion ihrer Pulver die Methode der Flammensprühpyrolyse (engl. flame spray pyrolysis, FSP). Der Pulversyntheseweg ist lizenziert von der UNIVERSITÄT MICHIGAN (USA). Er ist für die Herstellung der Pulver aus metallorganischen, alkoholischen Lösungen angepasst [148].

Bei der FSP werden ebenso, wie bei dem im Abschnitt 2.5 vorgestellten Sol-Gel-Syntheseweg, flüssige Vorprodukte verwendet. Im Gegensatz zum Sol-Gel-Verfahren werden die Ausgangslösungen, also die Vorprodukte, bei der FSP aber mit Sauerstoff oder Luft gemischt und als Nebel bei Temperaturen zwischen 1200 °C und 2000 °C verbrannt [20].

Ein kurzer Überblick über die Entwicklung der FSP-Methode ist von ZHANG *et al.* [225] dargelegt worden. Als nachteilig für eine industrielle Anwendung der FSP nennen ZHANG *et al.* im Vergleich mit bis zu dem damaligen Zeitpunkt als konventionell bezeichneten Pulversynthesen 1) die hohen Kosten der Ausgangsmaterialien und 2) eine unzureichende Kontrolle der Partikelmorphologie. Die mit der FSP hergestellten Partikel wiesen bis dahin häufig irreguläre Morphologien auf, woraus sich Nachteile für die Weiterverarbeitung ergaben. In dem vorgestellten Artikel wird dann aber die Synthese von massiven  $\text{ZrO}_2$ -Partikeln beschrieben.

Die Herstellung von massiven, nanoskaligen YAG-Pulvern erreichten MARCHAL *et al.* [137] von der UNIVERSITÄT MICHIGAN. Den Autoren gelang die Synthese durch den Einsatz spezieller Vorprodukte. MARCHAL *et al.* verwenden in ihrer vergleichenden Untersuchung verschiedener Vorprodukte auch eine kommerzielle Pulverprobe der Fa. TAL MATERIALS, INC. (USA). Aus dieser Firma ist die Fa. NANOCEROX hervorgegangen [148]. Des Weiteren findet in der Arbeit von MARCHAL *et al.* eine Version der von BICKMORE *et al.* vorgestellten FSP-Technik Anwendung. Die von BICKMORE *et al.* vorgestellte Technik wird deshalb vermutlich auch von der Fa. NANOCEROX verwendet.

Nach MÄDLER *et al.* ist die FSP in der Lage, gemischte Metalloxidpulver mit Partikeldurchmessern von 1 nm bis 200 nm bei Produktionsraten von 250 g/h aus preiswerten Rohstoffen zu erzeugen. Die Autoren nennen als Vorteil, dass die flüssige Vorstufe der Pulver direkt in dem Brennstoff der FSP gelöst werden kann, wodurch eine einfache Einleitung des Pulvervorprodukts in die Reaktionszone der Flamme erfolgen kann. Durch diese Herangehensweise ist die Sprühmethode sehr flexibel einsetzbar. Die vorhergehend beschriebenen Auswirkungen der Methode auf die Partikelmorphologie und die sich daraus ergebenden Konsequenzen für die Weiterverarbeitung müssen bei der Wahl der Pulverherstellungsmethode aber berücksichtigt werden.

Ein Nachteil der FSP ist, dass die Pulver durch die Synthese möglicherweise nicht in der gewünschten Modifikation vorliegen (siehe dazu den Abschnitt 4.1.1). Es können während der Synthese chemische Verbindungen gebildet werden, die sich erst nach dem Sintern in die gewünschte Phase umwandeln. Des Weiteren können bei der Herstellung von Pulvern mit der FSP Probleme mit der Agglomeration auftreten, sowie mit Pulvern, für die mehrere chemische Komponenten benötigt werden [104].

#### 4.1.1 Charakterisierung der Pulver

Für die Ermittlung der Eigenschaften und für spätere Vergleiche mit den mit der Sol-Gel-Methode hergestellten Pulvern, wurden die Pulver der Fa. NANOCEROX mit den Methoden REM und XRD untersucht. Weitergehend wurden thermische Analysen der beiden unbehandelten Pulver durchgeführt, um das Verhalten der Pulver bei Wärmebehandlungen zu studieren. Die Untersuchungen wurden durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Angaben der Fa. NANOCEROX über die Eigenschaften ihrer Pulver stimmig sind. Veröffentlicht sind die Eigenschaften der Pulver auf der Internetseite der Fa. NANOCEROX [148].

Hinsichtlich der Feststellung der Eigenschaften der Pulver der Fa. NANOCEROX und für die Vergleiche mit den Experimentalpulvern aus Abschnitt 4.2 ist zu beachten, dass die Pulver der Fa. NANOCEROX nach der Synthese „von Haus aus“ kalziniert worden sind. Das

undotierte YAG-Pulver wurde mit 800 °C für 2 h behandelt und das mit Neodym dotierte mit 900 °C für ebenfalls 2 h.

## REM-Untersuchung der Pulver

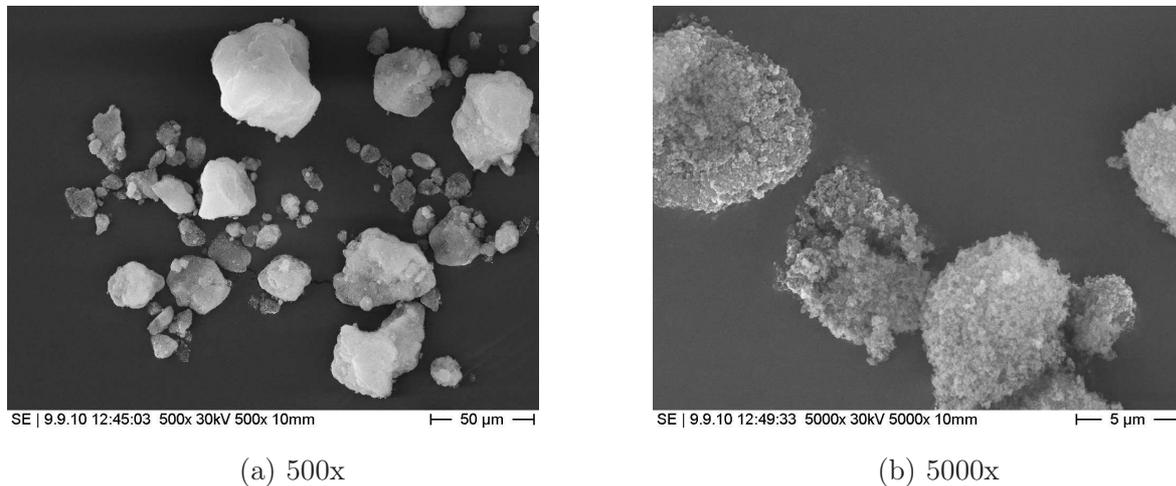


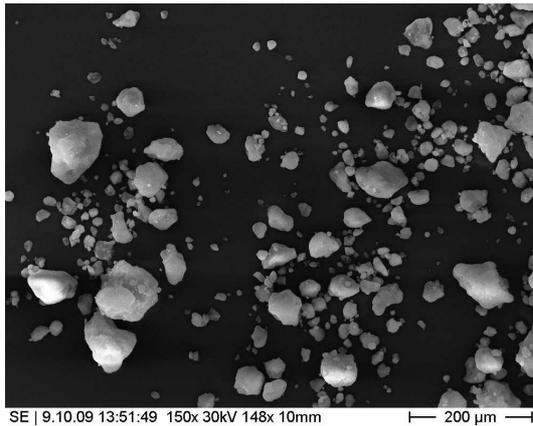
Abbildung 4.1 – Sekundärelektronenbilder des YAG-Pulvers der Firma Nanocerox

REM-Photographien von Pulvern der Fa. NANOCEROX sind in den Abbildungen 4.1 und 4.2 aufgeführt. Abbildung 4.1 zeigt ein YAG-Pulver und Abbildung 4.2 ein Nd:YAG-Pulver. Es wird jeweils ein Übersichtsbild bei geringer Vergrößerung und ein Bild mit hoher Vergrößerung gezeigt.

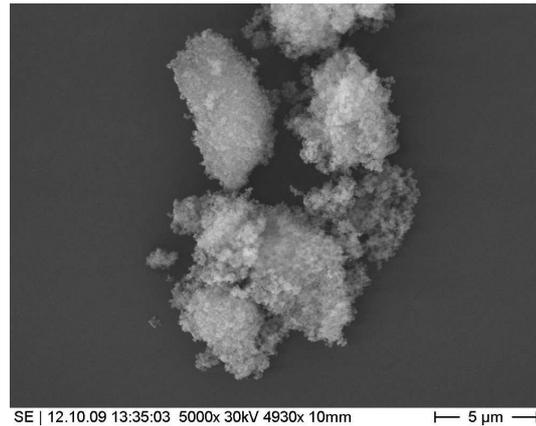
Das Übersichtsbild des undotierten YAG-Pulvers (siehe Abbildung 4.1 (a)) zeigt Agglomerate des Pulver. Die Agglomerate können Durchmesser um die 50  $\mu\text{m}$  aufweisen, aber durchaus auch wesentlich kleiner vorkommen. Schon auf dieser Abbildung ist zu erkennen, dass die sie eine „innere“ Struktur aufweisen. Um diese Struktur aufzuklären wurden Aufnahmen bei höherer Vergrößerung aufgenommen.

Sie zeigen, siehe Abbildung 4.1 (b), dass die Agglomerate des undotierten YAG-Pulvers der Fa. NANOCEROX aus einzelnen Partikeln bestehen, die untereinander keine direkten Verbindungen durch Sinterhälse aufweisen. Vielmehr bilden sie eher ein lockeres Haufwerk, ersichtlich an den vielen Rissen, welche die Agglomerate durchziehen. Die Werte der Durchmesser der Partikel erscheinen relativ homogen, d. h. sie sind zwar nicht alle gleich, die Abweichungen erscheinen aber gering.

Die REM-Bilder des dotierten YAG-Pulvers offenbaren eine dem undotierten Pulver ähnliche Erscheinungsform des Pulverhaufwerks. Auch das dotierte Pulver ist agglomeriert und die Agglomerate bilden wieder Durchmesser um die 50  $\mu\text{m}$  aus (siehe Abbildung 4.2 (a)). Ebenso weisen die Agglomerate eine Substruktur auf, die aus einzelnen Partikeln



(a) 150x



(b) 5000x

Abbildung 4.2 – Sekundärelektronenbilder des Nd:YAG-Pulvers der Firma Nanocerox

aufgebaut ist. Die Partikel scheinen dabei wieder nicht miteinander durch Sinterhalse verbunden zu sein. Auch hier zeigen die Partikel wieder eine eher homogene Verteilung der Werte ihrer Durchmesser.

**Interpretation der REM Bilder** Die REM-Bilder belegen, dass die Teilchengrößen der Primärpartikel der beiden Pulver unter  $1\ \mu\text{m}$  liegen. Damit fallen die Pulver in die Submikrometerklasse (Partikelgrößen von  $1\ \mu\text{m}$  bis  $0,1\ \mu\text{m}$ , d. h.  $1000\ \text{nm}$  bis  $100\ \text{nm}$ ), wenn nicht sogar unter die Klasse der nanoskaligen Pulver (Partikelgrößen zwischen  $100\ \text{nm}$  und  $1\ \text{nm}$ ). Die Einteilung in Klassen erfolgt in der Art, wie sie von WOLFF 2005 [216] verwendet wurde.

Die Partikel der beiden kommerziellen Pulver zeigen weiterhin nahezu Kugelform, wobei die Partikelgrößenverteilung der einzelnen Teilchen auf den REM-Bildern relativ homogen erscheint. Die Partikelgrößenverteilung der Pulver der Fa. NANOCEROX wird in dem folgenden Abschnitt (Abschnitt 4.1.1) noch detaillierter untersucht, wobei dort auch Vergleiche mit der REM-Untersuchung angestellt werden.

Weiterhin veranschaulichen die REM-Bilder die Neigung der Pulver, Agglomerate zu bilden. Die Durchmesser der Agglomerate sind dabei im Vergleich mit der Größe der Primärpartikel deutlich größer.

Agglomerate werden üblicherweise als physikalische und / oder chemische Anhäufungen von miteinander verbundenen Partikeln definiert [165]. Die Bildung von Agglomeraten bei Pulvern ist aufgrund der VAN-DER-WAALS-Kräfte und der elektrostatischen Kräfte zwischen einzelnen Partikeln nahezu nicht zu unterbinden, weshalb Pulver im Allgemeinen immer Agglomerate bilden, die einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Pulver ausüben [174]. Nur über VAN-DER-WAALS- bzw. über andere elektrostatischen Kräfte

miteinander verbundene Agglomerate werden im Sprachgebrauch dabei als *weiche* Agglomerate benannt. Agglomerate, deren Partikel unvollständig miteinander versintert oder anderweitig zementiert sind, werden dagegen als harte Agglomerate bezeichnet [117].

Das lockere Haufwerk der Pulver der Fa. NANOCEROX deutet demnach darauf hin, dass sich die Partikel dieser Pulver durch VAN-DER-WAALS- und / oder elektrostatischen Kräfte zusammenfügen und somit weiche Agglomerate bilden. Unterstützt wird dies durch das Fehlen von festen Verbindungen wie Sinterhälsen.

Wie in der Einleitung zu den experimentellen Ergebnissen beschrieben, bringt die FSP nahezu uniform runde Partikel hervor. Ballonartige Partikel wurden bei der Untersuchung nicht gefunden.

Die REM-Untersuchung der Pulver der Fa. NANOCEROX kann somit die Ergebnisse von MARCHAL *et al.* über massive, nanoskalige YAG-Partikel, beschrieben im einleitenden Abschnitt 4, bestätigen.

### **XRD-Messungen der Pulver**

Die Röntgendiffraktogramme der beiden Pulver (siehe Abbildungen 4.3 und 4.4) zeigen beide die gleiche Abfolge von Intensitätsspitzen. Beide Pulver besitzen identische Winkelwerte ihrer Intensitätsspitzen. Abweichungen treten im Vergleich nur bei den numerischen Werten der Intensitäten auf. Die Probenvorbereitung der Pulver für die Messungen ist im Abschnitt 3.2 beschrieben.

Die Diffraktogramme weisen beide eine einzelne Spitze bei  $\approx 16,7^\circ$  auf, gefolgt von zwei Spitzenpaaren zwischen  $27^\circ$  und  $30^\circ$ , sowie zwischen  $32^\circ$  und  $35^\circ$ . Bei diesen Paaren von Intensitätsspitzen ist die erste Spitze jeweils intensiver, als die zweite Spitze. Zwischen  $40^\circ$  und  $60^\circ$  folgen vier weitere Reflexe bei den Winkelwerten  $\approx 44,5^\circ$ ,  $\approx 49,5^\circ$ ,  $\approx 52,6^\circ$  und  $\approx 58^\circ$ . Die Intensitätswerte nehmen von der ersten der vier Spitzen zur letzten hin ab. Kurz hinter  $\approx 60^\circ$  schließen sich drei flache sehr eng beieinander liegende Spitzen an, wobei sie die letzte der vier zuvor genannten Spitzen überragen. Die Intensitätswerte der drei Spitzen sind relativ identisch. Abschließend befinden sich bei  $\approx 67,5^\circ$  und  $\approx 69^\circ$  zwei weitere flache Spitzen, wobei die bei  $\approx 67,5^\circ$  fast im Untergrund verschwindet.

Der Verlauf des Untergrundes der beiden Röntgendiffraktogramme ist von  $10^\circ$  bis  $70^\circ$  allgemein her von der Intensität abnehmend, aber horizontal flach, wobei die Intensität des Untergrundes als sehr hoch gelten kann. Zwischen  $13^\circ$  und  $14^\circ$  kann des Weiteren ein Merkmal mit geringer Eigenintensität erkannt werden.

**Interpretation der XRD-Messungen** Vergleicht man die Diffraktogramme mit jenen theoretischen bzw. an Einkristallpulvern gemessenen aus dem Abschnitt 3.2, dann ergibt sich, dass in dem Pulver der Fa. NANOCEROX nur  $\text{YAlO}_3$  (YAP) als kristalline

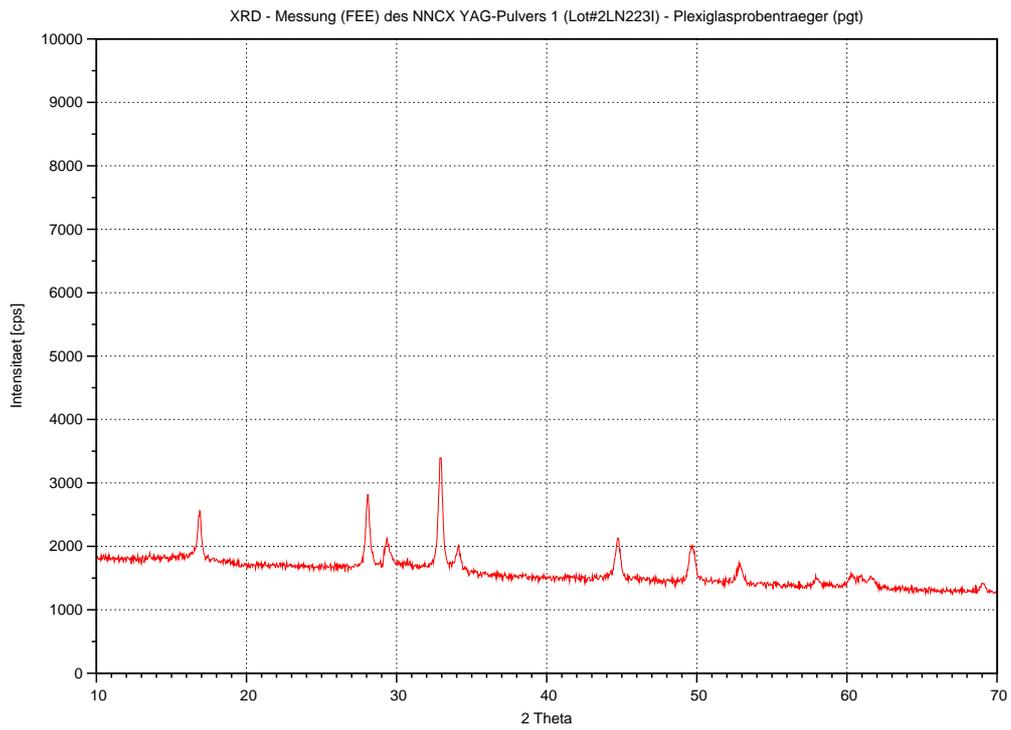


Abbildung 4.3 – XRD-Messung des unbehandelten YAG-Pulvers der Firma Nanocerox

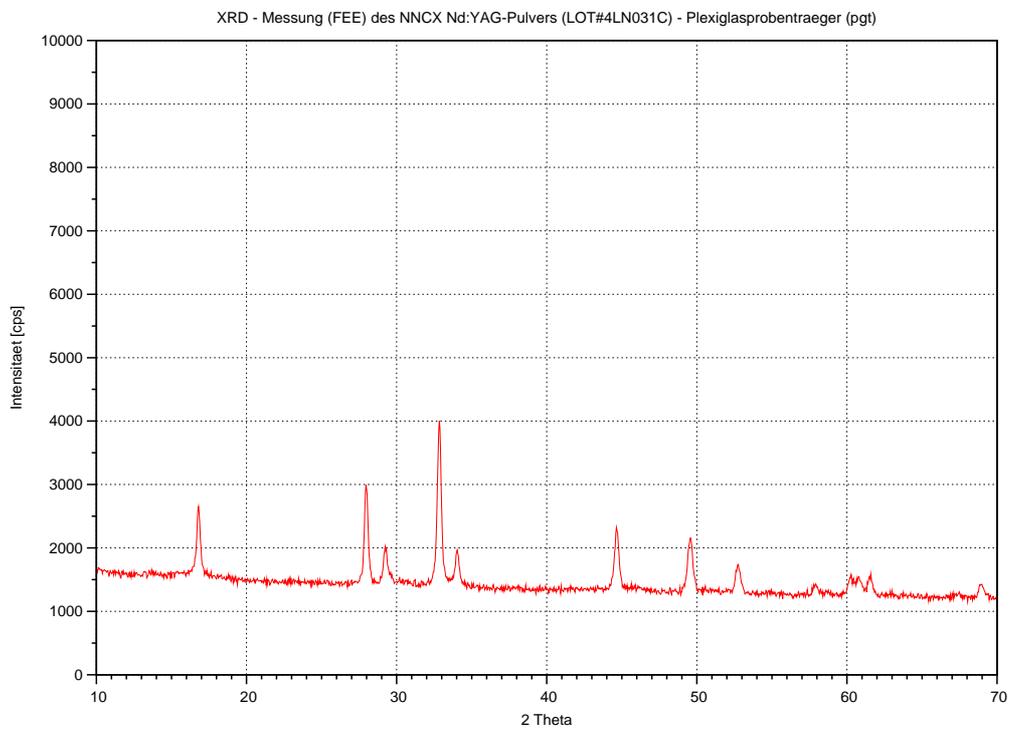


Abbildung 4.4 – XRD-Messung des unbehandelten Nd:YAG-Pulvers der Firma Nanocerox

Phase vorliegt. Die Phase  $\text{YAlO}_3$  ist im Vergleich mit YAG aber defizitär an Aluminium. Da die eigentliche Stöchiometrie der Pulver auf die 3:5-Verbindung eingestellt ist, fehlt somit ein Anteil Aluminium im Diffraktogramm.

Da in dem Diffraktogramm keine „Glashügel“ auftreten, der Untergrund verläuft horizontal flach, und röntgenamorphe Phasen häufig sich über mehrere  $^\circ 2\Theta$  erstreckende flache Erhebungen im Verlauf des Untergrundes zeigen (vergleiche [189]), kann eine röntgenamorphe  $\text{Al}_x\text{O}_y$ -Phase eher ausgeschlossen werden.

MARCHAL *et al.* kommen bei ihren Untersuchungen über geeignete Vorprodukte für die FSP-Herstellung von nanoskaligen YAG-Pulvern im Vergleich mit den hier vorgestellten Ergebnissen zu analogen Befunden. Die Autorengruppe interpretiert die gemessenen Intensitätsspitzen der XRD-Untersuchungen der hergestellten Pulver ebenso als YAP. Sie verwenden im Gegensatz zu dieser Arbeit für die qualitative Phasenanalyse aber die PDF-Datei 01-074-1334. Die Daten jener PDF-Datei beziehen sich aber auf die gleichen kristallographischen Daten, wie sie für die in dieser Arbeit verwendete PDF-Datei 98-000-9974 gelten. Die kristallographischen Daten der genannten PDF-Dateien für YAP wurden von BERTAUT UND MARESCHAL [18] ermittelt (siehe Abschnitt 3.2.3).

Auch bei MARCHAL *et al.* ist eine Teilmenge des Aluminiums der stöchiometrischen YAG-Einwaage mit XRD nicht aufklärbar. Aufgrund von FTIR- und Kleinwinkel-XRD-Messungen erklären die Autoren aber, dass die restliche Teilmenge des Aluminiums durch eine  $\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Y}^{3+}$  Substitution in der Phase  $\text{YAlO}_3$  als  $\text{AlO}_x$ -Polyeder vorliegen und nicht als röntgenamorphe Phase. Die  $\text{AlO}_x$ -Polyeder erscheinen als miteinander verbunden und werden als reguläre Defektstruktur bezeichnet.

Da die Defektstruktur von MARCHAL [138] weiterführend problemlos simuliert werden kann und sie somit eher eine geordnete atomare Struktur ist, die Atomlagen können entsprechend beschrieben werden, wird in der Dissertation von MARCHAL eine bisher nicht beschriebene Phase im pseudobinären System  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  propagiert. Diese Struktur wird als hexagonaler YAG charakterisiert, die sich, im Vergleich mit einem kubischen YAG, aufgrund einer höheren Dichte und einer geringeren Bildungsenthalpie bei der FSP bevorzugt bildet. Nach LAINE *et al.* [116] (R. M. LAINE ist der Doktorvater von J. MARCHAL) erzeugt diese Struktur im Röntgendiffraktogramm Intensitätsspitzen, die denen des YAP gleichen, aber zusätzliche Spitzen mit geringer Intensität, eine bei  $8,2^\circ$  und zwei zwischen  $30^\circ$  und  $32^\circ$ , zeigen.

Tatsächlich sind auf den in dieser Arbeit gemessenen Röntgendiffraktogrammen der beiden Pulver der Fa. NANOCEROX zwischen  $30^\circ$  und  $32^\circ$  noch sehr geringfügige Merkmale erkennbar. Das Röntgenpulverdiffraktogramm des gemahlten YAG-Einkristalls zeigt dort im Vergleich keine Besonderheiten.

Cu-Strahlung erzeugt gewöhnlich einen hohen Untergrund [189]. Die von LAINE *et al.* ermittelten Reflexe zwischen  $30^\circ$  und  $32^\circ$  sind dem entsprechend vermutlich von dem hohen

Untergrund der Cu-Strahlung in den für diese Arbeit ermittelten Röntgendiffraktogrammen überlagert.

Das stufenartige Merkmal zwischen  $13^\circ$  und  $14^\circ$  ist dagegen ein Mess-Artefakt. Es wird aufgrund des verwendeten Gerätes und der Probenherstellung in das Röntgendiffraktogramm eingetragen. Das Merkmal findet sich im Vergleich mit den Diffraktogrammen aus Abschnitt 3.2 ebenso auf den Messungen der reinen Pulver.

### Thermische Analyse der Pulver der Fa. NANOCEROX

Von dem unbehandelten YAG-Pulver wurde eine STA-Analyse ohne zusätzliche FTIR-Messung möglicher entstehender Gasphasen durchgeführt. Die Messung fand in einer dynamischen  $N_2$ -Atmosphäre statt. Im Gegensatz dazu erfolgte die Messung des unbehandelten Nd:YAG-Pulvers in einer dynamischen Luft-Atmosphäre und es wurden die möglicherweise entstehenden Gasphasen analysiert. Die Gesamtmassenänderungen beider Pulver sind mit ungefähr  $-0,7\%$  bzw.  $-0,8\%$  sehr ähnlich.

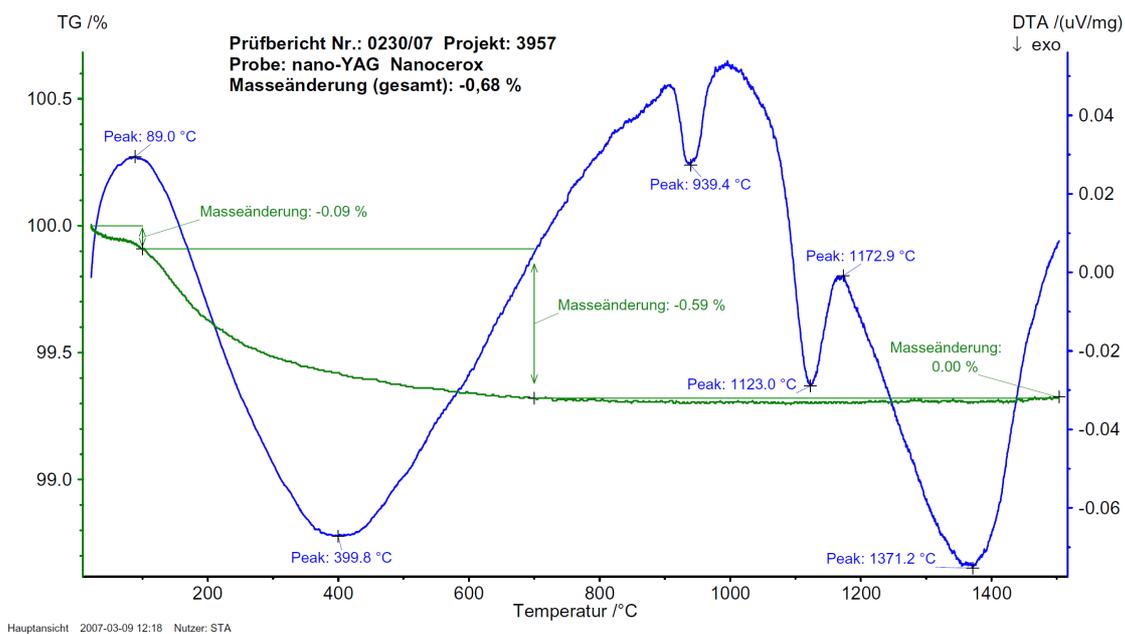


Abbildung 4.5 – Graphische Darstellung der STA-Analyse des YAG-Pulvers der Firma Nanocerox

Die thermischen Ereignisse der beiden TG-Kurven sind wie schon die Gesamtmassenverluste in ihren Erscheinungen im Verlauf der Kurven ähnlich. Für beide Pulver sind ab  $700^\circ\text{C}$  die Massenverluste  $< 0,1\%$ . Die beiden TG-Kurven verlaufen ab dieser Temperatur nahezu horizontal. Unterschiede zwischen den Kurven ergeben sich im Bereich zwischen RT und  $700^\circ\text{C}$

Die TG-Kurve des YAG-Pulvers zeigt zwischen RT und  $\approx 100^\circ\text{C}$  ein geringfügiges, leicht

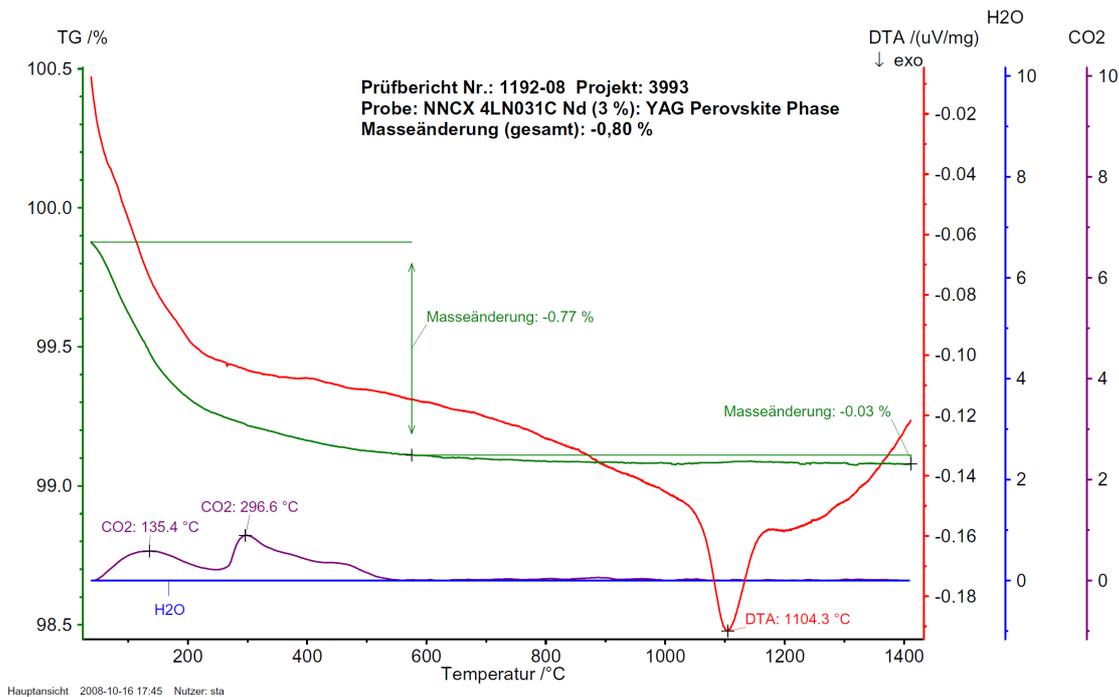


Abbildung 4.6 – Graphische Darstellung der STA-Analyse des Nd:YAG-Pulvers der Firma Nanocerox

wellenförmiges Plateau und beginnt erst nach 100 °C parabelförmig abfallend und weiterführend zu höheren Temperaturen hin bis zum Ende der Messung bei 1500 °C dann flach auszulaufen.

Die TG-Kurve des Nd:YAG-Pulvers zeigt dagegen im Bereich zwischen RT und 700 °C bei  $\approx 180$  °C und bei  $\approx 500$  °C zwei mehr oder minder deutliche Wechsel in der Steigung, die Abnahme verläuft weniger stark, des ebenso wie die TG-Kurve des YAG-Pulvers parabelförmig abnehmenden TG-Kurvenverlaufs.

Im Gegensatz zu den TG-Kurven unterscheiden sich die DTA-Kurvenverläufe der beiden Pulver signifikant. Die DTA-Kurve des YAG-Pulvers verläuft in großen Wellen und im direkten Vergleich dazu, die DTA-Kurve des Nd:YAG-Pulvers eher sanft linear.

Die DTA-Kurve des YAG-Pulvers zeigt insgesamt vier Wellen, mit Maxima, d. h. Wendepunkten im Charakter der Kurven, bei  $\approx 90$  °C, bei  $\approx 400$  °C, bei  $\approx 1000$  °C und bei  $\approx 1370$  °C. Die erste Welle entspricht einem eher schwachen endothermen Ereignis, die zweite besitzt einen exothermen Charakter, geht dann wieder in einen endothermen über und ändert sich danach anschließend in ein weiteres exothermes Ereignis, wobei die Kurve zwischen 1370 °C und dem Ende der Messung bei 1500 °C eher wieder endothermen Charakter aufweist. Zusätzlich erscheinen im Kurvenverlauf bei  $\approx 940$  °C und bei  $\approx 1120$  °C zwei deutliche exotherme Ereignisse auf der DTA-Kurve.

Die DTA-Kurve des Nd:YAG-Pulvers nimmt dagegen ab RT sofort einen exothermen Charakter an und folgt dann mit einem Wechsel in der abnehmenden Steigung bei  $\approx 180$  °C im Grunde dem Verlauf der TG-Kurve; d. h. nach dem Wechsel in der Steigung bei

$\approx 180^\circ\text{C}$  geht die Kurve in eine temporäre Stagnation der Veränderung der DTA-Kurve über, wobei ab  $\approx 400^\circ\text{C}$  der exotherme Charakter der DTA-Kurve wieder langsam zuzunehmen beginnt, um dann bei  $\approx 1200^\circ\text{C}$  ein lokales Minimum zu zeigen, nachdem die Kurve anschließend wieder flach in einen endothermen Charakter übergeht. Bei  $\approx 1100^\circ\text{C}$  zeigt die Kurve ein denen des YAG-Pulvers ähnliches deutliches exothermes Ereignis.

Beim Nd:YAG-Pulver wurde während der Messung die Entwicklungen der Gase  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  analysiert. Die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$  lag über den gesamten abgetasteten Temperaturbereich unter der Nachweisgrenze. Andere Gase wurden während der Messung der thermischen Effekte nicht registriert.

$\text{CO}_2$  bildete sich hauptsächlich in zwei Wellen mit Maxima bei den Temperaturen  $135^\circ\text{C}$  und  $300^\circ\text{C}$ . Das zweite Maximum fiel dabei relativ zum ersten intensiver aus. Nach dem zweiten Maximum nahm die Entwicklung stetig ab und nach  $\approx 550^\circ\text{C}$  wurde bis  $700^\circ\text{C}$  kein  $\text{CO}_2$  mehr registriert. Zwischen  $700^\circ\text{C}$  und  $1100^\circ\text{C}$  bildete die Kurve noch geringfügige Wellen, welche deutlicher ausfallen als das Rauschen des Untergrundes.

**Interpretation der STA Untersuchung** Die in den STA-Untersuchungen auftretenden Gewichtsverluste führen in Verbindung mit dem frei werdenden  $\text{CO}_2$  und der Form der durch die DTA-Kurven aufgezeigten thermischen Ereignisse zu der Vermutung, dass zwischen  $\approx 100^\circ\text{C}$  und  $\approx 900^\circ\text{C}$  Restbestandteile der Pulvervorprodukte aus der Pulversynthese zersetzt werden. Aus den geringen gesamten Massenverlusten wird aber ersichtlich, dass beide Pulver nur noch wenig Rückstände aus der Pulversynthese aufweisen.

Das schwache endotherme Ereignis zu Beginn der thermischen Analyse bei Temperaturen  $< 100^\circ\text{C}$  deutet dagegen eher auf mögliche Desorptions- anstatt auf Desintegrationsreaktionen hin, obwohl keine signifikanten Gasentwicklungen gemessen wurden.

Die relativ diskreten exothermen Ereignisse zwischen  $\approx 900^\circ\text{C}$  und  $\approx 1200^\circ\text{C}$ , zwei bei dem undotierten Pulver und eins bei dem dotierten, können als Phasentransformationsreaktionen interpretiert werden. Näheres wird dazu in den XRD-Untersuchungen der aus den Pulvern hergestellten Keramiken im Abschnitt 4.1.3 ausgeführt. Das sehr breite exotherme Ereignis zwischen  $\approx 1000^\circ\text{C}$  (für das YAG-Pulver) bzw.  $\approx 900^\circ\text{C}$  (für das Nd:YAG-Pulver) und  $\approx 1500^\circ\text{C}$  kann als Auskristallisation des Pulverhaufwerks ausgelegt werden. Die Unterschiede zwischen den Intensitäten der Muster der thermischen Ereignisse können im Allgemeinen und offensichtlich auf verschiedene Messatmosphären zurückgeführt werden [210].

## Ergebnisse der Partikelgrößenverteilungsanalysen

Aus dem Abschnitt der REM-Untersuchung der Pulver der Fa. NANOCEROX (siehe Abschnitt 4.1.1) ist bekannt, dass die Pulver Agglomerate bilden. Um die räumlichen Aus-

dehnungen der Agglomerate und möglicherweise auch die Größe der Primärpartikel zu bestimmen, wurden an dem YAG-Pulver Korngrößenverteilungsmessungen mit den im Abschnitt 3.4 vorgestellten Methoden vorgenommen. Es wurden drei Methoden auf die Pulver angewendet, um die Ergebnisse der Methoden miteinander zu vergleichen.

Die Erläuterungen und Vergleiche der Messungen finden, falls sie aus den einzelnen Messungen hervorgehen, die Ergebnisse der Messungen sind von Methode zu Methode verschieden detailliert, anhand der Verteilungssummenkurve, der Häufigkeitsverteilung und des  $d_{50}$ - bzw. des  $d_{90}$ -Wertes statt (zur Erläuterung siehe Abschnitt 3.4).

**Ergebnisse der Fa. Fritsch** Von der Fa. FRITSCH wurden zwei Messungen des Pulvers durchgeführt. Für beide Messungen war das Pulver in einer 0,1 vol-% Natrium-Pyrophosphat-Lösung (Tetranatriumdiphosphat:  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) aufgelöst.

Die erste Messung (siehe Abbildung 4.7) erfolgte, nachdem das aufgelöste Pulver in einem handelsüblichen Ultraschallbad für ungefähr 30 s beschallt wurde. Für die zweite Messung, dargestellt auf Abbildung 4.8, wurde eine zweite Pulverprobe mit einem Desintegratorstab der Fa. BANDELIN (Modell: HD 70) für wiederum 30 s behandelt.

Der Messbereich betrug bei beiden Messungen  $0,1 \mu\text{m}$  bis  $53,1 \mu\text{m}$ . Gemessen wurde über 51 Kanäle, d. h. die Kanalbreite betrug z. B. von  $0,91 \mu\text{m}$  bis  $1,1 \mu\text{m}$  (Kanalgrenze = Klassengrenze). Die Probe wurde pro Kanal 64 Mal vollautomatisch abgetastet. Jeder Kanal wurde 100 Mal gemessen. Bei der ersten Messung betrug die Strahlabsorption 13,5 %, bei der Zweiten 12,1 %. Die graphischen Darstellungen der beiden Messungen zeigen die Kornverteilungsfunktionen  $Q$  und  $q$  in der Einheit Volumenprozent, aufgetragen gegen den Teilchendurchmesser in  $\mu\text{m}$ .

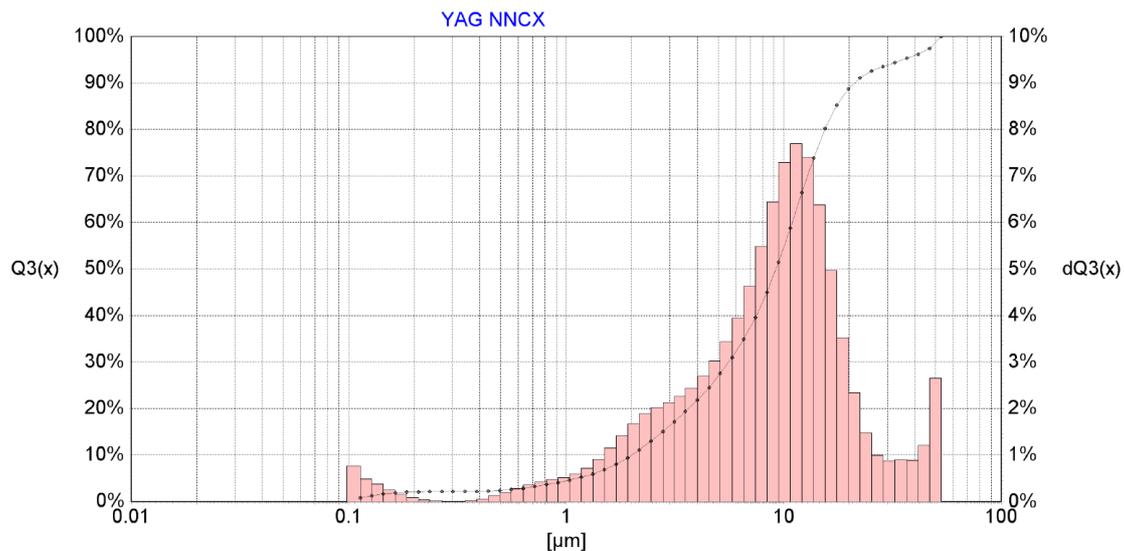


Abbildung 4.7 – Graphische Darstellung der Korngrößenverteilungsmessung des YAG-Pulvers der Fa. NANOCEROX der Fa. FRITSCH ohne den Einsatz eines Ultraschalldesintegrators

Die Kornverteilungsfunktionen der ersten Messung der Fa. FRITSCH des YAG-Pulvers

der Fa. NANOCEROX zeigen, dass der Großteil der gemessenen Partikel Korngrößen um die  $10\ \mu\text{m}$  aufweist. Der  $d_{50}$ -Wert beträgt entsprechend auch  $9,2\ \mu\text{m}$ . Mit einem  $d_{90}$ -Wert von  $21,3\ \mu\text{m}$  erstreckt sich die Verteilung der Korngrößen aber über einen relativ breiten Bereich und der Großteil der gemessenen Teilchen besitzt Korngrößen zwischen  $1\ \mu\text{m}$  und  $20\ \mu\text{m}$ . Ein geringer Teil von  $\approx 3\%$  zeigt weiterhin Korngrößen  $< 1\ \mu\text{m}$ .

Analog dazu ist die Steigung der Verteilungssummenkurve  $Q$  bei Korngrößen zwischen  $0,1\ \mu\text{m}$  und  $1\ \mu\text{m}$  sehr flach, zwischen  $1\ \mu\text{m}$  und  $10\ \mu\text{m}$  dann exponentiell ansteigend und weitergehend zwischen  $10\ \mu\text{m}$  und  $50\ \mu\text{m}$  wieder abflachend bis nahezu linear. Die Verteilungsdichte  $q$  korreliert entsprechend mit dem Verlauf der Summenkurve.

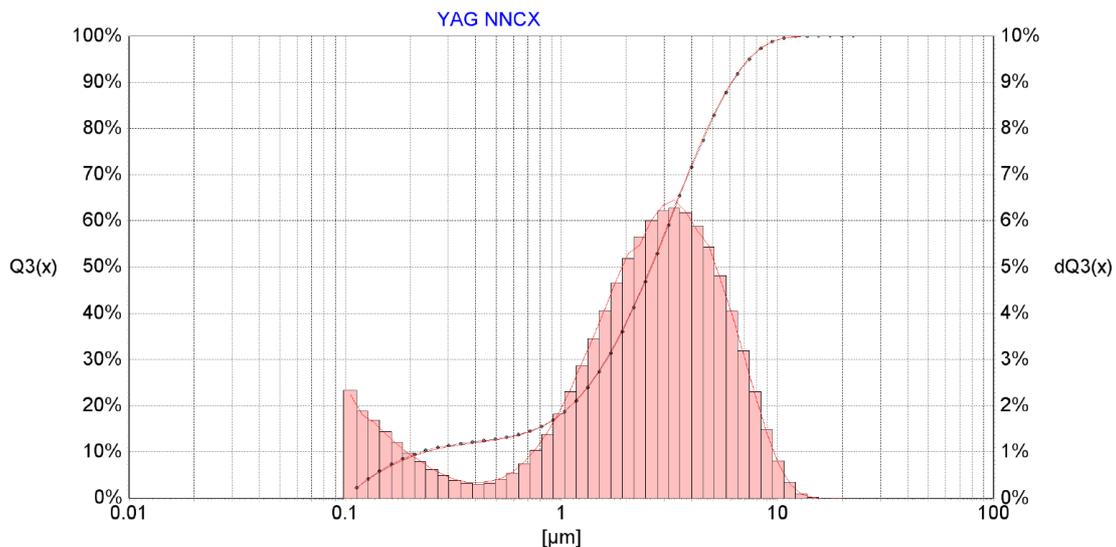


Abbildung 4.8 – Graphische Darstellung der Korngrößenverteilungsmessung der Fa. FRITSCH nach dem Einsatz eines Ultraschalldesintegrators auf das YAG-Pulver der Fa. NANOCEROX

Im Vergleich mit den Kornverteilungsfunktionen der ersten Messung zeigen die Funktionen der zweiten Messung eine deutliche Veränderung. Zwischen  $0,1\ \mu\text{m}$  und  $1\ \mu\text{m}$  ist die Steigung der Summenkurve zwar nahezu analog flach, wie die Kurve der ersten Messung, mit  $\approx 10\%$  ist sie aber deutlich höher. Bei  $1\ \mu\text{m}$  befindet sich dann ein Wendepunkt im Verlauf und die Steigung nimmt stark zu, um dann geradlinig bis  $10\ \mu\text{m}$  steil anzusteigen. Nach  $10\ \mu\text{m}$  läuft die Kurve dann aus. Analog dazu zeigt das Blockdiagramm der Dichtefunktion eine glattere, glockenartige Form, mit dem Maximum zwischen  $3\ \mu\text{m}$  und  $4\ \mu\text{m}$ , sowie Randpunkten bei  $\approx 0,4\ \mu\text{m}$  und  $\approx 10\ \mu\text{m}$ . Weitere Anteile der Dichtefunktion reichen dann über  $\approx 0,4\ \mu\text{m}$  hinaus in den nanoskaligen Bereich.

Entsprechend sind im Vergleich mit der ersten Messung die  $d$ -Werte der zweiten Messung zu kleineren  $\mu\text{m}$ -Beträgen verschoben. Der  $d_{50}$ -Wert der zweiten Messung beträgt  $2,6\ \mu\text{m}$  und der  $d_{90}$ -Wert  $6,2\ \mu\text{m}$ .

Die gemessene Teilchenverteilung ist bei beiden Messungen nicht unimodal, sondern über einen weiten Bereich verstreut, welches sich durch das Plateau in der Summenkurve ausdrückt. Die Veränderungen in dem Pulver, die durch die zweite Messung dokumentiert

werden, können auf den Einsatz des Desintegratorstabes zurückgeführt werden. Durch die höhere Leistung und die direktere Energieübertragung durch das Eintauchen des Stabes in die Suspension, werden die Agglomerate des Pulvers aufgebrochen und zu kleineren Agglomeraten zermahlen. Da nachweisbar auch der nanoskalige Anteil an Teilchen im Pulver steigt, nimmt der Anteil an freien Primärpartikeln zu.

Der angegebene  $d_{50}$ -Wert der zweiten Messung von  $2,6 \mu\text{m}$  entspricht demnach nicht der durchschnittlichen Korngröße der Primärpartikel. Bei den Messungen der Fa. FRITSCH werden die Ausdehnungen der Agglomerate registriert.

**Ergebnisse der Fa. Schäfer Tec** Von der Fa. SCHÄFER TEC wurden insgesamt drei Messungen des YAG-Pulvers durchgeführt. Bei der ersten Messung war das Pulver in normalem Leitungswasser ohne Ultraschallbehandlung dispergiert, für die zweite Messung wurde das Pulver wieder in normalem Leitungswasser dispergiert, dann aber für 5 min in einem handelsüblichen Ultraschallbad beschallt, und bei der dritten Messung wurde für die Suspension deionisiertes Wasser verwendet und anschließend für 10 min im Ultraschallbad beschallt.

Die Software des Gerätes gab für die Auswertung der Korngrößenverteilung nur die Dichteverteilung als Säulendiagramm aus. Die Höhe einer Säule gibt die Teilchenkonzentration in ml als Funktion des Durchmessers in nm an. Summenkurven wurden weder erstellt, noch sind detaillierte Angaben über die Bedingungen der Auswertung verfügbar. In den Abbildungen 4.9 bis 4.11 sind die Säulendiagramme der drei Messungen dargestellt.

Die Abbildung der ersten Messung zeigt eine Reihe eher ungeordneter Säulen unterschiedlicher Höhe zwischen 200 nm und 620 nm, wobei die Säule bei 620 nm sehr weit außen liegt, d. h. keine nähere Verbindung zu den restlichen Säulen aufweist. Zwischen 500 nm und 600 nm werden keine Teilchen gemessen. Die höchste Säule liegt ungefähr in der Mitte der Verteilung bei 370 nm. Sie ist im Vergleich mit den restlichen Säulen mehr als doppelt so hoch.

Das Säulendiagramm kann als eher flache, symmetrische, glockenartige Verteilung der Teilchen interpretiert werden. Der  $d_{50}$ -Wert wird geschätzt bei  $\approx 370$  nm liegen. Somit beträgt die durchschnittliche Partikelgröße nach dieser Messung um die  $370 \text{ nm} \pm 200 \text{ nm}$ .

Bei der zweiten Messung sind die Säulen eher zu kleineren Teilchendurchmessern verschoben. Die höchste Säule liegt bei 230 nm. Die Masse der Säulen ist subjektiv im Vergleich mit der ersten Messung auch leicht schief verteilt, so dass die Säulen zwischen 60 nm und 260 nm wesentlich mehr Fläche aufweisen, als zwischen 260 nm und 480 nm, wo das Ende der Säulen zu größeren Teilchendurchmessern begrenzt ist.

Der  $d_{50}$ -Wert kann durch die Schiefe der Verteilung auf 200 nm geschätzt werden. Die Masse der gemessenen Teilchen besitzt demnach Korngrößen von 100 nm bis 300 nm, ge-

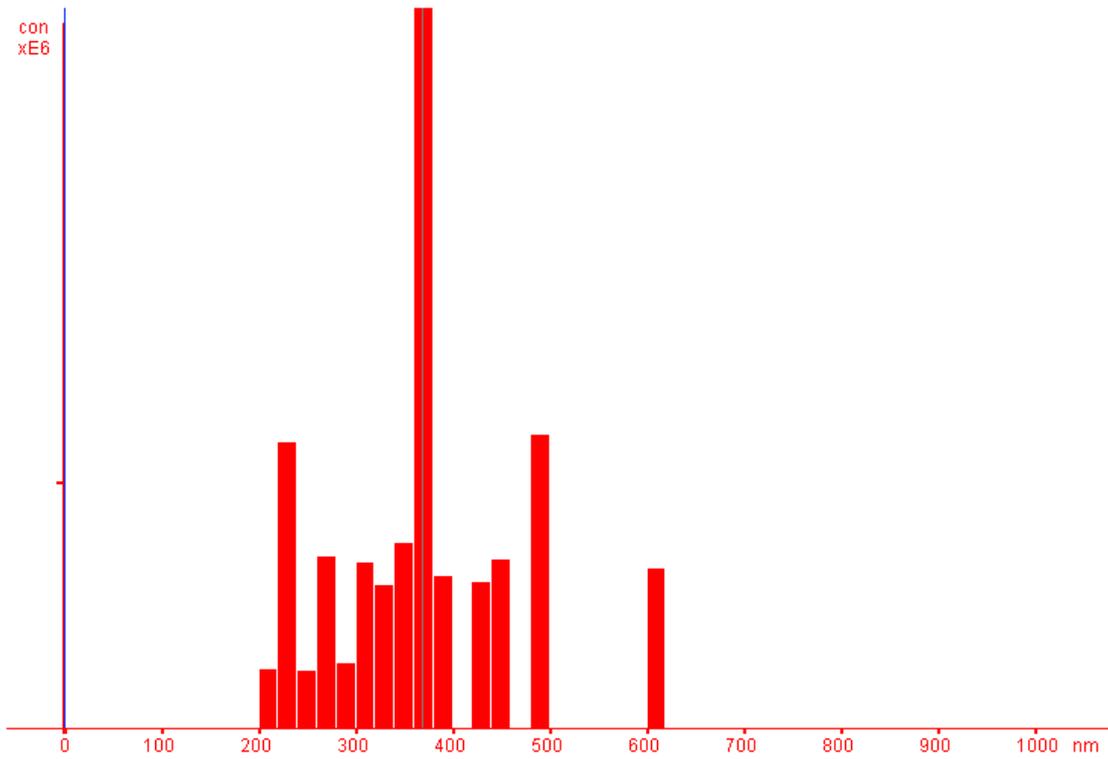


Abbildung 4.9 – Graphische Darstellung der Korngrößenverteilungsmessung 1 (Leitungswasser, unbeschalt) der Fa. SCHÄFER TEC

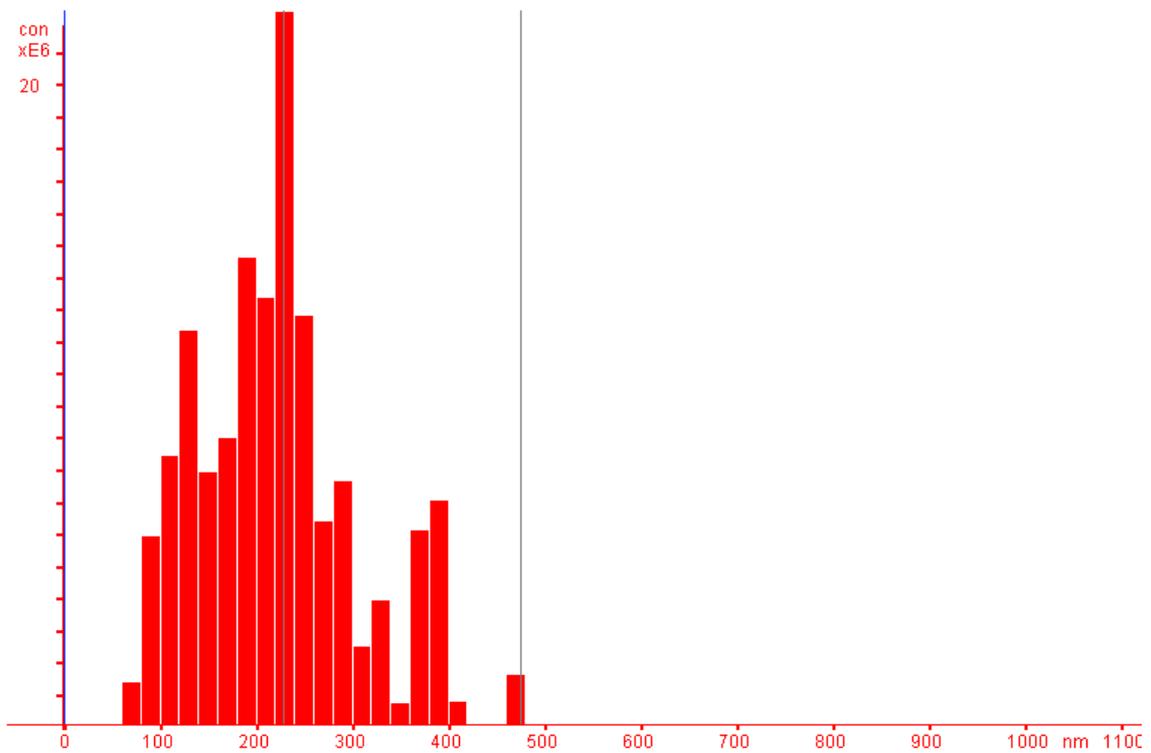


Abbildung 4.10 – Graphische Darstellung der Korngrößenverteilungsmessung 2 (Leitungswasser, beschalt) der Fa. SCHÄFER TEC

ringe Mengen von Agglomeraten weisen noch Korngrößen von 300 nm bis 500 nm auf und noch geringere Mengen an Teilchen sind kleiner als  $75 \text{ nm} \pm 25 \text{ nm}$ .

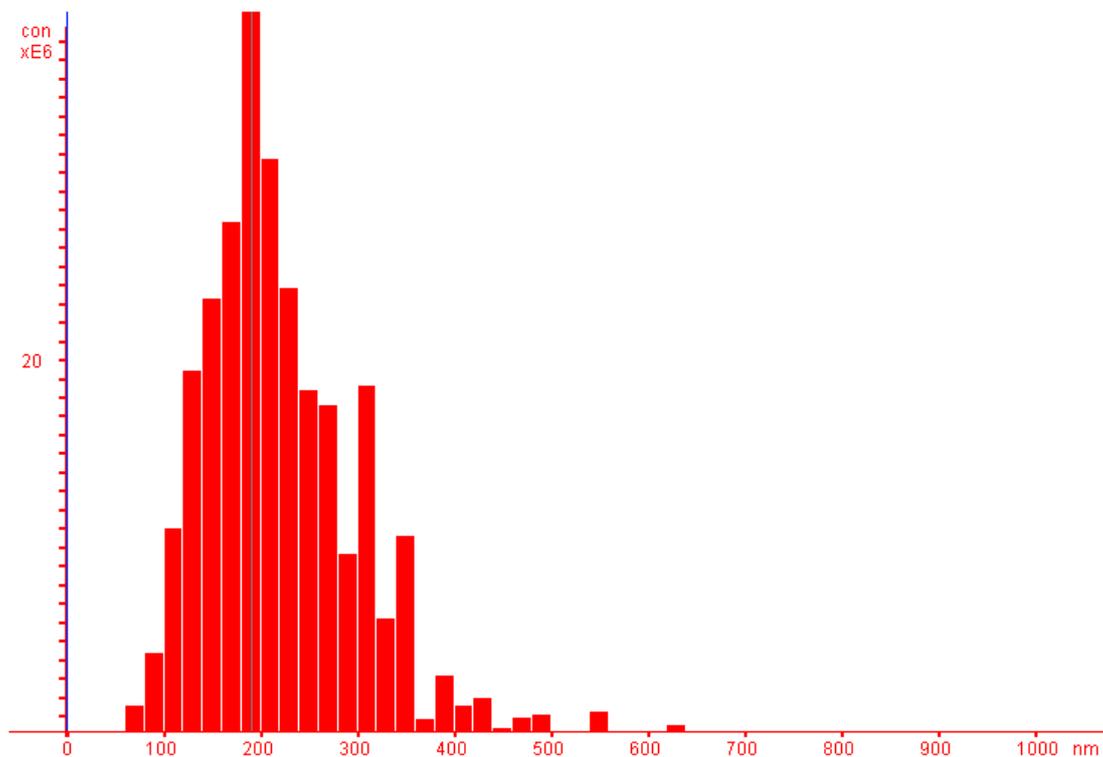


Abbildung 4.11 – Graphische Darstellung der Korngrößenverteilungsmessung 3 ( $\text{D}_2\text{H}_2\text{O}$ , beschallt) der Fa. SCHÄFER TEC

Die dritte Messung ist gekennzeichnet von einer noch deutlicheren Verschiebung zu Korngrößen zwischen 100 nm und 300 nm. Zeigt die Verteilung der Säulen der zweiten Messung noch eine eher bauchige Form, ist die Verteilung der dritten Messung eher spitz um den Wert von 200 nm verteilt. Auch die höchste Säule hat sich wiederum leicht zu kleineren Korngrößen verschoben und liegt bei 190 nm. Geringe Mengen sind wieder kleiner als  $75 \text{ nm} \pm 25 \text{ nm}$ , zu höheren Korngrößen reicht die Verteilung flach auslaufend bis kleiner als  $\approx 700 \text{ nm}$ .

Wie schon bei den Messungen der Fa. FRITSCH zeigt sich auch bei den Messungen mit dem Gerät der Fa. SCHÄFER TEC wieder deutlich, dass das YAG-Pulver der Fa. NANOCEROX aus Agglomeraten bestehen, die erst durch eine Beschallung im Ultraschallbad aufgeschlossen werden.

Eine Verlängerung der Beschallung äußert sich erwartungsgemäß in einer Homogenisierung der Verteilung und in einer Verschiebung zu kleineren Teilchengrößen, welches sich vor allem in der dritten Messung ausprägt. Ein Einfluss des Unterschiedes in dem Dispergiermittel, normales Leitungswasser oder  $\text{D}_2\text{H}_2\text{O}$ , kann aber nicht eindeutig festgestellt werden. Die Effekte werden vermutlich durch den Einfluss der Ultraschalldesintegration überlagert.

Der Wert der höchsten Säule der dritten Messung von 190 nm kann als Richtwert für eine numerische Orientierung der räumlichen Ausdehnungen der Masse der gemessenen Teilchen verwendet werden. Aber wie schon bei der Interpretation der Messungen der Fa. FRITSCH zuvor, werden auch bei der dritten Messung der Fa. SCHÄFER TEC eher Agglomerate gemessen, als die Primärpartikel.

**Ergebnisse der BAM** Bei der BAM sind wiederum drei Messungen des YAG-Pulvers durchgeführt worden. Für die drei Messungen wurde das Pulver unter dem Zusatz des Dispergierhilfsmittels CE64 von DOLAPIX in  $\text{D}_2\text{O}$  dispergiert. Das Dispergierhilfsmittel war notwendig, um die Suspension für die Messung zu stabilisieren. Vor der eigentlichen Messung wurde die Suspension wieder mit einem Ultraschall-Desintegrator beschallt: Fa. BRANSON, Modell: Sonifier 450. Die Beschallungsdauer betrug bei allen drei Messungen 3 min.

Die Messungen sind in der Abbildung 4.12 zusammengefasst dargestellt. Unterschiede bestehen zwischen den Messungen in der Größe der dispergierten Masse des Pulvers und daraus resultierend bei dem eingesetzten Volumen an Dispergierhilfsmittel. Bei der ersten Messung (blaue Kurven) wurden 20 gew-% Pulver und 1,2 gew-% CE64 verwendet, bei der zweiten Messung (rote Kurven) nur noch 10 gew-% Pulver und 1,2 gew-% CE64 und bei der dritten Messung (schwarze Kurven) kamen 9 gew-% Pulver und 1,0 gew-% zum Einsatz, welches im Vergleich mit den beiden vorhergehenden Messungen einer eher wässrigen Suspension entspricht.

Bei allen drei Messungen wurde mit der vorhandenen Auswertungssoftware aus den numerischen Werten Verteilungssummenkurven erstellt und daraus entsprechend die Klassenmengen ermittelt. Die Darstellung erfolgt mit der relativen Partikelgrößenverteilung gegen die logarithmische Darstellung der Korngröße in  $\mu\text{m}$ .

Die Summenkurven aller drei Messungen reichen über einen relativ weiten Bereich von  $\approx 1 \text{ nm}$  bis  $\approx 1 \mu\text{m}$ . Es bestehen leichte Abweichungen zwischen den Lagen der Summenkurven hinsichtlich der Teilchengröße. Die dritte Messung ist zu etwas größeren Teilchengrößen verschoben, im Gegensatz zu den anderen beiden Messungen. Die Steigungen der Summenkurven sind zwischen  $\approx 20 \text{ nm}$  bis  $\approx 100 \mu\text{m}$  offensichtlich konstant. Die Steigungen der Summenkurven der zweiten und der dritten Messung sind nahezu analog, nur die Steigung der Summenkurve der ersten Messung weicht im Vergleich mit den beiden anderen leicht ab und erscheint etwas steiler.

Daraus resultierend ergeben sich für die Teilchengrößenverteilungen Glockenkurven mit Maxima um die 50 nm. Unterschiede zwischen den drei Teilchengrößenverteilungen ergeben sich aus den Abweichungen entsprechend der Summenkurven. Die Flanken der Glockenkurve der zweiten Messung sind etwas breiter, als die Flanken der Glockenkurve der ersten Messung. Die Glockenkurve der ersten Messung ist im Vergleich mit der zwei-

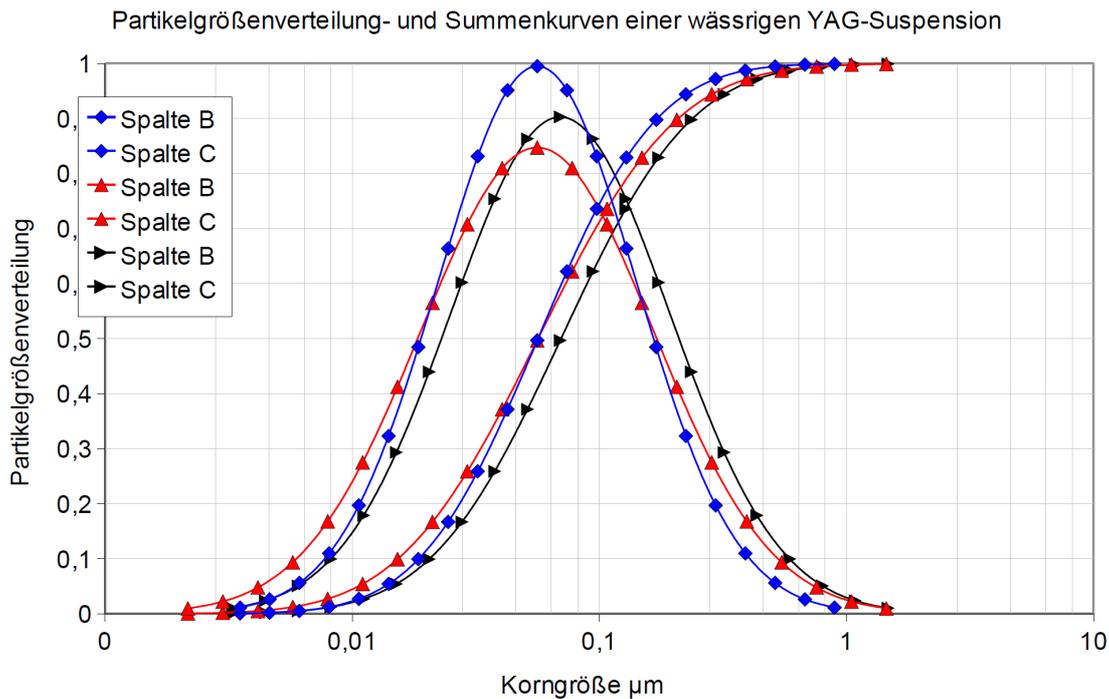


Abbildung 4.12 – Graphische Darstellung der Korngrößenverteilungsmessungen der BAM. Die Beschreibung der Graphik hinsichtlich der Farbe der Kurven ist im Text enthalten.

ten Messung auch relativ höher. Die Glockenkurve der dritten Messung ist wieder leicht zu größeren Teilchengrößen verschoben und liegt in ihrer Ausprägung aber zwischen der ersten und der zweiten Messung.

Die d-Werte der Messungen unterscheiden sich wie die Funktionen geringfügig. Der d-Wert der ersten Messung liegt bei 57 nm, der der zweiten Messung bei 56 nm und der der dritten bei 70 nm. Die  $d_{90}$ -Werte wurden nicht explizit ermittelt, aus den Kurven kann aber abgelesen werden, dass sie untereinander ähnlich marginale Abweichungen zeigen würden.

Für alle drei Messungen folgen aus den Teilchengrößenverteilungen, dass die Pulver unimodale Verteilungen der Partikel mit einer durchschnittlichen Korngröße um die 60 nm aufweisen, wobei einzelne Partikel auch über Teilchengrößen im einstelligen Nanometerbereich verfügen können, aber die durch die Vorbehandlung nicht aufgebrochene Agglomerate entsprechend noch bis zu 1  $\mu\text{m}$  groß sein können. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Messungen können auf die verschiedenen Suspensionen zurückgeführt werden, da bei allen drei Messungen die Suspension in gleicher Art vorbehandelt wurde.

**Interpretationen und Vergleiche der Korngrößenverteilungsmessungen** Werden die Messergebnisse der Firmen FRITSCH, SCHÄFER TEC und der BAM mit den REM-Aufnahmen bzw. der Angabe der Fa. NANOCEROX über die durchschnittliche Korngröße ihrer YAG-Pulver verglichen (siehe Abschnitt 4.1.1), dann erreicht einzig die Mess-

methode der BAM mit durchschnittlichen Partikelgrößen von  $\approx 60$  nm noch Werte, die den Angaben der Fa. NANOCEROX von 50 nm nahe kommen. Bei den anderen Werten, jeweils die kleinste Messung, von  $2,6 \mu\text{m}$  (FRITSCH) bzw. 190 nm (SCHÄFER TEC), ist die Abweichung teilweise extrem groß.

Aus den vorgestellten Messergebnissen geht entsprechend deutlich der Einfluss der Agglomerate auf die Messungen hervor. Werden die Agglomerate vor der Messung nicht ausreichend durch geeignete Maßnahmen desintegriert, dann wird nicht die Größenverteilung der Primärpartikel registriert, sondern die Ausdehnungen der Agglomerate. Als sinnvolle Maßnahmen, um die Agglomerate von Pulvern aufzubrechen, kann die direkte Beschallung der Suspensionen mit Ultraschalldesintegratorstäben ausgemacht werden; aber auch die Einstellung der Suspensionen mit Dispergierhilfsmitteln kann als sehr wichtig gelten, da gerade die Kombination beider Prozeduren zu den am besten übereinstimmenden Ergebnissen führte.

Mit Hilfe der REM-Untersuchung der Pulver aus Abschnitt 4.1.1, kann anhand der Messungen der BAM und der durch die Ergebnisse der beiden anderen Messungen aufgezeigten Tendenz der Pulver bei Energieeinwirkung zu kleineren Teilchen zu zerfallen, die Angabe der Fa. NANOCEROX (siehe [148]) über den durchschnittlichen Partikeldurchmesser der YAG- bzw. Nd:YAG-Pulver von 50 nm, aufgrund der Vergleiche von REM-Bildern mit den Partikelgrößenanalysen, als bestätigt gelten.

Allgemein sind die Pulver sehr homogen verteilt. Die Partikelgrößenverteilung liegt in einem engen Korridor. Neben der hauptsächlich auftretenden Partikelgröße von  $\approx 50$  nm treten wenig andere Teilchengrößen auf.

Da grundsätzlich keine der verglichenen Methoden Ergebnisse liefert, denen eindeutig vertraut werden kann, weil zur Interpretation der Ergebnisse jeder Technik immer auch REM-Bilder hinzugezogen werden sollten, wird auf Korngrößenverteilungsanalysen bei den Pulvern im Abschnitt 4.2, dem zweiten Teil der experimentellen Arbeiten dieser Untersuchungsreihe, verzichtet.

Ähnlich argumentierten ESHEL *et al.* [54] in ihrer Arbeit bei der Untersuchung von Tonmineralaggregaten in Böden beim Vergleich von verschiedenen Methoden wie Sieben oder Pipettieren mit der Laserstreuung. Sie kamen zu dem Schluss, dass bei der Anwendung der Methode immer von den Vor- bzw. Nachteilen ausgegangen werden muss. Aufgrund der einfachen Verfügbarkeit des Rasterelektronenmikroskops und der universalen Anwendungsmöglichkeiten des Gerätes wird für die weiteren Untersuchungen allein diese Methode herangezogen.

## 4.1.2 Formgebung der kommerziellen Pulver

Die Formgebung des YAG- bzw. Nd:YAG-Pulvers der Fa. NANOCEROX erfolgte allgemein mit der im Abschnitt 3.6 vorgestellten Kondom-Methode. Für die Ermittlung des Zusammenhangs zwischen dem Einfluss der Formgebung auf die anschließende Sinterung, d. h. um einen Eindruck der Auswirkungen der Formgebung auf die Mikrostruktur der Keramiken zu bekommen, wurden 12 Grünkörper hergestellt, die mittels der im Abschnitt 3.6.2 vorgestellten Quecksilberporosimetrie tiefergehend untersucht wurden.

Es wurden jeweils 6 YAG- und 6 Nd:YAG-Grünkörper hergestellt. Die Pulver wurden mit der kaltisostatische Presse 1 gepresst. Die Verdichtung der 6 + 6 Grünkörper erfolgte bei den Drücken 100 MPa, 200 MPa, 300 MPa, 400 MPa, 500 MPa und 600 MPa. Die Haltezeit bei den jeweiligen Drücken betrug immer 30 s.

Für die Untersuchung, da die Probenkammer des Quecksilberporosimetrierätes relativ klein ist, wurden die gepressten Grünkörper mit einer handelsüblichen Beißzange in kleinere Stücke zerteilt. Die Stücke wurden entsprechend ihrer räumlichen Lokalität im Grünkörper nach Rand bzw. Kern sortiert. Somit entstanden 24 messbare Proben. Die Ergebnisse der Untersuchung der 24 Proben werden folgend vorgestellt.

### Ergebnisse der Untersuchung der Grünkörper (Hg-Porosimetrie)

Als Beispiel für die 24 Messungen wird die kombinierte Darstellung einer aus kumulativen Porenvolumen und spezifischem Porenvolumenanteil jeweils als Funktion des Porenradius bestehenden Messung in Abbildung 4.13 vorgestellt. Die vom verwendeten Gerät verarbeiteten und gespeicherten Daten werden mit GNU PLOT dargestellt.

Die Kurve des kumulativen Porenvolumens verläuft klassisch einfach S-förmig, ohne weitere Plateaus, mit einem Beginn der Intrusion bei  $\approx 6$  nm und einem relativ abruptem Ende bei  $\leq 30$  nm. Analog dazu zeigt die Kurve des spezifischen Porenvolumenanteils eine schmale Spitze mit steilen Flanken, deren höchster Wert bei  $\approx 13$  nm liegt. Eine weitere extrem kleine Spitze liegt bei  $\approx 7000$  nm.

Die Ergebnisse aller anderen 23 nicht gezeigten Messungen<sup>1</sup> sehen vom Verlauf der Kurven mit der entsprechenden Spitze und auch von den Flanken der Spitze her analog aus. Es ergeben sich im Vergleich zwischen den einzelnen Messungen nur leichte Abweichungen in der Lage und der Intensität, sowie auch in der Höhe der Flanken der Spitze des spezifischen Porenvolumenanteils und damit entsprechend im Verlauf des kumulativen Porenvolumens. Die Abweichungen zwischen den einzelnen Messungen treten meist im Porengrößenbereich  $< 10$  nm auf, aber teilweise auch im Bereich  $> 100$  nm. Wie weiter oben schon erwähnt

---

<sup>1</sup>Die 23 Messungen werden nicht gezeigt, weil von ihnen kein Mehrwert an Erkenntnis ausgeht.

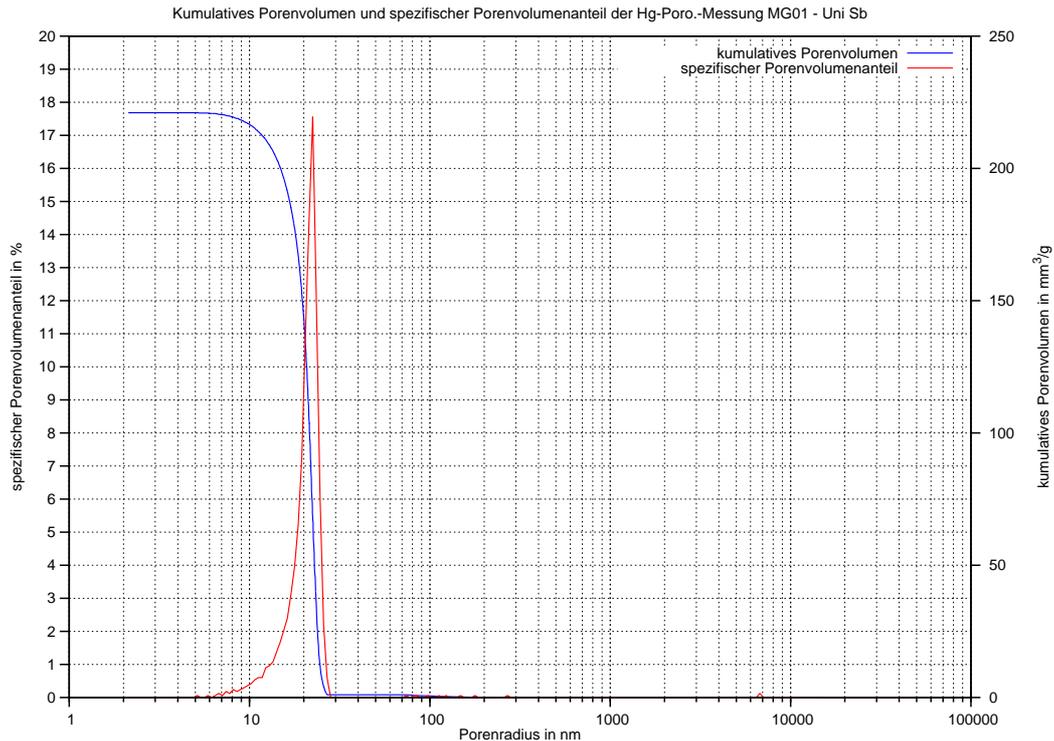


Abbildung 4.13 – Graphische Darstellung des kumulativen Porenvolumens und des spezifischen Porenvolumenanteils eines mit der Hg-Posimetrie gemessenen Grünkörpers aus YAG-Pulver der Fa. NANOCEROX.

sind die Abweichungen von der Intensität bzw. Menge des Porenvolumens aber sehr klein, so dass der Einfluss der Abweichungen als vernachlässigbar gering eingestuft wird. Die 24 Grünkörper zeigen also alle eine sehr homogene Porenradienverteilung zwischen 10 nm und 30 nm.

**Einfluss des Drucks vom kaltisostatischen Pressen auf die Verdichtung** Neben dem relativem Porenvolumenanteil und dem spezifischen Porenvolumen berechnet die Software des verwendeten Gerätes unter Berücksichtigung von während des Ablaufs der Messung durchgeführten Gewichtsbestimmungen zusätzlich die Gründichte  $\rho_{\text{Grünkörper}}$  und die Porosität (in %) des Grünkörpers.

Für die theoretische Beschreibung und Durchführung der Berechnung wird auf die entsprechenden Kapitel in den dazugehörigen Anleitungen des Gerätes [160, 195, 196] und auf die Fachliteratur, wie z. B. [153], verwiesen.

Nachfolgend in Abbildung 4.14 und 4.15 werden die Gründichten und Porositäten der 24 Proben als Funktion des kaltisostatischen Pressdruckes dargestellt, um den Einfluss des Pressdruckes der Formgebungsmethode des kaltisostatischen Pressens auf die Verdichtung der Grünkörper zu ermitteln.

Um mögliche Trends zu visualisieren, werden in den beiden Abbildungen die 6 zusammengehörenden Messungen, sie sind durch geometrische Symbole gekennzeichnet, durch

farbige Linien miteinander verbunden. Aus der Verbindung ergeben sich jeweils 4 Linien, die sich in YAG (Rand), YAG (Kern), Nd:YAG (Rand) und Nd:YAG (Kern) aufteilen.

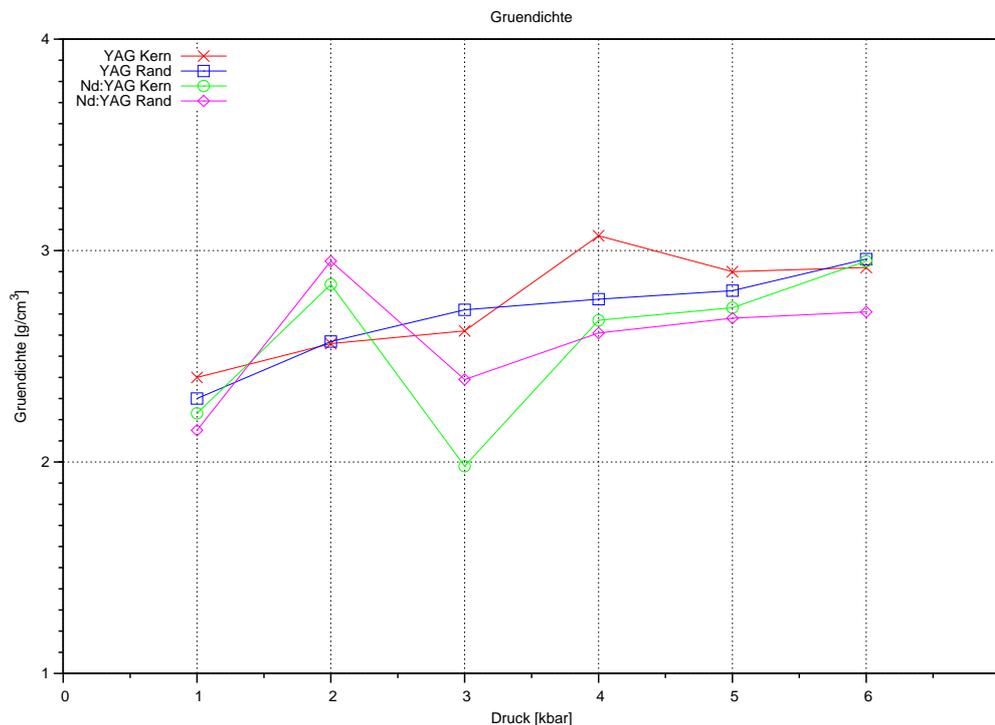


Abbildung 4.14 – Graphische Darstellung der Gründichte, ermittelt aus den Daten der Quecksilberporosimetrie. Der auf der Abzisse aufgetragene Druck ist der Pressdruck der kaltisostatischen Presse und nicht der Druck der Quecksilberporosimetrie.

Die Linienverläufe der Messungen der Gründichten der 24 Proben zeigen in der ersten Übersicht allgemein einen Anstieg mit steigendem Pressdruck. Die Werte der Gründichten der 4 Proben, die mit 100 MPa gepresst wurden, liegen beispielsweise im Bereich zwischen  $2,0 \text{ g/cm}^3$  und  $2,5 \text{ g/cm}^3$  und die der 4 Proben, auf die dagegen ein Druck von 600 MPa angewendet wurde, bei Werten zwischen  $2,5 \text{ g/cm}^3$  und  $3,0 \text{ g/cm}^3$ .

Allgemein liegen die Gründichten der Proben aus dem Nd:YAG-Pulver etwas niedriger, als die aus dem undotierten YAG-Pulver. Des Weiteren ist aus der Graphik ablesbar, dass die Werte der Messpunkte der Proben aus den Grünkörpern, die aus dem Nd:YAG-Pulver hergestellt wurden, stärker streuen, als die, die aus dem undotierten YAG-Pulver hergestellt wurden. Am stärksten ist die Streuung beispielsweise bei den Proben aus dem Nd:YAG-Pulver, die mit 200 MPa bzw. 300 MPa gepresst wurden. Die Gründichte der 2 Nd:YAG-Proben, die mit 200 MPa gepresst wurde, beträgt  $\approx 2,9 \text{ g/cm}^3$ , nach einer Gründichte von  $\approx 2,2 \text{ g/cm}^3$  der vorhergehenden beiden 100 MPa-Nd:YAG-Proben. Die der 2 Nd:YAG-Proben, die mit 300 MPa verdichtet wurden, zeigen dagegen wieder eine Gründichte von  $\approx 2,2 \text{ g/cm}^3$ , wobei die nachfolgenden 400 MPa-Nd:YAG-Proben wieder eine Dichte von  $\approx 2,6 \text{ g/cm}^3$  aufweisen. Im Gegensatz dazu sind die Differenzen zwischen den 8 Proben aus YAG-Pulver mit durchschnittlich  $\approx 0,1 \text{ g/cm}^3$  bis  $0,2 \text{ g/cm}^3$  relativ gering.

Die stärkere Streuung der Messpunkte des dotierten Nd:YAG-Pulvers macht sich auch bei der Unterscheidung zwischen Rand und Kern der Proben bemerkbar. Die Linien verlaufen zwar relativ parallel, die Gründichten der Proben vom Rand sind dabei meist geringer, als die Proben vom Kern, doch bestehen auch hier teilweise starke Unterschiede, wobei die Unterschiede bei den Proben aus Nd:YAG-Pulver relativ gesehen größer sind, als die bei den Proben aus dem YAG-Pulver.

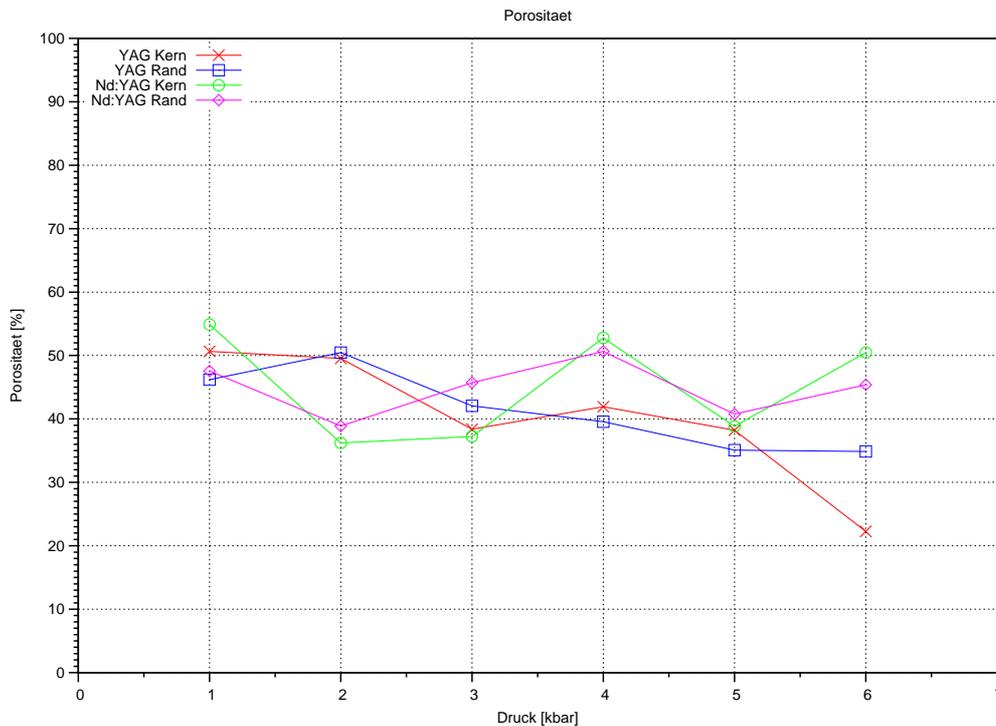


Abbildung 4.15 – Graphische Darstellung der Porosität, ermittelt aus den Daten der Quecksilberporosimetrie. Der auf der Abzisse aufgetragene Druck ist der Pressdruck der kaltisostatischen Presse und nicht der Druck der Quecksilberporosimetrie.

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei den Werten der Porosität, wobei die gesamte Ausprägung der Werte im Vergleich mit den Werten der Gründichte entsprechend spiegelverkehrt angeordnet ist, d. h. die Porosität nimmt mit steigendem Pressdruck ab. Die Werte der Porosität für die 4 Proben der mit 100 MPa gepressten Pulver sammeln sich beispielsweise eher um 50 % und im Vergleich dazu sind die 4 Proben der mit 600 MPa gepressten Pulver eher um 40 % angeordnet.

Passend zu den Linienverläufen bei der Gründichte liegen die Werte der Porosität der Proben aus dem dotierten Nd:YAG-Pulver eher etwas höher, als die der Proben aus dem undotierten YAG-Pulver. Auch fluktuieren die Werte hier im direkten Vergleich untereinander. So beträgt die Differenz zwischen den beiden Punkten der 200 MPa-YAG-Proben mit denen der 300 MPa-YAG-Proben z. B.  $\approx 10\%$ .

Auch die Abweichungen zwischen den Rand- und den Kern-Proben liegen teilweise bei

diesen Größenordnungen. Beispielsweise beträgt die Porosität des Randes der 600 MPa-YAG-Probe  $\approx 35\%$  und die des Kerns  $\approx 24\%$ .

**Interpretation der Ergebnisse der Hg-Porosimetrie** Die Porenradienverteilungen der Grünkörper aus den Pulvern der Fa. NANOCEROX weisen alle ein schmales Spektrum an offener Porosität auf. Der Großteil an offenen Poren liegt zwischen  $6\text{ nm} \leq r \leq 30\text{ nm}$  und ist unimodal verteilt. Porenradien  $< 6\text{ nm}$  bzw.  $> 30\text{ nm}$  werden durch den geringen Volumenanteil bei der weiteren Betrachtung vernachlässigt.

Nach LIU [124] kann eine unimodale Verteilung von Porenradien auf eine geringe Agglomeration der Ausgangspulver zurückgeführt werden. Agglomerate würden zu intragranularen Poren führen, die eine bimodale Verteilung an Poren hervorrufen würden. Des Weiteren zeigen LEE et al. [119], dass eine schmale, hohe Spitze bei dem spezifischen Porenvolumenanteil auf ein homogenes Ausgangspulver zurückgeführt werden kann.

Die Ergebnisse der Quecksilberporosimetrieuntersuchungen spiegeln also die charakteristischen Eigenschaften des Pulvers der Fa. NANOCEROX wider, wie sie im Abschnitt 4.1.1 festgestellt wurden. Auf die relativ exakt definierten Eigenschaften des Pulvers können demnach auch die uniformen Ausprägungen der kumulativen Porenvolumen bzw. der spezifischen Porenradienverteilungen innerhalb der Messreihe der 24 Proben zurückgeführt werden. Die Grünkörper aus dem Pulver der Fa. NANOCEROX weisen entsprechend eine homogene intergranulare Porosität mit geringen Porenradien auf.

Nach WIKBERG UND ALDERBORN [213] kann die Porosität allgemein als Maß für die Verdichtung gelten. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Gründichte bzw. der Porositäten der Grünkörper vom aufgewendeten Pressdruck zeigt, dass die Gründichte bzw. die Porosität der einzelnen Grünkörper mit zunehmendem Druck, der beim Pressen aufgewendet wurde, zu einer höheren Verdichtung führt. Da nach GERMAN durch eine höhere Verdichtung über die gesteigerte Packungsdichte der Partikel die Verdichtung der Körper während der Sinterung gefördert wird, sind demnach höhere Pressdrücke bei der Formgebung mit der Methode des kaltisostatischen Pressens zu bevorzugen.

Allgemein kann die Fluktuation der Messwerte der Gründichte und der Porosität am wahrscheinlichsten auf die nicht geeichte Desintegration der Grünkörper, die Zerkleinerung erfolgte eher willkürlich, zurückgeführt werden [55]. Die Unterschiede zwischen den Werten bezüglich der Lokalität Rand - Kern beruhen möglicherweise auf einer geringfügigen Elastizität der Grünkörper. Nach der Druckentlastung während des Pressvorgangs entspannen die Grünkörper immer geringfügig, wodurch die Porosität der Ränder größer ist, als die des Kerns, der weniger gut entspannen kann [55].

### 4.1.3 Ergebnisse der Sinterungen

Insgesamt wurden über einhundert Grünkörper gesintert, die aus den Pulvern der Fa. NANOCEROX oder aus individuell gefällten Pulvern hergestellt worden sind. Nachfolgend sind zusammengefasst die Sinterungsergebnisse der Keramiken aus den Pulvern der Fa. NANOCEROX beschrieben. Die Beschreibung der aus individuell gefällten Pulvern hergestellten Keramiken erfolgt im anschließenden Abschnitt 4.2.

Als Beispiel für alle weiteren aus den Pulvern der Fa. NANOCEROX hergestellten Keramiken werden hier die Ergebnisse der Untersuchungen der Keramiken 35, 42 und 108 vorgestellt. Die Herstellung der Grünkörper für die Keramiken erfolgte nach dem im Abschnitt 3.6.1 beschriebenen Arbeitsablauf. Die Sinterungstechnik ist im Abschnitt 3.7 vorgestellt worden. In die Fabrikation von untersuchbaren Proben wurde im Abschnitt 3.9.1 eingeführt. Die Beschreibung der Untersuchungsmethoden erfolgte im Abschnitt 3.9.2.

Die beiden Keramiken 35 und 42 entstammen, ähnlich der im Abschnitt 4.1.2 vorgestellten Grünkörper, einer Untersuchungsreihe über den Einfluss der Formgebung auf die Grünkörper bzw. nachfolgend auf die Eigenschaften der aus den Grünkörpern gesinterten Keramiken. Untersucht wurde der Einfluss des kaltisostatischen Pressens auf die Transmission der Keramiken. Es sollte festgestellt werden, ob ein höherer Pressdruck beim kaltisostatischen Pressen zu einer gesteigerten Transmission der Keramiken führt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungsreihe wurden in ähnlicher Form bei den anderen, nicht zu dieser Untersuchungsreihe gehörenden, Keramiken aus dem YAG-Pulvern der Fa. NANOCEROX beobachtet.

Die Keramik 108 wird stellvertretend für die Keramiken aus dem Nd:YAG-Pulver der Fa. NANOCEROX vorgestellt. Auch hier sind die Ergebnisse analog zu den Ergebnissen anderer Keramiken aus dem Nd:YAG-Pulver.

Für die Untersuchungsreihe bezüglich des Einflusses des Druckes wurden 4 + 4 Keramiken hergestellt. 4 Grünkörper waren bei 300 MPa, 400 MPa, 500 MPa und 600 MPa für jeweils 3 min gepresst worden und weitere 4 bei 300 MPa, 400 MPa, 500 MPa und 600 MPa für jeweils 10 min. Die Keramik 35 ist bei 300 MPa für 3 min gepresst worden, die Keramik 42 bei 600 MPa für 10 min.

Alle Grünkörper für die Untersuchungsreihe waren für die Sinterung bei 130 °C für  $\approx$  24 h vorgetrocknet, die Aufbewahrung und der Transport erfolgten im Exsikkator. Die Sinterung wurde im Linn-Ofen durchgeführt, als Behälter diente das YAG-Rohr. Die Sinterung wurde bei 1800 °C für 20 h durchgeführt, mit einer Haltezeit im Verlauf des Sinterungsverlaufs bei 180 °C für 3 h. Die Rampen betragen 5 °/min.

Der Grünkörper der Keramik 108 wurde zwar auch kaltisostatisch gepresst, im Gegensatz zu den Keramiken 35 und 42 aber bei 100 MPa für 10 s. Getrocknet wurde der Grünkörper vor der Sinterung nicht. Der Transport erfolgte an Luft. Die Sinterung fand wie bei den

Keramiken im Linn-Ofen statt. Die Keramik lag während der Sinterung offen im Ofenraum, auf dem Boden eines umgedreht in den Ofenraum gestellten Mo-Tiegels.

Die Sinterung erfolgte wie bei den Keramik 35 und 42 bei 1800 °C für 20 h. In den Sinterungsverlauf war wieder die Haltezeit bei 180 °C implementiert, diesmal aber nur für 1 h. Die Rampen betragen wieder 5 °/min, wobei im Verlauf zwischen 1200 °C und 1400 °C mit 1 °/min eine verlangsamtete Rampe eingebaut war.

## Phasenanalyse der Keramiken

Die Probenvorbereitungen für die XRD-Messungen der Keramiken 35 und 108 ist im Abschnitt 3.2.1 beschrieben. Die aus den Keramiken hergestellten Scheiben wurden direkt mit dem Diffraktometer gemessen. Die Diffraktogramme der beiden Messungen sind in den Abbildungen 4.16 und 4.17 dargestellt.

Da alle weiteren Keramiken, die aus den Pulvern der Fa. NANOCEROX hergestellt wurden, das gleiche Muster in der Abfolge der Intensitätsspitzen zeigen, werden nur diese beiden Diffraktogramme präsentiert. Durch die Präsentation von weiteren Diffraktogrammen entsteht kein Zugewinn an Informationen.

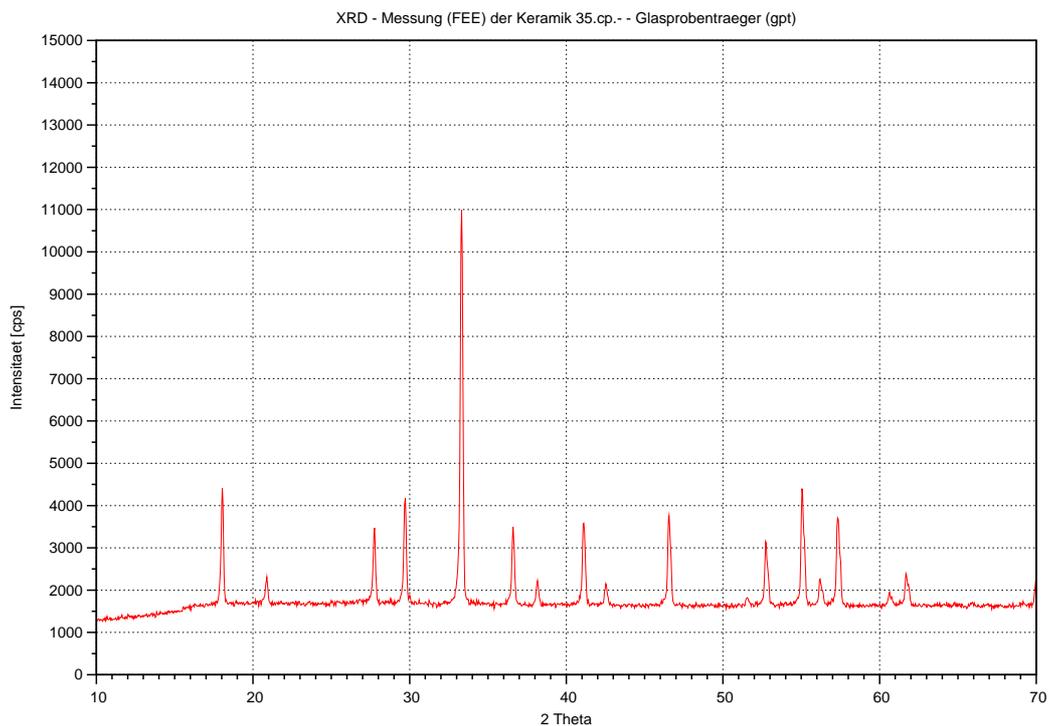


Abbildung 4.16 – Röntgendiffraktogramm der Keramik 35. Die Keramik 35 ist aus dem YAG-Pulver der Fa. NANOCEROX hergestellt worden.

Neben der Gruppe der ersten vier Spitzen im Intervall  $16^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ , wobei der erste, der dritte und der vierte Reflex relativ zueinander nahezu die gleiche Intensität aufweisen und dem Zweiten mit der im Vergleich mit den drei vorher genannten geringen

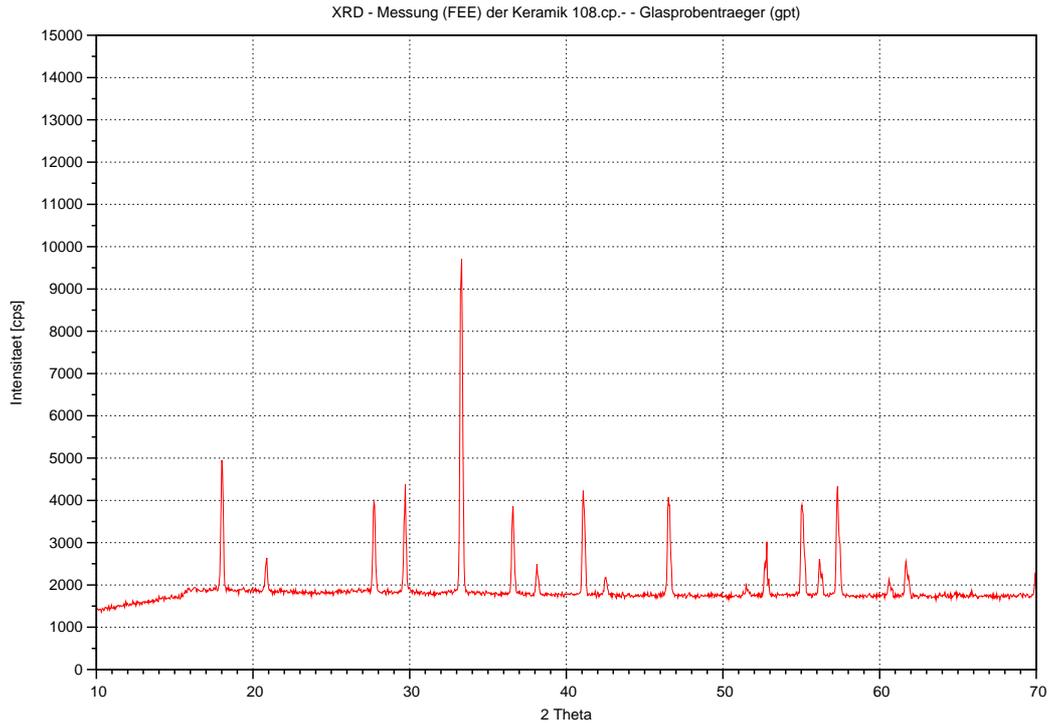


Abbildung 4.17 – Röntgendiffraktogramm der Keramik 108. Die Keramik 108 ist aus dem Nd:YAG-Pulver der Fa. NANOCEROX hergestellt worden.

Intensität, steht bei beiden Diffraktogrammen die stärkste Intensitätsspitze bei  $\approx 33^\circ$ . Ebenso stimmen bei beiden Diffraktogrammen die nachfolgenden Reflexe mit  $2\Theta$ -Werten  $> 33^\circ$  in ihrer Lage bezüglich der Winkelwerte überein.

Unterschiede zwischen den Reflexen zeigen sich im Vergleich der beiden Diffraktogramme in den numerischen Werten der Intensitäten, in den Halbwertsbreiten und auch in der  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Aufspaltung (erkennbar vor allem bei Reflexen mit  $2\Theta$ -Werten  $> 3^\circ$ ).

Des Weiteren weisen beide Diffraktogramme im Intervall  $10^\circ \leq 2\Theta \leq 20^\circ$  einen Anstieg der Intensität im Verlauf des Untergrundes, mit einem Knick bei  $\approx 15,5^\circ$ , auf.

**Interpretation der Diffraktogramme** Ein Vergleich der Muster der Intensitätsspitzen mit den Diffraktogrammen aus Abschnitt 3.2.3 ergibt, dass beide Keramiken aus YAG bestehen. Somit können die bei den STA-Messungen der beiden Pulver erkennbaren exothermen Ereignisse kurz nach  $1100^\circ\text{C}$  eindeutig als Umwandlungsreaktionen der vorhergehenden Phase des hexagonalen Vorläuferphase zur Granatphase YAG erklärt werden (Vergleiche Abschnitt 4.1.1).

LAINE *et al.* und MARCHAL interpretieren diesen Umwandlungsweg über die neuen Phase im Vergleich mit einer Reaktion von YAP mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu YAG als energetisch günstiger. Die Struktur der hexagonalen Vorläuferphase ist dichter gepackt und kann sich somit leichter zu YAG umwandeln, als das eine direkte chemische Reaktion aus zwei Phasen abläuft.

Die Unterschiede zwischen den beiden Diffraktogrammen treten möglicherweise aufgrund der Dotierung des einen Pulvers auf, obwohl beide die gleiche Phase zeigen. Eine zweite Möglichkeit wäre der Einfluss einer neuen Röntgenröhre, die zeitlich zwischen der Messung der Keramik 35 und der Keramik 108 in das Gerät eingebaut wurde. Die primäre Röntgenstrahlung hat großen Einfluss auf die geometrische Form der durch die Wechselwirkung mit dem Material entstehenden Intensitätsspitzen. Mit zunehmendem Alter der Röntgenröhre verändert sich die von der Röntgenröhre emittierte Intensität der Röntgenstrahlung [189].

Der Anstieg des Untergrundes bei kleinen Winkelwerten kann auf die Überstrahlung der auf dem Probenträger aufliegenden Probe zurückgeführt werden. Die Probenvorbereitung von Röntgendiffraktometerproben beeinflusst mitunter sehr stark den Verlauf des Untergrundes [189]. Ebenso kann der Knick im Verlauf des Untergrunds bei  $\approx 15,5^\circ 2\theta$  wieder als Messartefakt interpretiert werden.

## Untersuchungen der mikroskopischen Struktur

Aus Abschnitt 3.8 ist bekannt, dass das Gefüge von polykristallinen Materialien einen nicht zu unterschätzenden Einfluss auf die Eigenschaften von Materialien ausübt. Um die Güte der aus den NANOCEROX-Pulvern hergestellten Keramiken bzw. die Auswirkungen deren Mikrostruktur auf die optischen Eigenschaften der Keramiken tiefergehend einschätzen zu können, wurden an den hergestellten Keramiken Gefügeanalysen durchgeführt. Die Gefügeanalysen wurden an den Scheiben durchgeführt, die schon für die XRD-Messungen verwendet wurden. Die Verfahren für die Sichtbarmachung einer Mikrostruktur und die Vorgehensweise bei der Ermittlung der statistischen Werte für eine quantitative Auswertung sind im Abschnitt 3.8 beschrieben.

**Beispiel einer Gefügeanalyse** Als Beispiel für die Gefüge und die Auswertung der Gefügeanalysen der Keramiken wird das Gefüge der Keramik 35 in Abbildung 4.18 gezeigt und nachfolgend die anhand dieses Bildes mit der verwendeten Software ermittelten statistischen Werte der Keramik 35 vorgestellt (siehe Abbildung 4.19). Die Strukturen und auch die Gefügeanalysen aller untersuchten Keramiken sind analog, weshalb nur die Keramik 35 als Beispiel gezeigt wird.

Die Sekundärelektronenphotographie der polierten Oberfläche der Keramik 35 (Abbildung 4.18) zeigt mittelgraue Flächen, die durch hellgraue, mehr oder minder gerade Linien voneinander getrennt sind. Des Weiteren zeigt die Abbildung dunkelgraue bis schwarze Flecken, welche hauptsächlich an Kreuzungspunkten der hellgrauen Linien auftreten, siehe z. B. in der linken oberen Ecke des Bildes. Zusätzlich sind auf dem Bild hellgraue bis nahezu weiße Gebilde zu sehen, die runde bis kantige Formen aufweisen.

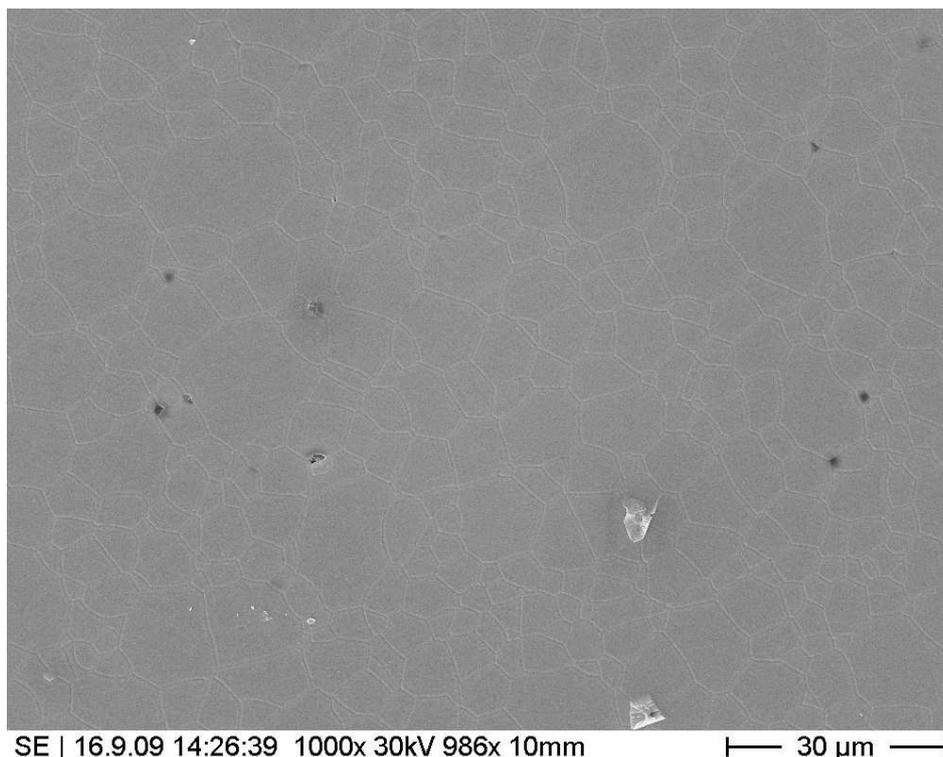


Abbildung 4.18 – Sekundärelektronenbild der geätzten Oberfläche der Keramik 35. Die Abbildung zeigt die polykristalline Mikrostruktur des gesinterten Körpers.

Da die Ausbeute an Sekundärelektronen bei der Bilderzeugung im Rasterelektronenmikroskop nach BRÜMMER *et al.* [26] u. a. von den topographischen Eigenschaften, der Elementverteilung und der Kristallorientierung abhängt, können die mittelgrauen Flächen als kristalline Körner, die hellgrauen Linien als Korngrenzen, die dunkelgrauen Flecken als Poren und die weißen, kantigen Gebilde als Kontaminationen der Oberfläche angesehen werden.

Die Auswertung eines SE-Bildes, wie es in Abbildung 4.18 gezeigt wird, erfolgt nach dem in Abschnitt 3.8.2 entsprechend beschriebenen Sehnungsverfahren. Die für die Analyse der Mikrostruktur verwendete Software gibt die statistischen Untersuchungsergebnisse des Sehnungsverfahrens als numerische Werte (siehe obere Zeile der Abbildung 4.19) und aufbereitet als Säulendiagramm (untere Graphik in Abbildung 4.19) aus. Die Keramik 35 weist demnach eine mittlere Korngröße von  $4,71 \mu\text{m}$  auf.

**Druckabhängigkeit des gesinterten Gefüges** Wie in der Einleitung zu dem Abschnitt 4.1.3 erwähnt, gehört die Keramik 35 zu einer Untersuchungsreihe, die den Einfluss des kaltisostatischen Pressdruckes auf das spätere Gefüge der Keramiken zum Gegenstand hat. Folgend sind in der Abbildung 4.20 die mittleren Korngrößen aller 8 Keramiken der Untersuchungsreihe (Laufnummern 35 bis 42) als Funktion des kaltisostatischen Pressdrucks dargestellt, die der Untersuchungsreihe angehören.

Statistische Parameter Objektmerkmale								
Merkmal	Minimum	Maximum	Mittelwert	Stand.abw.	Schiefe	Median	10% Quantil	90% Quantil
Sehnenlänge [µm]	0,39	17,53	4,71	2,79	2,85	4,16	1,56	8,31

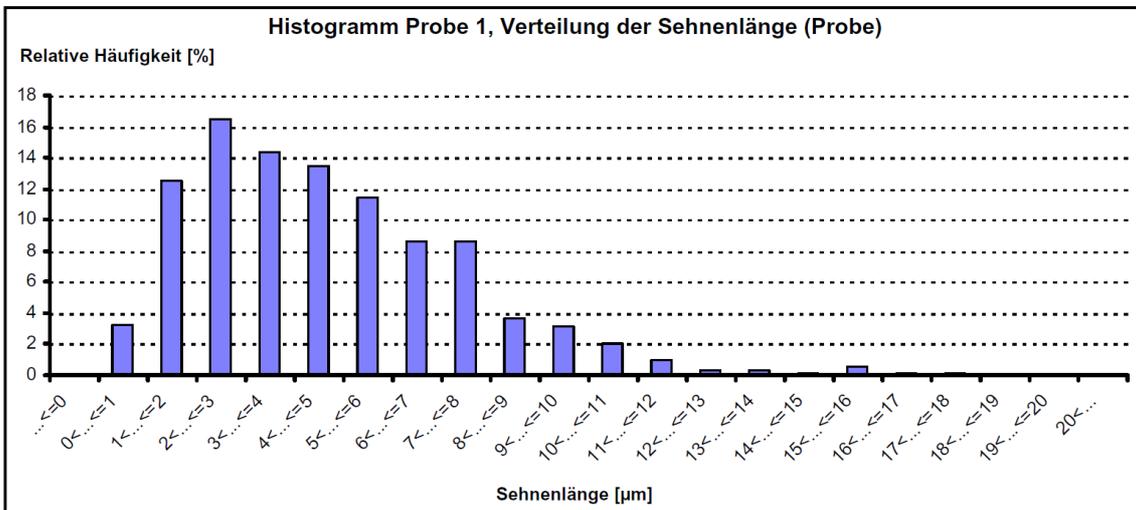


Abbildung 4.19 – Darstellung der numerischen und graphischen Auswertung der Gefügeanalyse der Mikrostruktur der Keramik 35. Als Grundlage für die Berechnung der statistischen Werte dienen Photographien wie die Abbildung 4.18.

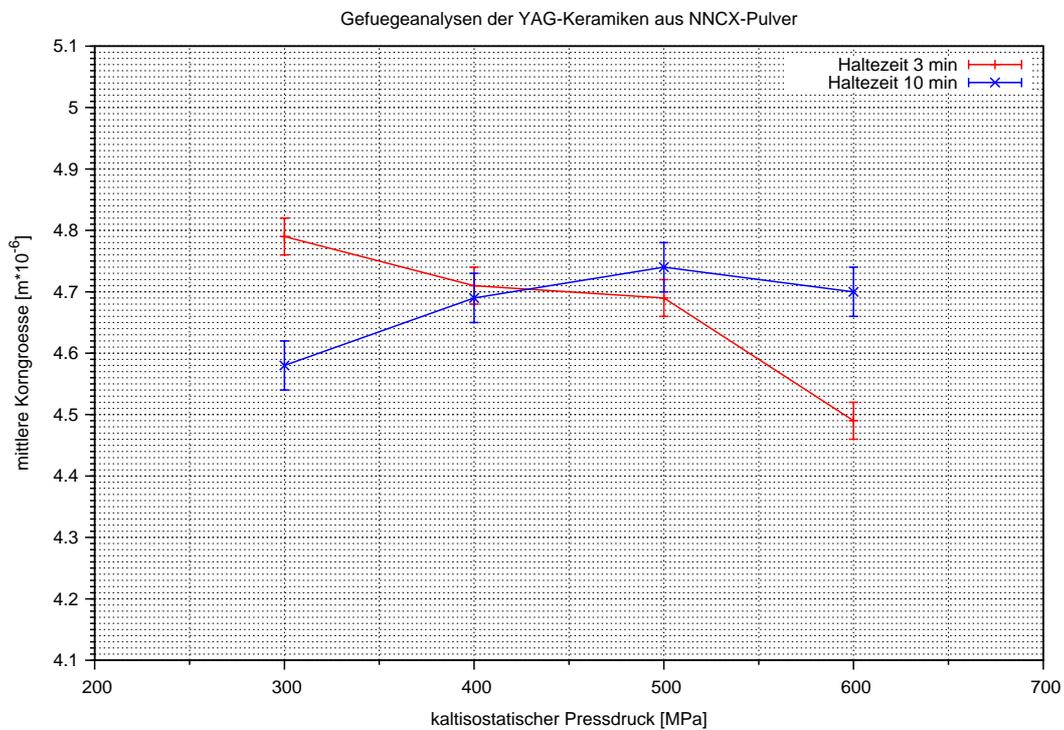


Abbildung 4.20 – Darstellung der Entwicklung der mittleren Korngrößen mit zunehmendem Pressdruck beim kaltisostatischen Pressen der Grünkörper.

In der Graphik entspricht die rote Linie den mittleren Korngrößen der Keramiken in  $\mu\text{m}$ , deren Grünkörpern mit 3 min Haltezeit und die blaue Linie denen, die mit 10 min Haltezeit gepresst wurden. Die Pressdrücke sind entsprechend 300 MPa bis 600 MPa.

Insgesamt sind die Unterschiede in den mittleren Korngrößen zwischen den einzelnen Keramiken relativ klein. Die gesamten Abweichungen liegen bei beiden Probenreihen im Intervall  $4,49 \mu\text{m} \leq l \leq 4,79 \mu\text{m}$ . Der Fehler der Messreihen zeigt aber an, dass die Unterschiede durchaus noch signifikant sind. Der Fehler der Messreihen setzt sich dabei aus der Standardabweichung und dem Gerätefehler der Software zusammen.

Anhand der roten Linie ist nun ersichtlich, dass die mittleren Korngrößen der Keramiken, deren Grünkörper mit 3 min gepresst wurden, mit zunehmendem Pressdruck etwas kleiner werden. Die blaue Linie verläuft gegensätzlich. Hier nehmen die mittleren Korngrößen der Keramiken, deren Grünkörper mit 10 min gepresst wurden, mit zunehmendem Pressdruck leicht zu.

Kürzere Haltezeiten beim kaltisostatischen Pressen führen mit zunehmendem Pressdruck demnach beim Sintern zu Keramiken mit etwas kleinere Körnern. Im Gegensatz dazu bilden sich beim Sintern von Grünkörpern, die mit längeren Haltezeiten gepresst wurden, mit zunehmendem Pressdruck etwas größere Körner aus.

**Interpretation der Darstellung der Druckabhängigkeit** Die Packungsdichte der Teilchen eines Pulvers in einem Grünkörper hat einen hohen Einfluss auf die Verdichtung während der Sinterung. Grünkörper, bei denen die Teilchen vor der Sinterung weniger koordiniert waren, d. h. wenig Nachbarteilchen bzw. eine kleinere Gründichte haben, zeigen nach der Sinterung eine geringere Verdichtung als Grünkörper, bei denen die Teilchen höher koordiniert waren. Höhere Dichten von Keramiken werden also mit größeren Dichten von Grünkörpern erzielt. Die Teilchen von Grünkörpern mit großen Gründichten sind demnach höher koordiniert [68].

Gewöhnlich werden dichtere Packungen, also höhere Gründichten und dadurch ausgeweitete Teilchenkoordinationen, mit einem steigendem Pressdruck erzielt. Dichte Packungen sind im Allgemeinen mit wenig Fehlern durchsetzt. Dichte Packungen mit wenig Fehlern können als homogener angesehen werden [14, 69]. Durch größere Gründichten werden demnach nach der Sinterung höhere Dichten der Keramiken erzielt [176].

In einer Ansammlung von Teilchen sind nun immer Fehler zu erwarten (Defekte), d. h. die homogene Abfolge des Teilchengefüges wird unterbrochen. Die Defekte bilden demnach die Grenzen zwischen Regionen mit einer homogenen Teilchabfolge. Diese Regionen können unterschiedliche Dimensionen haben, ebenso die Defekte. Die Regionen stehen untereinander, entsprechend den thermodynamischen Gesetzen, in einem Gleichgewicht. Ändern sich die Gleichgewichtsbedingungen, z. B. durch die Anwendung von Druck auf die Teil-

chenansammlung, sollte die Fehlerdichte beim Druckaufbau zuerst zunehmen, um dann in einem gewissen Zeitrahmen wieder einen Gleichgewichtszustand zu bilden [179, 14].

Höher koordinierte Teilchen, also homogenere Gefüge, bei denen die einzelnen Teilchen mehr Berührungspunkten zu benachbarten Teilchen haben und das Gefüge größere homogene Regionen bildet, sollten demnach zu größeren Körnern in der Keramik führen, da die Teilchen während der Sinterung mehr Verbindungen ausbilden, größere Körner sich allgemein besser bilden und große Körner besser auf Kosten kleinerer Körner wachsen können.

Werden nun Teilchenansammlungen mit einer höheren Fehlerdichte gesintert, so sollten andere Korngrößenverhältnisse gebildet werden, als bei einer größeren Homogenität der Teilchenansammlungen. Durch die höhere Fehlerdichte sollten sich erstens eher kleinere Körner bilden und außerdem beim Kornbildungs- und Wachstumsprozess auch Körner wachsen können, die sonst auf Kosten anderer konsumiert werden würden.

Somit kann die zunehmende mittlere Korngröße mit steigendem Pressdruck bei einer Haltezeit beim Pressen von 10 min, dokumentiert in der blauen Kurve in Abbildung 4.20, damit erklärt werden, dass durch die längere Haltezeit beim Pressen, das Gefüge des Grünkörpers homogener ist, im Vergleich mit einer kürzeren Haltezeit beim Pressen, und sich so beim Sintern größere Körner bilden können.

Durch die kürzeren Haltezeiten beim Pressen mit 3 min wird beim Sintern die höhere Defektdichte des Grünkörpers auf die Kornstruktur der Keramik übertragen, weshalb die Korngröße mit steigendem Pressdruck abnimmt (rote Kurve in Abbildung 4.20).

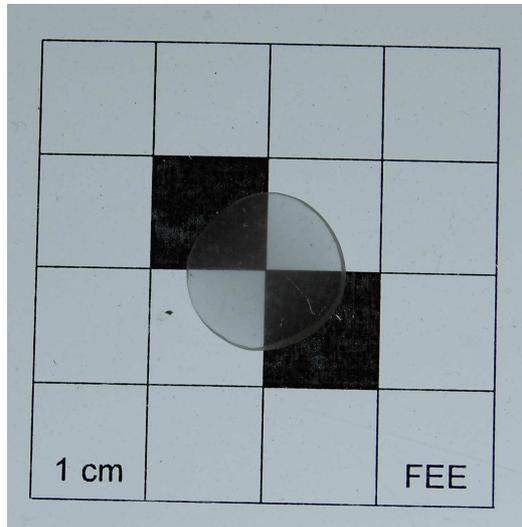
## **Optische Eigenschaften der Keramiken**

Viele der Keramiken, die aus den Pulvern der Fa. NANOCEROX in dieser Arbeit hergestellt wurden, weisen transluzente Eigenschaften auf. Die folgenden Beschreibungen zeigen eine Übersicht über die optischen Eigenschaften der Keramiken aus den Pulvern der Fa. NANOCEROX, wie sie in dieser Arbeit mit der gewählten Formgebungsmethode und den Sinterungstechniken erzielt wurden. Die als Beispiel vorgestellten Ergebnisse wurden in ähnlicher Weise auch bei den nicht gezeigten Ergebnissen anderer Keramiken erzielt.

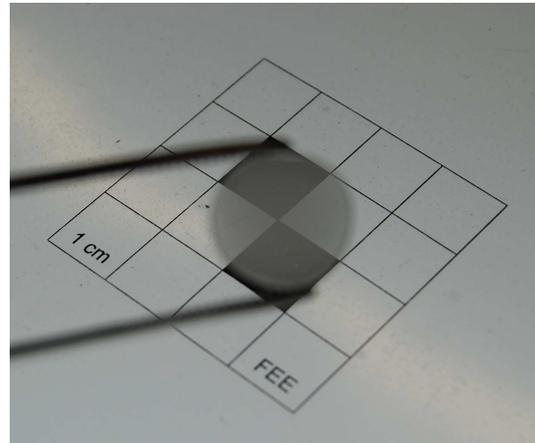
Vorgestellt werden die Photographien und Transmissionsmessungen der Scheiben der Keramiken 35, 42 und 108. Des Weiteren wird im Anschluss an die Photographien und Transmissionsmessungen der drei Keramiken, ähnlich wie im vorhergehenden Abschnitt bei der Druckabhängigkeit des Gefüges, die Abhängigkeit der Transmission vom Pressdruck beschrieben.

**Photographien und Transmissionsmessungen** Bei der optischen Untersuchung der Keramiken wird im Ablauf der Untersuchung zuerst immer mit dem bloßem Auge und

nachfolgend mit einem Binokular oder einem Lichtmikroskop ein subjektiver Eindruck der optischen Qualität gesammelt. Zeigt die Keramik eine Neigung zur Transluzenz, dann wird weiterführend die Transmission gemessen, wodurch die optischen Eigenschaften der Keramiken durch die Quantifizierung miteinander verglichen werden können. Die Methoden sind im Abschnitt 3.9 beschrieben.



(a) die Scheibe auf dem Leuchttisch



(b) subjektive Transmission

Abbildung 4.21 – Photographien der Keramik 35: Darstellung der optischen Eigenschaften der Keramik. Bild (a), liegend auf dem Leuchttisch und Bild (b), mit einer Pinzette ungefähr 5 cm von der Oberfläche des Leuchttisches entfernt.

Die Abbildungen 4.21 (a) und (b) zeigen die subjektiven optischen Eigenschaften einer polierten Scheibe der Keramik 35. Die Scheibe ist 0,95 mm dick. Die Scheibe besitzt eine milchig weiße bis gräuliche Farbe. Im Viertel unten rechts in Abbildung (a) zeigt die Scheibe zusätzlich einen längliche weiße Linie.

Wenn die Scheibe direkt von unten bestrahlt wird (siehe Abbildung (a)), dann erscheint die Scheibe transluzent, wobei die Transluzenz homogen über den Durchmesser der Scheibe verteilt ist. Noch deutlicher tritt die Transluzenz der Scheibe entsprechend den Überlegungen aus Abschnitt 2.3.1 bei der Betrachtung aus einiger Entfernung hervor. Im Vergleich mit dem auf dem Leuchttisch aufliegenden YAG-Einkristallblock aus Abbildung 3.20 (a), der dazu noch sehr viel dicker ist, wird aber der Unterschied in der Transluzenz deutlich. Der Durchgang des Lichtes durch die Keramik ist im Vergleich mit dem Durchgang des Lichtes durch einen Einkristall aus gleichen Material gestört.

Die Transmission der Scheiben der Keramik 35, siehe Abbildung 4.22, verdeutlicht den gestörten Durchgang des Lichtes. Auf der Abbildung ist die Transmission zweier Scheiben der Keramik 35 (grüne und rote Linie) gegen die theoretisch mögliche Transmission (blaue Linie) dargestellt. Beide Scheiben entstammen der gesinterten Keramik und sind nicht thermisch an Luft nachbehandelt. Die Scheibe 1 ist die auf den Photographien gezeigte Scheibe. Die Messung der Transmission erfolgte in der Mitte der Scheiben.

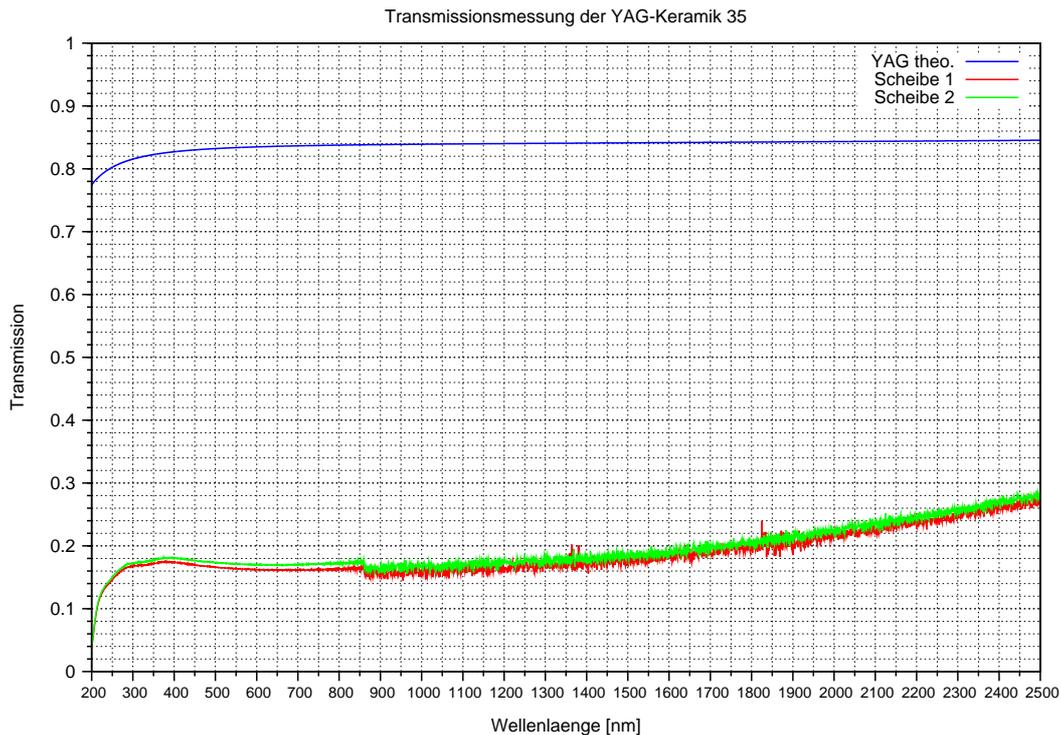


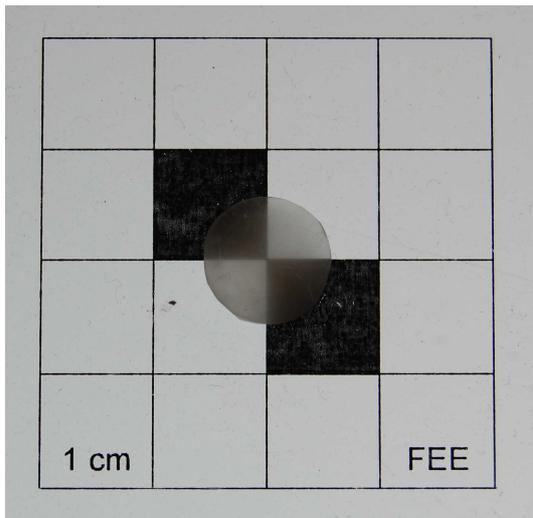
Abbildung 4.22 – Graphische Darstellung der Messung der Transmission der Keramik 35

Es ist deutlich der Abfall der Transmission im Bereich bei 200 nm (UV-Bereich) und die leichte Zunahme zu längeren Wellenlängen (NIR-Bereich) hin erkennbar. Des Weiteren zeigt die Kurve Erscheinungen geringer Intensität bei  $\approx 250$  nm, zwischen 300 nm und 400 nm, sowie bei  $\approx 850$  nm; vor 850 nm verläuft die Messung im Vergleich mit dem Verlauf nach 850 nm sehr glatt. Bei  $\approx 650$  nm zeigen beide Scheiben ein lokales Minimum im Verlauf der Transmission.

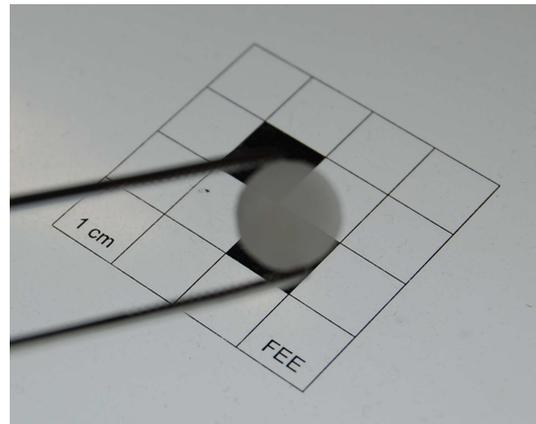
Ähnlich wie die Scheiben der Keramik 35 zeigen auch Scheiben aus der Keramik 42 transluzente Eigenschaften, siehe Abbildung 4.23. In Abbildung (a) liegt eine Scheibe wieder auf dem Leuchttisch und in Abbildung (b) wird sie für die Aufnahme wieder mit einer Pinzette rund 5 cm von der Oberfläche des Leuchttisches ferngehalten. Die Scheibe der Keramik 42 erscheint wie die Scheibe der Keramik 35 milchig weiß (auf der Photographie eher grau), wobei im Vergleich mit der Scheibe 35 der milchige Anteil am Eindruck überwiegt. Ebenso sind auf der Oberfläche weiße Linien zu erkennen.

Der Vergleich mit dem Einkristall des gleichen Materials zeigt wieder, dass die Durchlässigkeit der Scheibe der Keramik 42 für Licht beeinträchtigt ist, mehr noch, als bei der Scheibe der Keramik 35, obwohl sie mit 0,99 mm eine ähnliche Dicke besitzt.

Die Transmissionsmessungen der beiden thermisch nicht an Luft nachbehandelten Scheiben der Keramik 42, siehe Abbildung 4.24, zeigen ein ähnliches Bild, wie die beiden Scheiben aus der Keramik 35. Die Scheibe 1 der Messung ist wieder die auf den Photographien dargestellte Scheibe. Die Messungen erfolgten in der Mitte der Scheiben. Die



(a) die Scheibe auf dem Leuchttisch



(b) subjektive Transmission

Abbildung 4.23 – Photographien der Keramik 42: Darstellung der optischen Eigenschaften der Keramik. Bild (a), liegend auf dem Leuchttisch und Bild (b), mit einer Pinzette ungefähr 5 cm von der Oberfläche des Leuchttisches entfernt.

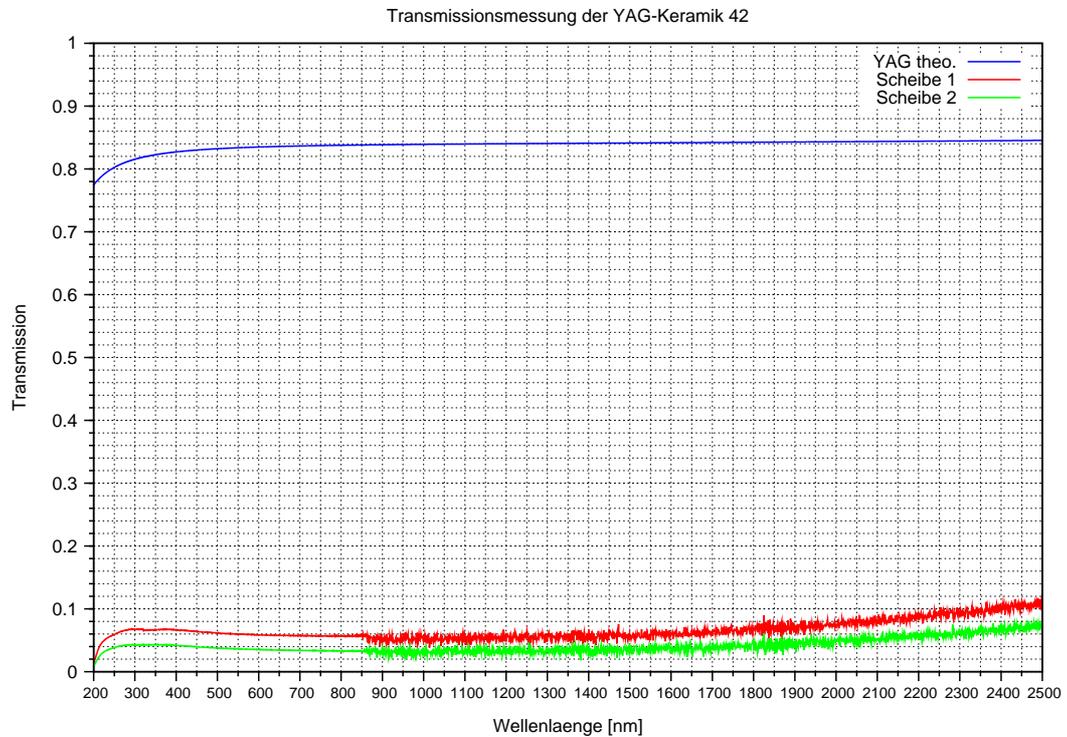
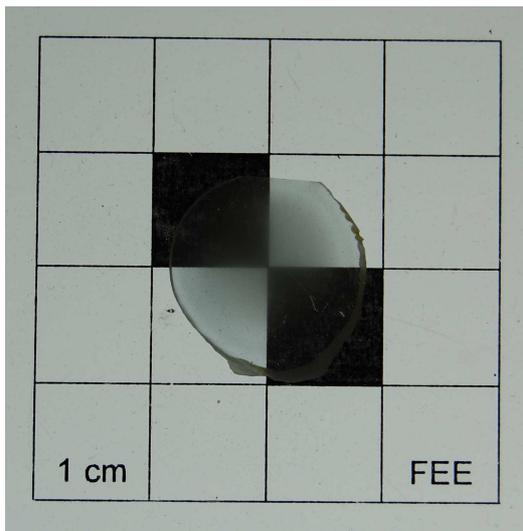


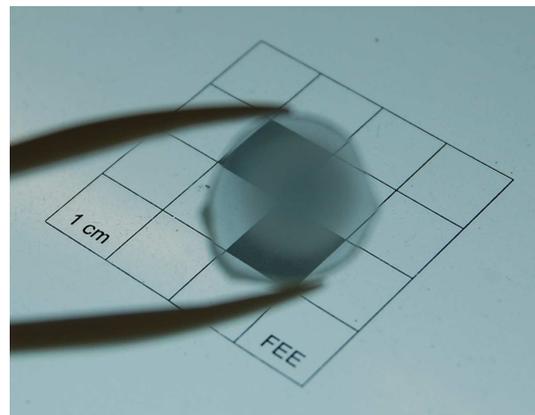
Abbildung 4.24 – Graphische Darstellung der Messung der Transmission der Keramik 42

grüne und die rote Linie entsprechen den gemessenen Transmissionen der Scheiben und die blaue Linie ist wieder der Vergleich zur theoretisch möglichen Transmission.

Beide Scheiben zeigen, wie schon die Scheiben der Keramik 35, den Abfall der Transmission bei 200 nm ebenso wie den Wechsel in der Fluktuation der Messkurven bei  $\approx 850$  nm. Ein globales Minimum der Messkurven ist etwa um 1100 nm zu erahnen. Bei 300 nm zeigen beide Kurven ein lokales Maximum und die Transmissionswerte nehmen nach 1100 nm zu größeren NIR-Wellenlängen wieder zu. Im VIS-Bereich zwischen  $\approx 400$  nm und  $\approx 800$  nm erreicht aber keine der beiden Scheiben eine Transmission über 8%. Die Transmissionen der beiden Scheiben liegen damit noch unter denen der Scheiben der Keramik 35.



(a) die Scheibe auf dem Leuchttisch



(b) subjektive Transmission

Abbildung 4.25 – Photographien der Keramik 108: Darstellung der optischen Eigenschaften der Keramik. Bild (a) liegend auf dem Leuchttisch und Bild (b) mit einer Pinzette ungefähr 5 cm von der Oberfläche des Leuchttisches entfernt.

Die Photos einer Scheibe der Keramik 108 (siehe Abbildungen 4.25 (a) und (b)) zeigen, vergleichbar mit den Photos der beiden vorhergehend vorgestellten Scheiben, die transluzenten Eigenschaften einer Keramik aus dem Nd:YAG-Pulver der Fa. NANOCEROX. Die Scheibe auf den Aufnahmen ist wie die anderen beiden Scheiben thermisch an Luft nicht nachbehandelt. Die Scheibe ist 1,09 mm dick.

Auch hier wird auf beiden Abbildungen wieder eine Beeinträchtigung des Durchganges des Lichtes deutlich, wobei im Gegensatz zu den beiden vorhergehenden Scheiben erkennbar ist, dass die Beeinträchtigung des Durchganges des Lichtes der Scheibe der Keramik 108 nicht homogen ist, sondern vom Kern zum Rand hin variiert. Im Kern zeigt die Scheibe eine weiß-bläulich-gräuliche Farbe, zum Rand hin geht die Farbe in eine Transparenz über. Gerade auf Bild (a) ist auch erkennbar, dass die Scheibe zum Rand hin Ringe mit der unterschiedlichen Durchlässigkeit des Lichtes aufweist.

Im Vergleich mit einem Einkristall analogen Materials lässt die Scheibe der Keramik 108

erkennen, dass der Rand der Scheibe der Transmission eines Einkristalls entschieden näher kommt, als die Scheiben der Keramik 35 oder 42.

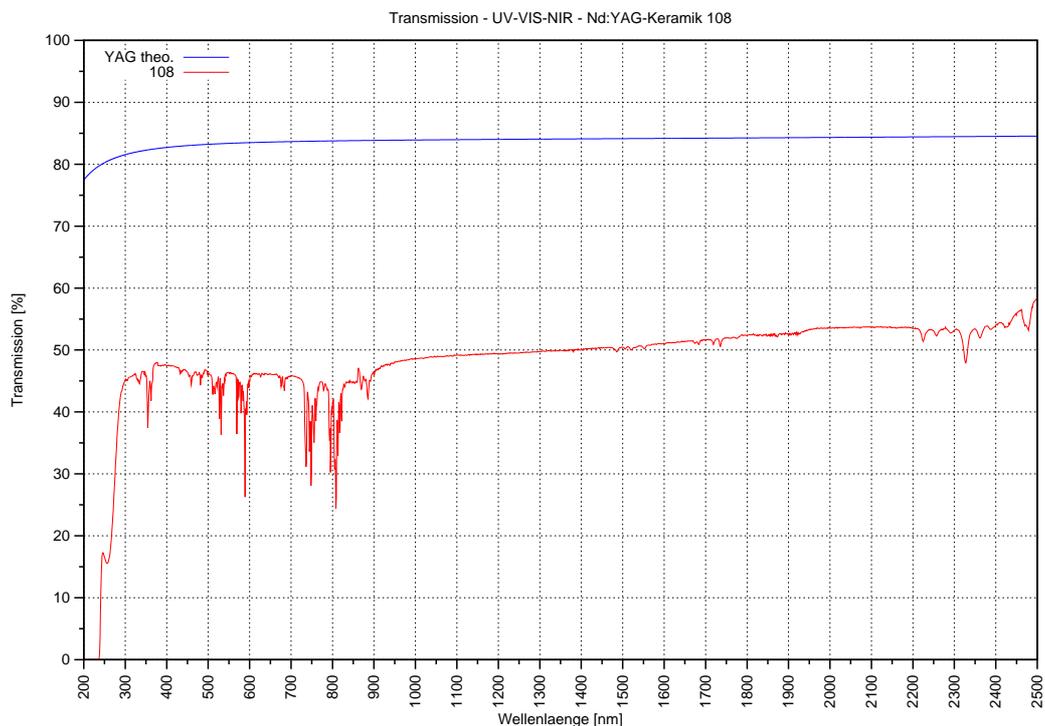


Abbildung 4.26 – Graphische Darstellung der Messung der Transmission der Keramik 108

Die Messung der Transmission der Scheibe der Keramik 108, wie sie auf den Photographien dargestellt ist, siehe Abbildung 4.26, zeigt entsprechend der auf den Photos erkennbaren besseren Transparenz, auch höhere Messwerte, als die Transmissionsmessungen der Scheiben der Keramiken 35 und 42. Die Messung erfolgte im transluzenten Bereich an der auf den Photos gezeigten Scheibe. Die Scheibe wurde vor der Messung bei 1500 °C für 50 h thermisch an Luft behandelt und entsprechend nach der Behandlung für die Transmissionsmessung nochmals poliert.

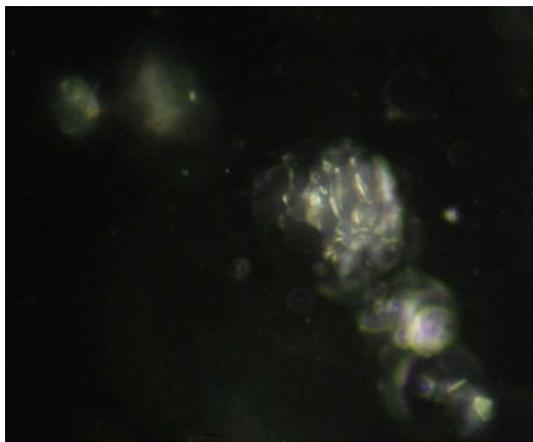
Die Transmissionswerte schwanken im Intervall der Wellenlänge  $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 2500 \text{ nm}$  um den Betrag von  $\approx 50\%$ . Im UV-Bereich endet die Transmission bei  $\approx 240 \text{ nm}$  und zu längeren Wellenlängen hin nimmt die Transmission, wie bei den beiden anderen Scheiben, leicht zu.

Im Gegensatz zu den Transmissionen der Scheiben der Keramiken 35 und 42 verläuft die Transmission der Scheibe der Keramik 108 eher glatt. Es sind aber Serien von Spitzen erkennbar, bei denen die Transmission teilweise singular stark abnimmt.

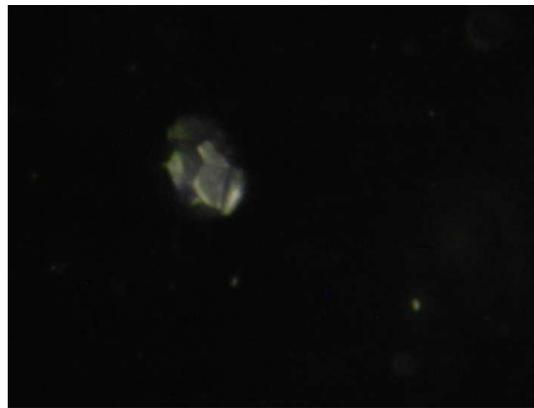
In allen Keramiken werden nach der Sinterung, wie schon des Öfteren erwähnt und vorgestellt, Poren gefunden. Es werden nachfolgend typische Formen von Poren vorgestellt, die in den Keramiken auftreten. Als Beispielkeramiken werden die Keramiken 35 und 42 verwendet. Anhand der Gefügeuntersuchung der Keramik 35 bzw. 42 (siehe Abschnitt

4.1.3) kann auf die geometrische Ausdehnung der Poren geschlossen werden. Die Aufnahmen der lichtmikroskopischen Bilder der Poren erfolgten mit den im Abschnitt 3.9 beschriebenen Mikroskop der Fa. ZEISS (Modell: Axiovert) im Phasenkontrast-Verfahren. Beim Phasenkontrast-Verfahren sind Strukturen mit stark gegliederten Lichtbrechungseigenschaften übersichtlich darstellbar. Dadurch können Poren im Kristallmaterial mit der Lichtmikroskop detailliert sichtbar gemacht werden [168].

Die Poren sind in den lichtmikroskopischen Bildern aufgrund ihrer Größe, Form und Farbe von dem Kristallmaterial aufgrund der unterschiedlichen optischen Eigenschaften (Brechungsindizes) zu unterscheiden. Das Kristallmaterial erscheint dunkel und die Poren, je nach Größe, als helle Punkte oder Körper.



(a) Poren 1



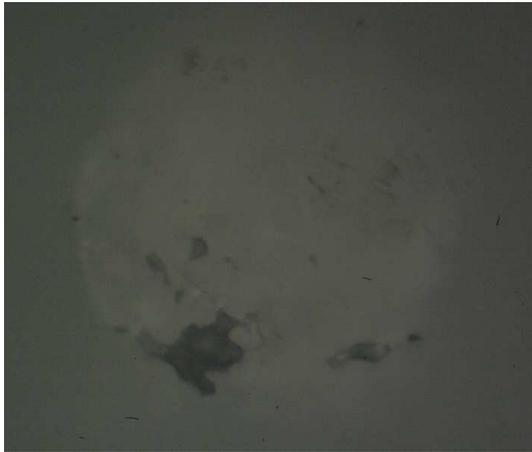
(b) Poren 2

Abbildung 4.27 – Photos der Poren in der Keramik 35, aufgenommen im Phasenkontrastmodus des ZEISS Axiovert Mikroskops. Die Pore in Abbildung (a) weist einen Durchmesser von  $\approx 20 \mu\text{m}$  auf, die in Abbildung (b) von  $\approx 10 \mu\text{m}$ .

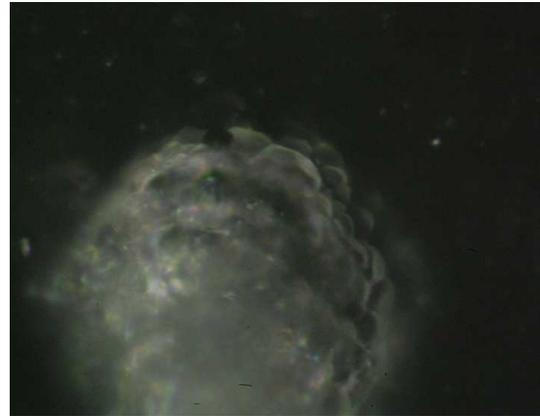
Die beiden Photos von Poren in der Keramik 35, siehe Abbildungen 4.27, zeigen offensichtlich Strukturen innerhalb des polykristallinen Materials. Diese Strukturen können, wie schon öfter angedeutet, aber noch nicht eindeutig vorgestellt, als Poren interpretiert werden, die an eine größere Anzahl von Körnern angrenzen. Das wabenartige Muster deutet auf die größere Anzahl an Körnern hin.

Die Flächen der Waben entsprechen den Korngrenzen, also den Grenzflächen zum Innenraum der Pore. Die Flächen der Korngrenzen sind dabei in die Poren hineingebogen, gerade aus der Abbildung (b) geht die Durchbiegung der Flächen hervor. Diese Poren weisen Größenordnungen hin zum vier- bis fünffachen des mittleren Korndurchmessers auf, ersichtlich durch die große Anzahl an sichtbaren Flächen. Die kleinen, verschwommenen Punkte (mit dem Mikroskop und der Kamera nur noch schwer auflösbar) sind Miniporen, die in den Zwickeln an Berührungspunkten mehrerer Körner sitzen und Durchmesser

aufweisen, die wesentlich geringer sind, als die mittlere Korngröße. Die kleinen Poren überwiegen im subjektiven Eindruck.



(a) Pore im Auflicht



(b) Pore im Phasenkontrast

Abbildung 4.28 – Photos der Poren der Keramik 42, Bild (a): reguläres Hellfeld-Bild im Auflichtmodus des Mikroskops, Bild (b): die Pore aus Bild (a) im Phasenkontrastmodus.

Die Photos der Keramik 42 (siehe Abbildung 4.28) zeigen in Bild (a) und (b) die gleiche Pore, wobei Bild (a) ein Hellfeld-Bild des inversen Auflichtmikroskops ist und Bild (b) den leicht nach oben versetzten Bildausschnitt wie Bild (a) darstellt, diesmal aber im Phasenkontrastmodus. Auf Bild (a) ist die Pore durch leichte Farbunterschiede von der polykristallinen Matrix zu unterscheiden, welche etwas dunkler ist als die Pore. Auf Bild (a) ist ebenso erkennbar, dass die Pore offen ist, d. h. durch die Politur angeschnitten, erkennbar an der schwarzen Fläche im unteren Bildabschnitt.

Auch hier, wie schon bei der großen Pore in Keramik 35, wird anhand der Stoßflächen benachbarter Körner, d. h. der wabenartigen Struktur der Flächen, die Durchbiegung der Grenzflächen in den Porenraum hinein, mittig in Abbildung (b), deutlich. Anhand der Anzahl der Stoßflächen wird offenbar, dass die Pore signifikant größer ist als der mittlere Korndurchmesser der Keramik 42. Kleine Poren, wie der weiße Fleck im oberen rechten Bildabschnitt des Bildes (b), überwiegen wieder in der Anzahl.

**Interpretation der Ergebnisse der optischen Untersuchung** Die Photos der drei Keramiken zeigen die Beeinträchtigung des Durchganges des Lichtes bei der Passage des Lichtes durch die Scheiben der Keramiken. Aus dem Abschnitt 2.3 ist bekannt, dass der Durchgang des Lichtes durch Keramiken hauptsächlich durch eine Restporosität behindert wird. Die Photos zeigen, dass die Beeinträchtigung des Durchganges des Lichtes beim Passieren der Scheiben der Keramiken 35, 42 und 108 also durch die Restporosität hervorgerufen wird.

Beim Vergleich der Bilder der zwei unterschiedlichen Aufnahmetechniken, einmal liegend auf der Oberfläche des Leuchttisches und mit einer Pinzette etwas weggehalten, wie es vergleichsweise im Abschnitt 2.3 mit der RIT empfohlen wird, wird der Einfluss der Porosität deutlich, da der Durchgang des Lichtes gerade bei der zweiten Aufnahmetechnik wesentlich stärker gestört ist. Weiße Striche auf der Oberfläche der Scheiben der Keramiken sind meist immer Kratzer, welche auf eine unsachgemäße Handhabung der Scheiben zurückzuführen ist.

Speziell bei der Scheibe der Keramik 108 wurde im Vergleich mit den Scheiben aus den Keramiken 35 und 42 eine Inhomogenität der Porenverteilung beobachtet. Diese Inhomogenität tritt mitunter auch bei anderen, nicht vorgestellten Keramiken auf, gleich ob undotiert oder dotiert.

Eine inhomogene Porenverteilung, die Scheiben sind am Rand transparenter, beinhalten am Rand also weniger Poren, als in der Mitte, ist auf das komplizierte Zusammenspiel von Formgebung und Sinterung zurückzuführen. Bei Körpern, die nach der Sinterung eine inhomogene Porenverteilung aufweisen, wird am Rand vermutlich eher das dritte Stadium im Sinterungsprozess erreicht, als im Inneren der Körper (siehe Abschnitt 3.7). Die Poren im Inneren der Körper besitzen nach dem Schluss der Oberfläche durch die entsprechenden Materialtransportmechanismen, keinen Zugang mehr zur umgebenden Atmosphäre und entwickeln sich zu isolierten Hohlräumen, die sich durch den Sinterungsprozess nicht weiter verdichten lassen [68].

Spezifisch für die Keramik 108 bzw. entsprechend für alle anderen Keramiken aus mit Nd dotiertem YAG-Pulver der Fa. NANOCEROX ist die weißlich-grau-blaue Farbe der gesinterten, noch nicht thermisch an Luft nachbehandelten keramischen Körper. In den Vergleichsspektren, siehe Abschnitt 3.9.2, wurde ein grauer YAG-Einkristall vorgestellt, bei dem sich die graue Farbe aufgrund von prolongierten thermischen Behandlungen unter reduzierenden Bedingungen einstellt.

Durch den Vergleich der Keramiken mit dem thermisch behandelten YAG-Einkristall, kann davon ausgegangen werden, dass der weißlich-grau-blaue Farbeindruck der gesinterten, noch nicht thermisch an Luft nachbehandelten keramischen Körper, durch eine Überlagerung der typischen Neodym-Absorptionen, die normalerweise zu dem leuchtenden Lila führen, mit den Absorptionen der Sauerstofffehlstellen hervorgerufen wird. Hier nicht gezeigte nachfolgende thermische Behandlungen unter oxidierenden Bedingungen führen entsprechend zu einer Entfernung des grau-blauen Farbeindrucks und bringen das Violett wieder zur Geltung.

Der Vergleich der drei Transmissionsmessungen der Keramiken mit den Spektrogrammen aus Abschnitt 3.9.2 zeigt, dass die Keramiken 35, 42 und 108 die gleichen optischen Eigenschaften besitzen wie Einkristalle derselben Materialien. Die UV-Kanten von unbehandelt weiterverarbeiteten Keramiken liegen bei  $\approx 200$  nm bzw. von thermisch an Luft nachbe-

handelten Keramiken bei  $\approx 240$  nm. Thermisch an Luft nachbehandelte Keramiken zeigen eine zusätzliche Intensitätsspitze bei  $\approx 250$  nm und mit Neodym dotierte Keramiken bieten die entsprechenden Absorptionen zwischen 300 nm und 900 nm. Ebenso illustrieren die drei Transmissionsmessungen die geräte- und messtechnischen Artefakte bei 320 nm und 860 nm.

Die optischen Untersuchungen der Keramiken ergeben, wie bereits mehrfach geschildert, dass die Keramiken Poren verschiedener Größenordnungen enthalten. Die kleinen Poren überwiegen dabei in ihrer Anzahl (deutlich kleiner als der mittlere Korndurchmesser). Die phänomenologischen Eigenschaften von Poren dieser Größe sind mit den verwendeten Untersuchungstechniken leider nicht aufklärbar. Die Anzahl der großen Poren (signifikant größer als der mittlere Korndurchmesser) ist zwar wesentlich geringer, anhand dieser Poren kann jedoch auf die Morphologie aller Poren geschlossen werden. Die Untersuchung der mikroskopischen Morphologie von Poren ist für die Beurteilung des Ablaufs von Sinterungsvorgängen von Bedeutung. Von Interesse sind dabei die Koordinationszahl der Poren, d. h. die Anzahl der angrenzenden Körner bzw. die Grenzflächen, und die Kontaktwinkel. Der Kontaktwinkel ist der Winkel, den die Flächen am Stoßpunkt von zwei Körnern aufweisen [117, 186, 205].

Die Durchbiegungen der Flächen in die Innenräume der Poren, sowohl bei großen Poren, wie bei kleinen, zeigen, dass die Poren nach LANGE konvexe Korngrenzen zum Innenraum der Poren aufweisen. Bei konvexen Grenzflächen, der an eine Pore angrenzenden Körner, sind die Kontaktwinkel größer, als ein kritischer Kontaktwinkel. Ist ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand erreicht, bei denen die Kontaktwinkel größer sind als ein kritischer Kontaktwinkel, können die Poren nicht schrumpfen, sondern werden im Endstadium einer Sinterung (siehe Abschnitt 3.7) möglicherweise eher wachsen. Die thermodynamischen Bedingungen sind die Triebkräfte der Verdichtung. Sie sind eine Funktion der Grenzflächenenergie und der Kontaktwinkel. Die Koordinationszahlen sind bei großen Poren hoch und bei kleinen Poren entsprechend klein; die kleinst mögliche Koordinationszahl einer Pore kann den Wert 4 annehmen und entspricht im Modell einem Tetraeder. Nach WAKAI *et al.* können Poren im Endstadium einer Sinterung nur verschwinden, wenn deren Koordinationszahl kleiner ist als eine kritische Koordinationzahl, und wenn der Kontaktwinkel gleichzeitig größer oder gleich einem Wert von  $120^\circ$  ist.

Die in den Keramiken auftretenden Poren zeigen unabhängig von ihrem Volumen, also der Koordinationszahl der Poren, alle Kontaktwinkel, die offensichtlich größer sind als  $120^\circ$ . Die Grenzfläche sind also konvex. Alle Poren haben demnach einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand erreicht und können nicht mehr schrumpfen, da die Triebkraft der Verdichtung gegen null geht. Die großen Poren sind außerdem vermutlich während der Sinterung noch gewachsen. Die zitierten Autoren zeigen analoge Ergebnisse an verschiedenen Pulver und Simulationen [117, 186, 205].

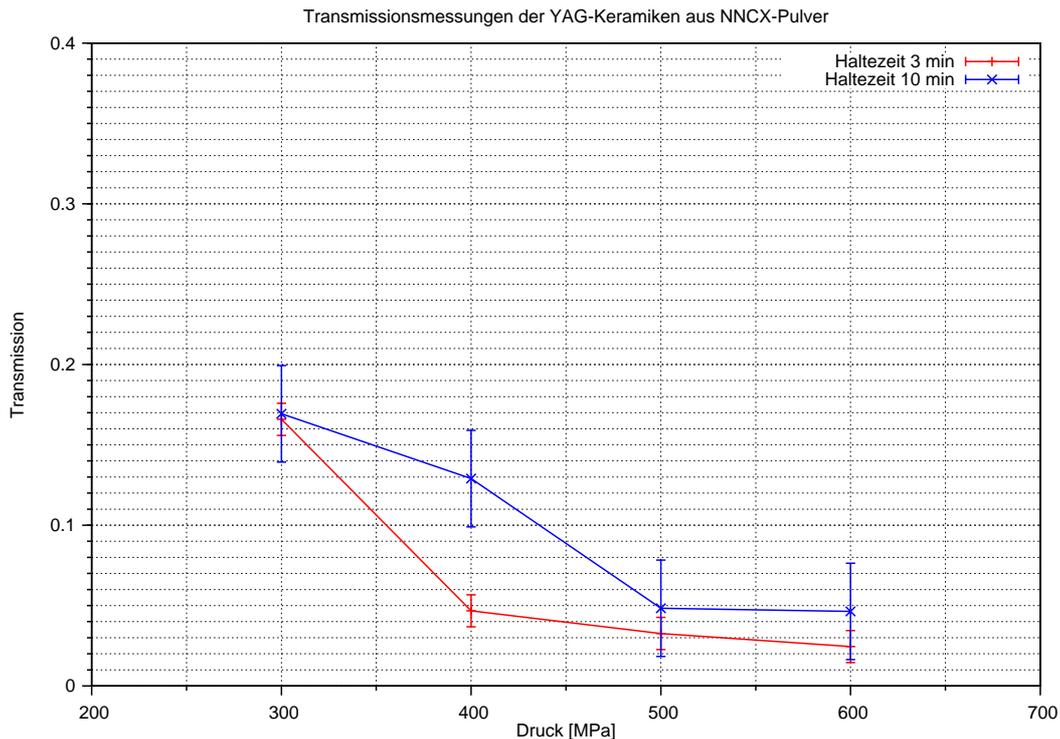


Abbildung 4.29 – Darstellung der Transmissionsmessungen der Keramiken 35 bis 42. Abgebildet ist die Transmission der Scheiben als Funktion des Druckes der Formgebung.

**Ergebnisse der spektroskopischen Messungen der 8 Proben aus der Untersuchung der Druckabhängigkeit** Um zu testen, ob der Parameter Druck der Formgebungsmethode des kaltisotatischen Pressens einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften ausübt, wurden die Transmissionswerte bei einer Wellenlänge von 1064 nm der Scheiben der Keramiken 35 bis 42 als Funktion des Pressdruckes aufgetragen, dargestellt in Abbildung 4.29. Die Proben, die 3 min lang gepresst wurden, sind als rote Linie abgebildet und die, die mit 10 min gepresst wurden, als blaue Linie. Gemessen wurden die Scheiben an Lokalitäten in der Scheibe, die subjektiv die höchste Transmission aufwiesen. Die Fehlerbalken sind zusammengesetzt aus der Standardabweichung der Messungen und der Abweichung des Spektrometers.

Die Messwerte bei 1064 nm liegen von allen Proben mit Werten bis maximal 17% sehr niedrig. Deutlich erkennbar ist aber, dass mit zunehmendem Pressdruck bei der Formgebung die Transmissionen der Scheiben abnehmen. Dabei ist es gleich, ob die Grünkörper für die Keramiken mit 3 min oder mit 10 min gepresst wurden, wobei die Werte der Transmissionen der Scheiben der Keramiken, deren Grünkörper mit 10 min gepresst wurden, höher sind, im Vergleich mit den Transmissionen der Scheiben der Keramiken, deren Grünkörper mit 3 min gepresst wurden.

**Interpretation der spektroskopischen Untersuchung der Druckabhängigkeit** Aus den Werten der Transmissionsmessungen der Scheiben ist zu entnehmen, dass alle

gemessenen Scheiben nahezu opak sind. Die reine Opazität ist entsprechend der vorhergehend beschriebenen Untersuchung auf die hohe Porosität und die daraus resultierenden Streuung des einfallenden Lichtes zurückzuführen. Des Weiteren kann aus dem Verlauf der Transmissionsmessungen in Abhängigkeit vom Pressdruck geschlossen werden, dass die Transmission der Keramiken mit zunehmendem Pressdruck bei der Formgebung der Grünkörper für die Keramiken abnimmt.

Somit impliziert ein hoher Pressdruck bei der Formgebung nach der Sinterung eine hohe Porosität in die Keramiken, welche wiederum zu der Beeinträchtigung des Durchgangs des Lichtes führt. Eine Pressdruck bei der Formgebung  $> 300$  MPa ist also eher negativ für die Herstellung der Keramiken zu bewerten.

Obwohl zwischen der Haltezeit bei der Formgebung von 3 min und 10 min Unterschiede in den Werten der Transmission gemessen wurden und ein längeres Halten des Pressdrucks anscheinend zu höheren Transmissionen führt, kann dieser Unterschied als nicht signifikant eingeschätzt werden, weil der Fehler der Messungen zu groß ist, um die Richtigkeit dieser Aussage zu bestätigen.

## **Deutung der Sinterungsergebnisse**

Alle drei Pulver der Fa. NANOCEROX wurden mit der gleichen Methode hergestellt. Entsprechend liefert die Charakterisierung der Pulver gleichartige Ergebnisse. Ebenso sind die Ergebnisse nach den Sinterungen der Grünkörper, die aus den verwendeten Pulvern hergestellt wurden, also die Keramiken, ähnlich.

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Pulvercharakterisierung, der Formgebung und der Sinterungsergebnisse zusammengefügt.

Anhand der XRD-Untersuchung der Pulver, der thermischen Analyse der Pulver, sowie der Phasenanalyse der Keramiken, ist ersichtlich, dass die hergestellten Keramiken nach der Sinterung aus der Phase YAG bestehen. Die YAG-Keramiken aus den in dieser Arbeit verwendeten Pulvern der Fa. NANOCEROX sind demnach über die Methode des Reaktions-sinterns hergestellt worden [176], da die Pulver selber nicht aus der Phase YAG bestehen, sondern aus der Phase YAP und einer von LAINE u. a. als hex-YAG bezeichneten Phase. Nach SALMANG UND SCHOLZE besteht der Vorteil im Reaktions-sinterns darin, dass durch die Reaktion während des Sinterungsverlaufs eine Verfeinerung des Gefüges, d. h. dass sich die Korngrößen der Keramik durch die Reaktion verkleinert, stattfindet. Ein Effekt des Reaktions-sinterns auf die Gefüge der in dieser Arbeit hergestellten Keramiken, konnte nicht nachgewiesen werden. Die Gefüge der aus den Pulvern der Fa. NANOCEROX erzeugten Keramiken werden demnach eher von den Bedingungen der Formgebung beeinflusst, als durch die Reaktion beim Sintern.

Die nach der Formgebung mit der Hg-Porosimetrie durchgeführten Gefügeanalysen der Grünkörper ergeben, dass ein hoher Pressdruck zu einer hohen Verdichtung führt. Dies entspricht den gängigen Ergebnissen der Literatur [68, 65, 176].

Anhand der optischen Untersuchung der polierten Scheiben der Keramiken wird aber ersichtlich, dass die Keramiken, deren Grünkörper mit höheren Pressdrücken erzeugt wurden, eine höhere Beeinträchtigung des Durchganges des Lichtes aufwiesen und dass die Beeinträchtigung des Durchganges des Lichtes durch die Keramikscheiben auf die noch in den Keramiken enthaltene Porosität zurückgeführt werden kann.

Aus der Verbindung der Ergebnisse der Gefügeanalysen der Grünkörper mit den Ergebnissen Transmissionsmessungen der gesinterten Keramiken ergibt sich deshalb, dass mit weniger Pressdruck während der Herstellung der Grünkörper (und möglicherweise längeren Haltezeiten) eine höhere Transmission der Keramiken erzielt werden kann.

Die REM-Bilder der Pulver zeigen, dass die Pulver allgemein agglomeriert vorliegen, die Agglomerate aber weich sind. Aus den Ergebnissen der Partikelgrößenverteilungsanalysen lässt sich die weiche Agglomeration ebenso nachweisen. Die Untersuchungsergebnisse der Formgebung deuten auf eine geringe Agglomeration hin.

Aus der Kombination der Ergebnisse der drei Untersuchungsmethoden kann geschlossen werden, dass die Pulver zwar agglomeriert vorliegen, die weichen Agglomerate beim Formgebungsprozess aber desintegrieren. Die Agglomeration der Pulver als Ursache für die nach der Sinterung in den Keramiken auftretende Restporosität, wie sie z. B. von GERMAN beschrieben wird, kann demnach eher ausgeschlossen werden.

Ein Vergleich der REM-Bilder und der Partikelgrößenverteilungsanalysen der Pulver mit den Ergebnissen der Untersuchungen der mikroskopischen Strukturen der aus den Pulvern erzeugten Keramiken veranschaulicht nun, dass die Unterschiede zwischen den durchschnittlichen Durchmessern von Partikel und Körnern um einen Faktor 1000 variieren. Während der Sinterung fand demnach ein Kornwachstum statt.

Die Hohlräume zwischen Partikeln in Pulverhaufwerken sind von gleicher Dimension, wie die Partikel selbst: Pulver, deren Partikel nanoskalige Volumen aufweisen, haben demnach auch Poren mit nanoskaligen Volumen [34]. Während einer Sinterung, die hauptsächlich das Ziel hat zu Verdichten, hätten die nanoskaligen Poren aufgrund der hohen Reaktionsfähigkeit der nanoskaligen Pulver, verschwinden sollen, so dass ein Festkörper mit  $\approx 99,99\%$  der theoretisch möglichen Dichte entsteht [85, 176, 34].

Aus den optischen Untersuchungen geht aber hervor, dass die aus den nanoskaligen Pulvern der Fa. NANOCEROX gesinterten Keramiken stabile Poren enthalten. Poren sind immer dann stabil, d. h. sie können durch die Sinterung nicht mehr eliminiert werden, wenn sie größer sind, als die Körner, gleich ob sie im Verlauf der Sinterung nach ihrem Wachstum noch etwas an Volumen abgenommen haben oder nicht [117].

Somit verhält sich das Pulver bei den angewendeten Sinterungsbedingungen analog zu

den von CHAIM vorgestellten bekannten Problemen von nanoskaligen Pulvern. Das Porenwachstum findet im Frühstadium der Sinterung statt und das Kornwachstum im Endstadium. Im Endstadium können die Poren aufgrund ihrer Stabilität durch die Materialtransportmechanismen nicht mehr aus dem Körper herausgesintert werden.

Eine indirekte Bestätigung erfährt diese Begebenheit durch die Keramiken, die bei höheren Drücken erzeugt wurden. Diese Keramiken zeigen eine inhomogene Porenverteilung, am Rand treten weniger Poren auf, als im Kern. Im Randbereich findet also ein schnellerer Porenschluss statt. Die Poren im Kern haben keine Möglichkeit mehr zu entweichen.

Ein möglicher Umstand, dass die Keramiken nach den Sinterungen noch stabile Poren enthalten, könnte auf die Partikelgrößenverteilung der Ausgangspulver zurückzuführen sein. Den Einfluss der Partikelgrößenverteilung von Ausgangspulvern auf das Gefüge der aus den Pulvern gesinterten Keramiken untersuchen beispielsweise YEH UND SACKS [221] anhand von zwei Aluminiumoxidpulvern. Sie kommen zu den Ergebnissen, dass Proben aus einem Pulver mit einer breiten Partikelgrößenverteilung, im Vergleich mit Proben aus einem Pulver mit einer engen Partikelgrößenverteilung, nach der Formgebung höhere Gründichten besitzen und auch die Verdichtungsrate während der Sinterung etwas erhöht ist. Außerdem ist die Schwindung der Proben aus Pulvern mit einer breiten Partikelgrößenverteilung etwas geringer. Die Dichte der Keramiken nach den Sinterungen unterscheidet sich jedoch nicht, obwohl die mittlere Korngröße der Keramiken aus den Pulvern mit einer breiten Partikelgrößenverteilung etwas kleiner ist. Die Porosität der Keramiken wurde von den Autoren nicht betrachtet. Die Autoren führen die genannten Ergebnisse auf im Pulverhaufwerk vorhandene kleinere Partikel zurück, die in den Zwickeln zwischen größeren Partikeln sitzen.

Daraus ließe sich schließen, dass die Partikel in einem Pulverhaufwerk mit einer breiteren Partikelgrößenverteilung eine eher höhere Koordination besitzen. Das Pulverhaufwerk enthält aufgrund der höheren Raumauffüllung kleinere Poren und bildet im Verlauf der Sinterung eine größere Anzahl an Korngrenzen aus. Damit wären die Poren in einem Pulver mit einer breiteren Partikelgrößenverteilung länger mobil und könnten im Vergleich mit CHAIM im Verlauf der Sinterung besser eliminiert werden, da kleinere Poren gekoppelt an Korngrenzen beweglicher sind.

Aus dem Abschnitt 4.1.1 ist nun bekannt, dass die Ausgangspulver eine sehr enge Verteilung aufweisen. Aus der Verbindung der Ergebnisse von YEH UND SACKS mit CHAIM könnte die in den Keramiken aus Pulvern der Fa. NANOCEROX, neben den z. B. verfahrenstechnischen Einflüssen wie das Pressen, enthaltene Restporosität zusätzlich auf die enge Partikelgrößenverteilung zurückgeführt werden.

## 4.2 Qualitative und quantitative Ergebnisse der Pulversynthesen

Serieneinteilung der Pulver			
Serie 3:5	Serie Am-Zugabe	Serie Säurekombi- nation	Serie Ausfällung
P2	P5	P9	P1
P3* (5% Y)	P6	P10	P8
P4* (5% Al)	P7	P11	P20
P12	P13	P16* (1% Al)	
P14		P17* (2% Al)	
P15		P24* (2% Al)	

Tabelle 4.1 – Auflistung der Einteilung der individuellen Pulver in zusammenfassende Untersuchungsreihen.

Die an diese Einleitung anschließenden Abschnitte enthalten die Ergebnisse der mit der im Kapitel 3.1 vorgestellten Sol-Gel-Technik hergestellten Pulver. Die Nummerierung der Pulver folgt der chronologischen Abfolge der Herstellung. Das Pulver P1 ist das erste Pulver, das Pulver P2 das zweite, usw. .

Die individuellen Pulver sind entsprechend ihrer Herstellungsweise und Eigenschaften in Untersuchungsserien zusammengefasst. Sie lassen sich in 4 Serien einteilen. Die Einteilung ist in Tabelle 4.1 aufgelistet. Die Markierung mit einem Stern (\*) in der Tabelle deutet auf nicht-stöchiometrische Pulver hin. Die Zahlenangaben hinter diesen spezifizieren die Stoffmenge in mol-%, die für die Dotierung des Elementes in die Eingwaagenberechnung mit einbezogen wird. Auf die Nicht-Stöchiometrie wird im folgenden Abschnitt 4.2.1 eingegangen. Die Herstellung der Pulver P21, P22 und P23 wurde aufgrund der Ergebnisse der Untersuchungen der vorhergehenden Pulver während der Durchführung der Forschungsarbeit verworfen, weshalb ihre Nummern in der Tabelle nicht auftauchen.

Die Eigenschaften der einzelnen Pulver werden in den folgenden Episoden dieser Arbeit beschrieben und diskutiert. Die graphischen Darstellungen bzw. numerische Angaben von Ergebnissen der Untersuchungen mit ICP, REM, XRD und STA sind direkt in den individuellen Abschnitten eingebunden.

### 4.2.1 Die Serie 3:5 – Stöchiometrische und nicht-stöchiometrische Pulver

Zur Produktfolge der Serie 3:5 werden sechs Pulver gezählt. Der Folge gehören die vier stöchiometrischen Pulver P2, P12, P14 und P15, sowie die beiden nicht-stöchiometrischen

Herstellungsbedingungen der Serie 3:5						
	P2	P3	P4	P12	P14	P15
HNO <sub>3</sub> in ml	120	120	120	120	120	120
AHC in g	500	500	501,72	504,17	502,63	510,59
	(soll)	(soll)				
H <sub>2</sub> O in l	2	2	2	2	2	2
pH <sub>A</sub>	8,63	8,40	8,32	8,35	8,47	8,13
pH <sub>E</sub>	7,99	7,69	7,86	7,79	7,86	7,60

Tabelle 4.2 – Auflistung der Herstellungsbedingungen für die Pulver der Serie 3:5. Die Sammlung ist nach der Nummer des Pulvers geordnet. Für die Pulver P2 und P3 sind die real verwendeten AHC-Massen für die Ausfällung nicht festgehalten worden, weshalb nur die Sollmengen aufgeführt sind.

Pulver P3 und P4 an. Bei der Herstellung des Pulvers P3 wurde bei der Berechnung der Ausgangsmassen ein Überschuss von 5 mol-% Yttrium miteinbezogen, P4 enthält einen Überschuss von 5 mol-% Aluminium. Die Herstellungsbedingungen der einzelnen Pulver sind in der Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Zu Beginn der Untersuchungsreihe wurde die Herstellung stöchiometrischer Pulver getestet und anhand dieser Pulver der Ablauf der Pulverherstellung eingeübt. Der Herstellungsweg der Pulver dieser Serie enthält die ersten weitergehenden Ideen über die Auswirkung des Produktionsablaufs auf die spätere Transmission der Keramiken. P3 und P4 sind deshalb wie oben erwähnt als nicht-stöchiometrische Systeme konzipiert, um eine mögliche Auswirkung der Stöchiometrie auf die Sinterung der Keramiken einschätzen zu können. Die weiteren drei Pulver P12, P14 und P15 sind zum Pulver P2 äquivalente Pulver, um ein Vergleichspulver für die später hergestellten Pulver festzusetzen. Beim Pulver P12 wurde ergänzend speziell auf die Sauberkeit der Lösungen geachtet. Die Säurelösung der Rohstoffe beim Pulver P12 wurde zusätzlich, anders als bei allen anderen Pulvern der Untersuchungsreihe, in einem Filtertiegel aus Borosilikatglas (Fa. ROBU-Glas, 3.3, 30 ml, Por. 4) filtriert und auch die AHC-Lösung wurde vor der Fällung mit einem Papierfilter (Fa. S&S, 589<sup>3</sup>, Blauband) von ungelösten Salzen und anderen Kontaminationen (Staub) gereinigt.

Die Nachforschungen einer möglichen positiven Auswirkung einer initialen Nicht-Stöchiometrie auf die spätere Transparenz basieren auf thermodynamischen Überlegungen. Obwohl angenommen werden kann, dass die Phase YAG wie im Abschnitt 2.2 dargestellt keine Phasenveränderungen während der Pulverherstellung durchläuft, falls sie stöchiometrisch eingewogen wurde, kann es aufgrund der Annahme eines Existenzgebietes für diese Phase möglicherweise zu Abweichungen der gewünschten Zusammensetzung von der Ausgangszusammensetzung dieser Phase während der Herstellung kommen. Nach AL-

BERS UND HAAS besitzen auch stabile Phasen ein Existenzgebiet, welches sich über einen individuellen mol-%-T-Bereich erstrecken kann [4, 5, 6].

Die Pulver dieser Folge weisen alle das Merkmal des Einsatzes von 120 ml HNO<sub>3</sub> für die Lösung der eingewogenen Ausgangsstoffe auf. Für die eigentliche stöchiometrische Lösung werden  $\approx 57$  ml HNO<sub>3</sub> benötigt. Das doppelte Volumen beschleunigt die Lösung.

Die für die Ausfällung verwendete AHC-Menge betrug bei allen sechs Pulvern  $m_{\text{AHC}}^{\text{sol}} = 500$  g. Die verwendeten AHC-Kristallit-Partien wurden in 2 l <sup>di</sup>H<sub>2</sub>O aufgelöst. Bei der Einwaage der AHC-Menge war die Ausgangslage zu Beginn der Untersuchung mit dem Pulver P2 die Erzeugung einer gesättigten Lösung. Die Löslichkeit von AHC beträgt 220 g/l [70]. Die Einwaage von 250 g pro 1 l <sup>di</sup>H<sub>2</sub>O erzeugt demnach eine gesättigte  $\approx 3$  M-Lösung.

Die Serie enthält den Unterschied bei den Ausfällungstechniken, wie er im Abschnitt 3.1 vorgezeichnet wurde. Die Pulver P2, P3, P4 und P12 wurden mit der Tropfmethode ausgefällt. Bei den Pulvern P14 und P15 wurde die Säurelösung in die AHC-Lösung injiziert.

Da beim Pulver P2 die Durchführung der Lösung und Fällung noch geübt wurde, traten bei diesem Pulver zwei spezielle Bedingungen auf, die bei den später hergestellten Pulvern vermieden wurden: 1) die Suspension wurde nach der Fällung stehen gelassen und „alterte“ eine Nacht, sie wurde erst am Folgetag filtriert und 2) die Filtration dauerte sehr lange, weshalb sie über den Zeitraum einer Nacht unbeaufsichtigt fortgesetzt wurde. Das Gel trocknete in diesem Zeitraum in der Nutsche an Luft. Die pH-Werte der Suspensionen der Pulver dieser Serie lagen nach der Fällung im Intervall  $7,5 \leq \text{pH} \leq 8,0$ .

Bei der Filtration der Pulver dieser Serie trat bei allen Suspensionen eine Entmischung in der Nutsche auf. Ein Teil des ausgefallenen Materials sank in der Nutsche relativ zu einem anderen Teil, nach dem Einkippen der Suspension, beim Filtrationsvorgang schneller nach unten als der andere. Das relativ schnell nach unten fallende Material wies eine flockige, eher grobe Morphologie auf, wobei das in der Lösung weiter oben schwimmende Material sehr fein verteilt war und keine Flocken bildete.

### ICP Untersuchung der Serie 3:5

Die mit der ICP bestimmten Kationengehalte der von den Suspensionen abfiltrierten Flüssigkeiten der Serie 3:5 zeigen ein relativ einheitliches Bild (siehe Tabelle 4.3). Bei den Pulvern P2 und P3 wurden, wie die pH-Messungen, die Kationengehalte der Restlösungen nach der Filtration noch nicht bestimmt<sup>2</sup>.

Der Gehalt an Yttriumionen schwankt zwischen 14 mg/l der Flüssigkeit des Pulvers P4 und 36,3 mg/l des Pulvers P15. Ähnliches gilt für den Gehalt an Aluminiumionen. Hier liegt

---

<sup>2</sup>Die Bestimmung des pH-Wertes während der Ausfällung und der Kationengehalte der Filtrate setzt chronologisch ab dem Pulver P4 ein.

ICP-Messungen der Serie 3:5						
in mg/l	P2	P3	P4	P12	P14	P15
Y	-	-	14	21,4	34	36,3
Al	-	-	1,51	1,0	1,8	0,3
Nd	-	-	0,68	1,3	2,5	1,4
pH <sub>E</sub>	7,99	7,69	7,86	7,79	7,86	7,60

Tabelle 4.3 – Liste der Kationengehalte der Flüssigkeiten nach der Abtrennung der Feststoffe von der vorhergehenden Suspensionen der Serie 3:5, numerisch geordnet nach der Ziffer des Pulvers. Für die Flüssigkeiten der Pulver P2 und P3 wurde der Gehalt nicht bestimmt.

der Wert im Intervall  $1,0 \leq x \text{ mg/l} \leq 1,8$ . Der Wert des Al-Gehaltes für die Flüssigkeit des Pulver P15 liegt aber im Vergleich mit den anderen Werten der Serie 3:5 mit  $0,3 \text{ mg/l}$  eher ungewöhnlich niedrig. Die Nd-Konzentrationen liegen zwischen  $0,68 \text{ mg/l}$  des Pulver P4 und  $2,5 \text{ mg/l}$  des Pulver P14.

**Interpretation der ICP-Untersuchung** Die Restlösungen zeigen nach der Filtration der Suspensionen der Pulver dieser Serie alle ähnlichen Größenordnungen an Gehalten von Kationen. Die leichten Schwankungen der Kationengehalte können auf die voneinander abweichenden pH-Werte der Restlösungen zurückgeführt werden [162, 25]. Sind die pH-Werte am Ende der Fällung höher, so zeigen die Kationengehalte der Restlösungen eine Tendenz zuzunehmen.

Dieser Zusammenhang lässt sich vor allem an den Al-Gehalten der Lösungen der Pulver P12, P14 und P15 ablesen. Für den Abgleich des Zusammenhanges sind in der Tabelle 4.3 die pH-Werte der Suspensionen nach dem Ende des Fällungsprozesses aus der vorherigen Tabelle 4.2 der Herstellungsparameter mit aufgeführt.

### REM Untersuchung der Serie 3:5

In den folgenden Abschnitten werden die REM-Bilder von Pulverproben der Pulver P3, P4, P12 und P14 beschrieben. Die Morphologien der Pulver der Serie zeigen grundsätzlich zwei Arten von Gebilden. Auf die Darstellung der REM-Bilder von Pulverproben der Pulver P2 und P15 wird verzichtet, da durch sie kein Erkenntnisgewinn erzielt wird. Beide Pulver zeigen die gleichen Merkmale wie die Proben der aufgeführten Pulver.

**Das Pulver P12** Ein Beispiel, auf dem beide Arten an Gebilden in Kombination auftreten, ist in Abbildung 4.30 zu sehen. Das Bild zeigt eine Pulverprobe des Pulvers P12 nach zwei Temperaturbehandlungen: 1) bei  $200^\circ\text{C}$  für 6 h und 2) bei  $600^\circ\text{C}$  für 6 h.

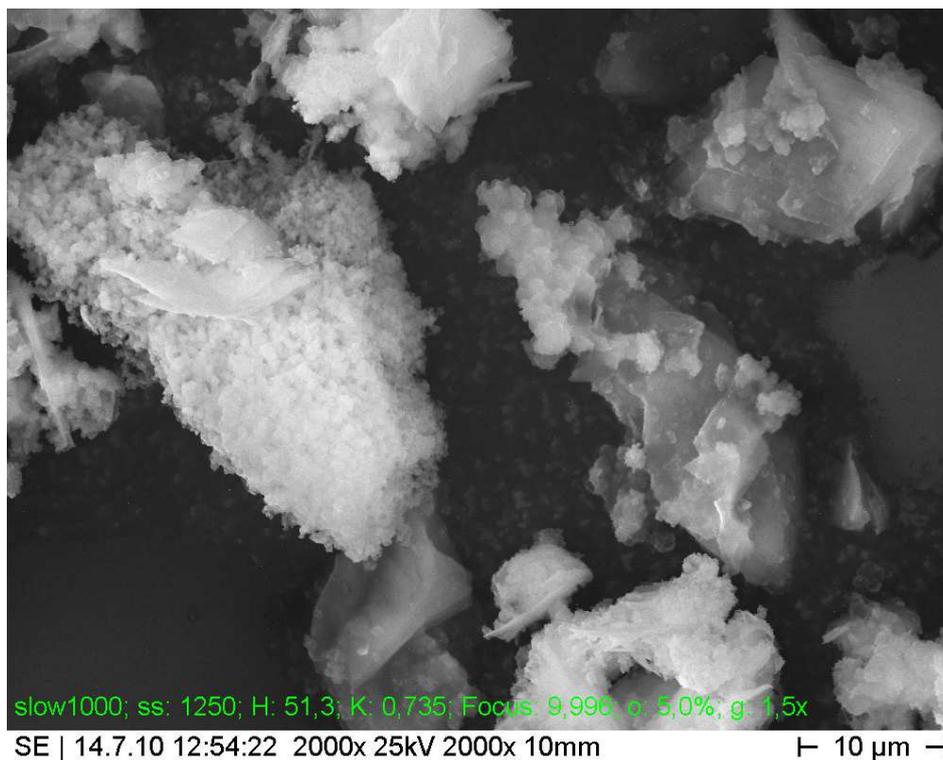


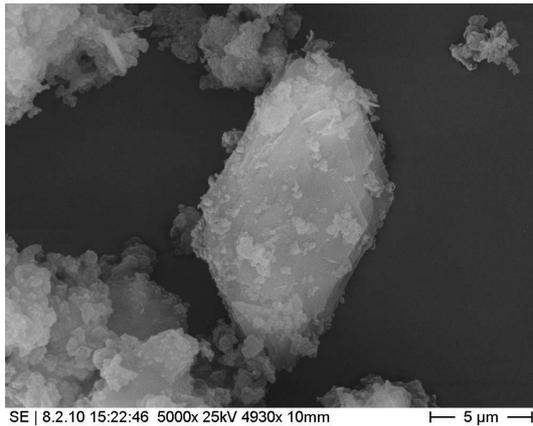
Abbildung 4.30 – Sekundärelektronenbild des Pulvers P12. Darstellung der Morphologie des temperaturbehandelten Pulvers. Rechts im Bild befinden sich die rautenförmigen Blättchen und links im Bild und mittig, anhaftend an einer Flocke, Zusammenballungen der ellipsoiden Körper.

In der rechten Bildhälfte mittig und oben, befinden sich plattige, rautenförmige Blättchen. Anhand der sichtbaren Kanten der Lamellen wird die Flockenbildung der Blättchen deutlich. Die Blättchen weisen Längsachsen der Rauten bis zu  $10\ \mu\text{m}$  und mehr auf. Sie können aber auch kleiner sein, erkennbar an dem Blättchen mittig rechts im Bild.

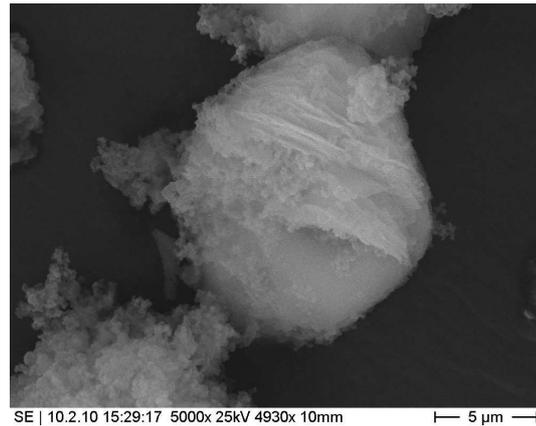
Links im Bild sieht man eine Zusammenballung mit relativ kleinen Ellipsoiden und in der Mitte des Bildes, am oberen Ende des rautenförmigen Blättchens anhaftend, unregelmäßige Ellipsoide größeren Durchmessers. Die unregelmäßigen Ellipsoide zeigen unterschiedliche Durchmesser, bleiben aber deutlich unter  $1\ \mu\text{m}$ . Zusammenballungen der Ellipsoide können aber durchaus größer als  $10\ \mu\text{m}$  sein.

**Die Pulver P3 und P4** Die beiden Objektarten der rautenförmigen Blättchen und der Ellipsoide treten auch bei den beiden nicht-stöchiometrischen Pulvern P3 und P4 auf. Die Abbildung 4.31 zeigt Pulverproben der beiden Pulver ((a): P3, (b): P4) nach Temperaturbehandlungen bei  $200\ ^\circ\text{C}$  und  $600\ ^\circ\text{C}$  für jeweils 6 h.

In der Mitte des Bildes 4.31 (a) liegt eine rautenförmige Flocke. Anhand der überlappenden Kanten sind die einzelnen aneinanderhaftende Blätter der Flocke erkennbar. Die Längsachsen der rautenförmigen Flocken können Werte  $> 5\ \mu\text{m}$  annehmen. Sie treten jedoch auch kleiner auf (nicht gezeigt), wobei die Raute als Form dann weniger klar erscheint. An den Bildrändern links unten, links oben und rechts oben, und auch an der



(a) Pulver P3.200,6.600,6.



(b) Pulver P4.200,6.600,6.

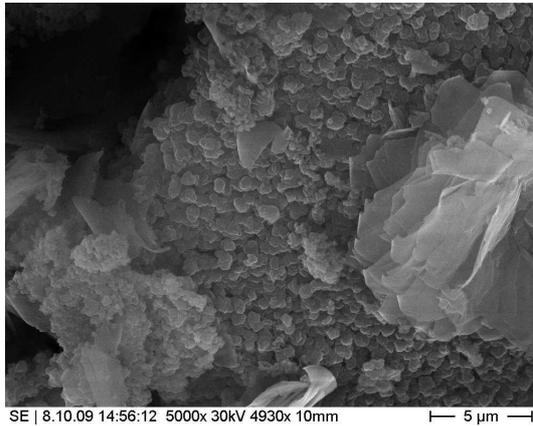
Abbildung 4.31 – Sekundärelektronenbilder der Pulver P3 (a) und P4 (b). Darstellung der Morphologien der beiden nicht-stöchiometrischen Pulver. Bild (a): Agglomerate der ellipsoiden Objekte in der Mitte des Bildes mit daran anhaftenden rautenförmigen Flocken. Bild (b): hochkant stehende Flocke mit fächerförmigen Aufspaltung zum oberen Bildrand hin.

in der Mitte liegenden Flocke anhaftend, sind die Agglomerate der ellipsoiden Objektart erkennbar. Die Durchmesser der Zusammenballungen betragen  $50\ \mu\text{m}$  und mehr. Die Partikel selber weisen Größen im nm-Bereich auf.

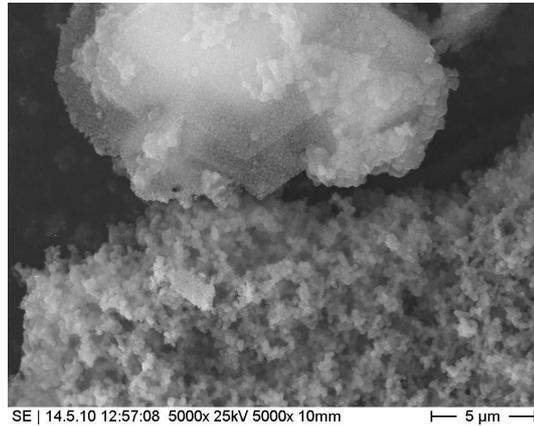
Auf der Darstellung des Pulvers P4.200,6.600,6. (Abbildung 4.31 (b)) ist in der Bildmitte eine schräg zum oberen Bildrand hin stehende Flocke mit einer fächerförmigen Aufspaltung zum Ende der Rautenform zu sehen. Auch hier besitzen die Rauten Längsachsen mit Werte  $> 5\ \mu\text{m}$ , können wiederum aber auch entsprechend kleiner auftreten. Am Bildrand unten links ist ein Agglomerat der Ellipsoide zu sehen. Die Abmessungen mit Werten um die  $50\ \mu\text{m}$  der Zusammenballungen ähneln denen des Pulvers P3 und auch die die Agglomerate aufbauenden Partikel zeigen in ihren Abmessungen im nm-Bereich ähnliche Werte.

**Das Pulver P14** Ein Beispiel für die Entwicklung der Morphologie der Pulver der Serie 3:5 mit steigender maximal aufgewendeter Temperatur bei den Temperaturbehandlungen ist in Abbildung 4.32 zusammengefasst. Auch bei den Pulverproben des Pulver P14 treten die bisher beobachteten Objektarten der rautenförmigen Blättchen bzw. Flocken, sowie die ellipsoiden Körper auf.

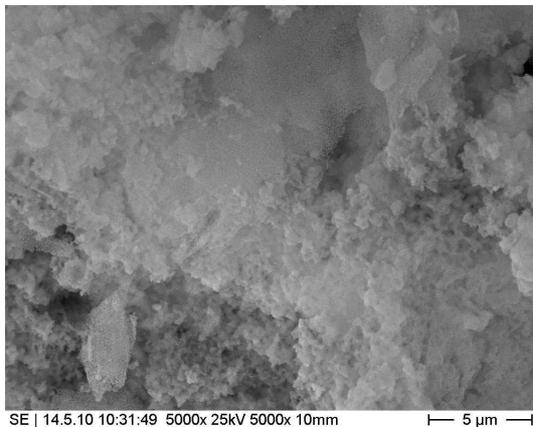
Das Sekundärelektronenbild des gefriergetrockneten Pulvers (Abbildung 4.32 (a)) zeigt rechts im Bild rautenförmige Flocken mit gebrochenen Kanten, die auf einer Zusammenballung der ellipsoiden Körper liegen. Die kugelförmigen Objekte weisen hier teilweise noch Ecken und Kanten auf. Die Objekte besitzen Durchmesser in sehr unterschiedlicher Ausprägung, weshalb sie an dieser Stelle nicht detaillierter beschrieben werden.



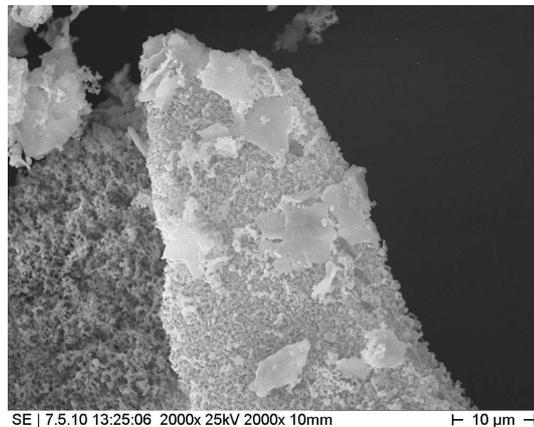
(a) Pulver P14.unbehandelt.



(b) Pulver P14.200,6.600,6.



(c) Pulver P14.200,6.600,6.1000,8.



(d) Pulver P14.200,6.600,6.1400,8.

Abbildung 4.32 – Sekundärelektronenbilder des Pulvers P14. Darstellung der Pulvermorphologie des Pulvers P14 in Abhängigkeit von der aufgewendeten Temperatur. Bild (a): direkt nach der Gefriertrocknung, Bild (b): 600 °C für 6 h, Bild (c): 600 °C für 6 h und 1000 °C für 8 h, Bild (d): 600 °C für 6 h und 1400 °C für 8 h.

Nach der Temperaturbehandlung mit 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h (Abbildung 4.32 (b)) ist zu erkennen, dass sich die ellipsoiden Körper eingerundet und zu ihren Nachbarkörpern Sinterhalse ausgebildet haben. Die Vielfältigkeit der Korngrößen hat abgenommen und liegt jetzt gewöhnlich im Bereich  $< 1 \mu\text{m}$ . Die Plättchen bilden immer noch rautenförmige Geometrien. Sie beginnen Zersetzungserscheinungen zu kleinen Partikeln zu zeigen, wobei sie in der Rautenform verbleiben.

Beim zusätzlich mit 1000 °C für 8 h behandelten Pulver (Pulver P14.200,6.600,6.1000,8., Abbildung 4.32 (c)) treten die Sinterhalse zwischen den einzelnen Partikeln der ellipsoiden Körper nun deutlich hervor und beginnen Gerüste auszubilden. Die Blättchen haben sich nun zu kleinen Partikeln zersetzt, verbleiben aber in der rautenförmigen Geometrie.

Nach einer weiteren Behandlung mit 1400 °C für 8 h (Abbildung 4.32 (d)) sind die kugelförmigen Objekte nur noch vereinzelt isoliert zu beobachten. Es herrschen große Körner vor, deren innerer Aufbau ein Gerüst aus miteinander verbundenen Körpern ist. Die Zersetzungserscheinung der Blättchen ist verschwunden. Stattdessen haben sich aus den zersetzten, rautenförmigen Blättern feste, unregelmäßig geformte Plättchen gebildet, welche auch agglomeriert als größere Ansammlungen auftreten können.

**Interpretation der REM-Aufnahmen** Aus den REM-Aufnahmen der Pulverproben geht hervor, dass alle Pulver der Serie eine ähnliche Morphologie aufweisen. Bei allen Pulverproben der Serie treten zwei Arten von Objekten auf: 1) plattige, häufig rautenförmige Blättchen, die flocken- und fächerförmige Agglomerate bilden und 2) als regelmäßig bis unregelmäßig Ellipsoide geformte Körper unterschiedlicher Durchmesser, die lockere bis feste, gerüstförmige Zusammenballungen bilden können.

Die Pulver zeigen nach der Ausfällung zwei offensichtlich unterscheidbare chemisch-physikalische Phasen, die sich durch ihrer Morphologie eindeutig voneinander absetzen. E. MATIJEVIC [139] zeigt, dass Phasen bei der Ausfällung eindeutig in bestimmten Morphologien kristallisieren.

Die eine Phase kristallisiert bei der Ausfällung in der Kondition der rautenförmigen Blättchen, die andere in der Form der ellipsoiden Körper. Die Teilchen der Phasen agglomerieren bevorzugt innerhalb ihrer Morphologiekategorie, vor allem ersichtlich anhand der Flockenbildung mit fächerförmiger Ausprägung der Enden. Es formen sich jedoch auch Zusammenballungen zwischen den Phasen.

Bei höheren Temperaturen (bis zur aufgewendeten Temperatur von 1400 °C) verbinden sich die Objekte innerhalb ihrer Morphologieklassen und zeigen kein Verschmelzen zu einer einheitlichen Klasse. Aus den Bildern kann dem entsprechend gefolgert werden, dass die zuerst gefällten Phasen mit höherer aufgewendeter Temperatur bei den Temperaturbehandlungen an Stabilität gewinnen. Die Phasen bilden somit bei höheren Temperaturen harte Agglomerate, welches vor allem an den gerüstartigen und den zu Plättchen ver-

schmolzenen Morphologien festgemacht werden kann.

Ähnliche blätterartige Strukturen in REM-Aufnahmen stellen WEN *et al.* [209] und Ikegami *et al.* [90] in ihren Untersuchungen zur Herstellung von  $Y_2O_3$ -Keramiken bzw. YAG-Keramiken bei der Ausfällung von Yttriumhydroxid vor. FURLONG UND DOMINGUES [60] erhalten harte unbiegsame Platten nach der Kalzination von Yttriumnitratsalzen. Somit bestehen die in dieser Arbeit bei der Ausfällung erzeugten Blättchen mit hoher Wahrscheinlichkeit aus Yttriumverbindungen. Siehe dazu auch die Ergebnisse der XRD-Messungen (anschließender Abschnitt 4.2.1).

Unterschiede in der Morphologie der Pulver in Abhängigkeit von der Stöchiometrie der Einwaage, d. h. durch die Dotierung mit zusätzlichen Yttrium- oder Aluminiumionen, werden nicht nachgewiesen.

### **XRD Untersuchung der Serie 3:5**

Die anschließenden Abschnitte enthalten die Röntgendiffraktogramme der Pulver der Serie 3:5. Für eine vergleichende Darstellung der Pulver P2, P3, P4 und P12 wurden die Diffraktogramme von Pulverproben gewählt, die mit 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h behandelt wurden.

Die Phasenentwicklung der Serie 3:5 nach verschiedenen Temperaturbehandlungen ist mittels des Pulvers P14 detailliert untersucht worden. Die Diffraktogramme des Pulvers P14 werden bei der Beschreibung vom rein gefriergetrockneten Pulver bis zur am höchsten aufgewendeten Temperatur dargestellt.

Als Vergleich für das Pulver P14 sind zusätzlich Diffraktogramme von Pulverproben des Pulvers P15 eingebunden, die mit 200 °C für 6 h und mit 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h behandelt wurden.

**Messungen der Pulver P2, P3, P4 und P12** Die ersten drei Intensitätsspitzen der vier Pulverproben der Pulver P2, P3, P4 und P12 (siehe Abbildungen 4.33 bis 4.36) liegen bei 20,5°, 29,2° und 33,7°, wobei die Spitze bei 29,2° die höchste, relative Intensität zeigt. Es folgen weitere drei Spitzen mit geringer Intensität bei 35,9°, 39,8° und 43,4°. Bei diesen drei flachen Spitzen nimmt die Intensität relativ zueinander von der ersten zur dritten zu. Die siebente Spitze liegt bei 48,5°. Sie ist die relativ zweit höchste Intensitätsspitze. Außerdem verfügt diese Spitze über zwei kleinere Spitzen an ihren Flanken bei 46,9° und 50,1°. Eine weitere Spitze geringer Intensität liegt bei 53,1°. Ähnlich der siebenten findet sich noch eine Spitze bei 57,6°, die auch zwei kleine an ihren Flanken bei 56,1° und 59,0° aufweist. Es folgt eine weitere Spitze mit relativ geringer Intensität bei 60,4°. Die nachfolgenden Spitzen sind teilweise unzureichend zu identifizieren. Sie verschwinden im Untergrund.

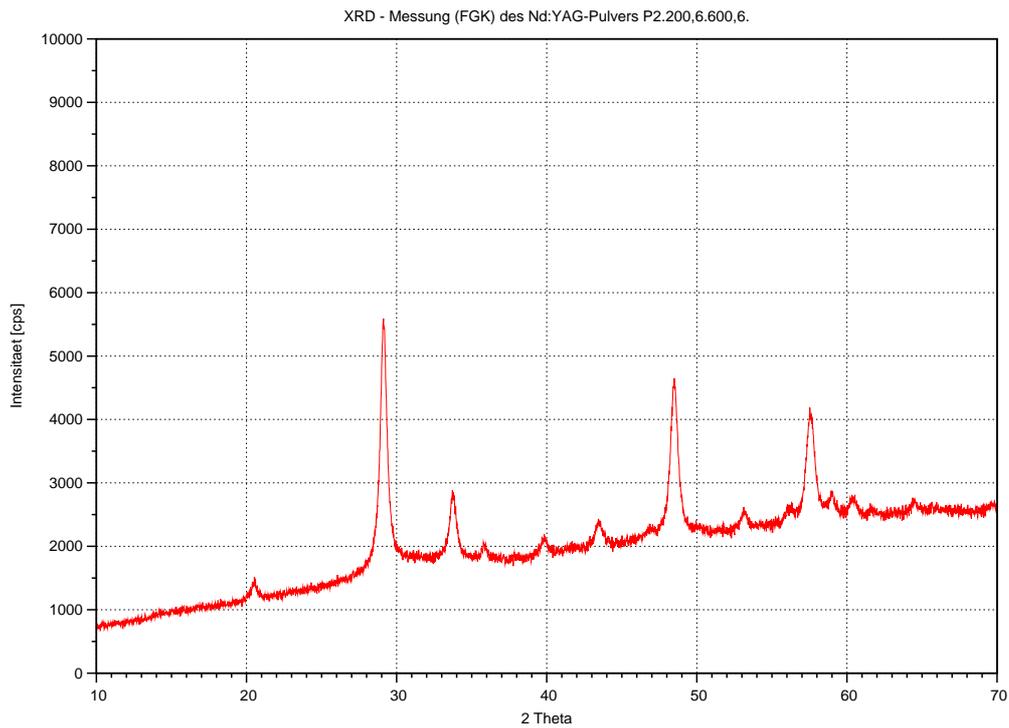


Abbildung 4.33 – Darstellung des Diffraktogramms des Pulvers P2 nach einer Temperaturbehandlung bei 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h.

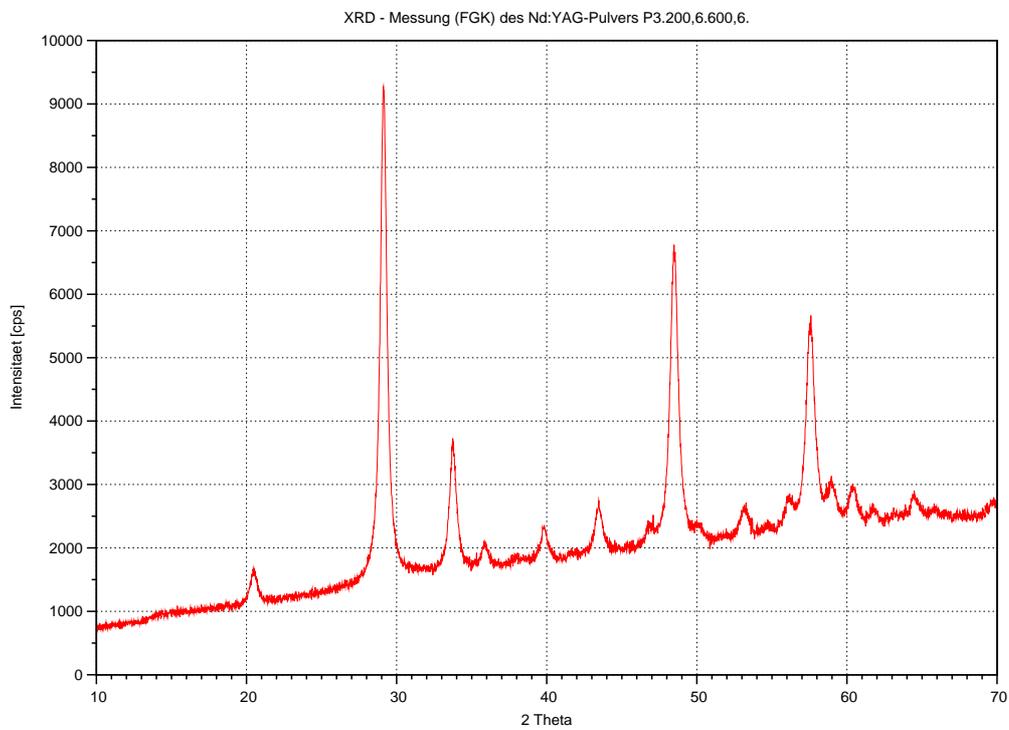


Abbildung 4.34 – Darstellung des Diffraktogramms des Pulvers P3 nach einer Temperaturbehandlung bei 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h.

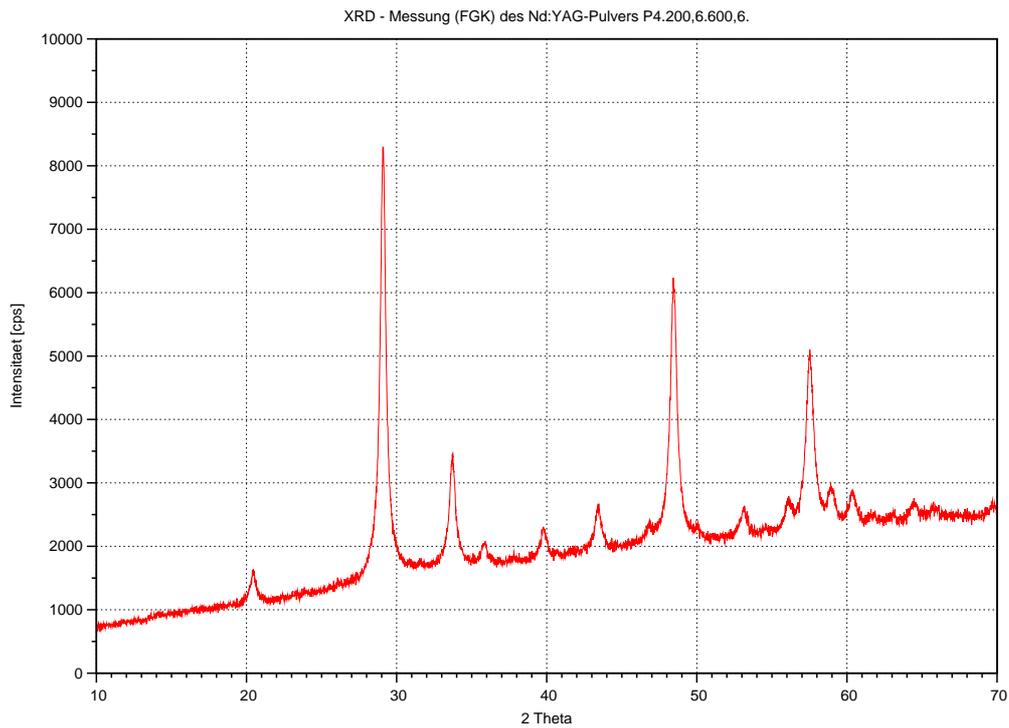


Abbildung 4.35 – Darstellung des Diffraktogramms des Pulvers P4 nach einer Temperaturbehandlung bei 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h.

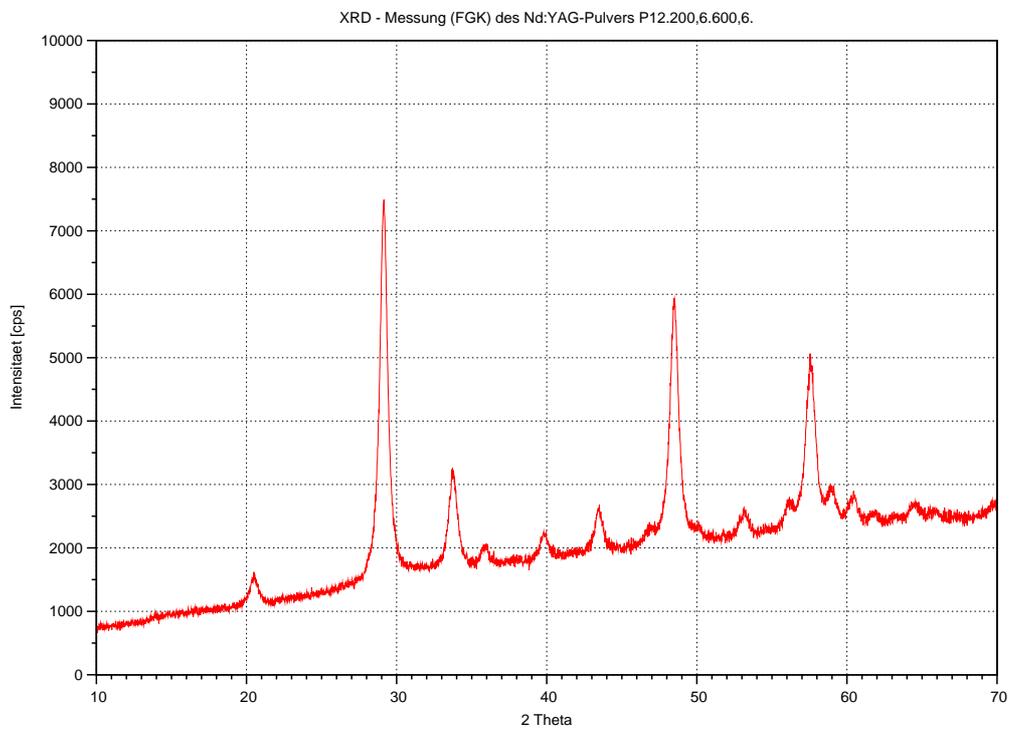


Abbildung 4.36 – Darstellung des Diffraktogramms des Pulvers P12 nach einer Temperaturbehandlung bei 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h.

Die gemessenen Winkel-Werte der Spitzen aller vier Pulvern stimmen bei einem Vergleich mit denen eines  $Y_2O_3$ -Diffraktogramms, siehe Abschnitt 3.2.3, überein. Die Spitzen mit sehr geringer Intensität des simulierten Diffraktogramms liegen bei dem experimentellen Diffraktogramm innerhalb der Messwerte des ausgeprägten Untergrundes.

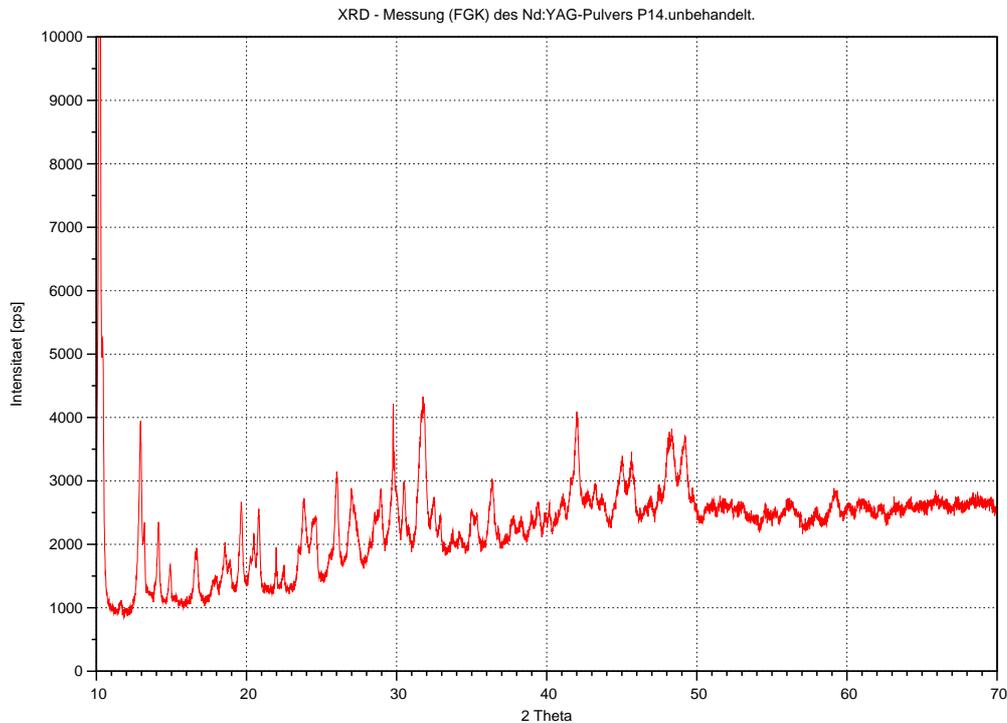


Abbildung 4.37 – Darstellung des Diffraktogramms des gefriergetrockneten Pulvers P14

**Messungen des Pulvers P14** Das Diffraktogramm des gefriergetrockneten Pulvers P14, siehe Abbildung 4.37, besitzt eine Spitze sehr hoher Intensität bei  $\approx 10,1^\circ$ , gefolgt von vielen niedrigeren mit unterschiedlichen Intensitäten. Nach  $50^\circ$  nehmen die Intensitäten der Spitzen signifikant ab und verschwinden fast im Untergrund.

Es ist anzunehmen, dass die Reflexe, obwohl nicht eindeutig identifizierbar, durch die Fällungsprodukte hervorgerufen werden, die direkt nach der Fällung durch die Abkühlung auf rund  $-50^\circ C$ , eingefroren werden. Die Vielzahl an Reflexen wird vermutlich durch die multiplen Hydroxid-, Carbonat- und Ammonium-, sowie Nitratverbindungen herbeigeführt.

Bei der auf Abbildung 4.38 dargestellten Pulverprobe des Pulvers P14, welches mit  $200^\circ C$  für 6 h behandelt wurde, sind die Intensitätsspitzen des unbehandelten Pulvers verschwunden. Stattdessen lassen sich drei flache wie Wellen erscheinende Erhebungen im Diffraktogramm bei den Winkelwerten von ungefähr  $30^\circ$ ,  $47^\circ$  und  $65^\circ$  beobachten.

Das Auftreten wellenartiger, sich über mehrere Grad erstreckende Erhebungen in Röntgendiffraktogrammen, wird durch röntgenamorphe Phasen bewirkt. Sie werden umgangs-

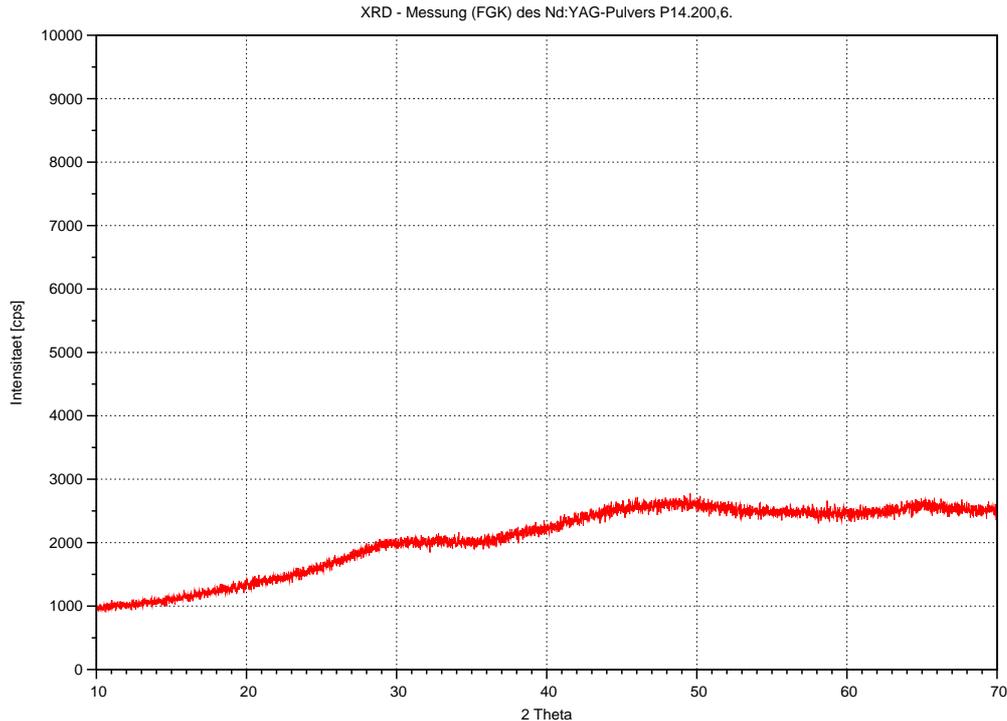


Abbildung 4.38 – Darstellung des Diffraktogramms des Pulvers P14 nach einer Temperaturbehandlung bei 200 °C 6 h

sprachlich als Glashügel bezeichnet [189]. Die drei flachen Erhebungen im Röntgendiffraktogramm der mit 200 °C für 6 h behandelten Pulverprobe des gefriergetrockneten Pulvers P14 können somit als Umwandlungsprodukt der vielfältigen gefällten Phasen zu einem röntgenamorphen Zustand interpretiert werden.

Die Pulverproben des Pulvers P14, welche mit 200 °C und 600 °C für 6 h (siehe Abbildung 4.39), und folgend mit 810 °C für 8 h behandelt wurden (siehe Abbildung 4.40), zeigen ein vergleichbares Muster an Intensitätsspitzen, wie die Diffraktogramme der Pulver P2, P3, P4 und P12. Im Gegensatz dazu sind die drei Glashügel, die bei der mit 200 °C für 6 h behandelten Probe beobachtet wurden, nicht mehr erkennbar. Auch hier lassen sich die gemessenen Intensitätsspitzen denen eines theoretischen  $Y_2O_3$ -Diffraktogramms zuordnen. Bei höherer aufgewendeter Temperatur nehmen die Intensitäten der gemessenen Spitzen zu.

Eine RIETVELD-Analyse der gemessenen Intensitätsspitzen mit dem Programm *GSAS* (siehe Abbildung 4.41) ergibt eine Übereinstimmung des Diffraktogramms mit dem eines theoretischen Diffraktogramms der Elementarzelle von  $Y_2O_3$ . Das mit *GSAS* berechnete Diffraktogramm des  $Y_2O_3$  (rote Kurve) passt sich in die gemessenen Daten (schwarze Kreuze) ein und bildet alle Intensitätsspitzen der  $Y_2O_3$ -Phase ab. Der Untergrund (grüne Kurve) ist mit Hilfe von Ankerpunkten angepasst und nicht mit einer Formel modelliert. Die blaue Kurve ist die Differenzkurve der gemessenen und berechneten Daten. Die Ab-

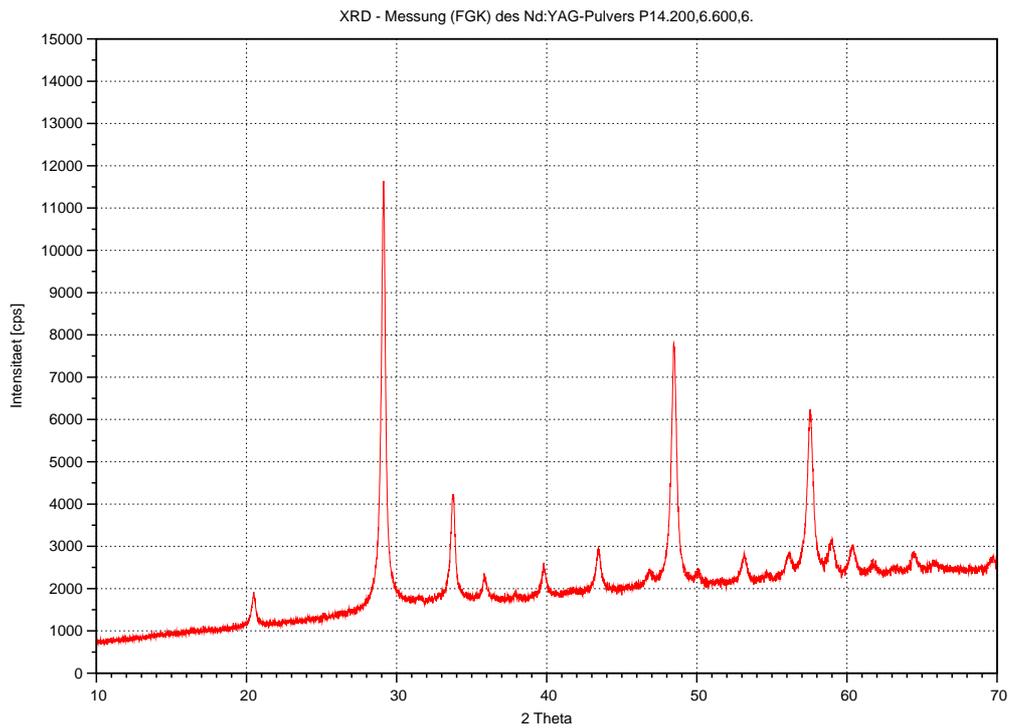


Abbildung 4.39 – Darstellung des Diffraktogramms des Pulvers P14 nach einer Temperaturbehandlung bei 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h

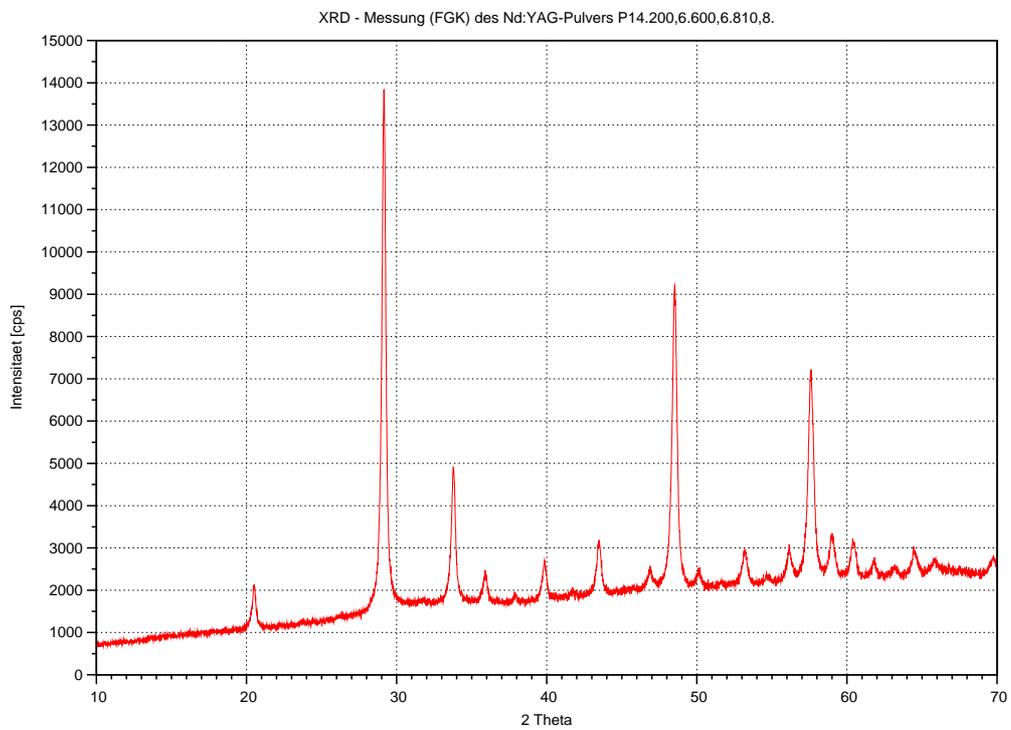


Abbildung 4.40 – Darstellung des Diffraktogramms des Pulvers P14 nach einer Temperaturbehandlung bei 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h, und bei 810 °C für 8 h

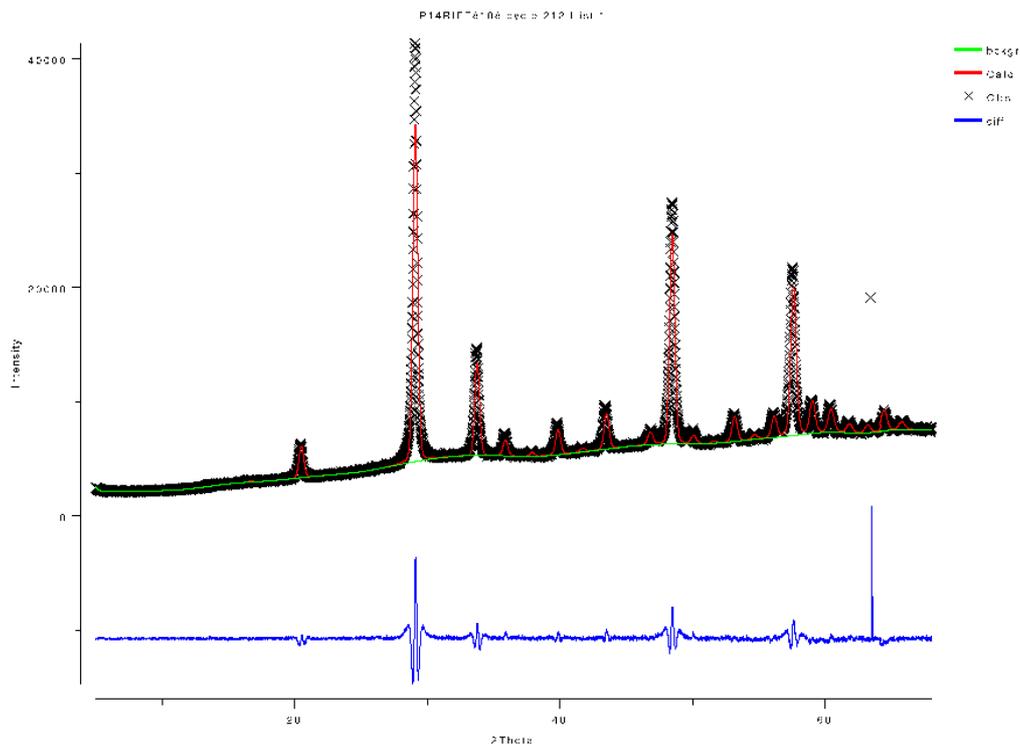


Abbildung 4.41 – Darstellung einer mit *GSAS* erstellten Rietveld-Analyse des Diffraktogramms des Pulvers P14.200,6.600,6.810,8.

weichungen von Höhe und Form der Intensitätsspitzen zwischen der berechneten Kurve und den gemessenen Werten kann auf Verzerrungen in den Elementarzellen der Partikel und auf Ungenauigkeiten im kristallographischen Modell zurückgeführt werden [197].

Auf die Angabe der Werte für die Beurteilung der RIETVELD-Analyse wird verzichtet. Die berechnete Kurve lehnt sich offensichtlich gut an die gemessene an. Durch die Angabe der Beurteilungswerte würde kein Erkenntnisgewinn erzielt werden, weil alle Intensitätsspitzen erklärt werden können.

Nach der Temperaturbehandlung einer Pulverprobe mit 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h und zusätzlich 1000 °C für 8 h sind hauptsächlich wieder die Intensitätsspitzen zu beobachten, die einem  $Y_2O_3$  zugeordnet werden können (siehe Abbildung 4.42).

Im Vergleich mit dem Diffraktogramm der Pulverprobe P14.200,6.600,6.810,8. hat deren Intensität nochmals leicht zugenommen. Des Weiteren treten zusätzliche, im Vergleich mit den Intensitätsspitzen des Yttriumoxids, neue, sehr schwache Intensitätsspitzen auf. Im Bereich zwischen 10° und 20° sind einige Erhebungen aus dem Untergrund erkennbar. Sehr deutlich können neue, schwache Spitzen um den starken Reflex bei  $\approx 29^\circ$  erkannt werden, hier vor allem die kleine Spitze bei  $\approx 30,7^\circ$ . Auch die Flanken der Intensitätsspitzen im Intervall  $32^\circ \leq 2\Theta \leq 38^\circ$  weisen Veränderungen auf.

Neben der kristallinen Phasen  $Y_2O_3$  treten nach einer Behandlung des Pulvers mit 1000 °C erstmals weitere, noch nicht identifizierbare kristalline Phasen auf. Diese werden in den

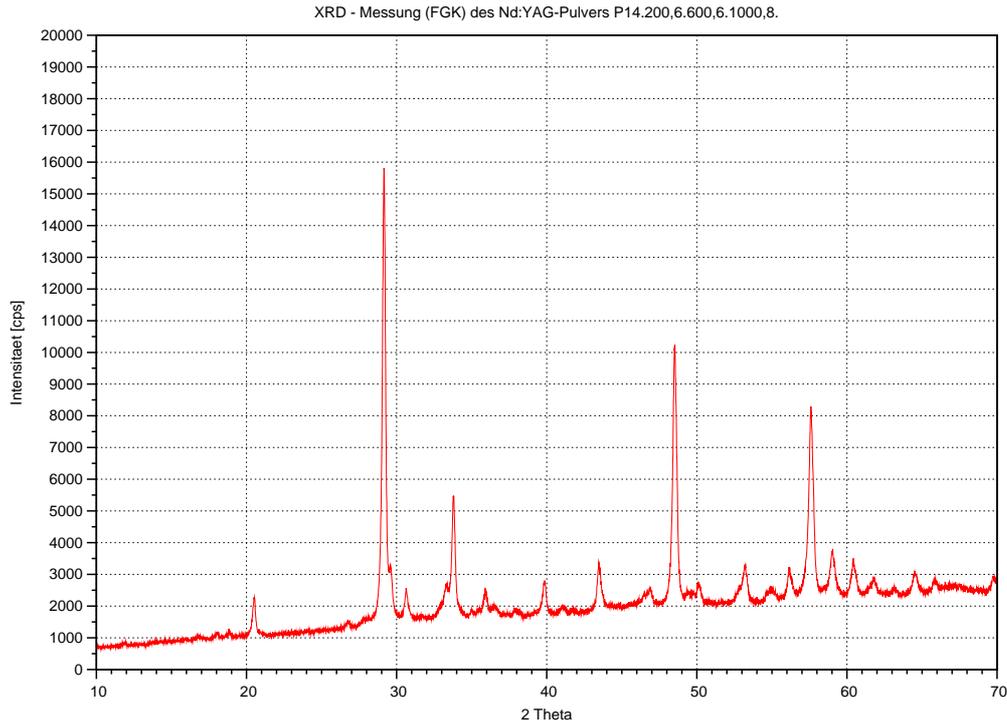


Abbildung 4.42 – Darstellung des Diffraktogramms des Pulvers P14 nach einer Temperaturbehandlung bei 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h und bei 1000 °C für 8 h

nachfolgenden Beschreibungen benannt.

Nach der Temperaturbehandlung bei 1200 °C für 8 h treten offenkundig mehr Intensitätsspitzen auf, als nach der Behandlung bei 1000 °C für 8 h. Die Diffraktogramme der Pulverproben des Pulvers P14, behandelt mit Temperaturen von 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h und mit 1200 °C für 8 h bzw. mit 1400 °C für 8 h, können entsprechend zusammen betrachtet werden. Aufgeführt werden sie in den Abbildungen 4.43 und 4.44. Bei beiden Diffraktogrammen treten ähnliche Phasenzusammensetzungen auf. Die detektierten Phasen unterscheiden sich auf den Diffraktogrammen nur in den gemessenen Intensitäten.

Jede der fünf kristallinen Vertreter des Systems YAG, YAP, YAM,  $Y_2O_3$  und  $\alpha-Al_2O_3$  kann qualitativ als Phase nach der Analyse der Intensitätsspitzen in den beiden Diffraktogrammen nachgewiesen werden. Die Spitzen mit der relativ höchsten Intensität weisen dabei nach der Behandlung mit 1200 °C für 8 h diejenigen auf, die dem  $Y_2O_3$  zugeordnet werden können. Die Spitzen des YAG besitzen die relativ zweithöchste Intensität.

Als Ergebnis der Behandlung bei 1400 °C für 8 h tritt YAG als Phase mit den höchsten Intensitätsspitzen auf, gefolgt von YAM und  $\alpha-Al_2O_3$ . Die restlichen Spitzen mit der relativ niedrigsten Intensität können den Phasen YAP und  $Y_2O_3$  zugeordnet werden.

Das Diffraktogramm der P14.200,6.600,6.1400,8. Pulverprobe wurde einer RIETVELD-Analyse mit *GSAS* unterzogen. Die graphische Darstellung der Anpassung ist auf Abbildung 4.45 dargestellt. Bei der Anpassung ist der Untergrund graphisch eingepasst und an-

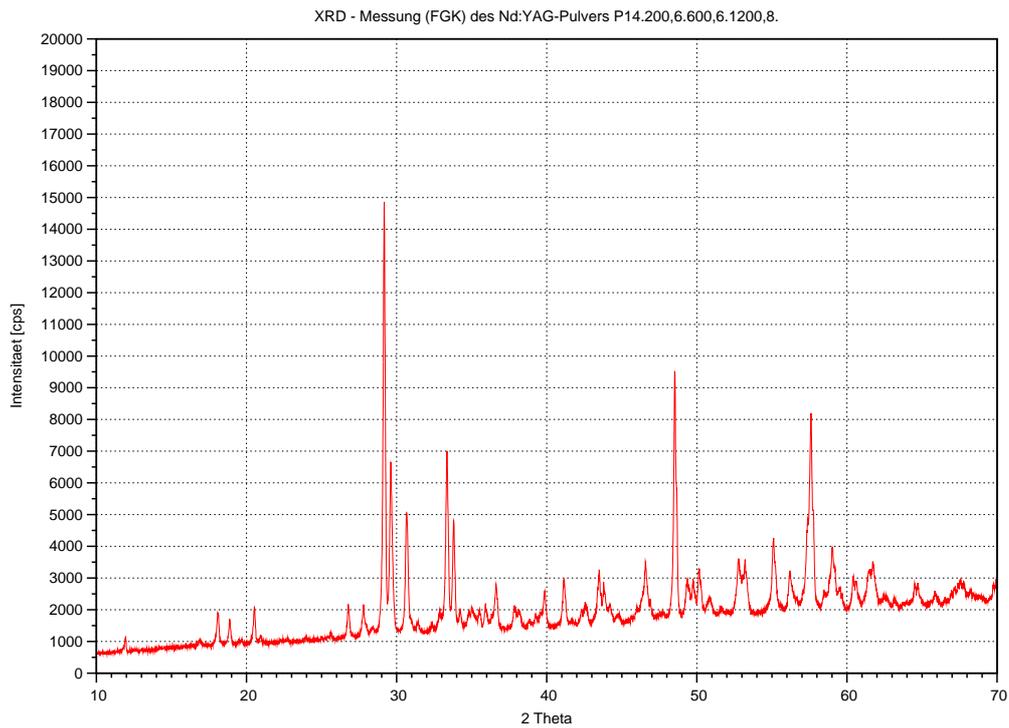


Abbildung 4.43 – Darstellung des Diffraktogramms des Pulvers P14 nach einer Temperaturbehandlung bei 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h, und bei 1200 °C für 8 h

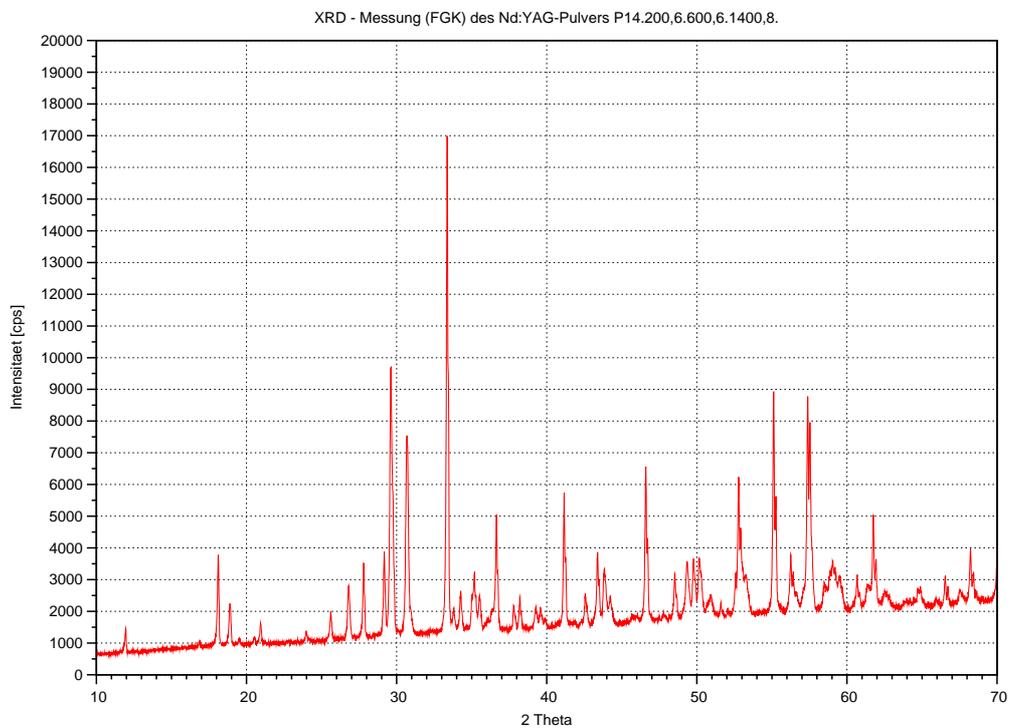


Abbildung 4.44 – Darstellung des Diffraktogramms des Pulvers P14 nach einer Temperaturbehandlung bei 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h, und bei 1400 °C für 8 h

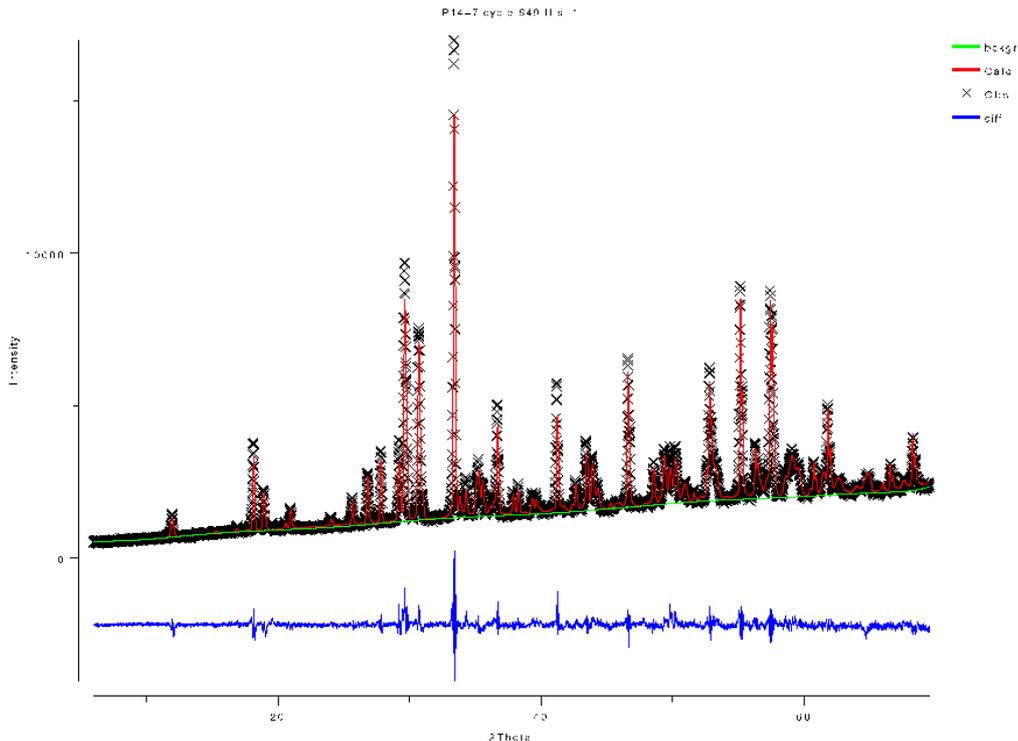


Abbildung 4.45 – Darstellung einer mit *GSAS* erstellten Rietveld-Analyse des Diffraktogramms des Pulvers P14.200,6.600,6.1400,8. Schwarze Kreuze: gemessene Intensitäten als Funktion von  $2\Theta$ , rote Kurve: angepasstes Modell, grüne Linie: Untergrund, glaupe Kurve: Differenzkurve.

schließlich mit einem Shifted Chebyshev-Polynom mit 12 Koeffizienten modelliert worden. Die Anpassung der Intensitätsspitzen erfolgte mit der Pseudo-Voigt-Profilfunktion. Die Pseudo-Voigt-Profilfunktion ist für die Modellierung von Röntgenpulverdiffraktogrammen allgemein anerkannt [89]. Insgesamt wurden 17 Variablen in 889 Durchgängen angepasst. Die Verfeinerung mit *GSAS* erbrachte Werte von 36,4 Gew.-% YAG, 21,5 Gew.-%  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 28,2 Gew.-% YAM, 10,3 Gew.-% YAP und 3,5 Gew.-%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Die Kennwerte der Anpassung sind:  $R_{\text{wp}}$ -Wert = 0,0544,  $\chi^2 = 5,498$  und  $DWd = 0,512$ . Der  $R_{\text{wp}}$ -Wert und der  $\chi^2$ -Wert zeigen beide eine gelungene Anpassung an. Der  $DWd$ -Wert ist dagegen etwas zu niedrig und zeigt eine Neigung der Fehler der Daten zu serieller Korrelation an.

Vergleicht man graphisch die angepasste Funktion an die gemessenen Daten, können alle genannten Phasen eindeutig identifiziert werden. Jede Intensitätsspitze des Diffraktogramms wird modelliert. Als häufigste Phase wird in dem Pulverhaufwerk YAG identifiziert. Die zweithäufigste Phase ist YAM und als dritte Phase wird  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erkannt. Danach folgen die Phasen YAP und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Abweichungen des Modells treten offensichtlich in der Höhe der Intensitäten und bei den Flanken der Intensitätsspitzen auf. Der mäßige  $DWd$ -Wert kann mit diesen Abweichungen begründet werden, welcher auf eine mögliche Verbesserung der Anpassung des Modells hinweist [197].

Des Weiteren wird in dem Modell das in der gemessenen Probe enthaltene Ion Neodym

nicht berücksichtigt. Auch diese Ungenauigkeit im Modell führt zu einer Verschlechterung der statistischen Auswertung der Anpassung und zu einer Abweichung der modellierten Kurve der gemessenen Daten.

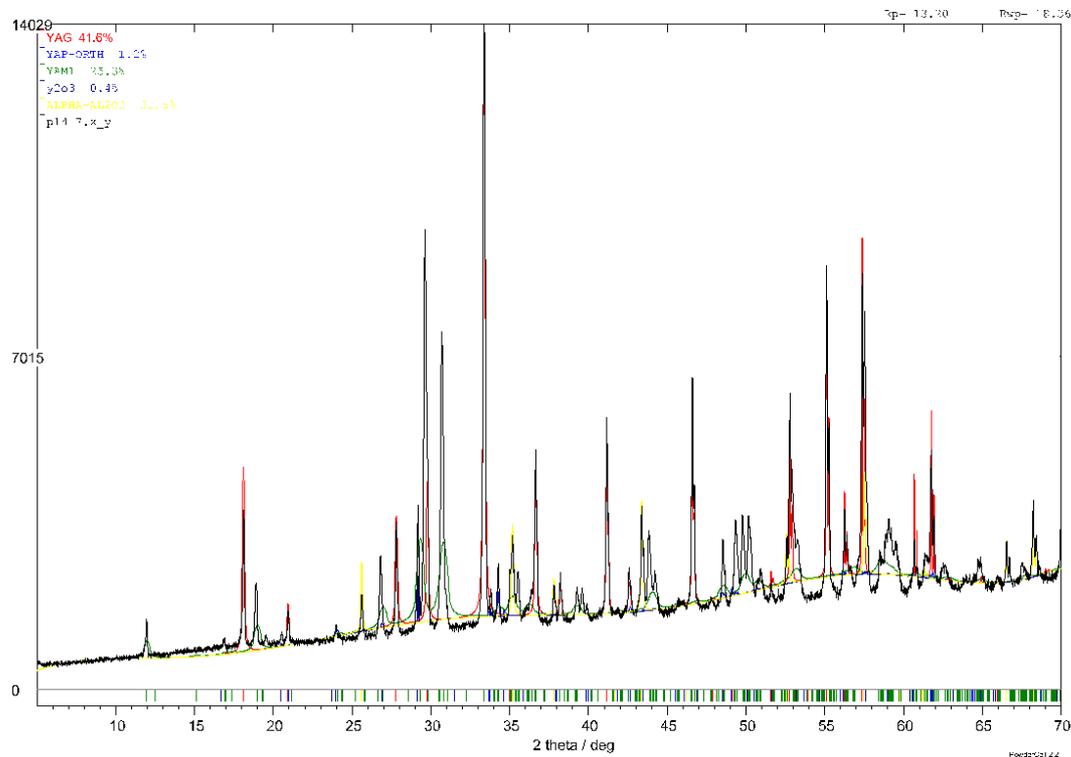


Abbildung 4.46 – Darstellung einer mit *Powdercell* 2.2 erstellten Rietveld-Analyse des Diffraktogramms des Pulvers P14.200,6.600,6.1400,8.

Wie schon im Abschnitt 3.2.3 erwähnt, enthält auch die für die Darstellung der berechneten Röntgendiffraktogramme verwendeten Software *Powdercell* eine Funktion für die Ermittlung von quantitativen Phasenanalysen nach RIETVELD. Die graphische Darstellung der RIETVELD-Anpassung mit *Powdercell* für das Röntgendiffraktogramm der Pulverprobe P14.200,6.600,6.1400,8. ist in Abbildung 4.46 enthalten. Die fünf Phasen des YAG-Systems sind auf der Abbildung von *Powdercell* farblich unterschieden: rot - YAG, blau - YAP, grün - YAM, lila -  $Y_2O_3$  und gelb -  $\alpha-Al_2O_3$ . Die schwarze Linie entspricht dem gemessenen Diffraktogramm. Der Untergrund wird bei *Powdercell* nur über ein nicht näher definiertes Polynom mit 13 Variablen modelliert und kann nicht wie bei *GSAS* graphisch angepasst werden. Mit *Powdercell* ergab sich eine Phasenverteilung von 41,6 Gew.-% YAG, 31,5 Gew.-%  $\alpha-Al_2O_3$ , 25,3 Gew.-% YAM, 1,2 Gew.-% YAP und 0,4 Gew.-%  $Y_2O_3$ , bei einem  $R_{wp} = 18,36$ .

An dem Ergebnis der Anpassung mit *Powdercell* kann abgelesen werden, dass die Phasenverteilung relativ zur Anpassung mit *GSAS* ähnlich ist. Auch hier wird wie bei der Anpassung mit *GSAS* YAG als vorrangige Phase in dem Pulverhaufwerk detektiert. Als zweithäufigste Phase wird aber die Phase  $\alpha-Al_2O_3$  ermittelt und dann erst die Phase

YAM, wieder gefolgt von YAP und  $Y_2O_3$ .

Schon aus der graphischen Darstellung wird ersichtlich, dass die Anpassung mit *Powdercell* weniger passgenau ist, als die Anpassung mit *GSAS*. Der Untergrund passt sich sehr schlecht an das gesamte Diffraktogramm an, vor allem im Bereich zwischen  $45^\circ$  bis  $65^\circ$ , woraus sich auch vermutlich hauptsächlich der relativ schlechtere  $R_{wp}$ -Wert ergibt. Wie bei der Anpassung mit *GSAS* stimmen auch hier die modellierten Intensitäten nicht genau mit den gemessenen überein, jedoch können wiederum mit den verwendeten Phasen alle Spitzen erklärt werden.

Nach einer Temperaturbehandlung mit  $1400^\circ C$  liegt im Pulver P14 demnach keine Einphasigkeit vor, sondern eine Mischung aus allen fünf stabilen Phasen des pseudobinären Systems  $Y_2O_3 - Al_2O_3$ . Aus den RIETVELD-Analysen geht hervor, dass als häufigste Phase in dem Phasengemisch die Phase YAG vorhanden ist.

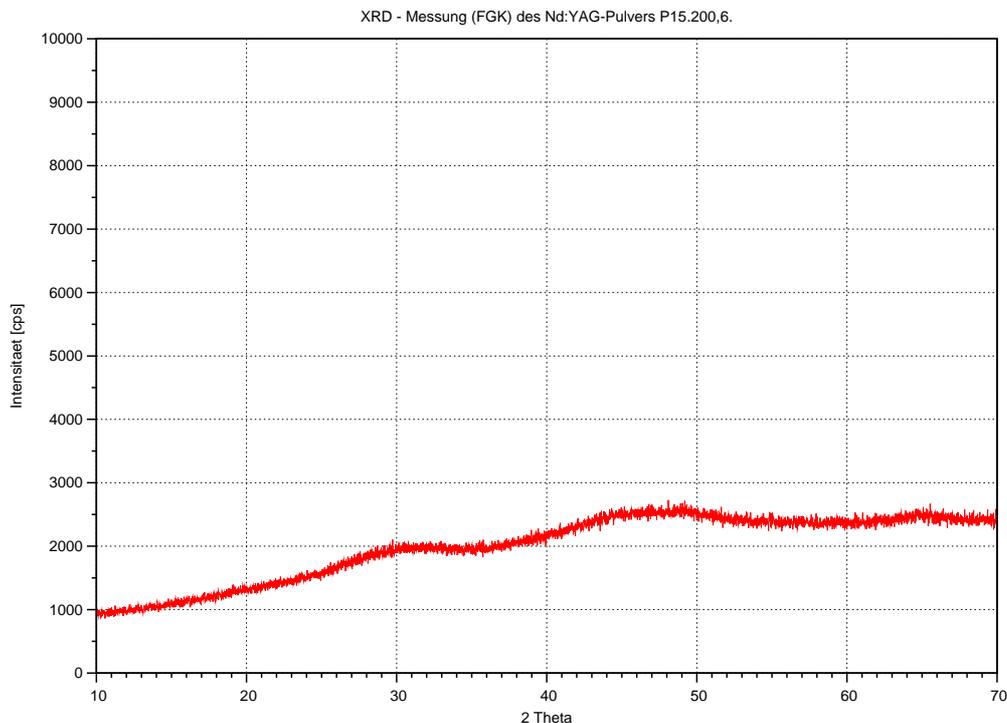


Abbildung 4.47 – Darstellung des Diffraktogramms des Pulvers P15 nach einer Temperaturbehandlung bei  $200^\circ C$  6 h

**Das Pulver P15** Die Proben des Pulvers P15 zeigen nach den Temperaturbehandlungen mit den Pulverproben des Pulvers P14 vergleichbare Eigenschaften. Die Temperaturbehandlung bei  $200^\circ C$  für 6 h des gefriergetrockneten Pulvers ruft im Diffraktogramm wiederum drei flache Hügel hervor, zu sehen auf Abbildung 4.47. Das Diffraktogramm der Pulverprobe, welche bei  $200^\circ C$  und  $600^\circ C$  für jeweils 6 h behandelt wurde, zeigt auch die Intensitätsspitzen des Yttriumoxids (siehe Abbildung 4.48).

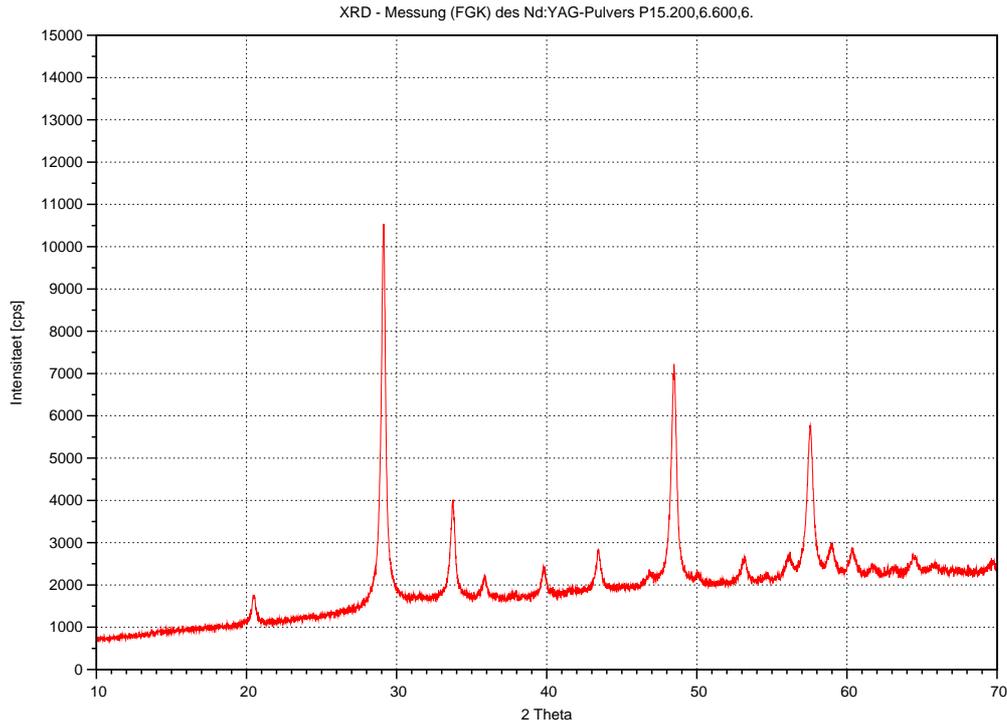


Abbildung 4.48 – Darstellung des Diffraktogramms des Pulvers P15 nach einer Temperaturbehandlung bei 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h

**Interpretation der XRD-Messungen der Serie 3:5** Alle Pulver der Serie 3:5 zeigen nach den anfänglichen Temperaturbehandlungen  $\leq 1000$  °C die Phase Yttriumoxid. Die Phase kristallisiert schon bei geringen Temperaturen aus einem röntgenamorphen Pulverhaufwerk. Die Stabilität dieser Phase nimmt mit steigender Temperatur bei den Temperaturbehandlungen zu.

Andere Phasen des  $Y_2O_3 - Al_2O_3$ -Systems sind erst ab Temperaturen von  $\approx 1000$  °C nachweisbar. Die Phase YAG setzt sich bei Temperaturen  $\geq 1400$  °C gegenüber anderen Phasen des Systems durch.

Allgemein ist der Untergrund aller aufgenommenen Röntgendiffraktogramme sehr ausgeprägt. Das neben der Phase Yttriumoxid in den Pulvern vorhandene Aluminium ist demnach in dem röntgenamorphen Anteil des Untergrundes enthalten, woraus sich ab den Temperaturen  $\approx 1000$  °C weitere Phasen des  $Y_2O_3 - Al_2O_3$ -Systems bilden.

### STA Untersuchung der Serie 3:5

Für eine zusammenfassende Beschreibung der Untersuchung der thermischen Effekte der Pulver dieser Serie werden die untersuchten Pulverproben in drei Gruppen eingeteilt: 1) die Pulver P2, P3 und P4, 2) das Pulver P12 und 3) die beiden Pulver P14 und P15. Die Ergebnisse der drei Gruppen werden einzeln beschrieben und interpretiert, wobei die Interpretation der thermischen Analyse des Pulvers P14 sehr detailliert erfolgt.

**Die Pulver P2, P3 und P4** Die graphischen Darstellungen der STA-Untersuchungen der Pulver P2, P3 und P4 sind in den Abbildungen 4.49, 4.50 und 4.51 aufgeführt. Die Pulverproben der Pulver P2, P3 und P4 wurden in dynamischer Luftatmosphäre gemessen, so dass mögliche entweichende Gase mit der gekoppelten FTIR analysiert werden konnten. Die Pulverprobe des Pulvers P2 wurde mit 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h behandelt. Die Temperaturbehandlungen der Pulverproben der Pulver P3 und P4 erfolgten mit 600 °C für 6 h.

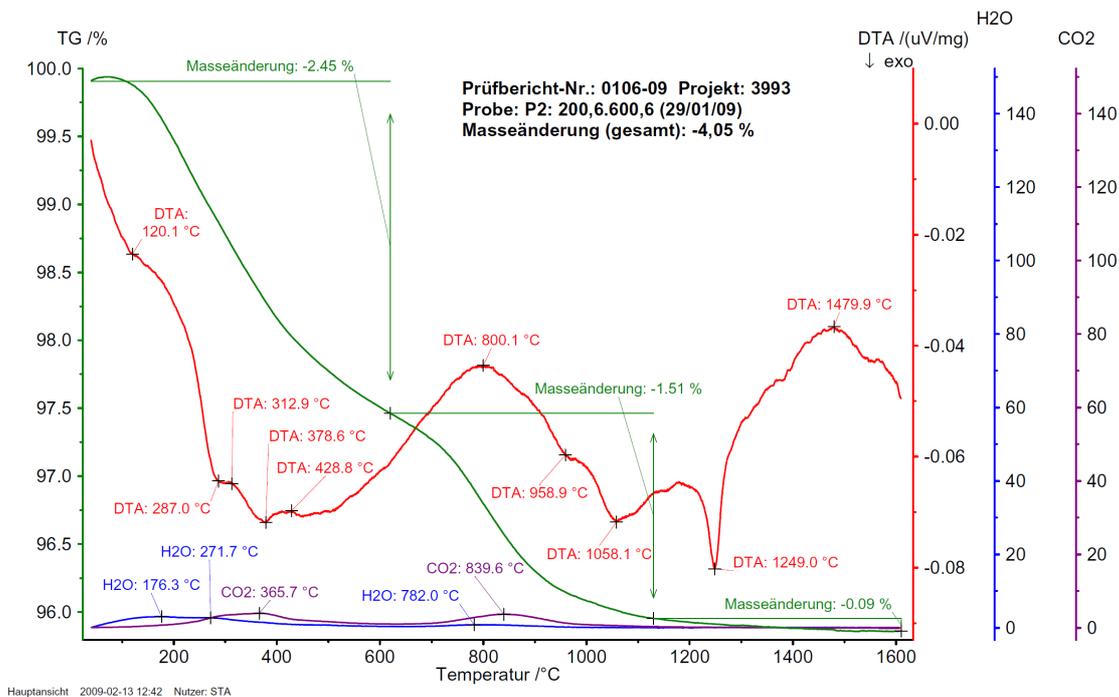


Abbildung 4.49 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung des Pulvers P2.200,6.600,6.

Die gesamte Massenänderung des Pulvers P2 im Bereich zwischen RT und 1600 °C betrug -4 %, beim Pulver P3 -8 % und beim Pulver P4 -7 %. Die Gewichtsverluste der drei Pulver lassen sich in 4 Temperaturabschnitte einteilen: 1) RT bis 450 °C, 2) von 450 °C bis 700 °C, 3) von 700 °C bis 975 °C und 4) von 975 °C bis 1600 °C.

Die stärkste Gewichtsabnahme findet im ersten Abschnitt statt, es folgt eine Zeit der Verlangsamung der Reduzierung, im dritten Abschnitt ist die Abnahme wieder stärker und in der vierten Region bis zum Ende der Messung ist der Gewichtsverlust mit durchschnittlich  $\leq -0,1\%$  sehr gering.

Die Verluste sind in den einzelnen Pulvern unterschiedlich stark ausgeprägt. Der erste Abschnitt ist jedoch relativ immer am stärksten und der vierte am geringsten. Da die beiden Pulver P3 und P4 nur mit 600 °C für 6 h behandelt wurden, d. h. im Gegensatz zum Pulver P2 die Vorstufe bei 200 °C fehlt, werden die Effekte der Gewichtsverluste bei den beiden Pulvern stärker vom anfänglichen Schwund überlagert.

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Betrachtung der DTA-Kurven. Auch hier lassen sich

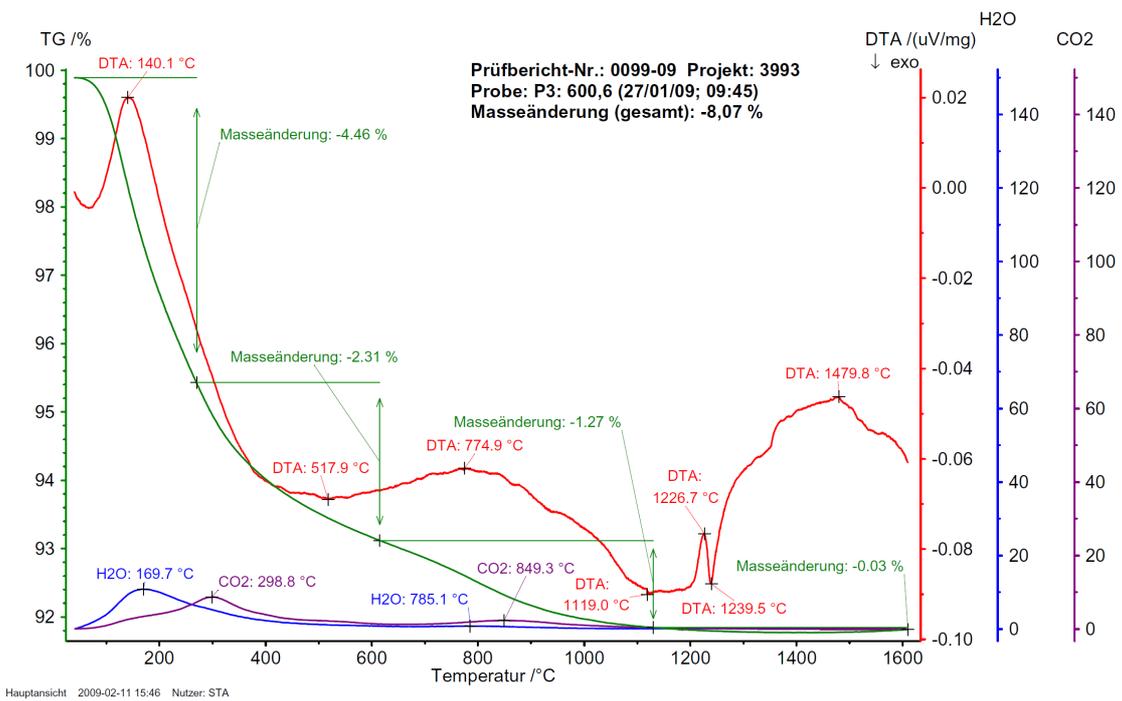


Abbildung 4.50 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung des Pulvers P3.600,6.

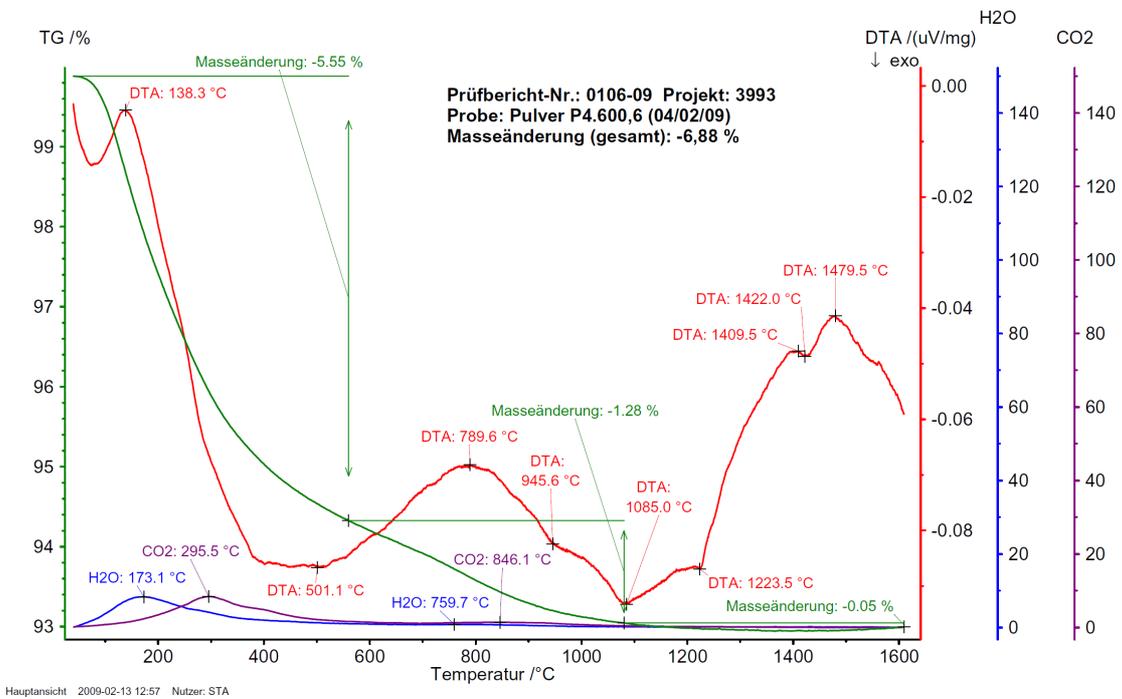


Abbildung 4.51 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung des Pulvers P4.600,6.

bei den drei Pulvern die DTA-Kurven in vier Bereiche einteilen. Die Bereiche korrelieren aber nicht mit den Regionen der TG-Messungen. Die Temperaturbereiche lassen sich aufgliedern in: 1) RT bis 600 °C, 2) von 600 °C bis 900 °C, 3) von 900 °C bis 1300 °C und 4) von 1300 °C bis 1600 °C.

In der ersten Region erstreckt sich bis 600 °C bei allen drei Pulverproben der Pulver P2, P3 und P4 eine relativ große Welle eines exothermen Ereignisses. Die Minima der großen Welle der einzelnen Pulverproben liegen zwischen 350 °C und 550 °C. Nach 600 °C nimmt die exotherme Erscheinung bei allen drei Pulverproben bis  $\approx 800$  °C wieder ab und die Kurve steigt wieder an.

Die drei individuellen Wellen der einzelnen Pulverproben zeigen zu Beginn bei  $\approx 140$  °C zusätzlich eine leichte endotherme Erscheinung, die nach dem Wendepunkt bzw. Maximum der DTA-Kurve bei dieser Temperatur entsprechend stark ins exotherme übergeht. Beim Pulver P2 ist diese Begebenheit bei  $\approx 120$  °C mit einem leichten Knick in der DTA-Kurve nur gering ausgeprägt und die DTA-Kurve zeigt bis 600 °C einen eher unregelmäßigen Verlauf. Beim Pulver P3 verläuft die DTA-Kurve glatter und erreicht positive DTA-Werte. Die Pulverprobe des Pulvers P4 zeigt einen ähnlich glatten Verlauf wie die DTA-Kurve der Pulverprobe des Pulvers P3, wobei das endotherme Ereignis bei 140 °C aber keine positiven DTA-Werte erreicht.

Im zweiten Bereich von 600 °C bis 900 °C verlaufen alle drei DTA-Kurven relativ glatt und weisen bei einer Temperatur um 790 °C ein lokales Maximum auf.

Im dritten Bereich zwischen 900 °C bis 1300 °C weisen alle drei Kurven drei kleine exotherme Ereignisse bei den Temperaturen  $\approx 950$  °C,  $\approx 1100$  °C und  $\approx 1200$  °C auf. In diesem Bereich liegt für alle drei Kurven das globale Minimum der gemessenen Wärmetönungen der Proben, wobei die Kurven sich individuell unterscheiden.

Alle drei Proben zeigen im vierter Bereich von 1200 °C bis  $\approx 1450$  °C eine starke Zunahme der Wärmetönung. Hier liegt wieder ein lokales Maximum vor, wobei dieses Maximum relativ zum ersten geringer ist. Nach 1450 °C nimmt die Wärmetönung bis 1600 °C wieder leicht ab.

Bei allen drei Pulverproben wurde zwischen RT und 500 °C bzw. zwischen 700 °C und 1000 °C das Entweichen der Gase H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> registriert. Die H<sub>2</sub>O-Entwicklung zeigt Maxima bei  $\approx 170$  °C und  $\approx 770$  °C, die CO<sub>2</sub>-Entwicklung bei  $\approx 300$  °C und  $\approx 840$  °C, wobei bei der Pulverprobe des Pulvers P2 das Maximum der CO<sub>2</sub>-Messung bei 366 °C liegt. Relativ zur Pulverprobe des Pulvers P2 sind die gemessenen Gasvolumen der Pulver P3 und P4 höher, welches mit der fehlenden Temperaturbehandlung von 200 °C erklärt werden kann.

**Interpretation der STA's der Pulver P2, P3 und P4** Die beiden Bereiche der Gasphasenentwicklung fallen mit den Stufen der Gewichtsverluste bei den TG-Kurven

zusammen. Ebenso korrelieren die negativen Steigungen der TG-Kurven und die thermischen Ereignisse der DTA-Kurven in den entsprechenden Temperaturbereichen mit den Gasphasenentwicklungen. Die Bereiche zwischen 200 °C und 400 °C, bzw. 800 °C und 1000 °C können demnach, neben der Desorption von H<sub>2</sub>O im Bereich von RT bis 200 °C (das anfängliche endotherme Ereignis), als Zonen von stetig verlaufenden Zersetzungsreaktionen interpretiert werden. Als Zersetzungsprodukte werden die Gasphasen H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> frei.

Da Stickoxide nach einer Temperaturbehandlung mit 600 °C bei den drei Pulvern nicht mehr von der FTIR registriert werden, kann davon ausgegangen werden, dass nur noch geringe Mengen Stickstoff unterhalb der Nachweisgrenze der FTIR in den Pulverproben enthalten sind. Die NO- und NO<sub>2</sub>-Registrierung bei der Pulverprobe des Pulvers P3 nach 1500 °C wird als Artefakt interpretiert.

In Temperaturbereich von 200 °C bis 800 °C zersetzen sich somit die nach der Fällung entstandenen Yttrium- und Aluminium-hydroxid-ammonium-carbonat-nitrat-Verbindungen. Zwischen 950 °C und 1300 °C wandeln sich diese Produkte in die mit der XRD gemessenen kristallinen Phasen um, wobei die exothermen Ereignisse vor 600 °C als Bildungsreaktionen des Yttriumoxids angesehen werden können. Der beginnende Abfall der DTA- Kurve nach 1450 °C kann als Einleitung der Umwandlung der vorhandenen multiplen Phasen zum YAG interpretiert werden.

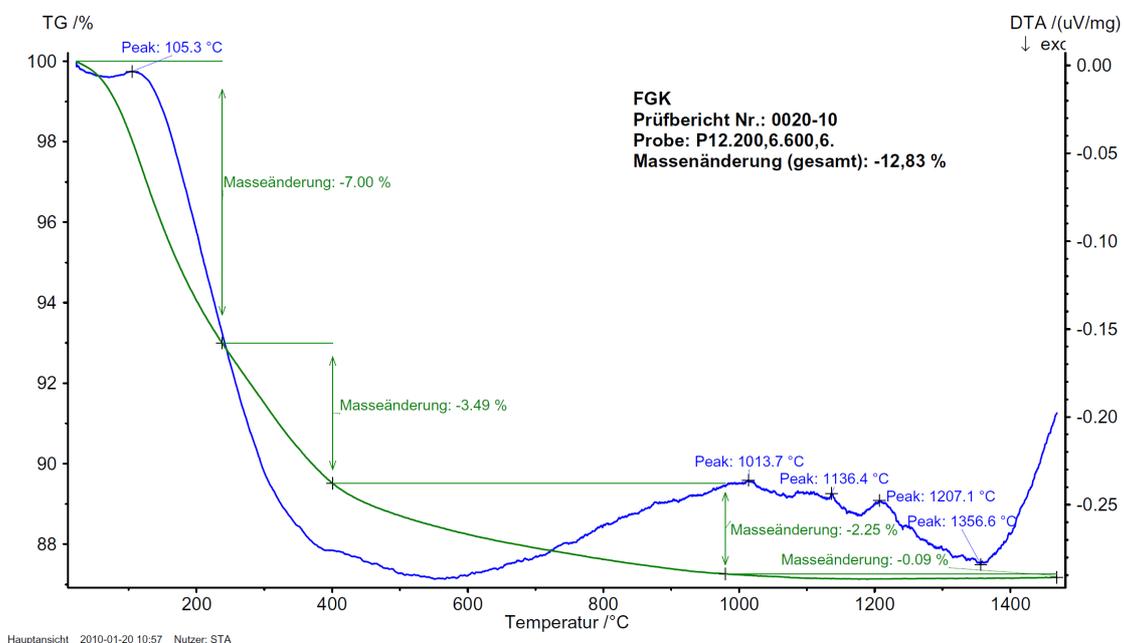


Abbildung 4.52 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung des Pulvers P12.200,6.600,6.

**Das Pulver P12** Das Pulver P12 wird als eigene „Gruppe“ geführt, weil es Unterschiede bei der Herstellung und bei der Messung der STA, im Vergleich den restlichen Pulvern der

Serie, gab. Die Messung der STA erfolgte in statischer Luftatmosphäre. Die Messung wurde von RT bis 1500 °C durchgeführt. Die graphische Darstellung der STA-Untersuchung des Pulvers P12.200,6.600,6. zeigt die Abbildung 4.52.

Wie schon bei den Pulvern P2, P3 und P4 lässt sich die TG-Kurve der Pulverprobe des Pulvers P12 auch in 4 Bereiche aufteilen. Die Unterteilung beruht auf Steigungsänderungen der Kurve. Der gesamte Massenverlust der Pulverprobe beträgt  $\approx -13\%$ .

Der erste Bereich reicht von RT bis 200 °C, der zweite von 200 °C bis 400 °C, der dritte von 400 °C bis 950 °C und der vierte von 950 °C bis zum Ende der Messung bei 1500 °C.

Die größte Veränderung erfährt die Probe mit zweimal  $\approx -5\%$  in den ersten beiden Abschnitten. Im dritten Bereich beträgt der Verlust noch  $\approx -3\%$  und im vierten Abschnitt ist der Verlust mit  $\leq -0,5\%$  am Rande der Messbarkeit.

Die Differenzen bei der Aufsummierung der angegebenen Verlustzahlen mit dem vorher benannten Wert von  $\approx -13\%$  beruht auf Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Werte aus der Graphik. Die Steigung der Kurve ist im ersten Abschnitt am steilsten und reduziert sich dann von Bereich zu Bereich. Im vierten Bereich ist die Steigung sehr undeutlich.

Die Kurve der DTA der Pulverprobe des Pulvers P12 ist im Vergleich mit denen der Pulver P2, P3 und P4 sehr viel weniger stark abgestuft. Sie zeigt keine deutlichen exothermen oder endothermen Ereignisse.

Sie ist wellenartig mit einer starken Abwärtsbewegung zu Beginn und anschließenden leichten Aufwärtstendenz. Bei  $\approx 105\text{ °C}$  zeigt die DTA-Kurve ein wenig ausgeprägtes endothermes Ereignis und folgend bei 500 °C besitzt die Kurve ihr globales Minimum. Die Steigung der Kurve ist von RT bis zu dieser Temperatur sehr stark negativ. Die Kurve steigt danach langsam wieder an und verläuft in ein lokales Maximum bei  $\approx 1000\text{ °C}$ , wobei sie hier auch einen leichte Spitze zeigt. Nach 1000 °C nimmt sie bis  $\approx 1350\text{ °C}$  wieder leicht ab und zeigt in diesem Bereich eine kleine Anzahl mehrerer endothermer Ereignisse. Ab 1373 °C steigt sie bis zur Endtemperatur von 1500 °C stark an.

**Interpretation der STA des Pulvers P12** Die Gasentwicklung wurde bei der Messung der Pulverprobe des Pulvers P12 nicht berücksichtigt. Somit ist die Interpretation dieser Pulverprobe weniger eindeutig, als bei den vorhergehend beschriebenen Pulvern. Der stetig abnehmende Verlauf der TG-Kurve, mit der nur durch leichte Wechsel in der Steigung der Kurve unterbrochenen Abnahme, deutet auf eine langsam verlaufende Reaktion hin. Diese Interpretation wird durch den Verlauf der DTA-Kurve bis 1000 °C mit dem Minimum bei  $\approx 500\text{ °C}$  unterstützt.

Durch die statische Atmosphäre reichern sich die Gase langsam in der Atmosphäre an. Das System entwickelt somit ein dynamisches Gleichgewicht, dass einzelne Reaktionen wie Zersetzungen von festen Phasen in gasförmige oder Phasenbildungen in der DTA- und TG-Kurve verschwinden. Der Abschnitt zwischen 1000 °C und 1400 °C kennzeichnet

wie schon bei den Pulverproben der Pulver P2, P3 und P4 multiple Umwandlungsreaktionen von vorhergehenden Phasen.

**Die Pulver P14 und P15** Neben der STA einer Pulverprobe des Pulvers P14, die, wie schon bei den vorherigen Pulvern, mit 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h behandelt wurde, wird beim Pulver P14 auch auf STA´s von Pulverproben eingegangen, die mit weniger Temperaturbehandlungen bzw. mit geringerer Temperatur oder die mit mehr bzw. einer höheren Temperatur behandelt wurden.

Auf eine Beschreibung von STA´s der Pulverproben des Pulvers P15 wird verzichtet. Sie bringen keinen Erkenntnisgewinn.

Die Aufnahmen der STA´s der ersten drei Pulverproben des Pulvers P14 erfolgten unter dynamischer Luftatmosphäre für eine Gasanalyse mit der FTIR. Bei den Pulverproben, die mit Temperaturen  $\geq 800$  °C behandelt wurden, wurden keine Gase analysiert, die Messungen erfolgten wie bei der Pulverprobe des Pulvers P12 unter statischer Luftatmosphäre.

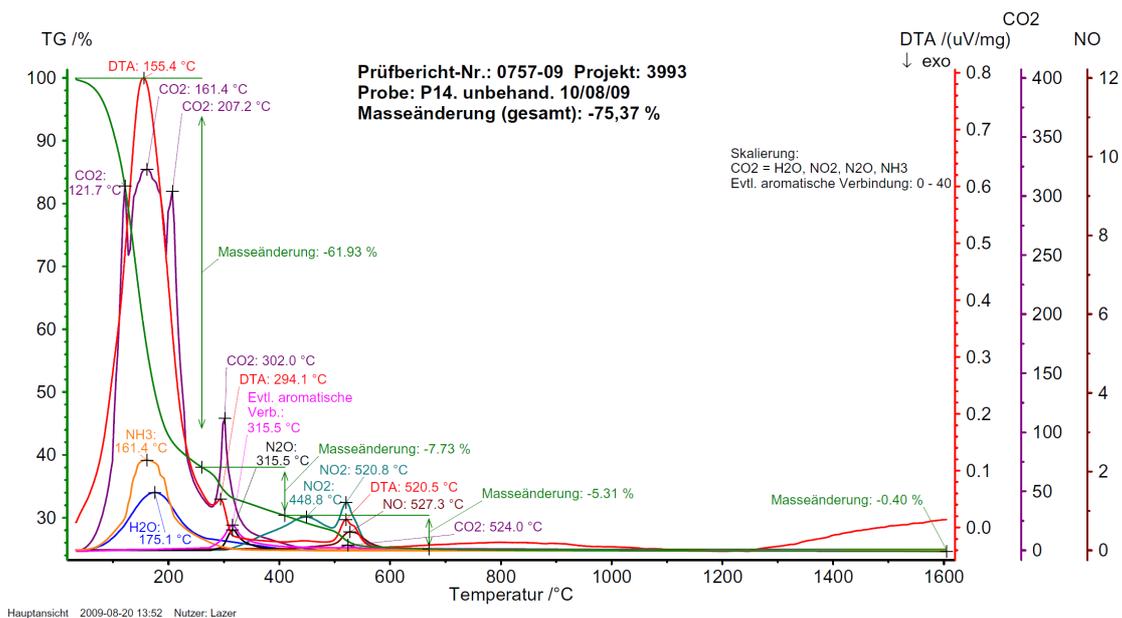


Abbildung 4.53 – Graphische Darstellung der STA-Analyse des unbehandelten Pulvers P14

**P14.unbehandelt.** Die graphischen Darstellung der STA-Untersuchung des unbehandelten Pulvers P14 ist in Abbildung 4.53 zu finden. Die gesamte Massenänderung der STA des gefriergetrockneten Pulvers P14 beträgt  $\approx -76$  %. Schon anhand dieses Wertes wird erkennbar wie hoch der Anteil an volatilen Phasen innerhalb eines unbehandelten Pulvers ist. Die TG- und DTA-Kurven werden auch entsprechend von den Zersetzungsreaktionen beherrscht.

Der Hauptmassenverlust der Pulverprobe erfolgt bis  $\approx 240^\circ\text{C}$ . Bis zu dieser Temperatur verliert die Probe  $\approx 60\%$  an Masse. Der Höhepunkt der Reaktion wird durch das extreme endotherme Ereignis der DTA bei dieser Temperatur ersichtlich. Die DTA-Kurve zeigt ein globales Maximum bei  $\approx 150^\circ\text{C}$ . Die FTIR registriert Spitzenwerte an Volumen der Gasphasen  $\text{CO}_2 \gg \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$  bei einer Temperatur von  $\approx 165^\circ\text{C}$ . Im Allgemeinen formen die Gasphasenentwicklungen glockenartige Ausprägungen als Messkurven, die  $\text{CO}_2$ -Kurve stellt sich dagegen als kronenartigen Verlauf mit zwei schmalen Spitzen an den Rändern und einer breiten in der Mitte dar.

Bei  $\approx 300^\circ\text{C}$  erfolgt eine weitere Reaktion. Von der FTIR wird wieder hauptsächlich  $\text{CO}_2$  gemessen, aber in wesentlich geringerem Maße wie bei  $150^\circ\text{C}$ . Neben  $\text{CO}_2$  wird auch die Phase  $\text{N}_2\text{O}$  ermittelt. Bis zu dieser Temperatur dauert auch ungefähr die Entwicklung der  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , wobei  $\text{H}_2\text{O}$  bis fast  $400^\circ\text{C}$  registriert wird. Des Weiteren beginnt bei  $300^\circ\text{C}$  langsam die Entstehung von  $\text{NO}_2$ , welche bei  $\approx 450^\circ\text{C}$  und  $\approx 520^\circ\text{C}$  zwei Maxima zeigt, mit einem Minimum bei  $500^\circ\text{C}$ . Die zweite  $\text{NO}_2$ -Spitze ist dabei schmaler, aber höher als die erste.

Bei  $\approx 530^\circ\text{C}$  wird ein Maximum der dritten gasförmigen Stickstoffphase  $\text{NO}$  aufgezeichnet. Diese Phase wird bis  $600^\circ\text{C}$  gemessen.

Nach  $600^\circ\text{C}$  werden keine weiteren gasförmigen Phasen registriert. Die DTA-Kurve zeigt von  $600^\circ\text{C}$  bis zum Ende der Messung bei  $1600^\circ\text{C}$  einen flachen, wellenartigen Verlauf. Bei  $\approx 800^\circ\text{C}$  existiert ein lokales Maximum, danach sinkt die DTA-Kurve wieder leicht, um ab  $\approx 1300^\circ\text{C}$  wieder bis zum Ende der Messung anzusteigen. Es werden keine weiteren exothermen oder endothermen Ereignisse registriert.

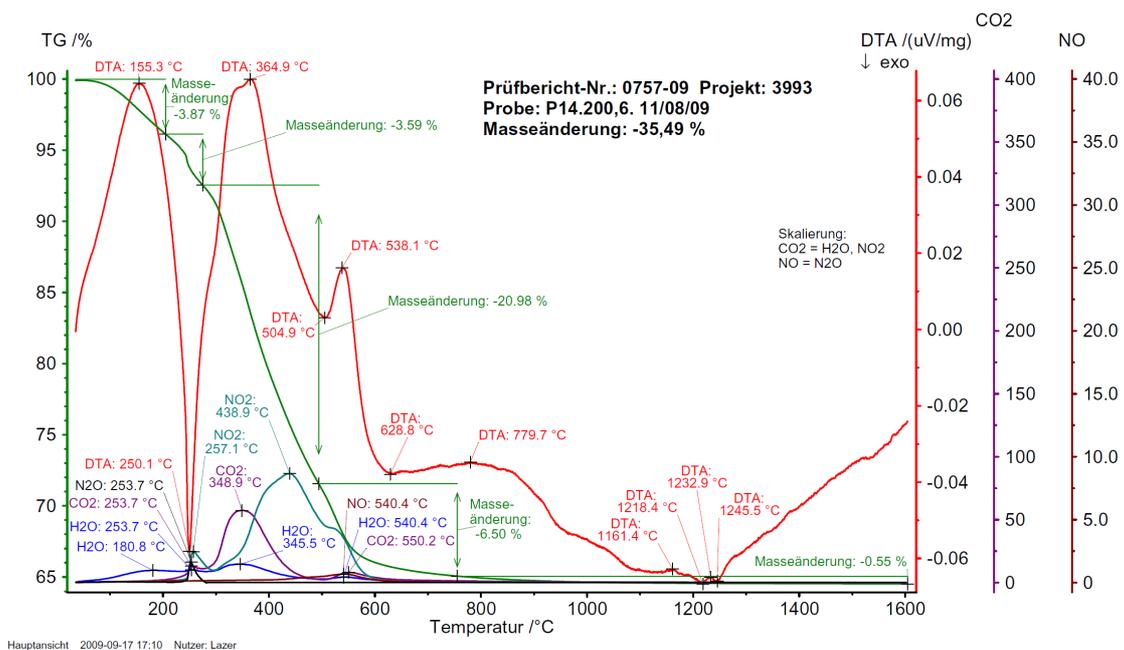


Abbildung 4.54 – Graphische Darstellung der STA-Analyse des Pulvers P14.200,6.

**P14.200,6.** Die graphischen Darstellung der STA-Untersuchung der Pulverprobe des Pulvers P14, die mit 200 °C für 6 h behandelt wurde, ist in Abbildung 4.54 zu finden. Eine Temperaturbehandlung mit 200 °C bewirkt eine große Gewichtsreduktion. Die gesamte Massenänderung der Pulverprobe sinkt im Vergleich mit der gefriergetrockneten Pulverprobe um mehr als die Hälfte auf  $\approx -36\%$ .

Die erste Zone von Ausprägungen reicht von RT bis 250 °C. Ein thermisches Ereignis wird wieder im Bereich von 150 °C beobachtet. Die DTA-Kurve zeigt hier eine relativ starke endotherme Begebenheit. Im Vergleich mit dem unbehandelten Pulver sind die Zersetzungsprodukte jedoch verändert. Im Bereich von RT bis  $\approx 250$  °C wird hauptsächlich H<sub>2</sub>O detektiert (bei  $\approx 180$  °C), CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> werden in diesem Bereich nicht mehr gemessen. Auch sind die Volumen an sich entwickelndem Gas, im Vergleich mit der zweiten Zone dieser STA, nicht sehr hoch, welches sich in der TG-Kurve bemerkbar macht. Der Massenverlust beträgt bis 250 °C „nur“ rund -6 %.

Bei 250 °C ist dann im Verlauf der DTA-Kurve eine stark exotherme Eigenheit sichtbar. Hier werden erstmals in dieser Messung die Gase CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O messbar. Die Entwicklung dieser Gase ist deutlich, von der Größe des entwickelnden Volumens aber gering. Auch dies Ereignis ist im Verlauf der TG-Kurve durch den geringen Verlust nachweisbar. Nach 250 °C in der zweiten Zone dieser STA können bis  $\approx 650$  °C zwei weitere endotherme Erscheinungen im Verlauf der DTA-Kurve nachvollzogen werden. Das erste Ereignis dieser zweiten Zone reicht dabei von 250 °C bis 500 °C, mit einem Maximum bei  $\approx 365$  °C, und das zweite von 500 °C bis 650 °C, mit dem Maximum bei  $\approx 540$  °C. Das erste Ereignis ist dabei stärker ausgeprägt als das zweite. Mit dem ersten Ereignis korrelieren wieder die CO<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>O- und NO<sub>2</sub>-Gasentwicklungen und nach 500 °C können in beim zweiten Ereignis nochmals die Gase CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und NO<sub>2</sub>, aber weniger stark nachgewiesen werden, wobei hier noch zusätzlich NO detektiert wird. Die Probe verliert in dieser zweiten Zone mit einem Verlust von rund -28 % ihren Großteil an Masse.

Nach 650 °C sind bis zum Ende der Messung bei 1600 °C im Bereich von 1150 °C bis 1250 °C wieder, z. B. im Vergleich mit der STA der Pulverprobe des Pulvers P12 ähnliche, geringe thermische Ereignisse feststellbar. Der Bereich erscheint analog undeutlich wie beim gefriergetrockneten Pulver.

**P14.200,6.600,6.** Nach zwei Temperaturbehandlungen von 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h hat der Gesamtmassenverlust einer Pulverprobe des Pulvers P14 mit  $\approx -6\%$  deutlich abgenommen (graphische Darstellung in Abbildung 4.55). Auffällig ist, dass in der gesamten FTIR-Analyse der Gasphasen im Gegensatz zu den beiden STA's der vorhergehend beschriebenen Pulverproben keine Stickstoffverbindungen mehr gemessen werden. Es treten nur noch die gasförmigen Phasen H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> auf.

Die TG- und DTA-Kurven folgen wieder, wie in den vorhergehend beschriebenen Analy-

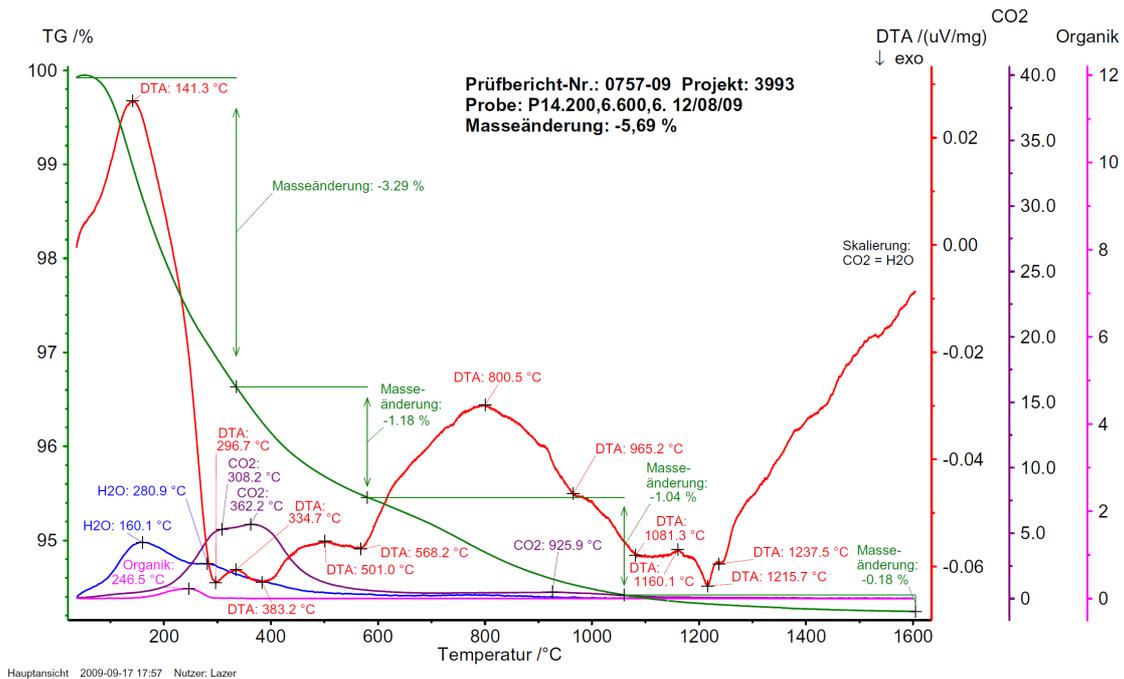


Abbildung 4.55 – Graphische Darstellung der STA-Analyse des Pulvers P14.200,6.600,6.

sen, dem Verlauf der durch die Gasanalysen angezeigten Zersetzungsreaktionen und der größte Massenverlust mit rund -5 % tritt im Bereich von RT bis 700 °C auf. Die TG-Kurve zeigt immer eine Änderung in ihrer Steigung, wenn die Emission einer Gasphase an Intensität nachlässt. Die DTA-Kurve zeigt entsprechend immer ein Maxi- bzw. ein Minimum kurz vor, während oder kurz nach der höchsten gemessenen Entwicklung einer Gasphase.

Für die H<sub>2</sub>O-Entwicklung ist die negative Steigung der TG-Kurve im Bereich zwischen 100 °C und ≈ 200 °C relativ konstant, die DTA-Kurve besitzt bei ≈ 140 °C ihr globales Maximum als endothermes Ereignis und bei ≈ 160 °C ereignet sich die höchste Volumentwicklung der gasförmigen Phase H<sub>2</sub>O, danach läuft sie zu höheren Temperaturen mit einem zweiten lokalen Maximum bei ≈ 280 °C flach zu höheren Temperaturen aus.

Ähnliches ergibt sich im Bereich von 200 °C bis 500 °C. In diesem Temperaturbereich findet die CO<sub>2</sub>-Emission statt. Die DTA-Kurve zeigt zwei Minima bei ≈ 300 °C und ≈ 385 °C als exotherme Ereignisse. Zwischen diesen beiden Minima liegt in lokales Maximum bei ≈ 335 °C, welches sich ungefähr in der Mitte der CO<sub>2</sub>-Emissionskurve befindet. Ab 500 °C läuft auch die CO<sub>2</sub>-Entwicklung zu höheren Temperaturen hin flach aus.

Ab 600 °C wird nur noch wenig Emission der gasförmigen Phasen beobachtet. Sie setzt sich aber bis ≈ 1000 °C fort. Bei ≈ 925 °C kann sogar ein leichtes CO<sub>2</sub>-Entwicklungsmaximum gemessen werden.

Dieser Verlauf ist wiederum in der TG- und DTA-Kurve erkennbar. Die Ereignisse in der TG und DTA-Kurve sind ab ≈ 700 °C nicht mehr hauptsächlich von den Zersetzungsreaktionen abhängig. Ab ≈ 700 °C bis 1600 °C verändert sich die Steigung der TG-Kurve

stetig, ihr Verlauf wird immer flacher und die Pulverprobe verliert die restliche Masse von rund -1 %. Bei der DTA-Kurve tritt bei 800 °C ein lokales Maximum auf. Dieser Punkt ist auch ein Wendepunkt im Verlauf der DTA-Kurve, welche zwischen 600 °C und 800 °C einen Anstieg verzeichnete, die Kurve nimmt danach wieder ab und zwischen 950 °C und 1300 °C treten verschiedene kleine exotherme Ereignisse auf, die in ähnlicher Weise bei der Pulverprobe P14.200,6. beobachtet wurden.

Bei 1215 °C befindet sich mit einer kleinen Intensitätsspitze das deutlichste exotherme Ereignis im Verlauf der DTA-Kurve und danach ist die Steigung der DTA-Kurve, abgesehen von einem kleinen Haken bei  $\approx 1240$  °C, bis 1600 °C wieder positiv.

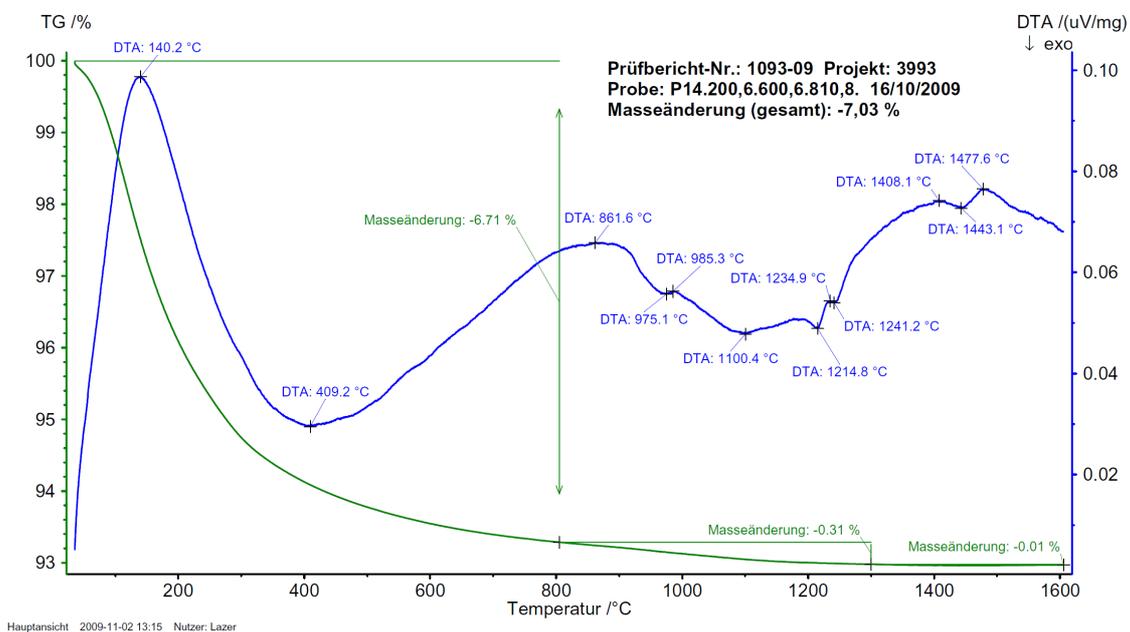


Abbildung 4.56 – Graphische Darstellung der STA-Analyse des Pulvers P14.200,6.600,6.810,8.

**P14.200,6.600,6.810,a.** Es wurden drei Pulverproben, die eine Vorbehandlung mit 200 °C und 600 °C für 6 h erfahren hatten, mit 810 °C für 2 h, für 4 h und für 8 h behandelt, um den Einfluss einer verlängerten Haltezeit bei den Temperaturbehandlungen zu testen. Gasanalysen wurden bei diesen Messungen nicht durchgeführt. Die Unterschiede zwischen den STA's der Proben sind marginal. Als Beispieldarstellung wird die STA der für 8 h behandelten Proben auf Abbildung 4.56 gezeigt.

Alle drei STA's weisen gleiche Muster im Verlauf der TG- und DTA-Kurven auf. Die gesamten Massenverluste der drei Pulverproben nahmen bei längerer Haltezeit von  $\approx -5$  % bei 2 h, über  $\approx -6$  % bei 4 h auf  $-7$  % bei 8 h zu.

Die TG-Kurven verlaufen von  $\approx 50$  °C bis 800 °C mit negativer Steigung, wobei die Kurven mit zunehmender Temperatur flacher verlaufen, aber ohne einen erkennbaren Wendepunkt. Bis 400 °C haben alle drei Proben  $\approx \frac{3}{4}$  des gesamten Massenverlusts verloren. Von

800 °C bis 1100 °C verlieren alle Proben  $\pm 0,3\%$  und nach 1100 °C beträgt der Verlust nur noch  $0,2\% \pm 0,1\%$ . Allein zwischen 800 °C bis 1200 °C ist bei allen drei Kurven eine Phase mit konstanter negativer Steigung erkennbar.

Die DTA-Kurven zeigen bei  $\approx 140\text{ °C}$  mit  $\approx -0,1\ \mu\text{V}/\text{mg}$  eine starke endotherme Reaktion. Bei  $\approx 400\text{ °C}$  existiert bei allen drei Messungen mit  $\approx -0,04\ \mu\text{V}/\text{mg}$  ein Wendepunkt der DTA-Werte im Verlauf der Kurven. Ab diesem Punkt verlaufen die Steigungen wieder bis  $\approx 850\text{ °C}$  positiv, also endotherm. Zwischen 850 °C bis 1600 °C finden sich dann auf den DTA-Kurven eine Reihe von Spitzen, die als leichte exotherme Reaktionen gedeutet werden können.

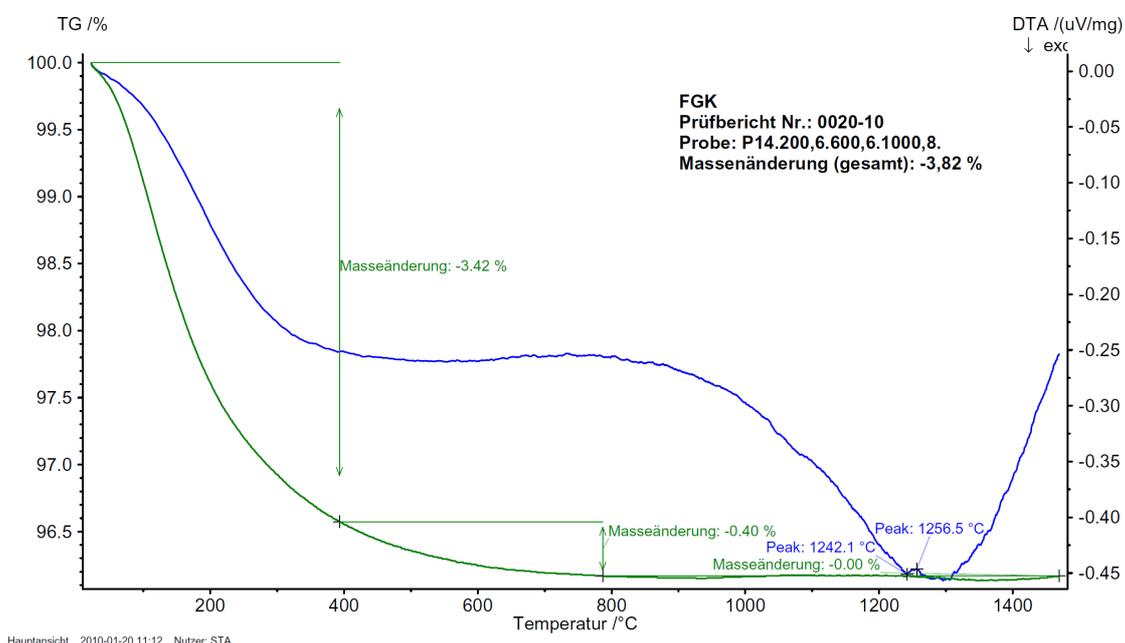


Abbildung 4.57 – Graphische Darstellung der STA-Analyse des Pulvers P14.200,6.600,6.1000,8.

**P14.200,6.600,6.1000,8. und höhere maximale Temperaturen** Bei den STA's der Temperaturbehandlungen  $\geq 1000\text{ °C}$  wurde, wie schon bei der Beschreibung der mit  $810\text{ °C}$ , eine Analyse ohne die entstehenden Gase durchgeführt. Gemessen wurden Pulverproben (alle Proben waren mit  $200\text{ °C}$  und  $600\text{ °C}$  für jeweils 6 h vorbehandelt), die mit  $1000\text{ °C}$  für 8 h, mit  $1200\text{ °C}$  für 2 h bzw. 8 h und mit  $1400\text{ °C}$  für 8 h behandelt wurden. Die Messungen fanden unter dynamischen (1000,8 und 1200,2) und statischen (1200,8 und 1400,8) Messatmosphären statt. Die graphischen Darstellung entsprechend den Abbildungen 4.57, 4.58 und 4.59.

Die Gesamtmassenverluste der Pulverproben betragen für die 1000,8-Probe  $-3,82\%$ , für die 1200,2-Probe  $-0,55\%$ , für die 1200,8-Probe  $-0,08\%$  und für die 1400,8-Probe  $+0,12\%$ . Die TG-Kurven dazu verlaufen teilweise widersprüchlich. Die Kurve der 1000,8-Probe verläuft noch ohne eine Auffälligkeit erwartungsgemäß abnehmend vom Beginn der Messung

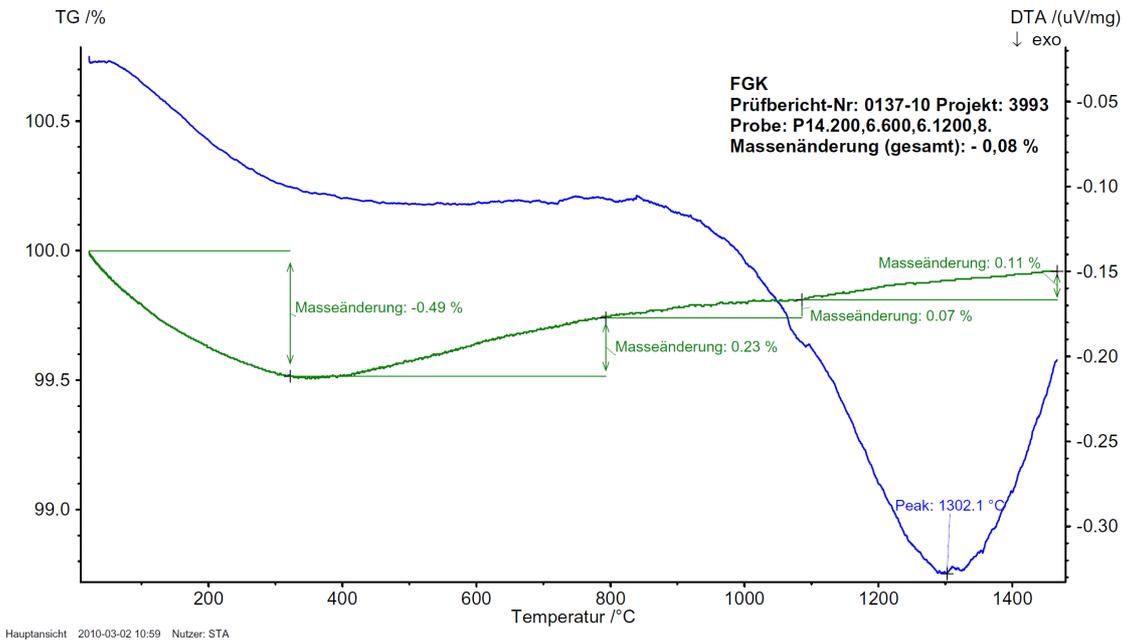


Abbildung 4.58 – Graphische Darstellung der STA-Analyse des Pulvers P14.200,6.600,6.1200,8.

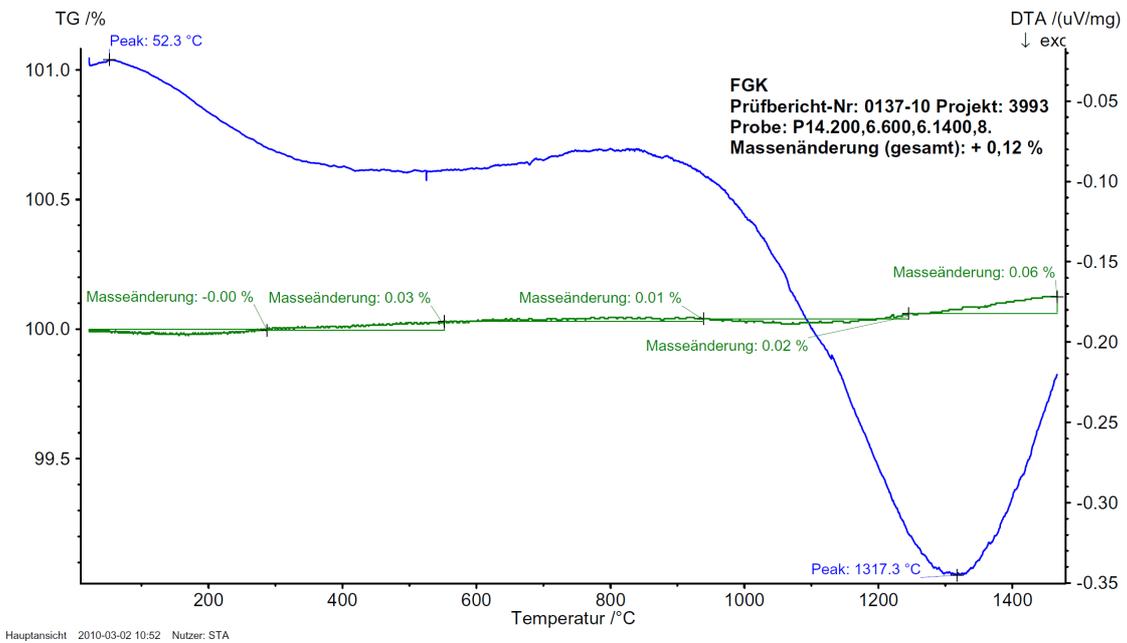


Abbildung 4.59 – Graphische Darstellung der STA-Analyse des Pulvers P14.200,6.600,6.1400,8.

bis 800 °C, wobei der größte Massenverlust mit  $\approx -3,4\%$  bis 400 °C stattfand und nach 800 °C kein Verlust mehr messbar ist. Ähnlich verläuft die Kurve der 1200,2-Probe. Auch hier findet der größte Verlust mit  $-0,45\%$  bis 400 °C statt und die bis 1500 °C verliert die Probe die restlichen 10%. Der Verlauf der Kurve der 1200,8-Probe weicht von den vorher beschriebenen TG-Kurven ab. Die Probe verliert bis  $\approx 360$  °C  $-0,49\%$  an Masse und nach  $\approx 360$  °C steigt die Masse der Probe wieder an. Auch bei der 1400,8-Probe ist der Verlauf abweichend. Die Kurve verläuft über den gesamten Temperaturbereich leicht wellenförmig. Bis  $\approx 1250$  °C ist kein Massenverlust messbar, sondern die Masse nimmt in Schritten um  $+0,06\%$  leicht zu. Ab  $\approx 1250$  °C bis zum Ende der Messung bei 1500 °C ist der Anstieg dann etwas stärker und die Masse steigt in einem Schritt auf  $+0,12\%$ .

Der Verlauf der DTA-Kurven ähnelt der Messung der Pulverprobe des Pulvers P12. Vom Beginn der Messungen bis  $\approx 400$  °C zeigen die Kurven eine Abnahme des DTA-Wertes. Mit zunehmender Temperatur wird diese Abnahme geringer. Eine längere Haltezeit hat keinen Einfluss auf diese Abnahme. Alle vier Messungen enthalten dann von  $\approx 400$  °C bis  $\approx 900$  °C ein Plateau in der DTA-Kurve, wobei im Bereich um 500 °C immer ein leichtes lokales Minimum auftritt.

Das deutlichste Merkmal im Verlauf der vier DTA-Kurven ist ein exothermes Merkmal zwischen  $\approx 900$  °C und bei 1500 °C. Das Merkmal tritt bei allen vier Messungen bei  $\approx 1300$  °C mit DTA-Werten zwischen  $-0,35 \mu\text{V}/\text{mg}$  und  $-0,45 \mu\text{V}/\text{mg}$  als globales Minimum der DTA-Kurven auf.

**Interpretation der STA der Pulverproben des Pulvers P14** Die Interpretation der STA-Untersuchungen der verschiedenen Pulverproben des Pulvers P14 ähnelt der der Pulverproben der Pulver P2, P3 und P4, bzw. P12. Die auf den STA's aufgezeichneten thermischen Effekte im Bereich zwischen RT und 600 °C können wieder auf Prozesse der Desorption und Zersetzung zurückgeführt werden, worauf auch die gemessenen Gasentwicklungen mit den entsprechenden Gewichtsverlusten hindeuten.

Zuerst findet bis  $\approx 250$  °C eine Desorption von  $\text{H}_2\text{O}$  statt und es beginnen Zersetzungsreaktionen von Karbonat-, Hydroxid- und Ammoniumverbindungen. Mit diesen Reaktionen lassen sich die starken endothermen Reaktionen, die hohen Gewichtsverluste und die Entwicklungen der Gase  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  erklären.

Im Anschluss im Bereich zwischen  $\approx 250$  °C bis  $\approx 350$  °C setzt sich die Zersetzung der Karbonatverbindungen fort und es beginnt der Abbau der Stickstoffverbindungen. Auch in diesem Bereich lassen sich durch diese Interpretationen die starken endothermen Reaktionen, die relativ hohen Gewichtsverluste und die Entwicklungen der gasförmigen Verbindungen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_2$  erklären.

Die Entwicklung von gasförmigen Stickstoffverbindungen endet mit der Bildung der Phasen  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ , wobei die Phase  $\text{NO}_2$  bei  $\approx 600$  °C am stärksten auftritt. Die Zerset-

zungsreaktionen der Stickstoffverbindungen können demnach bis 600 °C als abgeschlossen gelten, da nach der Temperaturbehandlung mit 600 °C für 6 h (siehe Beschreibung der Pulverprobe P14.200,6.600,6.) keine Stickstoffverbindungen in der FTIR mehr detektiert werden.

Die Zersetzung der Karbonatverbindungen dauert länger. Nach der Temperaturbehandlung mit 600 °C für 6 h kann in der FTIR zwischen 200 °C und 500 °C deutlich eine CO<sub>2</sub>-Entwicklung gemessen werden. Diese CO<sub>2</sub>-Bildung verläuft mit exothermen Reaktionen. Eine weitere leichte CO<sub>2</sub>-Bildung wird auch bei  $\approx 925$  °C detektiert, welche auch mit einer kleinen exothermen Reaktion auf der DTA-Kurve korreliert.

Betrachtet man die gesamte CO<sub>2</sub>-Entwicklung, dann wird ersichtlich, dass die Bildung von CO<sub>2</sub> bei RT beginnt und erst nach 1400 °C abgeschlossen ist. Es wird z. B. erst bei der STA der Pulverprobe P14.200,6.600,6.1400,8. kein Gewichtsverlust mehr über das gesamte Temperaturintervall gemessen, bei der Pulverprobe P14.200,6.600,6.1200,8. tritt jedoch noch ein Verlust auf. Bei Vergleichen mit STA's von Pulverproben des Pulvers P15 treten übereinstimmende Effekte auf.

Die exothermen Effekte zwischen 200 °C und 600 °C, sowie zwischen 900 °C und 1300 °C können als Bildungsreaktionen von kristallinen Phasen gedeutet werden. Nach einer Temperaturbehandlung mit 200 °C ist das Pulverhaufwerk noch röntgenamorph. Eine weitere Behandlung mit 600 °C für 6 h erzeugt die Phase Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welche als alleinige Phase bis 810 °C detektierbar ist. Mit steigender Temperatur ab  $\approx 900$  °C kristallisieren dann weitere Phasen in dem Pulverhaufwerk, wobei die Kristallisation innerhalb des Pulvers ab 1300 °C als abgeschlossen gelten kann. Es liegt somit nach einer Temperaturbehandlung mit 1400 °C ein Pulver vor, welches aus allen stabilen Phasen des pseudobinären Systems Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht.

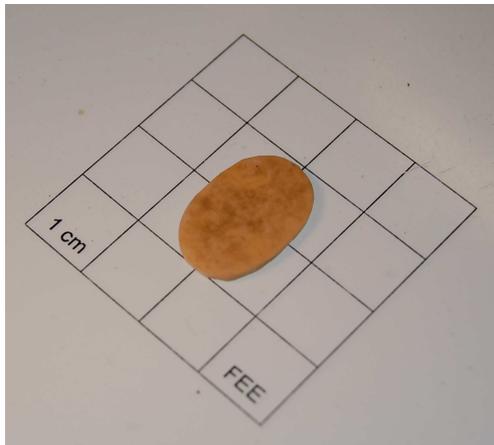
Zusätzlich kann aus den Untersuchungen geschlossen werden, dass bis auf eine geringe Steigerung des gesamten Massenverlustes der Einfluss einer verlängerten Haltezeit bei den Temperaturbehandlungen gering ist. Der Massenverlust ist dabei erst nach der Temperaturbehandlung mit 1400 °C abgeschlossen.

### **Sinterungen der Pulver der Serie 3:5**

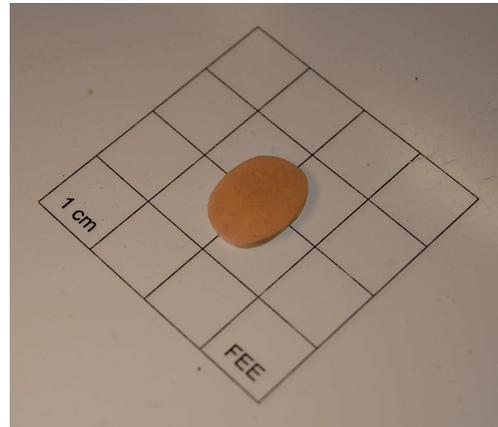
Aus den mit Temperatur behandelten Pulvern dieser Serie wurden mittels der im Abschnitt 3.6 beschriebenen Methode Grünkörper hergestellt, welche dann in einem der im Abschnitt 3.7 vorgestellten Öfen entsprechend gesintert wurden. Die so erzeugten Keramiken wurden nach den im Abschnitt 3.9.1 beschriebenen Methoden weiterverarbeitet, um untersuchbare Proben zu erhalten.

Die Keramiken werden für die Beschreibung der Fabrikationsparameter und der Ergebnis-

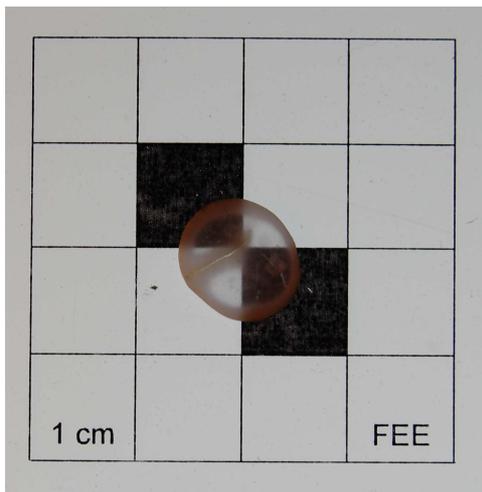
se der Sinterungen in zwei Gruppen eingeteilt. Die erste Gruppe umfasst die vier Pulver P2, P3, P4 und P12 und die zweite Gruppe die beiden Pulver P14 und P15.



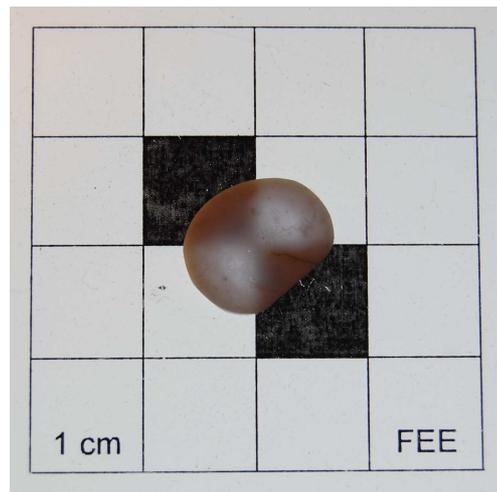
(a) P2



(b) P3



(a) P4



(b) P12

Abbildung 4.60 – Photos von Scheiben der Keramiken, die aus den behandelten Pulvern P2, P3, P4 und P12 hergestellt wurden

**Ergebnisse der Sinterungen der ersten Gruppe** Alle vier Pulver der ersten Gruppe der Keramiken dieser Serie wurden mittels kaltisostatischen Pressens bei 300 MPa für 30 s zu einem Grünkörper geformt. Die Grünkörper wurden direkt vor der jeweiligen Sinterung in einem Trockenschrank bei 130 °C für 24 h dehydriert. Gesintert wurden die Grünkörper im Ofen 1 bei 1800 °C für 20 h. Im Sinterungsverlauf war bei 180 °C eine zusätzliche Haltezeit für 3 h implementiert. Die Rampen für das Aufheizen und Abkühlen der Proben betragen 300 °C/h. Die Grünkörper wurden im YAG-Rohr gesintert.

Von den Scheiben der Keramiken wurde jeweils, um eine erste Übersicht der Eigenschaften der einzelnen Scheiben zu erhalten, Photos aufgenommen. Die Photos wurden mit dem

im Abschnitt 3.9 vorgestellten Prinzip angefertigt. Dargestellt sind die Scheiben der vier Keramiken in der Abbildung 4.60 (a) bis (d).

Die 1,2 mm dicke Scheibe der Keramik aus dem Pulver P2.200,6.600,6. (siehe Abbildung 4.60 (a)) zeigt nach der Politur ein gelbes, fleckiges Aussehen. Allgemein ist die Scheibe sehr reich an Poren, die schon mit dem bloßen Auge auf der im Licht gespiegelten Oberfläche deutlich durch matte Punkte ersichtlich werden. Die gelbe Farbe wird durch Reste des Kitts des Poliervorgangs in den Poren verursacht.

Die Scheibe der Keramik aus dem Pulver P3.200,6.600,6. (siehe Abbildung 4.60 (b)) ist 1,0 mm dick und weniger mit gelben Bereichen belastet als die Scheibe aus der Keramik des Pulvers P2. Die Scheibe zeigt zwar immer noch eine hohe Anzahl an Poren, ist aber im Allgemeinen im Erscheinungsbild eher homogener, obwohl einzelne Bereich sehr weiß erscheinen.

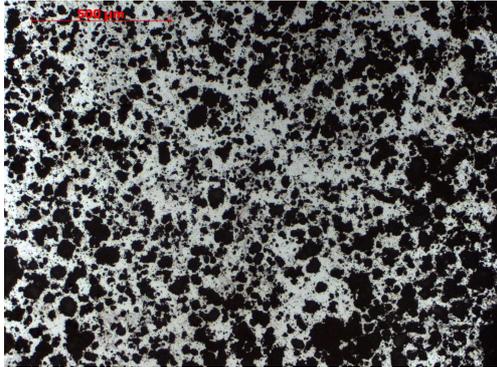
Die Scheibe der Keramik, die aus dem Pulver P4.600,6. hergestellt wurde, ist 0,8 mm dick (siehe Abbildung siehe Abbildung 4.60 (c)). Sie zeigt im Inneren der Scheibe einen transluzenten Bereich. Der Rand der Scheibe ist aber opak und besitzt eine weiße Farbe. Der transluzente Bereich enthält ausgedehnte wolkenartige Erscheinungen, die eher weißlich-undurchsichtig sind.

Die Scheibe aus der Keramik des behandelten Pulvers P12.200,6.600,6. (siehe Abbildung 4.60 (d)) ist 1,0 mm dick und im Inneren leicht transluzent. Die Transluzenz ist aber offensichtlich geringer, als die der Scheibe aus der Keramik des Pulvers P4. Der Rand der Scheibe erscheint wieder weißlich-opak. Allgemein ist die Scheibe durchsetzt mit weißen, wolkenartigen Strukturen, die den Strukturen der Scheibe der Keramik des Pulvers P4 ähneln. Der Übergang zwischen transluzentem Inneren der Scheibe und dem weißlich-opaken Rand ist nahezu diskret. Am Rand der Scheibe zeigen sich wieder gelbliche Flecken des Kitts aus der Präparation der Scheibe.

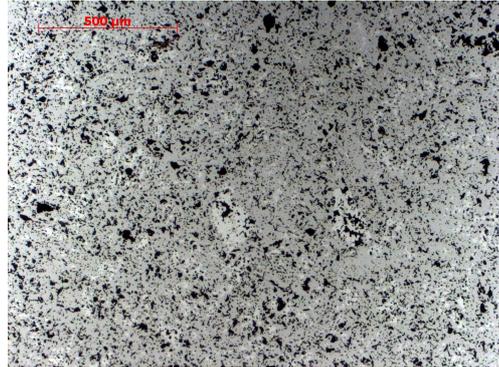
**Auflichtmikroskopische Untersuchungen der Scheiben der Keramiken aus den Pulvern P2, P3, P4 und P12** Um einen Eindruck der Struktur der Scheiben zu bekommen und Informationen über die weißlichen Flecken bzw. die opaken Bereiche zu erlangen, wurden weiterführend lichtmikroskopischen Aufnahmen angefertigt. Die auflichtmikroskopischen Aufnahmen wurden mit dem im Abschnitt 3.9 vorgestellten ZEISS Mikroskop angefertigt.

Photographiert wurden Bereiche der Oberflächen der Scheiben der Keramiken aus den Bildern 4.60. Es wurden Hellfeld-Bilder und Bilder im zirkularen Interferenzkontrast angefertigt, wobei für beide Bilderarten immer jeweils der gleiche Maßstab verwendet wurde.

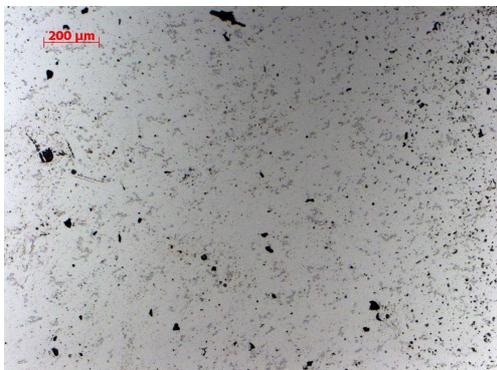
Die Hellfeldaufnahmen der vier Scheiben zeigen deutlich die unterschiedliche Porosität der Scheiben (siehe Abbildung 4.61). Die schwarzen Flecken auf den Aufnahmen entsprechen offenen Poren. Die hellgrauen bis weißlichen Bereiche sind kristallines Material.



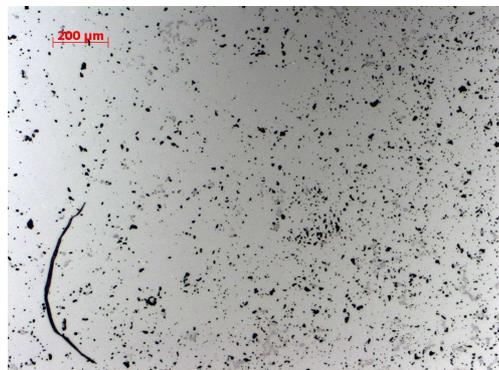
(a) P2



(b) P3



(c) P4



(d) P12

Abbildung 4.61 – Hellfeldaufnahmen der vier Scheiben aus den Keramiken der Pulver P2, P3, P4 und P12 für die Aufklärung der Mikrostruktur der Keramiken

Der erste Eindruck der Photos der Scheiben ist hier auch erkennbar. Die Scheibe aus der Keramik des Pulvers P2 zeigt die höchste Anzahl von offenen Poren, wobei hier die Poren auch sehr große Durchmesser aufweisen. Die Scheibe aus der Keramik des Pulvers P3 besitzt schon wesentlich weniger Poren und auch kleinere. Im Gegensatz zu diesen beiden Scheiben lassen die beiden Scheiben aus den Keramiken der Pulver P4 und P12 deutlich weniger Poren erkennen. Die Poren dieser beiden Scheiben entsprechen in ihren Abmessungen auch ungefähr den Poren der Scheibe der Keramik des Pulvers P3.

Der Eindruck der Transluzenz bestätigt sich durch die Hellfeldaufnahmen. Die Scheibe der Keramik mit der höchsten Transluzenz zeigt im Vergleich mit den anderen drei Scheiben auch die geringste Porosität.

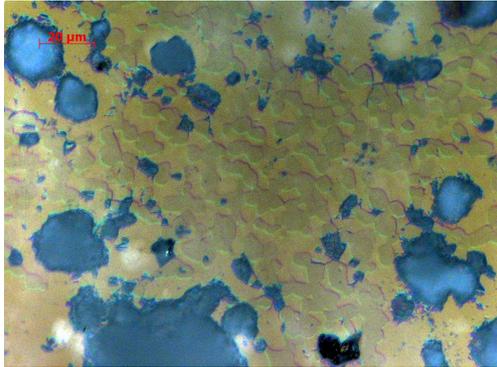
Neben den Poren lassen die Hellfeldbilder weitere Bereiche erkennen, die sich durch diskrete Wechsel im Kontrast voneinander unterscheiden. Zur Aufklärung dieser diskreten Kontrastvariationen wurden zusätzlich Bilder der Oberflächen im zirkularen Interferenzkontrast aufgenommen.

Die Abbildung einer Region der Scheibe der Keramik aus dem Pulver P2 (siehe Abbildung 4.62 (a)) im zirkularen Interferenzkontrast zeigt blaue Bereiche mit ausgefransten Rändern und weiterführend dunkelgrüne, erhabene wirkende vier-, fünf- oder mehreckig unregelmäßig geformte Bereiche. Außerdem zeigt die Aufnahme einen hellgrünen, vertieft wirkenden, einhüllenden Bereich. In diesen sind die beiden vorher beschriebenen Erscheinungen eingebettet.

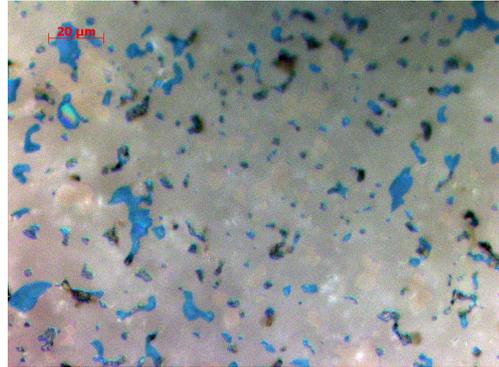
Die blauen Bereiche mit den ausgefransten Rändern entsprechen den Poren, die schon auf den Photos bzw. den Hellfeldaufnahmen deutlich werden. Die beiden farbigen Bereiche können demnach als kristallines Material der Matrix interpretiert werden, wobei durch die Reliefunterschiede deutlich wird, dass das kristalline Material der Matrix vermutlich nicht phasenrein ist. Nach DANZ UND GRETSCHER [41] können Reliefunterschiede im zirkularen Interferenzkontrast durch Brechungsindexunterschiede hervorgerufen werden. Brechungsindexunterschiede in polykristallinen Materialien deuten auf mehrere kristalline Phasen hin [105].

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Abbildung 4.62 (b) der Keramikscheibe, die aus dem Pulver P3 hergestellt wurde. Auch hier treten blaue Bereiche auf, wobei die Ränder dieser Bereiche glatt mit dem einhüllenden, vielfarbigen Bereich abschließen. Auch in dem einhüllenden, vielfarbigen Bereich treten diskrete Farbunterschiede zwischen hellpinkorangen Vieleckchen und dem grau-violetten, restlichen Bereich auf. Die Reliefunterschiede treten aber weniger stark hervor.

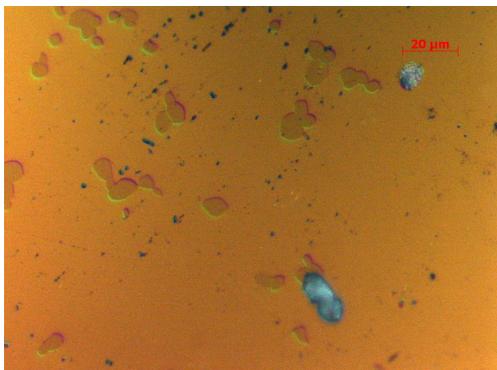
Entsprechend der Interpretationen der Erscheinungen in der vorhergehenden Scheibe treten auch in der kristallinen Matrix der Scheibe der Keramik aus dem Pulver P3 mehrere Phasen auf. Ebenso ist die Porosität erkennbar.



(a) P2



(b) P3



(c) P4



(d) P12

Abbildung 4.62 – Auflichtmikroskopische Photos des zirkularen Interferenzkontrastes von Bereichen der Scheiben, die auf Abbildung 4.61 im Hellfeld dargestellt sind.

Die Scheiben der Keramiken aus den Pulvern P4 und P12 (siehe Abbildungen 4.62 (c) und (d)) zeigen einen homogenen, hellbraunen, einhüllenden Bereich, der wiederum blaugraue, abgeschlossene ovale Flächen und erhabene wirkende, eher dunkelbraune Regionen enthält. Die dunkelbraunen, erhabenen Flächen zeigen im Vergleich mit den vieleckigen Flächen aus den beiden vorhergehenden Beschreibungen, eher runde Begrenzungen.

Die blaugrauen runden Flächen können hier wieder als Poren gedeutet werden. Die Anzahl der Poren ist entsprechend der Hellfeldphotos aber geringer, wobei die Abmessungen der Poren auch kleiner sind, als bei den beiden vorhergehenden keramischen Scheiben. Des Weiteren enthalten auch die Scheiben der Keramiken aus den Pulvern P4 und P12 Fremdphasen. Dies lässt sich aus den Reliefunterschieden schließen.

Die geringe Transmission bis hin zur Opazität der polykristallinen Scheiben der Keramiken aus den Pulvern P2, P3, P4 und 12 lässt sich durch die lichtmikroskopischen Untersuchungen auf zwei Begebenheiten zurückführen. Diese Begebenheiten sind zuerst die Porosität innerhalb der Scheiben und nachfolgend vermutlich Brechungsindexunterschiede an Korngrenzen von Einschlüssen multipler kristalliner Phasen. Beide Begebenheiten führen zur Streuung des Lichtes.

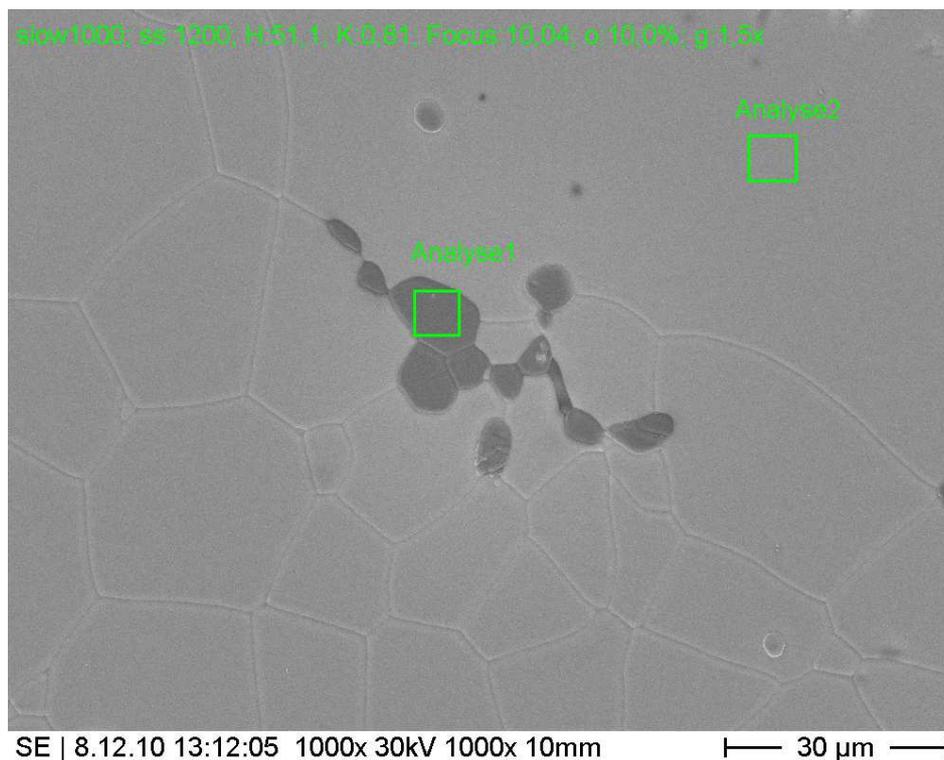


Abbildung 4.63 – Sekundärelektronenbild der Oberfläche einer Scheibe, die aus der Keramik hergestellt wurde, deren Ausgangsmaterial das Pulver P4.600,6. war.

**REM-Untersuchung der Keramik aus Pulver P4** An der Scheibe der Keramik aus dem Pulver P4.600,6. wurde eine REM-Untersuchung durchgeführt, um die Natur der

Einschlüsse aufzuklären und möglicherweise Hinweise auf die bessere Transluzenz dieser Scheibe zu finden. Für die Untersuchung wurden SE-Bilder aufgenommen (siehe Abbildung 4.63) und EDX-Analysen der Oberfläche durchgeführt (siehe Abbildung 4.64). Diese REM-Untersuchung dient auch als Beispiel für die Betrachtung der Einschlüsse der anderen vier Scheiben. Da die Herstellungsbedingungen der Pulver der vier Scheiben sehr ähnlich sind, dürfte auch die Natur der Einschlüsse gleichartig sein.

Das Sekundärelektronenbild zeigt hellere Bereiche, die den Großteil der Fläche ausmachen. Die Fläche enthält des Weiteren kleinere, dunklere Bereiche. Die Matrix der hellgrauen Körner weisen teilweise Durchmesser  $\gg 30 \mu\text{m}$  auf. Die Körner mit den dunkleren Grauwerte deuten auf eine von der Matrix unterschiedliche Zusammensetzung hin, da die Grauwerte im SE-Bild von der Ordnungszahl der Elemente abhängen [26].

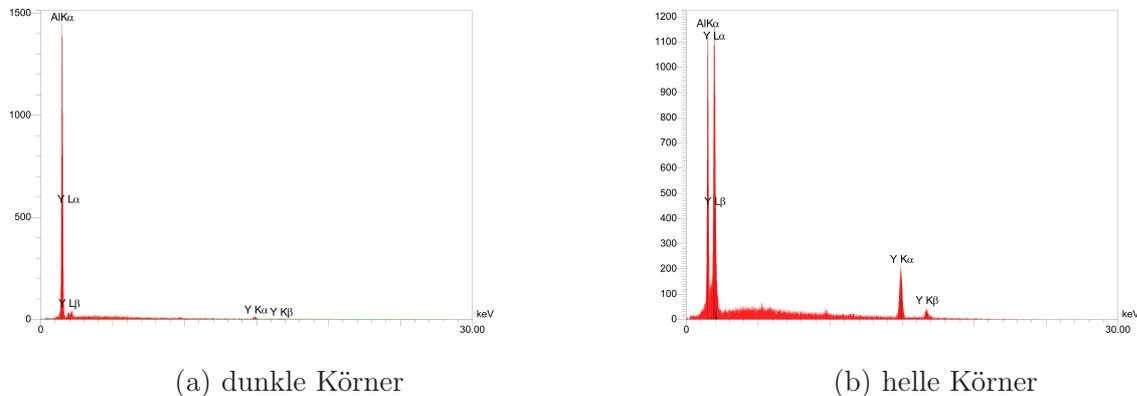


Abbildung 4.64 – Graphische Darstellung der EDX-Messungen auf der Scheibe der Keramik (siehe Abbildung 4.63), die aus dem Pulver P4 hergestellt wurde; Bild (a) zeigt das Spektrum der dunklen Körner (Analyse 1) und Bild (b) das Spektrum der hellgrauen Matrix (Analyse 2).

Die Spektren der EDX-Messung der Zusammensetzung der dunkelgrauen Flecken und der hellgrauen Matrix zeigen offensichtlich, dass die Keramik Bereiche unterschiedlicher Zusammensetzung enthält (siehe Abbildungen 4.64). Die genauen Bedingungen der quantitativen EDX-Messungen mit den Werten der gemessenen Intensitäten, den Bedingungen der standardfreien Analyse mit den entsprechenden Beträgen für eine ZAF-Korrektur der Messungen und die Umrechnung auf der Intensitäten auf die Oxide (bezogen auf sechs Sauerstoffatome), ist in Tabelle 4.4 dargestellt.

Die Einschlüsse unterscheiden sich demnach in ihrer Zusammensetzung vom Rest der polykristallinen Scheibe. Somit wurde die Vermutung aus der lichtmikroskopischen Untersuchung bestätigt.

Die Analysen ergeben für die dunklen Körner ein Verhältnis der Oxide  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Y}_2\text{O}_3$  von 97 % : 3 %; für die hellgraue Matrix wird ein Verhältnis von 42 % : 58 % ermittelt. Die

EDX-Messungen der Keramikscheibe des Pulvers P4											
Element	Linie	Intens.	Fehler	K	Kr	Gew.-%	Atom-%	ZAF	Formel	Oxid-%	Kationen
Analyse 1 - dunkle Körner											
O						46.30	60.00	0.0000		0.00	0.00
Al	K $\alpha$	365.7	19.1239	0.9640	0.3117	51.34	39.45	0.6070	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97.01	1.97
Y	L $\alpha$	4.9	2.2112	0.0360	0.0116	2.36	0.55	0.4942	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.99	0.03
				1.0000	0.3233	100.00	100.00			100.00	2.00
Analyse 2 - hellgraue Matrix											
O						32.14	60.00	0.0000		0.00	0.00
Al	K $\alpha$	165.8	12.8767	0.2711	0.1247	22.32	24.70	0.5588	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.17	1.24
Y	L $\alpha$	159.5	12.6294	0.7289	0.3354	45.54	15.30	0.7364	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57.83	0.76
				1.0000	0.4601	100.00	100.00			100.00	2.00
Vergleichsanalyse YAG Einkristall											
O						32.73	60.00	0.0000		0.00	0.00
Al	K $\alpha$	1131.7	33.6407	0.3057	0.1462	23.52	25.57	0.6214	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44.44	2.56
Y	L $\alpha$	1004.0	31.6858	0.6943	0.3320	43.75	14.43	0.7588	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55.56	1.44
				1.0000	0.4781	100.00	100.00			100.00	4.00

Tabelle 4.4 – Auflistung der numerischen Informationen und Werte der EDX-Messungen auf Abbildung 4.64

dunkelgrauen Körner bestehen demnach nahezu aus Aluminiumoxid.

Ein Vergleich der Zusammensetzung der Matrix mit einer quantitativen EDX-Analyse eines YAG-Einkristalls, die mit den gleichen Messbedingungen ermittelt wurde, ergibt, dass die Matrix aus YAG besteht. Abweichungen zwischen den einzelnen Beträgen bei der Matrix im Vergleich können mit der Nichteinbeziehung des Elements Neodym in die Bestimmung der Zusammensetzung bei der Keramik erklärt werden.

Die Keramik aus dem Pulver P4.600,6. ist demnach nicht phasenrein, sondern enthält Bereiche, die neben der YAG-Matrix aus Aluminiumoxid bestehen. Brechungsindexunterschiede zwischen den beiden Phasen können neben der noch in der Keramik enthaltenen Porosität einen weiteren Beitrag zur Verminderung der Transmission bei dieser Scheibe beitragen.

Es ist zu beachten, dass die Einschlüsse der Scheibe der Keramik aus Pulver P3, erkennbar auf Abbildung 4.62 (b), die einen fünfprozentig höheren Anteil an Yttriumoxid enthält (siehe Tabelle 4.2), eher Yttriumoxideinschlüsse enthalten wird, anstatt Aluminiumoxideinschlüsse. Die im Vergleich mit den anderen Scheiben erhöhte Transluzenz der Scheibe beruht deshalb vermutlich allein auf der geringeren Porosität.

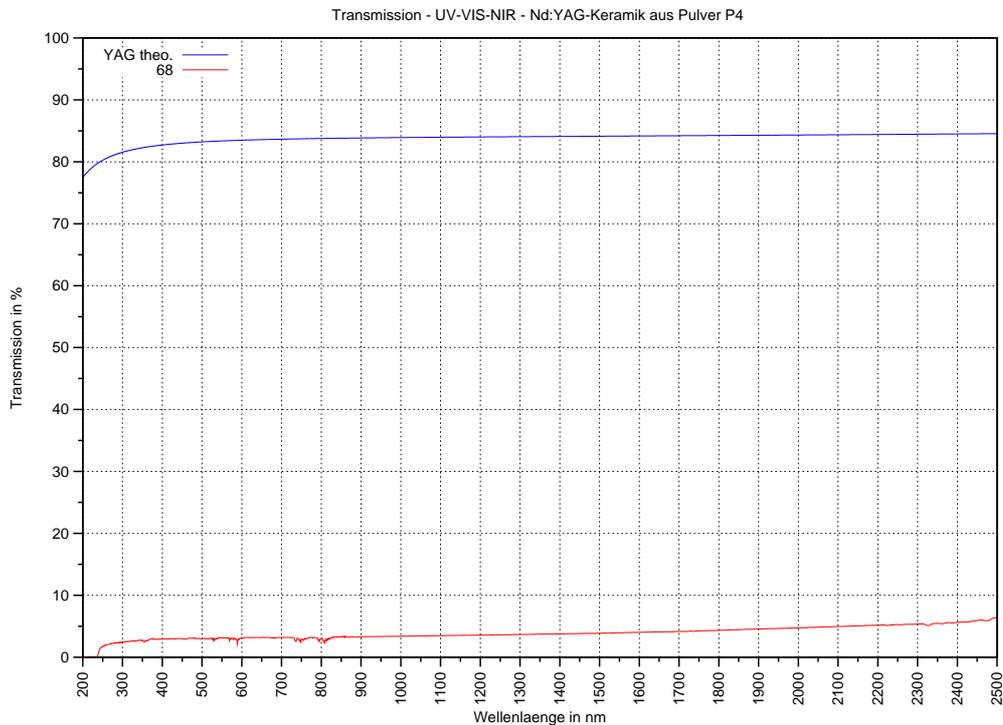


Abbildung 4.65 – Darstellung der Transmission einer Scheibe aus der Keramik, die aus dem Pulver P4.600,6. hergestellt wurde. Die rote Linie entspricht der Transmission der Scheibe der Keramik (bezeichnet mit der Lauf-Nr. 68). Die blaue Linie ist die theoretisch mögliche Transmission eines YAG Kristalls.

**Transmission der Keramik aus Pulver P4** Für die Quantifizierung der Transluzenz der Keramik aus dem behandelten Pulver P4 wurde mit der im Abschnitt 3.9.2 beschriebenen Methode ein Spektrum der Transmission aufgezeichnet. In Abbildung 4.65 ist die Transmission einer Scheibe dargestellt, die aus der gleichen Keramik hergestellt wurde, wie die Scheibe, die in Abbildung 4.65 (a) vorgestellt wurde. Die in der Transmissionmessung verwendete Scheibe ist 0,52 mm dick. Für die Transmissionsmessung wurde eine nach dem subjektiven Eindruck möglichst transluzente Stelle verwendet.

Die Scheibe besitzt bei 1064 nm eine Transmission die kleiner ist als 5%. Die flachen Spitzen zwischen 500 nm und 600 nm, bei  $\approx 800$  nm und ab 2300 nm können durch einen Vergleich mit dem Nd:YAG-Spektrum aus dem Abschnitt 3.9.2 dem Einfluss der Absorption des Neodyms zugeordnet werden.

Grundsätzlich lässt sich die bescheidene Transmission auf die Streuung, hervorgerufen durch die Porosität, zurückführen. Der zusätzliche Betrag der Streuung auf die Verminderung der Transmission durch die Brechungsindexunterschiede aufgrund der Aluminiumoxidphase lässt sich nur schwer abschätzen.

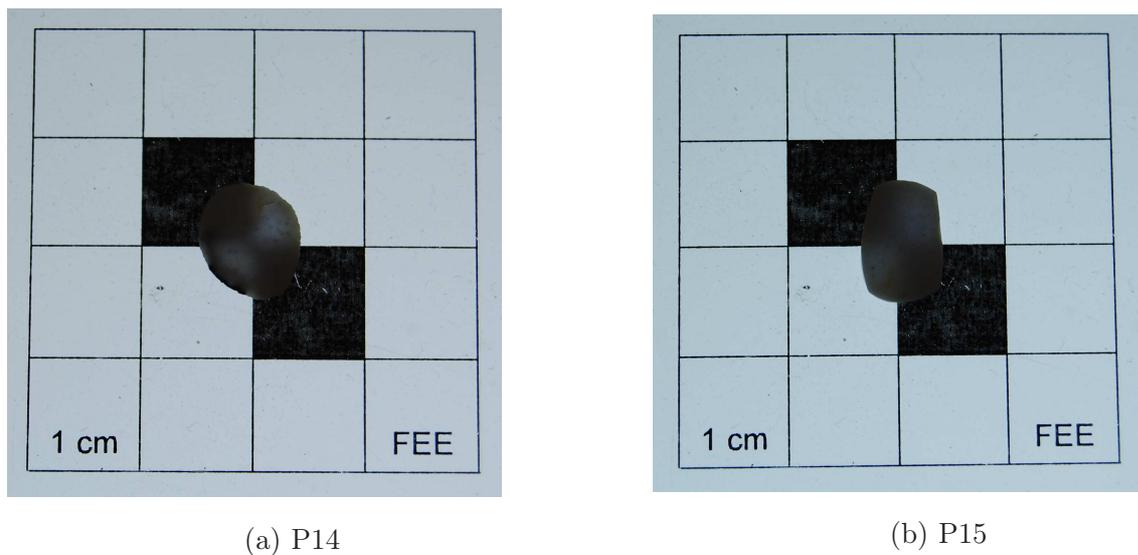


Abbildung 4.66 – Photos von Keramiken, die aus den Pulvern P14 und P15 hergestellt wurden.

**Ergebnisse der Sinterungen der zweiten Gruppe** Bis auf einen unterschiedlichen Parameter beim aufgewendeten Druck während der Formgebung, wurden die Grünkörper aus den beiden Pulvern analog hergestellt. Der Grünkörper aus dem Pulver P14 wurden bei 250 MPa für 30 s gepresst und der aus dem Pulver P15 bei 300 MPa für 30 s. Beide Pulverproben wurden wieder bei 130 °C für 24 h jeweils direkt vor der Sinterung getrocknet und beide waren auch mit 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h behandelt worden. Die Sinterung erfolgte im Gegensatz zur ersten Gruppe der Keramiken dieser Serie aber im Ofen 2 bei 1730 °C für 20 h. Im Sinterungsverlauf war wieder bei 180 °C für 3 h eine Haltezeit

eingebaut. Die Werte der Rampen waren mit  $300\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$  alle gleich. Auch diese Grünkörper wurden im YAG-Rohr gesintert.

Die Photos der Abbildung 4.66 zeigen die Scheiben der zweiten Gruppe von Keramiken dieser Serie. Dargestellt sind Keramiken aus den Pulvern P14.200,6.600,6. (Bild (a)) und P15.200,6.600,6. (Bild (b)).

Die Scheiben aus den Keramiken weisen wieder gelbe Flecken und Streifen auf, die schon auf den Scheiben aus den vorhergehend beschriebenen Keramiken bekannt sind. Diese Merkmale können wiederum Kittresten vom Polierprozess zugeordnet werden. Die schwarzen Punkte auf den Scheiben stammen von den Polierscheiben. Enthalten die Keramiken zu viele und zu große Poren, dann sammelt sich in der rauen Oberfläche der Abrieb der Polierscheiben, die aus einer weichen Zinn-Blei-Legierung bestehen. Die Kittreste und der Abrieb können beim Reinigungsprozess der Keramikscheiben nach dem Polieren nur sehr schwer wieder entfernt werden. Diese Phänomene deuten schon auf eine hohe Porosität hin, welche sich bei der Transluzenz der Scheiben widerspiegelt. Die Transluzenz der Scheiben ist wie bei den Scheiben aus den Keramiken der ersten Gruppe dieser Serie offensichtlich wieder gering (abgesehen von der Scheibe der Keramik aus dem Pulver P4).

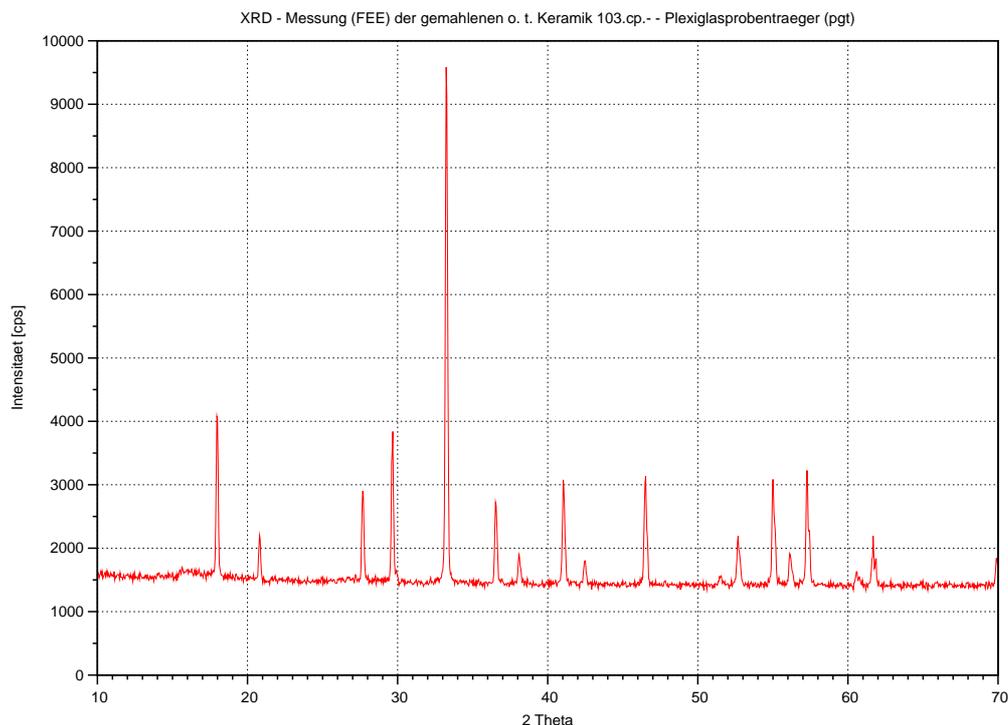


Abbildung 4.67 – Darstellung des Diffraktogramms einer Keramik, die aus dem Pulver P15 hergestellt wurde.

**XRD-Messung einer Keramik aus dem Pulver P15** Die XRD-Messung einer gemörserten Keramik aus dem Pulver P15 ergibt im Vergleich mit den Diffraktogrammen aus dem Abschnitt 3.2, dass die Keramik nach der Sinterung die Zusammensetzung

von YAG besitzt (siehe Abbildung 4.67). Andere Phasen werden nicht gemessen. Während des Sinterungsprozesses läuft demnach eine Reaktion der multiplen Phasen ab. Die in den Pulvern vorhandenen Phasen des  $Y_2O_3 - Al_2O_3$  Systems (siehe Abschnitt 4.2.1) wandeln sich in die stöchiometrische Phase YAG um, wie sie durch die Einstellung der Ausgangszusammensetzung erwartet wird.

**Interpretation der Sinterungsergebnisse der Serie 3:5** Werden die Ergebnisse der Serie 3:5 versuchsübergreifend betrachtet, dann scheint das Zusammenspiel aus den Herstellungsbedingungen der Pulver dieser Serie, den angewendeten Temperaturbehandlungen auf die Pulver, der Formgebung und der abschließenden Sinterung bisher nicht ausreichend abgestimmt, um zu transparenten Keramiken zu gelangen.

Die Sekundärelektronenbilder der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung der Pulver zeigen, dass die Pulver nach den Temperaturbehandlungen harte Agglomerate<sup>3</sup> bilden. Als Beispiel war die Entwicklung der Morphologie des Pulver P14 in den Untersuchungen der Pulver aufgeführt (siehe Abschnitt 4.2.1). Diese harten Agglomerate führen vermutlich schon im Zwischenstadium und nicht erst im Endstadium der Sinterung dazu, dass die Pulverhaufwerke der Pulver dieser Serie durch die Sinterung nicht vollständig verdichtet werden konnten. Ebenso hemmt das Auftreten der unterschiedlichen Kornformen in den Pulverhaufwerken der Pulver der Serie 3:5 die Verdichtung.

Nach beispielsweise GERMAN (siehe Abschnitt 3.7) führen Agglomerate und unterschiedliche Kornformen in Pulverhaufwerken dazu, dass Pulver während einer Sinterung nicht verdichtet werden können. In den gesinterten Körpern verbleibt die entsprechende Porosität, die zur Beeinträchtigung der Transmission führt. Ebenso argumentieren FURLONG UND DOMINGUES in ihrer Untersuchung zur Sinterungsfähigkeit von Yttrium aus verschiedenen Yttriumsalzen. In dieser Untersuchung bildet gerade Yttriumnitrat harte Agglomerate bei der Kalzination und zeigt anschließend die geringste Verdichtung aufgrund großer Poren.

Die Transluzenz der Scheibe der Keramik, die aus dem Pulver P4 hergestellt wurde, zeigt nun im Vergleich mit den Scheiben aus den Keramiken der anderen Pulver, eine höhere Transluzenz. Bei einer sehr dünnen Scheibe konnte sogar die Transmission quantifiziert werden. Die höhere Transluzenz der Scheiben wird auf die signifikant geringere Dicke der Scheiben zurückgeführt, da die Keramik aus dem Pulver P4 die gleichen Eigenschaften wie die Keramiken aus den anderen Pulvern aufweist.

Wie oben schon erwähnt offenbaren die licht- und elektronenmikroskopischen Untersuchungen, dass die Keramiken der Serie 3:5, neben der Phase YAG, weitere Phasen enthalten, die neben der Porosität die Transmission ebenso beeinträchtigen. Die Einstellungen der Ausgangszusammensetzungen der Pulver entsprechen aber der Zusammen-

---

<sup>3</sup>Für die Erläuterung von harten Agglomeraten siehe Abschnitt 4.1.1.

setzung des YAG, bis auf die gewollt nicht-stöchiometrischen Pulver. Aus den XRD-Untersuchungsergebnissen der Pulver ist ebenso bekannt, dass die Pulver vor der Sinterung eine Mehrphasigkeit aufwiesen. Hier zeigt die detaillierte Untersuchung des Pulvers P14, dass die Vielzahl der Phasen durch die Temperaturbehandlungen bis 1400 °C nicht in die Einphasigkeit überführt werden konnten. Die XRD-Untersuchung einer pulverisierten Keramik aus dem Pulver P15 zeigt aber nun, dass in den Keramiken nur die Phase YAG vorhanden ist.

Daraus lässt sich schließen, dass eine in den Keramiken auftretende Reaktion zu YAG global nicht vollständig abgelaufen ist. Die während der Temperaturbehandlungen der Pulver kristallisierten Phasen, die vor den Sinterungen durchgeführt wurden, wurden während der Sinterung nicht gänzlich umgewandelt. Sie bilden Kristallisationskeime und Ausscheidungen in Korngrenzen und Körnern im Gefüge der Keramiken. Die Kristallisation innerhalb von Pulvern sollte vor der Sinterung vermieden werden, da sie die Verdichtung von Pulvern behindert [25, 68].

Die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie und den der mikroskopischen Untersuchungen liegt in der Nachweisgrenze der Röntgendiffraktometrie begründet. Nach MADSEN UND NÜSCH [135] beträgt die Nachweisgrenze von Phasen in XRD-Phasenanalysen 5 Gew.-%. Die Masse der Kristallite einer gemörserten Keramik besteht aus der Phase YAG. Die Massen der anderen möglichen Phasen werden demnach < 5 Gew.-% sein.

#### **4.2.2 Die Serie Am-Zugabe – Erhöhung des pH-Wertes der Ausfällungslösung mit Ammoniak**

Anhand der Ergebnisse der Serie 3:5 ist ersichtlich, dass der pH-Wert der Suspension während und nach der Ausfällung wahrscheinlich einen Einfluss auf die Phasenentwicklung der Pulver bei nachfolgenden Temperaturbehandlungen ausübt. Um den Einfluss der pH-Bedingungen während der Ausfällung zu untersuchen, wurden vier Pulver hergestellt, bei denen bei der Ausfällung der Pulver der pH-Wert von Pulver zu Pulver sukzessiv erhöht wurde. Die Abstimmung des pH-Wertes erfolgte durch eine Zugabe von Ammoniak während oder nach dem Fällungsprozess.

Zur Serie „Untersuchung des Einflusses der Zugabe von Ammoniak“ (abgekürzt als Serie Am-Zugabe bezeichnet) zählen die Pulver P5, P6, P7 und P13. Ihre Herstellungsbedingungen finden sich in der Tabelle 4.5.

Für alle vier Pulver wurden stöchiometrische Mengen an Rohstoffen eingewogen, wobei bei der Einwaage allgemein ein 5 gew.-%-iger Überschuss für alle Rohstoffe eingerechnet wurde. Bei den Pulvern dieser Folge kam für die Lösung der Rohstoffe 120 ml Salpeter-

Herstellungsbedingungen der Serie Ammoniakzugabe				
	P5	P6	P7	P13
HNO <sub>3</sub> in ml	120	120	120	120
AHC in g	507	516,1	504,5	505
H <sub>2</sub> O in l	2	2	2	2
NH <sub>3</sub> in ml	20	120	30	10
pH <sub>A</sub>	8,60	8,47	8,39	8,01
pH <sub>E</sub>	8,02	8,39	7,86	7,69

Tabelle 4.5 – Auflistung der Herstellungsbedingungen für die Pulver der Serie Ammoniakzugabe. Die Spalten sind nach der Nummer des Pulvers geordnet. Die angegebene AHC-Menge entspricht der realen Zugabemenge  $m^{ist}$ .

säure zum Einsatz. Die Basislösung für die Ausfällung bestand wieder aus einer Menge von  $m^{soll} = 500$  g AHC auf 21<sup>di</sup>H<sub>2</sub>O.

Das Pulver P13 ist chronologisch das erste der Serie, P5 das zweite, P6 das dritte und P7 das letzte. In der Serie Am-Zugabe findet sich chronologisch der Umbruch bei der Methodik vom Eintropfen zur Injektion. Die Pulver P13, P5 und P6 wurden zeitlich in der Abfolge der gesamten Untersuchungsreihe als letzte Pulver mit der Tropfmethode ausgefällt. Das Pulver P7 wurde als erstes Pulver mit der Injektionstechnik hergestellt.

Das für die Anpassung des pH-Wertes verwendete Ammoniakvolumen wurde nach den Gegebenheiten der Entwicklung des pH-Wertes während des Ausfällungsvorgangs abgestimmt. Teils wurde die gesamte Menge auf einmal dazugegeben, teils in bestimmten Portionen, um die Entwicklung des pH-Wertes abzuwarten. Die nachfolgende Beschreibung der Ammoniakzugabe bei den einzelnen Pulvern erfolgt in der oben genannten chronologischen Reihenfolge der Pulver.

Dem Pulver P13 wurde nach der Ausfällung 10 ml Ammoniak zugesetzt. Zu Beginn des Experiments betrug der pH-Wert der Fällungslösung 8,01, wobei er bis zum Start des Eintropfens ohne offensichtliche äußere Einwirkung auf 7,95 abnahm und bis zum Ende der Fällung nach 40 min durch die Säurezugabe parabelförmig auf 7,41 sank. Er stieg in kurzer Zeit wieder leicht auf 7,48. Bei diesem pH-Wert wurden der Fällungssuspension die 10 ml Ammoniak zugeführt. Der pH-Wert nahm dann innerhalb von 5 min auf 7,69 zu, welches der letzte Messwert ist.

Beim Pulver P5 wurden 20 ml Ammoniak in zwei Einheiten zu 10 ml kurz vor dem Ende des Eintropfens dazugegeben. Hier verlief die Abnahme des pH-Wertes durch die Säurezugabe im Zeitraum von 45 min linear von 8,6 auf 7,96. Bei 7,96 wurden die ersten 10 ml beigemischt. Der pH-Wert stieg daraufhin auf 8,03 an und fiel innerhalb von Sekunden wieder auf 7,96, zu diesem Zeitpunkt wurden die zweiten 10 ml hinzugefügt. Der pH-Wert

stieg auf 8,05, fiel dann aber wieder in Sekunden auf 8,02. Hier endete die Zugabe der Säurelösung. Der pH-Wert blieb dann bis zum Ende der Messung, 10 min nach dem Abschluss der Säurezugabe, konstant bei 8,02.

Der Ausfällungslösung des Pulvers P6 wurden in verschiedenen additiven Schritten insgesamt 120 ml Ammoniak zugesetzt. Der pH-Anfangswert betrug zu Beginn der Ausfällung des Pulvers P6  $\text{pH}^{\text{Start}} = 8,47$ . Er nahm innerhalb von 15 min auf 8,41 ab. Hier begann die Zugabe des Ammoniaks. Zuerst wurde 20 ml Ammoniak mit einer Pipette in vier Schritten zu 5 ml zugefügt. Der pH-Wert kletterte wieder auf 8,51. Die Fällungslösung blieb dann für 2 h unter Beobachtung stehen, um die Konstanz des pH-Wertes einzuschätzen. In jenem Zeitraum stieg der pH-Wert leicht von 8,51 auf 8,54. Nach dieser Periode begann das Eintropfen der Säurelösung, welches ungefähr 40 min in Anspruch nahm. In diesem zweiten Zeitraum fiel der pH-Wert parabelförmig, minutenweise fluktuierend nach der Zugabe weiterer Ammoniakmengen, von 8,54 auf 8,27 ab. Der Suspension wurden weitere 80 ml in 8 Schritten zu 10 ml beigemischt. Am Ende des Zusatzes der Säurelösung nach 40 min wurden dann weitere 20 ml Ammoniak hinzugefügt. Hierauf nahm der pH-Wert innerhalb von 5 min auf 8,39 zu, welches auch, nach einem kurzen, geringfügigen Abfall und eines Wiederanstiegs, der Wert der letzten Messung ist. Der pH-Wert fiel bei der Ausfällung des Pulvers P6 nie unter einen Wert  $\text{pH} < 8,2$ .

Der Ausfällungslösung des Pulvers P7 wurden insgesamt 30 ml Ammoniak zugesetzt. Der pH-Wert des Pulvers P7 betrug vor dem Beginn der Fällung 8,39. Nach der Injektion des gesamten Säurevolumens betrug der pH-Wert der Ausfällungssuspension 7,18. Die Injektion dauerte ungefähr 60 min. Um den pH-Wert wieder auf einen Wert  $\text{pH} > 7,5$  anzuheben, wurden der Suspension 30 ml Ammoniak zugesetzt. Die Zugabe erfolgte direkt nach der Injektion. Am Ende der Messung, 15 min nach dem Ende der Injektion, betrug der pH-Wert 7,86.

Bei allen Filtrationen der vier verschiedenen Suspensionen waren, ähnlich wie bei der Serie 3:5, in der Nutsche zwei Phasen zu beobachten. Die eine bildete Flocken mit von Suspension zu Suspension unterschiedlicher räumlicher Ausdehnung und sank schnell ab, die andere war sehr fein und formte eher einen homogenen Nebel, der sich sehr langsam absetzte und im oberen Bereich der Nutsche verblieb.

Die abfiltrierten Flüssigkeiten der Suspensionen trübten teilweise nach einiger Zeit ein. Die Zeiten bis zum Beginn der Eintrübung lagen dabei zwischen 2 bis 3 Tagen.

## **ICP Untersuchung der Serie Ammoniak-Zugabe**

Die Kationenkonzentrationen der Restlösungen nach der Ausfällung der Serie Ammoniakzugabe sind in Tabelle 4.6 aufgeführt. Die Spalten der Tabelle sind von links nach rechts nicht numerisch nach der Nummer des Pulvers geordnet, sondern nach dem Betrag des

ICP-Messungen der Serie Ammoniakzugabe				
in mg/l	P13	P7	P5	P6
Y	31,2	49	90	234
Al	0,6	3,5	6,0	8,3
Nd	1,3	2,8	7,3	10,5
$V_{AM}$ in ml	10	30	20	120
pH	7,69	7,86	8,01	8,39

Tabelle 4.6 – Datensammlung der Kationengehalte der Filtrate der Serie Ammoniakzugabe. Die Datenspalten sind von links nach rechts nach der Menge der gefundenen Yttriumgehalte geordnet und nicht nach der Nummer des Pulvers.

pH-Wertes der Restlösung des jeweiligen Pulvers nach der Ausfällung, die in der untersten Zeile, relativ zur vorhergehenden Zeile des zugegebenen Ammoniakvolumens  $V_{AM}$ , nochmals aufgeführt sind.

Der Gehalt an Yttriumionen der Restlösung des Pulvers P13, bei welchem 10 ml Ammoniak zugegeben wurde und der pH-Wert am Ende der Fällung 7,69 betrug, ist mit 31,2 mg/l, relativ zu den anderen Restlösungen der Pulverserie, am niedrigsten. Auch die Beträge der Al- und Nd-Ionen-Anteile des Pulvers P13 sind mit 0,6 mg/l bzw. 1,3 mg/l im Vergleich mit den anderen Gehalten an Ionen in den Restlösungen am niedrigsten.

Die Restlösung des Pulvers P7, hier betrug das zugegebene Ammoniak-Volumen 30 ml und der pH-Wert am Ende der Fällung 7,86, weist mit  $Y = 49 \text{ mg/l}$ ,  $Al = 3,5 \text{ mg/l}$  und  $Nd = 2,8 \text{ mg/l}$  leicht höhere Werte an Kationengehalten auf, als die Restlösung des Pulvers P13.

Die Analyse der Restlösung des Pulvers P5, Zugabe von 20 ml Ammoniak und  $pH_{\text{Ende}} = 8,01$ , ergibt relativ zu der Restlösung des Pulvers P7 bei allen gemessenen Kationenkonzentrationen nahezu doppelt so hohe Beträge:  $Y = 90 \text{ mg/l}$ ,  $Al = 6,0 \text{ mg/l}$  und  $Nd = 7,3 \text{ mg/l}$ . Bei der Restlösung des Pulvers P6, bei welchem 120 ml Ammoniak zugegeben wurde und der pH-Wert am Ende der Fällung 8,39 betrug, wurden mit  $Y = 234 \text{ mg/l}$ ,  $Al = 8,3 \text{ mg/l}$  und  $Nd = 10,5 \text{ mg/l}$  die höchsten Kationenkonzentrationen gemessen.

**Interpretation der ICP-Analysen der Serie Am-Zugabe** Allgemein ist aus den ICP-Ergebnissen dieser Serie noch deutlicher herauszulesen, als schon aus den Analysen der vorhergehenden Pulverserie 3:5, dass die Zunahme der Kationenkonzentrationen in den Restlösungen mit der Zunahme der End-pH-Werte der Suspensionen korreliert. Eine graphische Darstellung der Kationenkonzentrationen der Restlösungen als Funktion des pH-Wertes verdeutlicht diesen Zusammenhang (siehe Abbildung 4.68).

Da die Phasenzusammensetzungen der Pulver nach der Ausfällung demnach von den Kationenkonzentrationen der Suspensionen während und nach der Ausfällung abhängt,

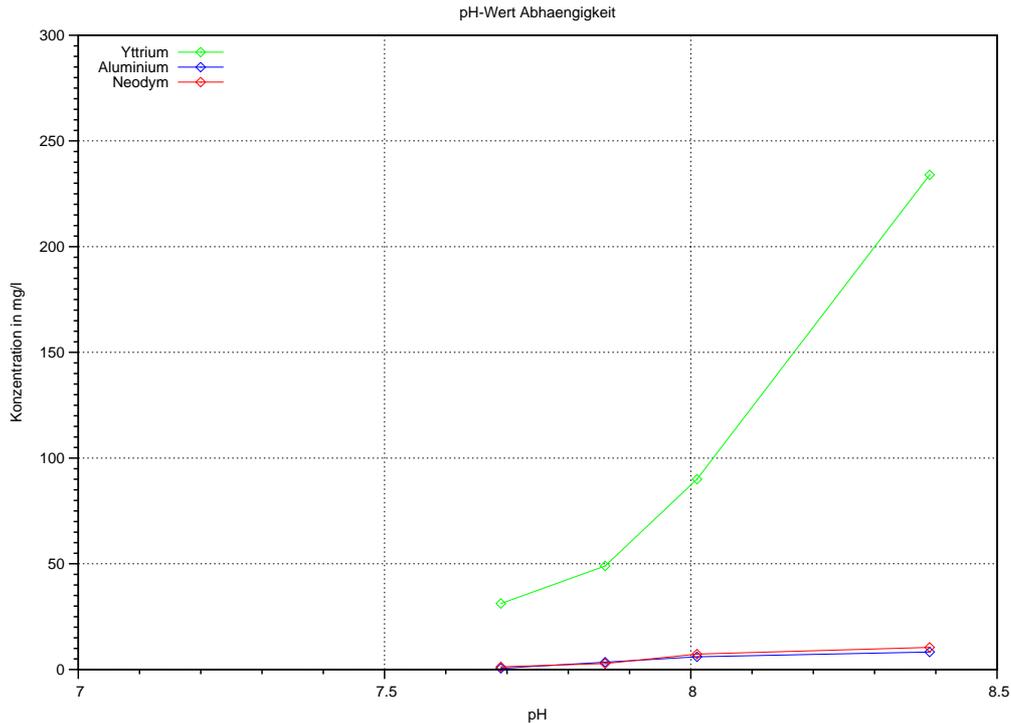


Abbildung 4.68 – Darstellung der Abhängigkeit der Gehalte an Kationen in den Restlösungen nach den Fällungen der Pulver der Serie Am-Zugabe. Die Abfolge der dargestellten Punkte entspricht in der Reihenfolge von links nach rechts den Restlösungen der Pulver P13, P7, P5, P6.

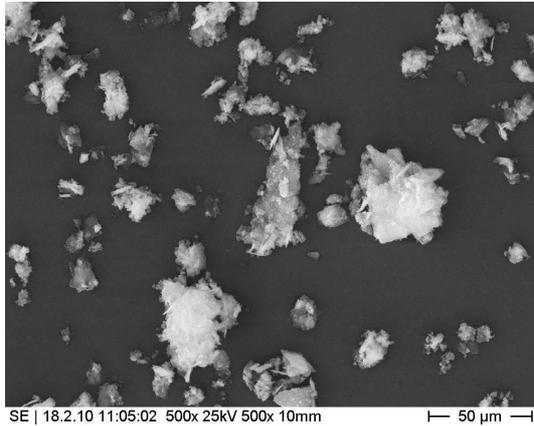
ist davon auszugehen, dass der pH-Wert einen hohen Einfluss auf die spätere Entwicklung der Phasen der Pulver bei nachfolgenden Temperaturbehandlungen und damit auf die gesuchte hohe Transmission der Keramiken nach der Sinterung hat.

### REM Untersuchung der Serie Am-Zugabe

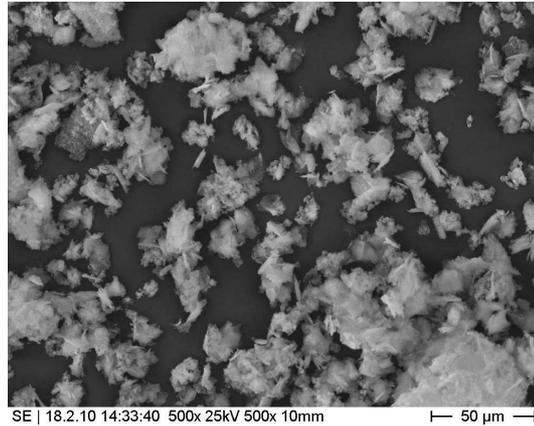
Wie schon aus den REM-Aufnahme der Pulverserie 3:5 bekannt (siehe Abschnitt 4.2.1), treten auch bei den Pulvern der Serie Ammoniakzugabe die beiden Morphologien der ellipsoiden Teilchen und der flachen, rautenförmigen Blättchen auf. Die gezeigten REM-Bilder von Pulvern der Serie stammen von Pulverproben, die mit 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h behandelt wurden.

**Übersicht über die Pulver P5, P6, P7 und P13** Eine Übersicht über die Morphologien der einzelnen Pulver der Serie ist in Abbildung 4.69 dargestellt. Die beiden Teilchenklassen der rautenförmigen Blättchen und der ellipsoiden Teilchen sind in allen vier Pulvern zu finden. Sie bilden in allen Pulverhaufwerken der Pulverserie Agglomerate.

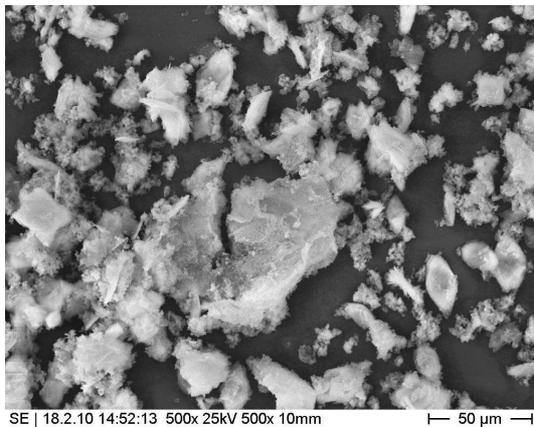
Die rautenförmigen Blättchen treten beim Pulver P13.200,6.600,6. beispielsweise deutlich als schuppige Flocken hervor (siehe 4.69 (d)). Sie können jedoch auch als einzelne Blättchen auftreten, siehe beim Pulver P5.200,6.600,6. auf Abbildung 4.69 (a) am unteren



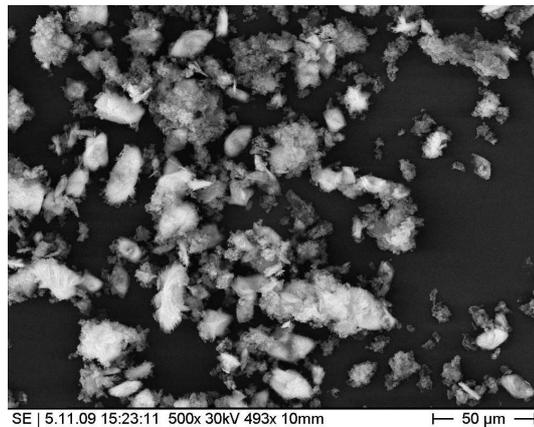
(a) Pulver P5.200,6.600,6.



(b) Pulver P6.200,6.600,6.



(c) Pulver P7.200,6.600,6.



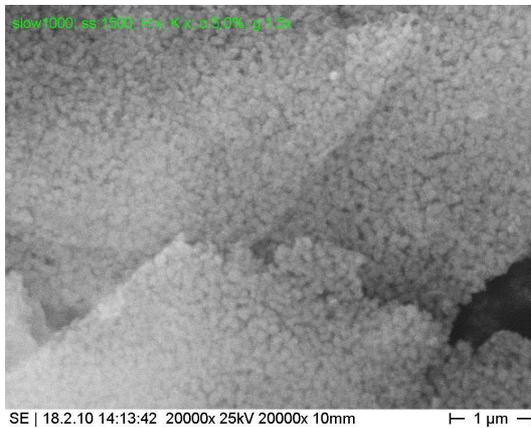
(d) Pulver P13.200,6.600,6.

Abbildung 4.69 – Sekundärelektronenbilder der Pulver P5 (a), P6 (b), P7 (c) und P13 (d). Übersichtsdarstellung der vier Pulverhaufwerke bei gleicher Vergrößerung. Auf allen vier Aufnahmen sind die zwei Partikelformen der kleinen, ellipsoiden Teilchen und die flachen, rautenförmigen Blättchen in agglomerierter Form zu finden.

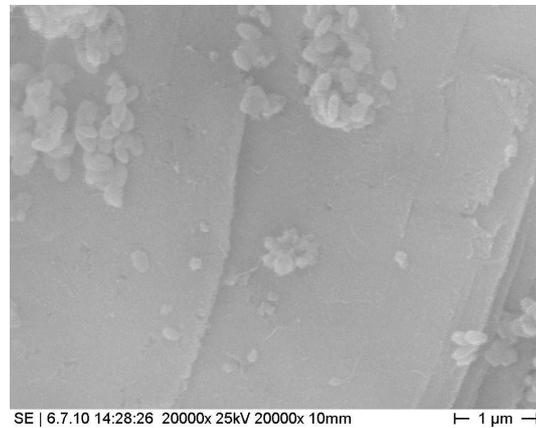
Bildrand mittig. Die Maße der Längsachsen der Rauten sind bei allen vier Pulverproben eher immer geringer als  $50\ \mu\text{m}$ .

Die ellipsoiden Teilchen akkumulieren wieder zu Agglomeraten. Die Durchmesserwerte der Agglomerate liegen teilweise eindeutig über  $50\ \mu\text{m}$ , siehe als Beispiel die Abbildung 4.69 (c): Pulver P7.200,6.600,6.

**Vergleiche bezüglich der Objektarten** Es lassen sich Veränderungen im Ausmaß der Zersetzung der Plättchen und in der Stärke der Veränderung der Agglomeration der kleinen ellipsoiden Teilchen feststellen, obwohl die gezeigten Pulverproben mit gleichen Temperaturen und Haltezeiten behandelt wurden. Als Beispiele werden die Ergebnisse der Pulver P6 und P13 miteinander verglichen.



(a) Pulver P6.200,6.600,6.



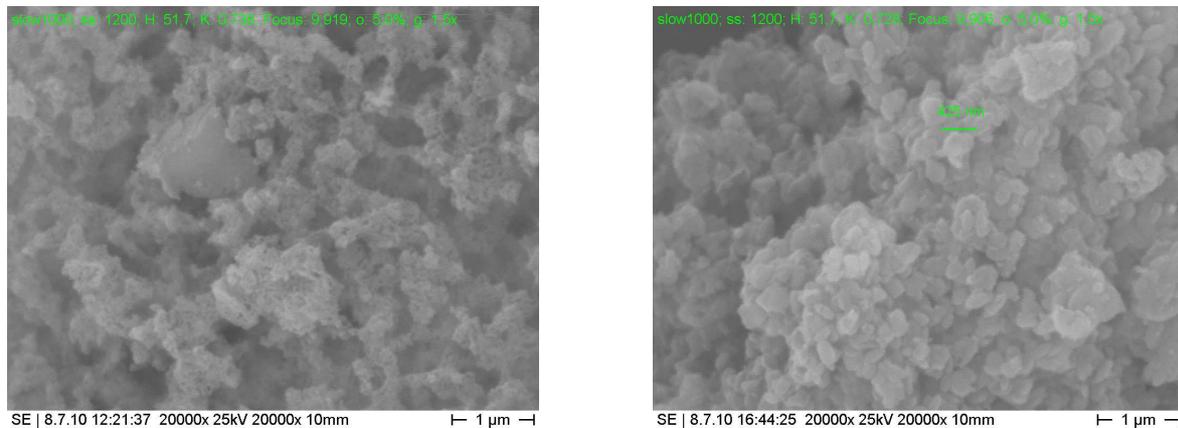
(b) Pulver P13.200,6.600,6.

Abbildung 4.70 – Sekundärelektronenbilder der Pulver P6 (a) und P13 (b). Darstellung der Partikel der rautenförmigen Objekte. Auf Bild (a) überlagern sich in der Mitte des Bildes die Spitzen zweier Blätter der rautenförmigen Partikelklasse und auf Bild (b) bilden die Oberflächen der rautenförmigen Blätter eine liegende Flocke, im Zentrum des Bildes die Kante eines solchen Blattes. Auf Bild (b) liegen zusätzlich Ellipsoide der anderen Partikelpartie.

Beim Pulver P6 kann nach der Temperaturbehandlung für  $200\ ^\circ\text{C}$  und  $600\ ^\circ\text{C}$  für jeweils 6 h eine Zersetzung der rautenförmigen Blättchen zu kleinen Kugeln beobachtet werden (siehe Abbildung 4.70 (a)). Die rautenförmige Geometrie bleibt nach der Temperaturbehandlung rudimentär erhalten. Die kleinen Kugeln, die sich nach der Temperaturbehandlung entwickelt haben, weisen Durchmesser  $\varnothing \leq 0,3\ \mu\text{m}$  auf. Sinterhalse sind auf den REM-Aufnahmen zwischen den kleinen Partikeln der rautenförmigen Plättchen nicht zu erkennen.

Im Gegensatz zum Pulver P6 zeigt die Abbildung 4.70 (b) der Oberfläche eines rautenförmigen Plättchen des Pulvers P13.200,6.600,6. keine bis wenig Erscheinungen einer Auflö-

sung. Die Oberfläche des Plättchens ist eher flach und homogen. Lokal sind nadelförmige Strukturen erkennbar.



(a) Pulver P6.200,6.600,6.

(b) Pulver P13.200,6.600,6.

Abbildung 4.71 – Sekundärelektronenbilder der Pulver P6 (a) und P13 (b). Darstellung der Partikel der kugelförmigen Objekte. Bild (a): gerüstartige Substrukturen erscheinen zwischen den einzelnen Partikeln des Pulvers P6, Bild (b): feste Brücken wurden zwischen den einzelnen Partikeln des Pulvers P13 gebildet.

Die Agglomerate der Morphologiekategorie der Ellipsoide des Pulvers P6.200,6.600,6. entwickelten sich nach der Temperaturbehandlung zu gerüstartigen Strukturen (siehe Abbildung 4.71 (a)). Die Verbindungen der Gerüste weisen dabei noch eine individuelle Substruktur auf. Die Größenordnung dieser Strukturen liegt klar im nm-Bereich. Einzelne Partikel sind nicht mehr zu erkennen.

Als verklumpte Agglomerate erscheinen dagegen die Zusammenballungen dieser Objektgruppe beim Pulver P13.200,6.600,6. (siehe Abbildung 4.71 (b)). Es sind eindeutig Partikel erkennbar. Die Partikel bilden ellipsoide Formen aus, deren Abmessungen im Bereich um die  $0,5 \mu\text{m}$  liegen.

**Interpretation der REM-Untersuchung** Der Einsatz von Ammoniak zur Erhöhung des pH-Wertes der Ausfällungslösung führt zu einer Stabilisierung der rautenförmigen Plättchen im Pulverhaufwerk. Durch die Erhöhung des pH-Wertes mit Ammoniak neigen die Plättchen schon bei niedrigeren Temperaturen zu einer thermischen Zersetzung.

Die Ellipsoide bilden durch die Erhöhung des pH-Wertes früher gerüstartige Strukturen. Diese gerüstartigen Strukturen sind aus Partikeln aufgebaut, die durch Sinterhalse miteinander verbunden sind. Die Bildung der kleinen Kugeln aus den rautenförmigen Blättchen, sowie die Formung von Gerüsten aus den Ellipsoiden beim Pulver P6.200,6.600,6. deuten auf einen frühzeitigen Einsatz einer Kristallisation hin. Nach GER-

MAN zählen diese Erscheinungen einer geometrischen Veränderung zum ersten Stadium eines Sinterungsprozesses.

## XRD Untersuchung der Serie Am-Zugabe

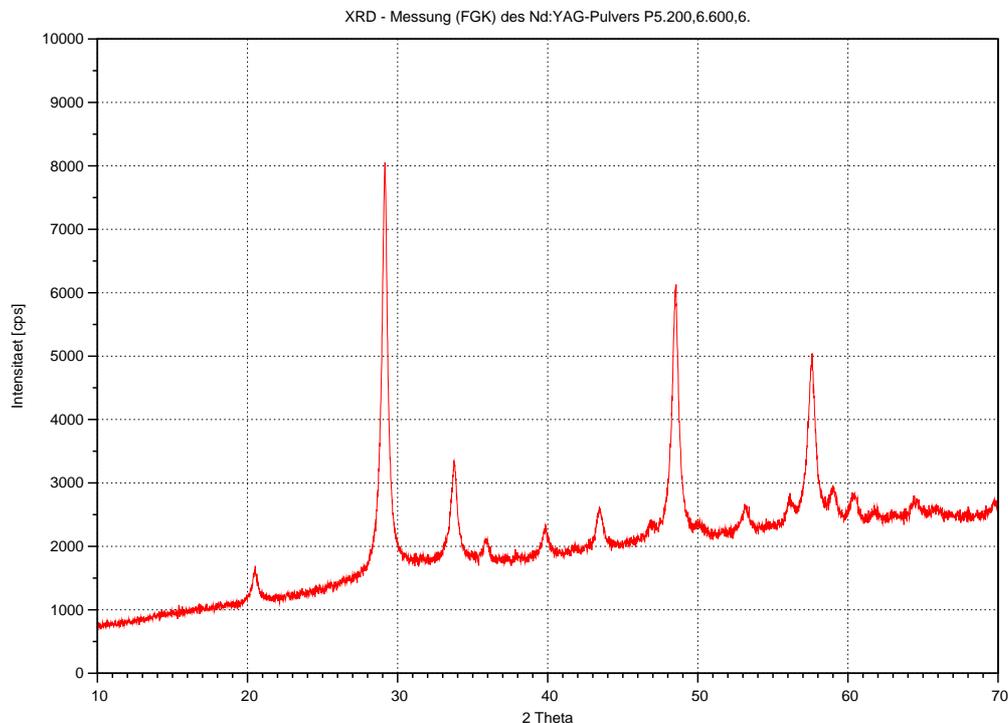


Abbildung 4.72 – Darstellung des Diffraktogramms des Pulvers P5 nach einer Temperaturbehandlung bei 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h

**Messungen der Pulver P5, P6, P7 und P13** Die Intensitätsspitzen der Pulver der Serie Am-Zugabe, siehe Abbildungen 4.72 bis 4.75, liegen bei den  $2\Theta$ -Werten 20,5°, 29,2°, 33,7°, 35,9°, 39,8°, 43,4°, 48,5°, 53,1° und 57,6°. Die Spitzen bei 48,5° und 57,6° zeigen wieder Spitzen mit relativ geringer Intensität an ihren Flanken bei 46,9° und 50,1°, bzw. 56,1° und 59,0°.

Auch die relative Höhe der Intensitätswerte innerhalb der einzelnen Diffraktogramme entspricht der aus der XRD-Untersuchung der Serie 3:5 bekannten Sequenz. Die höchste Spitze liegt bei 29,2°, die zweithöchste bei 48,5° und die dritthöchste bei 57,6°. Die drei Spitzen zwischen 34° und 44° haben als Besonderheit die von Spitze zu Spitze zunehmende Intensität.

Wie schon bei der XRD-Untersuchung der Pulver der Serie 3:5 zeigen die Diffraktogramme der Pulver der Serie Am-Zugabe einen ausgeprägten und zu höheren  $2\Theta$ -Werten ansteigenden Untergrund.

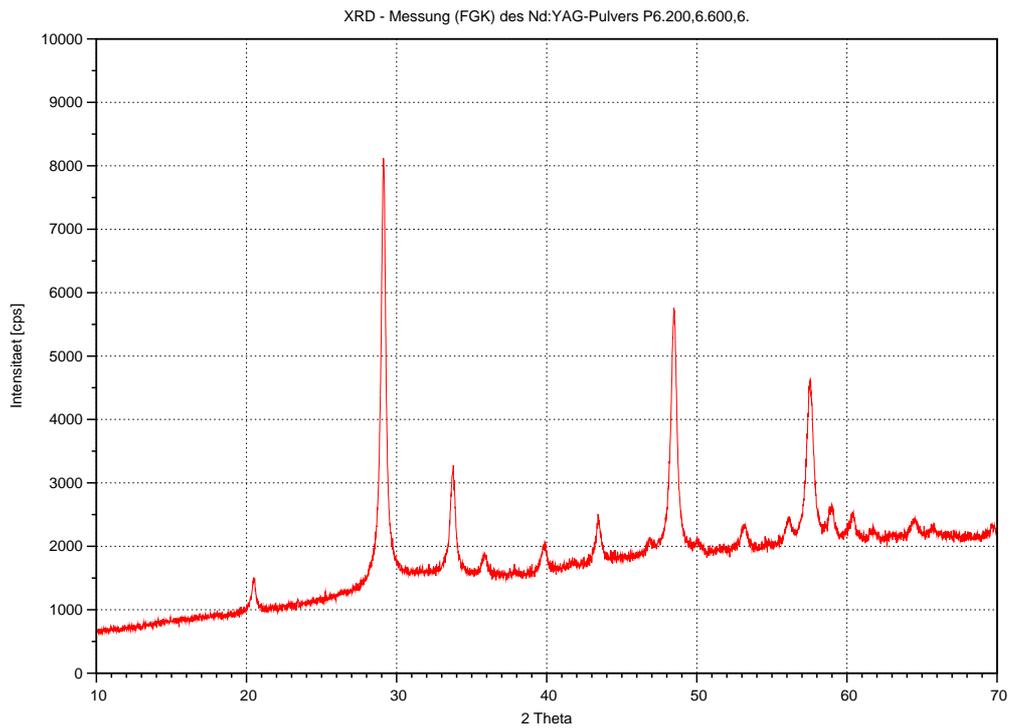


Abbildung 4.73 – Darstellung des Diffraktogramms des Pulvers P6 nach einer Temperaturbehandlung bei 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h

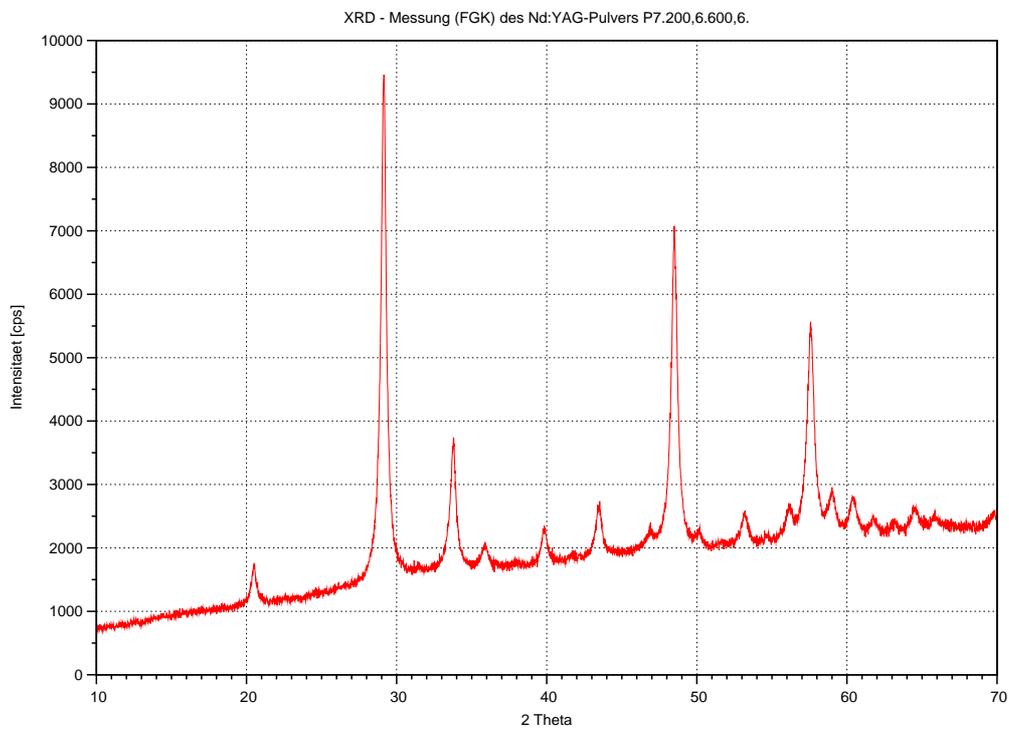


Abbildung 4.74 – Darstellung des Diffraktogramms des Pulvers P7 nach einer Temperaturbehandlung bei 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h

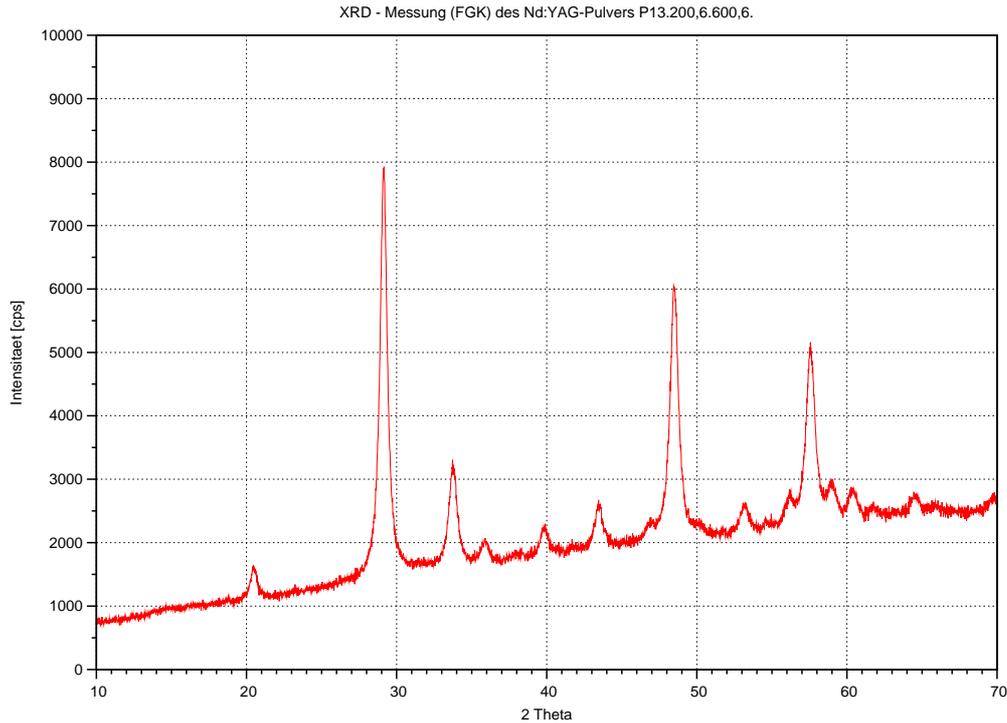


Abbildung 4.75 – Darstellung des Diffraktogramms des Pulvers P13 nach einer Temperaturbehandlung bei 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h

**Interpretation der XRD-Messungen der Serie Am-Zugabe** Ein Vergleich des gemessenen mit dem des simulierten  $Y_2O_3$ -Diffraktogramms (siehe Abschnitt 3.2.3) demonstriert die Übereinstimmung der Reflexe. Das für die spätere Bildung der Yttrium-Aluminium-Phasen in den Pulverhaufwerken vorliegende Aluminium wird wieder im Anteil des röntgenamorphen Untergrundes vorhanden sein. Bezieht man die Ergebnisse der REM-Untersuchung der Serie Am-Zugabe mit in die Interpretation ein, dann begünstigt die Erhöhung des pH-Wertes der Ausfällungslösung mit Ammoniak bis auf  $\approx 8,5$  die Bildung der kristallinen Phase  $Y_2O_3$ .

### STA Untersuchung der Serie Am-Zugabe

Der Vergleich der STA-Messungen der Pulver der Serie Am-Zugabe erfolgt an den Pulverproben, die mit 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h behandelt wurden. Bei drei der vier Pulver der Serie Am-Zugabe, den Pulvern P5, P6 und P7, wurde wieder, wie schon bei einigen Pulvern der Serie 3:5, die Entwicklung von Gasphasen gemessen. Bei der Messung der STA des Pulvers P13 wurde das Entweichen von Gasen nicht gemessen. Dargestellt werden die Messungen der vier Pulverproben in der Abfolge der Höhe des AusfällungspH-Wertes in den Abbildungen 4.76 (P13), 4.77 (P7), 4.78 (P5) und 4.79 (P6).

Die Werte der Gesamtmassenverluste der vier Pulverproben betragen in der Reihenfolge der Höhe des pH-Wertes für P13 etwa -14 %, für P7 rund -6 %, für P5 ungefähr -8 % und

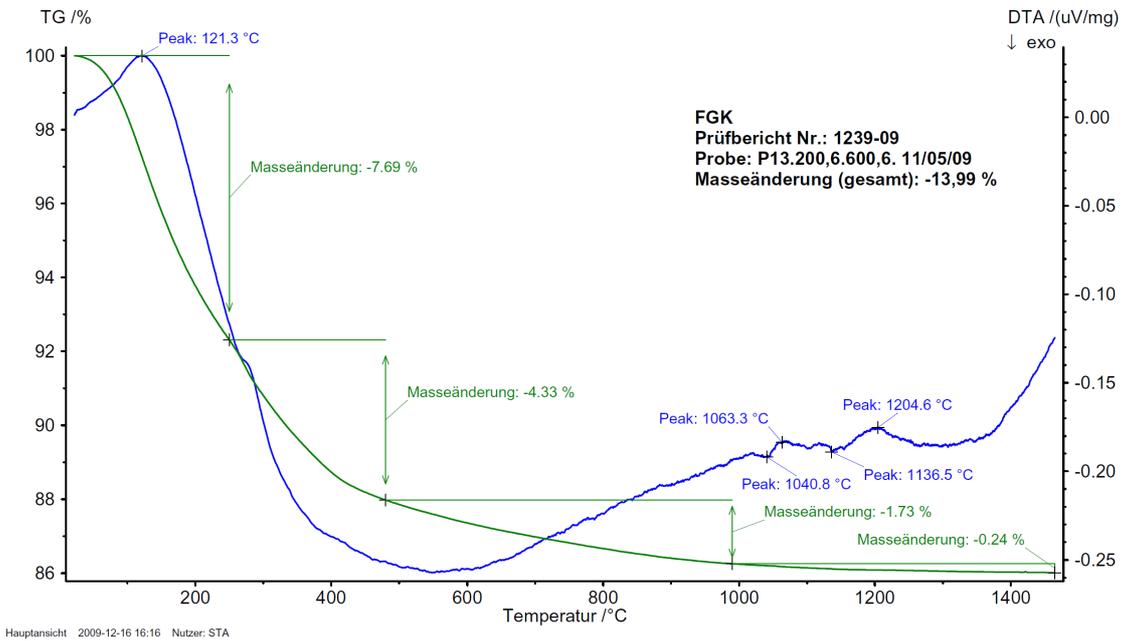


Abbildung 4.76 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung des Pulvers P13.200,6.600,6.

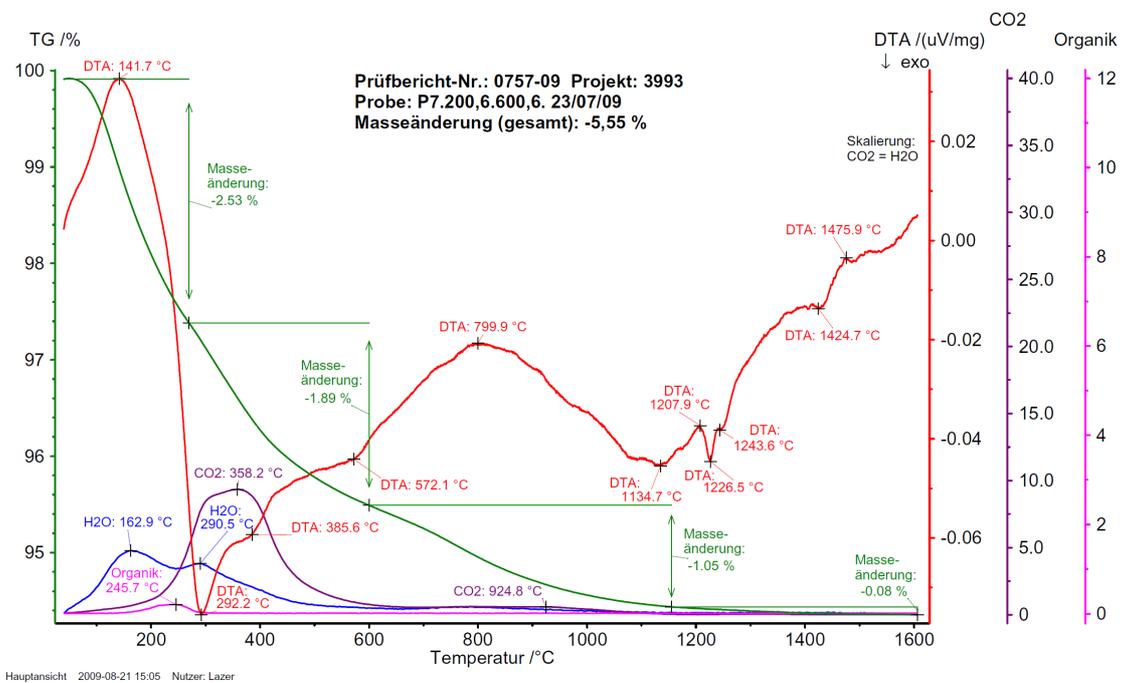


Abbildung 4.77 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung des Pulvers P7.200,6.600,6.

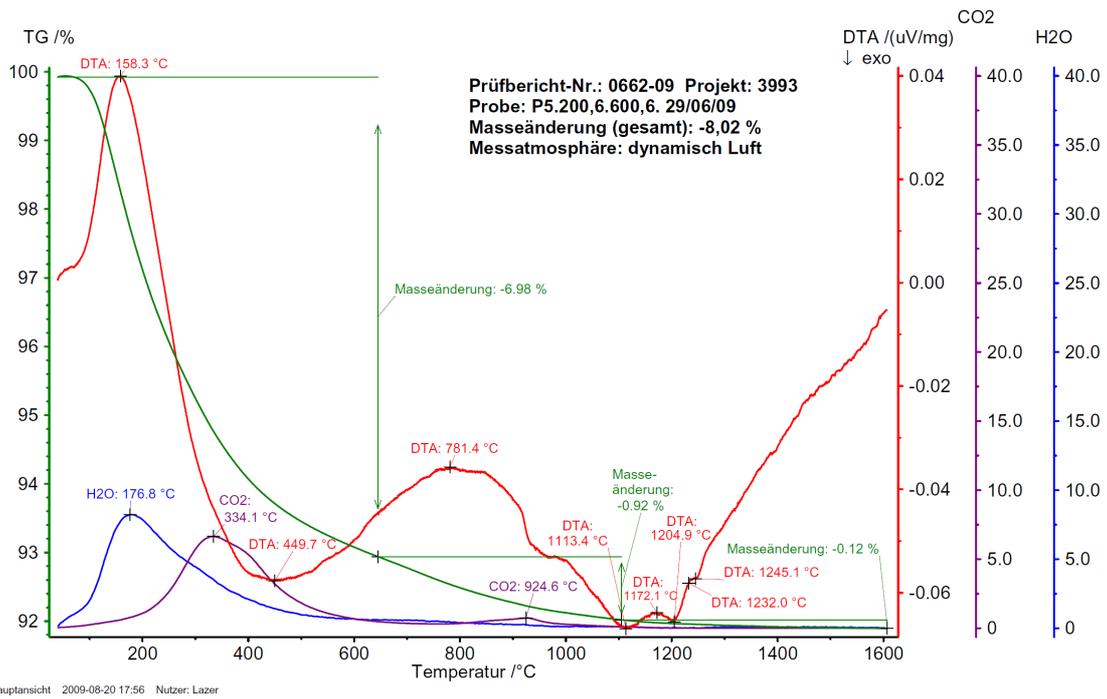


Abbildung 4.78 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung des Pulvers P5.200,6.600,6.

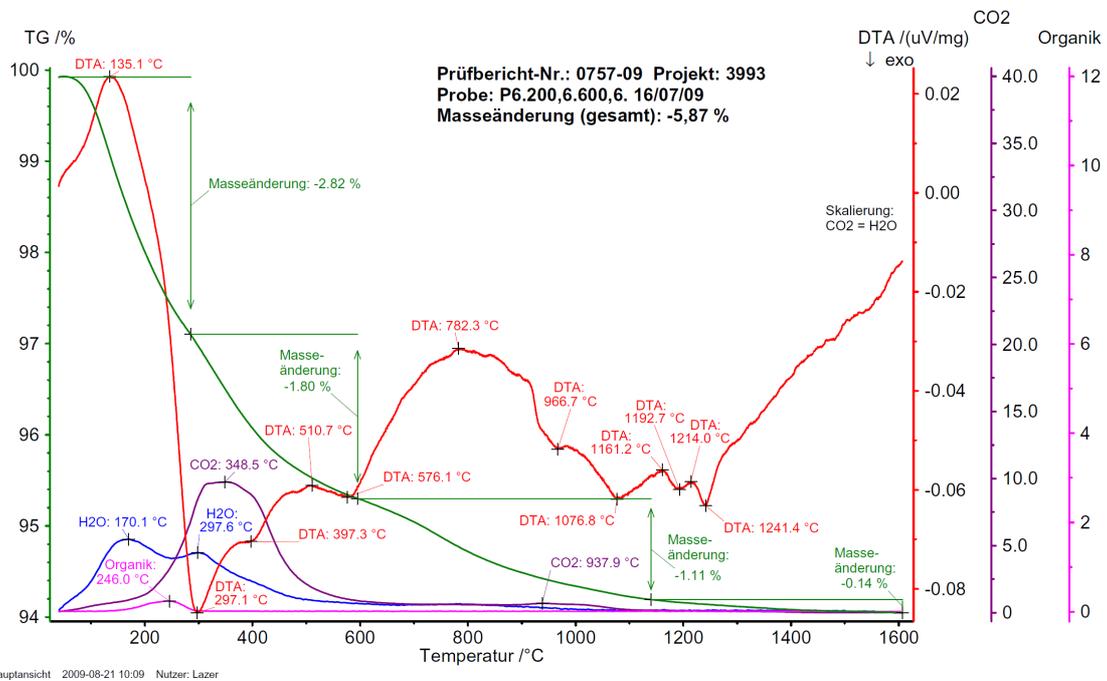


Abbildung 4.79 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung des Pulvers P6.200,6.600,6.

für P6 zirka -6 %. Die TG-Kurven der vier Pulverproben können wieder in vier Bereiche eingeteilt werden. Am deutlichsten erscheinen die vier Bereiche bei den Pulverproben der Pulver P6 und P7. Abgesehen von dem Bereich  $< 50\text{ °C}$  ändern sich die Steigungen der TG-Kurven das erste Mal bei  $\approx 200\text{ °C}$ . Die zweite Änderung erfolgt bei  $\approx 400\text{ °C}$  und folgend bei  $\approx 650\text{ °C}$  die dritte Änderung.

Der deutlichste Wandel im Verlauf der Kurven erfolgt bei  $400\text{ °C}$ . Hier flacht die Kurve ab, sehr deutlich vor allem bei den Pulverproben der Pulver P13 und P5. Die Proben verlieren bis zu dieser Temperatur den Hauptteil ihres Gewichts. Einen zusätzlichen kleinen Wechsel im Verlauf der TG-Kurve zeigen die Pulverproben der Pulver P6 und P7 zwischen  $700\text{ °C}$  und  $800\text{ °C}$ .

Zwischen RT und  $250\text{ °C}$ , mit der Stufe zwischen RT und  $100\text{ °C}$ , zeigen alle vier Kurven ein endothermes Ereignis. Die Spitzen der Ereignisse liegen dabei um  $\approx 140\text{ °C}$ : Bei der Pulverprobe des Pulvers P13 ist die Ereignistemperatur mit  $\approx 120\text{ °C}$  am niedrigsten und bei der Pulverprobe des Pulvers P5 mit  $\approx 160\text{ °C}$  am höchsten, die Temperaturen der anderen Pulverproben liegen dazwischen. Am stärksten ausgeprägt ist das Ereignis bei der Pulverprobe des Pulvers P5 und am schwächsten bei der Pulverprobe des Pulvers P13. Bis  $250\text{ °C}$  fallen die DTA-Kurven der Pulverproben wieder ab.

Ab  $250\text{ °C}$  bis  $800\text{ °C}$  ändern sich die Steigungen der DTA-Kurven sehr variabel. Am deutlichsten erkennbar ist dies bei den Pulverproben der Pulver P6 und P7. Diese beiden Pulverproben zeigen bei  $300\text{ °C}$  eine exotherme Spitze in ihren DTA-Kurven. Die Kurven der Pulverproben der Pulver P5 und P13 zeigen diese Spitze nicht, sondern sie verlaufen bis  $800\text{ °C}$  wellenartig. Die Kurve der Pulverprobe des Pulvers P5 besitzt dabei Wendepunkte bei  $\approx 450\text{ °C}$  (eher exotherm) und  $780\text{ °C}$  (eher endotherm), die Kurve der Pulverprobe des Pulvers P13 zeigt nur einen Wendepunkt bei  $\approx 550\text{ °C}$  (eher exotherm) und steigt dann bis zum Ende der Messung bei  $1500\text{ °C}$  unterschiedlich stark an. Die Kurven der beiden Pulverproben der Pulver P6 und P7 zeigen im Temperaturintervall von  $300\text{ °C}$  bis  $800\text{ °C}$  im Gegensatz zu den Kurven der Pulverproben der Pulver P5 und P13 einen stufenartigen Verlauf mit verschiedenen stark ausgeprägten Absätzen.

Inmitten des Intervalls von  $800\text{ °C}$  bis  $1250\text{ °C}$  zeigen alle vier Kurven eine unterschiedliche Anzahl an exothermen Ereignissen mit verschiedenen hohen Minima auf. Gemein ist allen auch, dass sie ab  $\approx 1250\text{ °C}$  wieder eine positive Steigung aufweisen, die sich bis zum Ende der Messung nicht mehr stark ändert. Zwischen  $1250\text{ °C}$  und  $1600\text{ °C}$  weisen die Kurven noch leichte Störungen in der Form kleiner Stufen auf.

Als entweichende Gasphasen wurden bei den Pulverproben der Pulver P5, P6 und P7 die Verbindungen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  gemessen. Der Großteil der Phase  $\text{H}_2\text{O}$  verlässt die Proben zwischen RT und  $600\text{ °C}$ . Dabei treten zwei Maxima bei  $\approx 170\text{ °C}$  und bei  $\approx 290\text{ °C}$  auf, wobei die Intensität der zweiten Spitze geringer ist, als die erste. Bei der Pulverprobe des Pulvers P5 ist diese Spitze im Gegensatz zu den Pulverproben der Pulver P6 und P7 nur

schwach ausgeprägt. Die Messkurve des  $\text{H}_2\text{O}$  zeigt bei  $\approx 100^\circ\text{C}$  einen Knick und steigt stark an. Nach der zweiten Spitze nimmt die Entwicklung exponentiell ab. Erst ab einer Temperatur von  $\approx 1050^\circ\text{C}$  ist eine Entwicklung nicht mehr messbar.

Die Entwicklung des  $\text{CO}_2$  verläuft nahezu als Glockenkurve. Erst nehmen die Kurven leicht zu und zeigen bei  $\approx 220^\circ\text{C}$  einen Knick zu einer starken Gasentwicklung. Das Maximum der Kurven liegt bei  $\approx 350^\circ\text{C}$  und die Entwicklung nimmt bis  $\approx 480^\circ\text{C}$  wieder stark ab; Entwicklung wird aber bis  $900^\circ\text{C}$  stetig gemessen. Zwischen  $900^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$  zeigen die  $\text{CO}_2$ -Kurven ein weiteres geringes lokales Maximum. Nach  $1050^\circ\text{C}$  ist wie bei der Phase  $\text{H}_2\text{O}$  keine Entwicklung mehr messbar.

### **Zusammenfassende Interpretation der STA-Messungen der Serie Am-Zugabe**

Die Gesamtmassenverluste sind eher uneinheitlich. Die TG-Kurven deuten aber, wie schon bei den STA der Serie 3:5, nach einer anfänglichen Desorption auf eine multiple Abfolge von Zersetzungsschritten hin. Dies spiegelt sich in der Entwicklung der Gasphasen wider. Der Verlauf der TG-Kurven bei Temperaturen  $> 1200^\circ\text{C}$  deutet an, dass in den Pulverproben auch nach dieser Temperatur noch Zersetzungsprozesse stattfinden. Diese Tendenz ist deutlich beim Pulver P6 ausgebildet, weniger deutlich beim Pulver P7 und noch geringer bei den Pulvern P5 und P13.

Die DTA-Kurven der Pulverproben der Serie zeigen alle mehr oder minder stark ausgeprägte, vergleichbare Muster und es bestehen Ähnlichkeiten im Vergleich mit den STA der Pulverproben der Serie 3:5. Das endotherme Ereignis zwischen RT und  $200^\circ\text{C}$  deutet, wie schon aus der Beschreibung der TG-Kurve bekannt, auf eine Desorption und/oder eine Zersetzung von Hydroxiden hin. Nachfolgend im Intervall von  $200^\circ\text{C}$  bis  $800^\circ\text{C}$  findet eine weitere Zersetzung von karbonatischen Phasen statt. Zwischen  $800^\circ\text{C}$  bis zur Endtemperatur bei  $1600^\circ\text{C}$  erfolgen dann Umwandlungen zu Yttrium-Aluminium-Phasen, wobei die Bildung des  $\text{Y}_2\text{O}_3$  wieder vor  $600^\circ\text{C}$  erfolgt.

Es gibt Unterschiede in der Intensität der Ereignisse zwischen den Pulverproben der Pulver P13, P7, P5 und P6. Die Unterschiede im Verlauf der STA von P13 zu den anderen drei STA kann wieder, wie bei den Unterschieden des Pulvers P12 zu anderen Pulvern der Serie 3:5, mit der statischen Messatmosphäre begründet werden. Durch die Anreicherung der Reaktionsprodukte in der Messatmosphäre verändern sich die Reaktionsgleichgewichte, welche sich in einer Glättung der Messkurven widerspiegeln.

Im Vergleich der Intensität der anderen drei STA's sind die thermischen Ereignisse beim Pulver P5 abgeschwächt, bei den Pulverproben der Pulver P7 und P6 sind die Ereignisse dagegen eher verstärkt. Diese Erscheinung kann möglicherweise auf das größere verwendete Ammoniakvolumen bei der Herstellung zurückgeführt werden. Beim Pulver P5 wurde nur 20 ml Ammoniak zur Anpassung des pH-Wertes verwendet, obwohl der pH-Wert am Ende der Ausfällung bei 8 lag, als beim Pulver P7 mit 30 ml oder beim Pulver P5 mit

120 ml. Auch der verlängerte Prozess der Entwicklung von Reaktionsgasen (siehe oben im Abschnitt) kann möglicherweise auf diese Begebenheit zurückgeführt werden.

Anhand der Ergebnisse der thermischen Analyse der Pulver dieser Serie wird wieder ersichtlich, dass die erhöhten pH-Werte bei der Ausfällung zu einer Verstärkung der Mehrphasigkeit bei den Ausfällungsprodukten führen. Die Verwendung von Ammoniak zur Erhöhung des pH-Wertes fördert vermutlich diesen Effekt und führt zusätzlich zu einer verstärkten Entwicklung von Gasphasen.

### **Sinterungen der Serie Am-Zugabe**

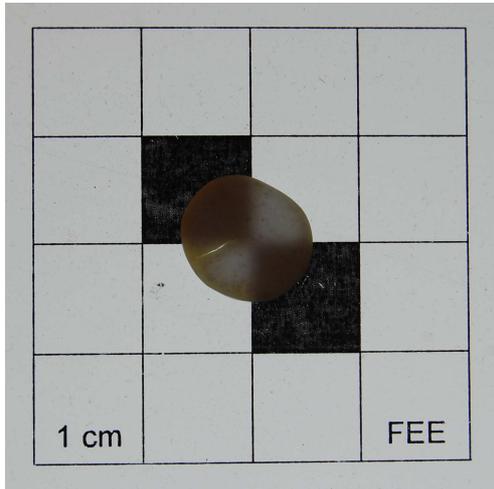
Aus den mit Temperatur (siehe Beschreibung der Temperaturbehandlung im Abschnitt 4.2.2) behandelten Pulverproben dieser Serie wurden wieder Grünkörper hergestellt, welche anschließend zu Keramiken gesintert wurden. Die Grünkörper wurden wieder mittels kaltisostatischen Pressens nach dem im Abschnitt 3.6 beschriebenen Verfahren hergestellt. Alle vier Pulver wurden mit 300 MPa für 30 s gepresst. Nach der Formgebung erfolgte die Aufbewahrung der Grünkörper in einem Glasgefäß mit Glasdeckel an Luft. Vor der Sinterung wurden die Grünkörper bei 130 °C für  $\approx 24$  h in einem Trockenschrank getrocknet und anschließend direkt gesintert. Der Transport erfolgte in einem Exsikkator.

Die Sinterung der drei Grünkörper aus den Pulvern P5, P6 und P7 erfolgte gemeinsam im YAG-Rohr im Ofen 2 bei 1730 °C Solltemperatur für 20 h, mit einer Haltezeit bei 180 °C für 3 h und Rampen von 5 °/min. Das Vakuum war bei der Sinterung besser als  $10^{-3}$  mbar. Die Sinterung des Grünkörpers aus dem Pulver P13 erfolgte im YAG-Rohr im Ofen 1 bei 1800 °C für 20 h, mit einer Haltezeit bei 180 °C für 3 h und Rampen von 5 °/min. Hier war das Vakuum besser als  $10^{-5}$  mbar.

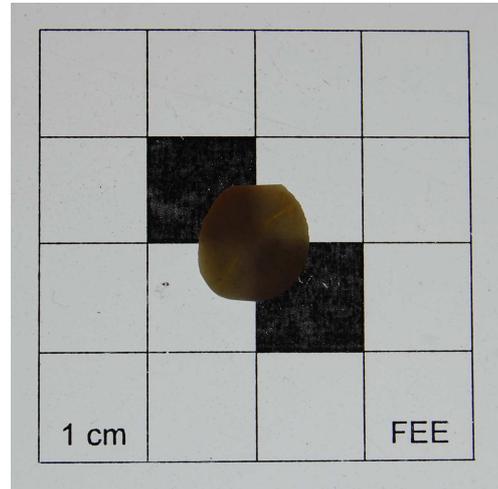
Aus allen vier Keramiken wurden für weitergehende Untersuchungen nach der Sinterung  $1 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm}$  dicke Scheiben geschnitten. Die Scheiben wurden entsprechend wie im Abschnitt 3.9.1 beschrieben geschliffen und poliert. Es wurden optische Untersuchungen durchgeführt und ein Teil der Keramiken wurde mittels XRD analysiert.

**Optische Untersuchungen** Die Keramiken aus den Pulvern dieser Serie sind zwar leicht durchscheinend, doch ist eine relativ hohe Transmission wie bei einigen Scheiben der Keramiken der Serie 3:5 nicht erkennbar. Dargestellt sind die Scheiben der Keramiken der Pulver P13 und P5 bis P7 auf der Abbildung 4.80 (a) bis (d).

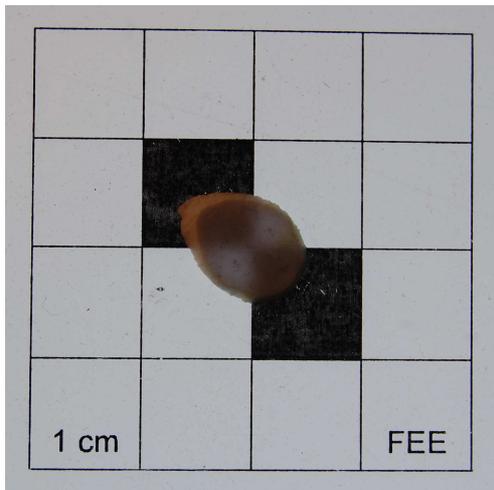
Gelbe flächenartige Vergilbungen der Oberfläche sind wieder wie bei der Serie 3:5 auf Rückstände des Kitts zurückzuführen, die nach dem Polieren nicht vollständig entfernt werden konnten. Schwarze punktuelle Farbveränderungen sind wieder Abriebe der Polierscheibe, die in den Poren festsitzen.



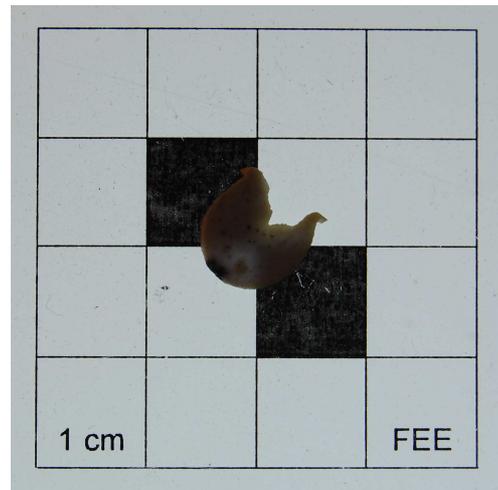
(a) P13



(b) P7



(c) P5



(d) P6

Abbildung 4.80 – Photos der gesinterten Keramiken der Serie Am-Zugabe. Die Photos folgen von links oben nach rechts unten den ansteigenden pH-Werten bei der Herstellung der Pulver für die Keramiken.

Alle vier Scheiben zeigen eine hohe diffuse Streuung des Lichtes bei der Aufnahme der Photos auf dem Leuchttisch (Darstellungsmethode siehe Abschnitt 3.9). Am homogensten erscheint die Streuung in subjektiver Einschätzung, im Vergleich mit den restlichen drei Scheiben, die Scheibe aus dem Pulver P13. Die Scheibe mit der geringsten Homogenität ist die Scheibe des Pulvers P6. Am wenigsten durchscheinend wirkt die Scheibe des Pulvers P7. Die Scheiben aus den Pulvern P5, P6 und P13 zeigen subjektiv eine etwas höhere Transmission.

Die Scheiben der Keramiken aus den Pulver P13 und Pulver P7 weisen außerdem die Scheibe durchdringende Risse auf. Diese lassen sich auf das Zusammenspiel aus Formgebung und Sinterung zurückführen. Der Abbau mechanischer Spannungen im Grünkörper während der Sinterung kann zu Rissbildungen führen.

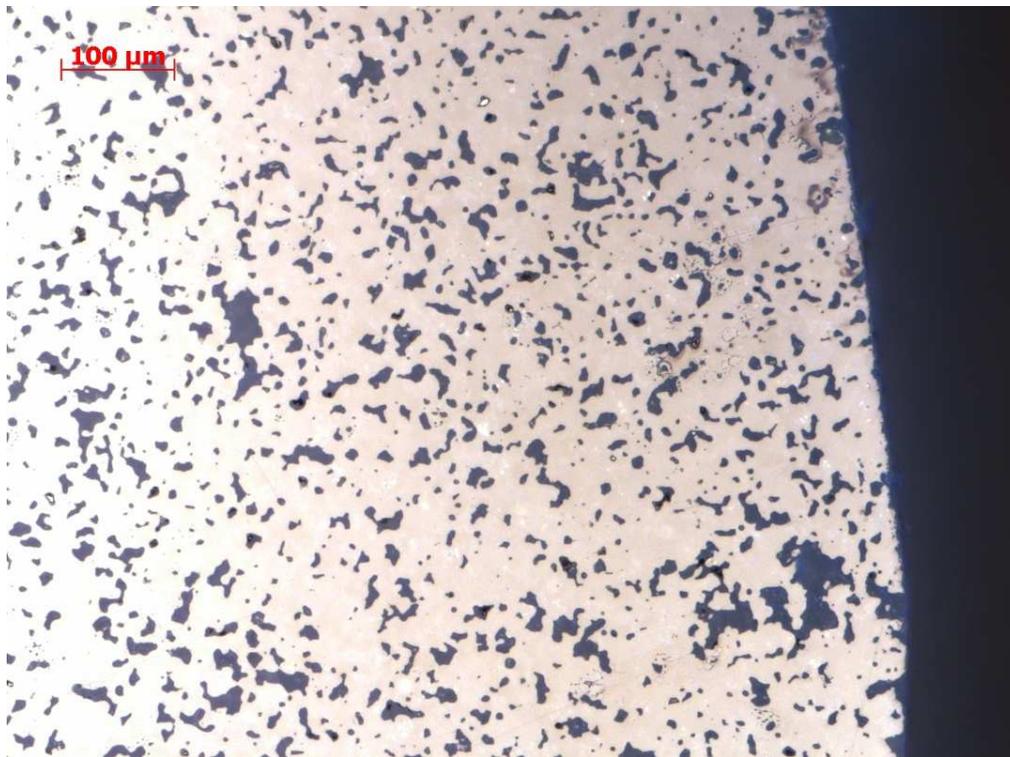


Abbildung 4.81 – Lichtmikroskopisches Bild der Oberfläche der Scheibe aus der Keramik, die aus dem Pulver P13.200,6.600,6. hergestellt wurde.

Die geringe Transmission ist bei allen Scheiben wieder auf die hohe Porosität zurückzuführen. Die Transmission ließ sich bei keiner Scheibe quantifizieren. Ein Beispiel des Gefüges der Keramiken dieser Serie wird durch die lichtmikroskopische Aufnahme der Keramikscheibe aus Pulver P13 auf Abbildung 4.81 dokumentiert.

Die Abbildung zeigt die Oberfläche der Scheibe der Keramik. Die dunklen, begrenzten Flächen in der weißen Matrix sind die offene Porosität der Oberfläche. Rechts im Bild zur Orientierung der Rand der Scheibe der Keramik. Die Poren weisen Durchmesser im ein- bis zweistelligen Mikrometer-Bereich auf, besitzen aber auch wesentlich geringere Durch-

messer. Die kleinen, dunklen, wolkenartigen Flecken sind Rückstände der Reinigung mit Ethanol. Alle vier Scheiben weisen eine vergleichbare Mikrostruktur der Oberfläche auf.

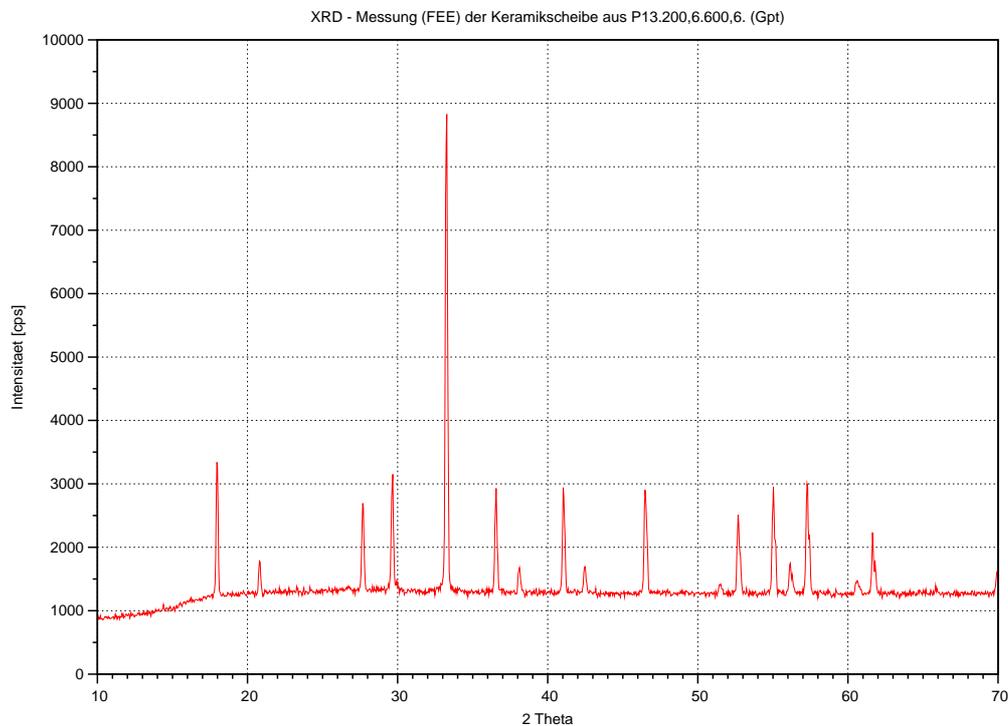


Abbildung 4.82 – Röntgendiffraktogramm der Scheibe der Keramik, die aus Pulver P13.200,6.600,6. gesintert wurde.

**XRD-Analyse** Zur Feststellung der Phasenreinheit der Keramiken der Serie wurden XRD-Analysen durchgeführt. Scheiben der Keramiken wurden für die Aufnahmen diesmal nicht pulverisiert. Die polierten Oberflächen der Scheiben wurden direkt gemessen. Es wurde eine statistische Verteilung der Kristallite der Keramiken vorausgesetzt. Es wurden Diffraktogramme von der Scheibe der Keramik aus dem Pulver P13, siehe Abbildung 4.82, und von der Scheibe der Keramik aus dem Pulver P6, siehe Abbildung 4.83, aufgenommen.

Beide Diffraktogramme zeigen im Vergleich der Winkelwerte der Intensitätsspitzen mit den Diffraktogrammen aus Abschnitt 3.2, dass die Scheiben der Keramiken aus der Phase YAG bestehen. Der am Anfang der Aufnahmen wellige und sich fortsetzende hohe Untergrund ist durch den verwendeten Glasprobenträger und durch eine Überstrahlung der Scheiben erklärbar [189].

**Interpretation der Sinterungen der Serie Am-Zugabe** Die Sinterungen von Scheiben, die aus temperaturbehandelten Pulvern dieser Serie hergestellt wurden, führten nicht zu einer messbaren Transmission. Auch hier, wie schon bei den Keramiken der Serie 3:5,

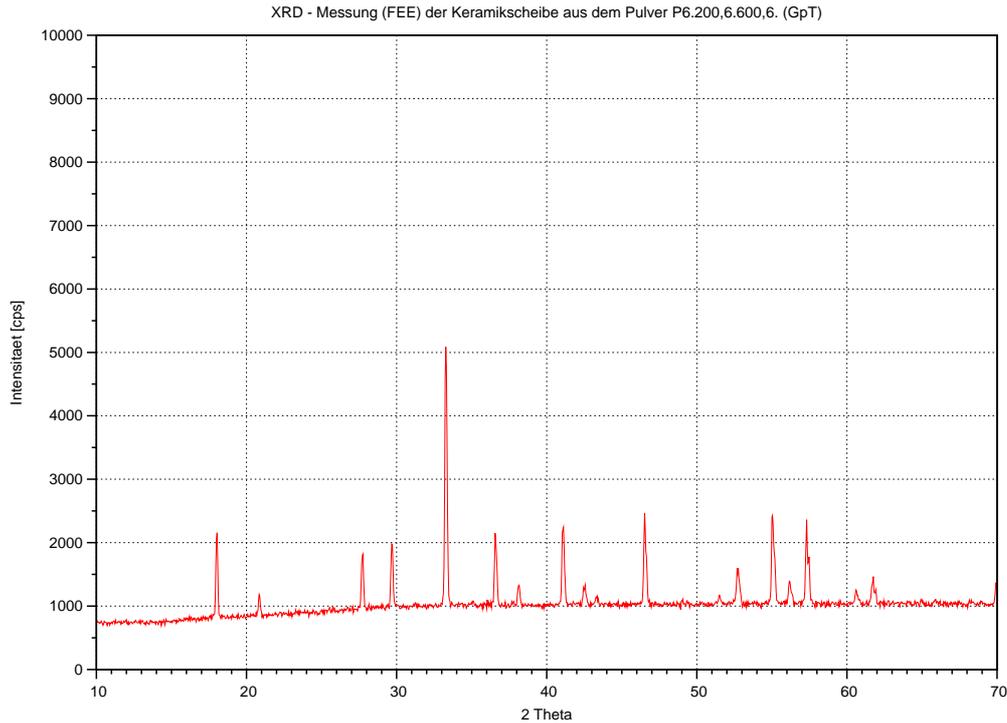


Abbildung 4.83 – Röntgendiffraktogramm der Scheibe der Keramik, die aus Pulver P6.200,6.600,6. gesintert wurde.

ist anhand der optischen Untersuchung erkennbar, dass die Porosität der Hauptgrund für die Opazität der Scheiben ist.

Obwohl andere Phasen neben YAG mit der optischen Untersuchung<sup>4</sup> und der XRD-Analyse (Nachweisgrenze von 5% mutmaßlich unterschritten) nicht nachgewiesen werden, führt die Erhöhung des pH-Wertes der Ausfällungslösung mit Ammoniak vermutlich zusätzlich zu einer Behinderung der Transmission durch eine Mehrphasigkeit in den Keramiken. Gerade die Ergebnisse der XRD-Analysen und STA-Untersuchungen der Pulver für die Keramiken deuten, wie schon bei den Pulvern für die Keramiken der Serie 3:5, auf diese Tatsache hin. Offenkundig ist die Abstimmung der Phasen aufeinander im Pulver durch die hohen Ionenrückstände in den Lösungen nach der Ausfällung, nachgewiesen durch die ICP-Messungen, gestört.

Die Erkenntnisse aus den Ergebnissen dieser Pulverserie führen zu der Annahme, dass sich phasenreine Pulver eher unterhalb des pH-Wertes von 7,5 nach der Ausfällung ergeben. Aufgrund der chronologischen Abfolge der Pulverherstellung wurde die Erkenntnis, dass mit einem hohen pH-Wert eine Nicht-Stöchiometrie einhergeht, sowie die daraus folgenden multiplen Phasen, eher spät in der gesamten Untersuchungsreihe erzielt. Deshalb sind in der nachfolgenden Pulverserie „Säurekombination“ noch nicht-stöchiometrische Pulver enthalten.

<sup>4</sup>Auflichtmikroskopische Aufnahmen im zirkularen Interferenzkontrast wurden nicht durchgeführt, da kein Mehrwert an Informationen aufgrund der XRD-Messungen der Pulver erwartet wurde.

### 4.2.3 Die Serie Säurenkombination – Verwendung zusätzlicher Säuren für eine Veränderung der Auflösungsbedingungen

Herstellungsbedingungen der Serie Säurenkombination						
	P9	P16	P10	P17	P11	P24
HNO <sub>3</sub> in ml	120	120	120	120	120	120
HCl in ml	20	20	-	-	10	20
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in ml	-	-	20	20	10	20
AHC in g	500,3	527,3	500,8	534,4	255,2	501,9
H <sub>2</sub> O in l	2	2	2	2	1	2
pH <sub>A</sub>	7,92	8,00	8,22	7,88	8,53	8,41
pH <sub>E</sub>	7,57	7,60	7,72	7,63	7,08	7,62

Tabelle 4.7 – Auflistung der Herstellungsbedingungen der Serie Säurenkombination. Die Pulver sind nach zugegebenen Säuren geordnet, zuerst zweifache Kombinationen, zuletzt dreifache. Ein „-“ bedeutet, dass keine Säure zugegeben wurde.

Um den Einfluss der Auflösungsbedingungen der Rohstoffe auf die spätere Ausfällung zu untersuchen, wurde eine Reihe von Säurekombinationen getestet. Der Serie Säurekombinationen gehören die sechs Pulver (in numerischer Reihenfolge) P9, P10, P11, P16, P17 und P24 an. Die Herstellungsbedingungen sind in der Tabelle 4.7 dargestellt. Die Serie enthält nicht-stöchiometrische Einwaagen. Beim Pulver P16 wurde ein Überschuss von 1 mol-% Aluminium eingerechnet und bei den Pulvern P17 und P24 ein Überschuss von 2 mol-% Aluminium.

Alle Rohstoffe der Pulver dieser Serie wurden wieder mit 120 ml HNO<sub>3</sub> aufgelöst. Zusätzlich wurden für die Auflösung weitere Volumen der Säuren HCl oder/und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beigemischt.

Zweifache Säurekombinationen aus HNO<sub>3</sub> wurden mit 20 ml HCl bzw. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgelöst. Die Rohstoffe der Pulver P9 und P16 wurden mit der Mischung aus Salpetersäure und Salzsäure gelöst, die Rohstoffe der Pulver P10 und P17 mit der Mischung aus Salpetersäure und Schwefelsäure.

Bei den Pulvern P11 und P24 sind alle drei Säuren miteinander vermischt worden. Der Salpetersäure für das Pulver P11 wurden weitere 10 ml HCl und 10 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben. Für das Pulver P24 wurde 20 ml an den beiden Säuren zur Salpetersäure zugemischt.

Die Ausfällung der Pulver P9, P16, P10, P17 und P24 erfolgte wie schon bei den beiden vorhergehenden Serien mit  $m(\text{AHC}) \geq 500$  g auf 2 l <sup>di</sup>H<sub>2</sub>O in einer gesättigten  $\approx 3$  M-AHC-Lösung. Beim Pulver P11 wurde dagegen in einer Lösung gefällt, bei der die AHC-Menge  $m_{\text{AHC}}^{\text{soll}} = 250$  g betrug, welche in 1 l <sup>di</sup>H<sub>2</sub>O aufgelöst wurde.

Auch in dieser Untersuchungsreihe findet sich die Umstellung von der Tropfmethode zur Injektion. Die Pulver P9, P10 und P11 wurden mit der Tropfmethode hergestellt. Die

Säurelösungen der Pulver P16, P17 und P24 wurden in die AHC-Lösung injiziert. Die pH-Werte der Suspensionen der Pulver P9, P10, P16, P17 und P24 lagen nach der Fällung im Intervall  $7,57 \leq \text{pH} \leq 7,72$  und damit alle relativ dicht beieinander. Allein beim Pulver P11 lag der pH-Wert der Suspension nach der Fällung bei einem Wert von  $\text{pH} = 7,08$ . Hierfür sind das Zusammenspiel aus geringerer Menge an aufgelöstem AHC mit dem höheren Volumen an verwendeten Säuren verantwortlich.

Beim Pulver P9 konnte bei der Filtration in der Nutsche wie in den beiden bisher beschriebenen Untersuchungsreihen der Serien 3:5 oder Am-Zugabe keine Zweiphasigkeit in der Nutsche beobachtet werden. Dafür trat aber eine leichte Blasenentwicklung auf und die Filtration dauert mit 2 h auch relativ lang. Es wurde weiterhin beobachtet, dass das Filtrat nach drei Tagen in der Waschflasche leicht trübe wurde.

Auch beim Pulver P10 wurde keine Zweiphasigkeit in der Nutsche beobachtet. Die Dauer der Filtration war mit 1 h und 50 min auch ähnlich lang wie bei der Herstellung des Pulvers P9. Eine Blasenbildung wurde in der Suspension jedoch nicht beobachtet.

Eine Blasenbildung in der Nutsche trat auch beim Pulver P11 nicht auf. Die Filtrationszeit war mit 3 h und 25 min ungewöhnlich lang. Der Feststoff der Suspension schwamm auch in der Flüssigkeit und setzte sich nicht, wie bei anderen Suspensionen, schnell ab.

Im Vergleich mit den anderen Pulvern der Serie verliefen die Filtrierungen der Pulver P16 und P17 dagegen schnell. Für beide Suspensionen wurden jeweils 10 min benötigt. Beim Pulver P16 konnte in dieser kurzen Zeit weiterhin die Zweiphasigkeit der Suspension in der Nutsche beobachtet werden.

### ICP Untersuchung der Serie Säurekombination

ICP-Messungen der Serie Säurekombination						
in mg/l	P9	P16	P10	P17	P11	P24
Y	16,8	28,2	19	-	3,8	22,7
Al	0,8	0,8	1,2	-	< 0,1	0,9
Nd	0,6	1,2	0,8	-	< 0,1	2,0

Tabelle 4.8 – Zusammenstellung der Kationengehalte der Restlösungen nach der Filtration der Suspensionen der Pulver der Serie Säurekombination. Die Abfolge der aufgeführten Kationengehalte orientiert sich an der Tabelle der Herstellungsbedingungen 4.7. Für die Restlösung des Pulvers P17 wurde der Kationengehalt nicht bestimmt.

Die Werte der Kationenkonzentrationen der Pulver der Serie Säurekombinationen sind in Tabelle 4.8 dargestellt. Die Yttriumionenkonzentrationen liegen bei den vier Pulvern P9, P10, P16 und P24 im Intervall  $16,8 \leq x \text{ mg/l} \leq 28,2$ . Das Filtrat des Pulvers P11 zeigt mit  $Y = 3,8 \text{ mg/l}$  dagegen einen signifikant geringeren Wert.

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei den Werten der Aluminiumkonzentrationen. Die Konzentration der Restlösung des Pulvers P10 besitzt mit  $\text{Al} = 1,2 \text{ mg/l}$  den höchsten Wert der Serie. Die Restlösungen der Pulver P9, P16 und P24 liegen mit  $\text{Al} = 0,8 \text{ mg/l}$ , bzw. mit dem Wert des Filtrats des Pulvers P10 von  $\text{Al} = 0,9 \text{ mg/l}$  nicht weit entfernt. Die Restlösung des Pulvers P11 zeigt dagegen wieder mit einem Wert für Aluminiumionen  $\text{Al} < 0,1 \text{ mg/l}$  den geringsten Wert aller gemessenen Restlösungen.

Auch die Neodymkonzentrationen der Restlösungen korrelieren mit dem bisher aufgezeigten Erscheinungsbild der Serie. Die Nd-Konzentrationen der Restlösungen der Pulver P9, P10, P16 und P24 liegen im Intervall  $0,6 \leq x \text{ mg/l} \leq 2,0$  und die Restlösung des Pulvers P11 zeigt mit  $\text{Nd} < 0,1 \text{ mg/l}$  wieder den geringsten gemessenen Wert.

**Interpretation der ICP-Analysen der Serie Säurekombinationen** Die Kationenkonzentrationen der Restlösungen der fünf Pulver P9, P16, P10, P17 und P24 dieser Serie sind analog mit den Kationenkonzentrationen der Restlösungen der Pulver aus der Serie 3:5 (vergleiche Tabelle 4.3) bzw. Ammoniakzugabe (vergleiche Tabelle 4.6). Bei der Restlösung des Pulvers P11 wurde jedoch die niedrigste Kationenkonzentrationen aller Pulver nach der Ausfällung des Pulvers gemessen.

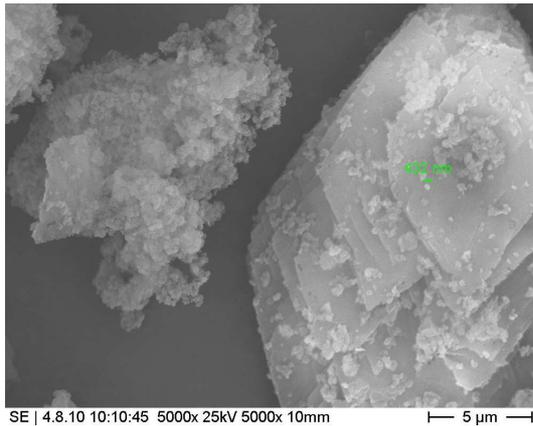
Eine Korrelation der ICP-Werte der Kationenkonzentrationen mit den pH-Werten der Suspensionen nach der Fällung zeigt demnach wieder, dass der im Abschnitt 4.2.2 ermittelte Trend der Wechselbeziehung zwischen Kationenkonzentration und pH-Wert der Fällungssuspension von elementarer Bedeutung zu sein scheint.

## REM Untersuchung der Serie Säurekombination

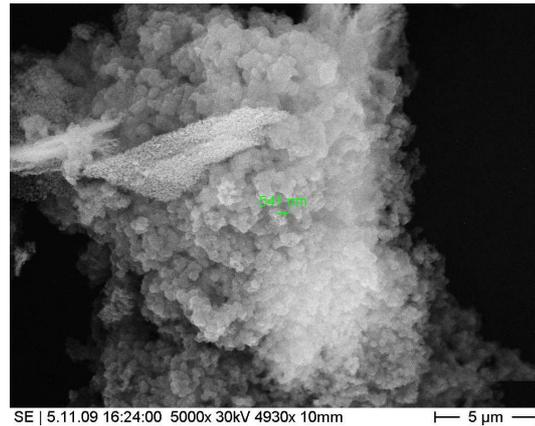
Die Pulver der Serie Säurekombination erscheinen im Großen und Ganzen sehr einheitlich. Entsprechend den anderen Pulvern der beiden vorhergehenden Pulverserien treten auch hier bei allen Pulvern die beiden Objektarten ellipsoidisch und plattig, rautenförmig auf. Nur bei den beiden Pulvern P11 und P24 der Serie ergibt sich ein differenzierteres Bild. Die nachfolgenden Beschreibungen der REM-Untersuchungen der Pulver erfolgt in vier Gruppen. Die Einteilung in eine Gruppe erfolgt nach der Säurekombination der Herstellung (siehe Tabelle 4.7): 1) P9 und P16, 2) P10 und P17, 3) P11 und 4) P24.

**Die Pulver P9 und P16** Die REM-Photos von Pulverproben der beiden Pulver P9 und P16 zeigen die Pulver nach einer Temperaturbehandlung bei  $600 \text{ °C}$  für 6 h. Die Pulverprobe des Pulvers P16 wurde vorher zusätzlich mit  $200 \text{ °C}$  für 6 h behandelt.

Das Photo der Pulverprobe des Pulvers P9, siehe Abbildung 4.84 (a), zeigt links im Bild ein Agglomerat der ellipsoiden Objekte, in die ein Plättchen eingebettet ist. Die Durchmesser der ellipsoiden Objekte liegen hier durchschnittlich um 500 nm. Die ellipsoiden



(a) Pulver P9.600,6.



(b) Pulver P16.200,6.600,6.

Abbildung 4.84 – Sekundärelektronenbilder der Pulver P9 (a) und P16 (b). Darstellung der Pulvermorphologien. Bild (a): links im Bild ein Agglomerat der ellipsoiden Objekte mit einem darin stehenden rautenförmigen Plättchen, rechts im Bild eine liegende Flocke der rautenförmigen Plättchen, aufgebaut aus mehreren Schichten und auf der Oberfläche anhaftenden einzelnen ellipsoiden Objekte. Bild (b): wieder ein Agglomerat der ellipsoiden Objekte, mit einem darin hochkant stehend eingebetteten rautenförmigen Plättchen.

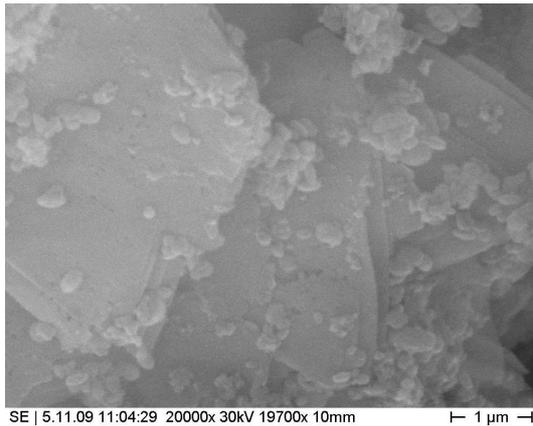
Objekte liegen auch im Agglomerat eher einzeln vor. Einige wenige sind durch Sinterhalse miteinander verbunden.

Rechts im Bild ist eine liegende Flocke der rautenförmigen Objektklasse mit schichtartigem Aufbau aus Plättchen unterschiedlicher Größe zu sehen. Die Längsachsen der rautenförmigen Plättchen können Werte bis rund  $30\ \mu\text{m}$  annehmen. Die Oberflächen der Plättchen erscheinen flach und homogen.

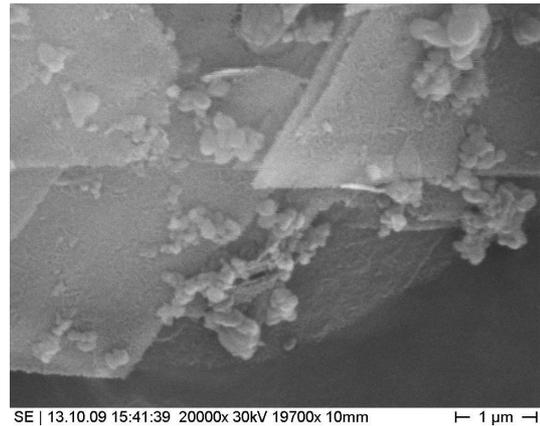
Ein ähnliches Bild ergibt sich für das Pulver P16. Das Bild 4.84 (b) zeigt mittig ein Agglomerat der ellipsoiden Objekte. Die Durchmesser der ellipsoiden Objekte betragen wieder durchschnittlich um die  $500\ \text{nm}$ . Im Gegensatz zum Pulver P9 bilden hier die einzelnen Partikel vielfach Sinterhalse zu benachbarten Partikeln aus.

In dem Agglomerat der ellipsoiden Objekte steht links oben hochkant ein doppeltes Plättchen der flachen, rautenförmigen Objektklasse. Die Längsachsen der rautenförmigen Plättchen betragen auch hier wieder bis rund  $30\ \mu\text{m}$ . Der Unterschied bei der flachen, rautenförmigen Objektklasse zwischen dem Pulver P9 und dem Pulver P16 nach der Temperaturbehandlung ist, dass die Plättchen der Pulverprobe des Pulvers P16 deutlich Zersetzungserscheinungen mit einer kugeligen Submorphologie zeigen.

**Die Pulver P10 und P17** Der Vergleich der Pulvermorphologien der Pulver P10 und P17 wurde anhand Pulverproben durchgeführt, die mit  $200\ ^\circ\text{C}$  und  $600\ ^\circ\text{C}$  für jeweils 6 h behandelt wurden. Dargestellt sind die Pulver auf Abbildung 4.85. Die Abbildungen der beiden Pulverproben, Pulver P10 in Abbildung (a) und P17 in (b), zeigen jeweils bei



(a) Pulver P10.200,6.600,6.



(b) Pulver P17.200,6.600,6.

Abbildung 4.85 – Sekundärelektronenbilder der Pulver P10 (a) und P17 (b). Darstellung der Oberflächen der rautenförmigen Plättchen bei hoher Vergrößerung. Bild (a) und Bild (b) zeigen beide ähnliche Eigenschaften der agglomerierten Flocken: mehrere aufeinanderliegende Plättchen mit anhaftenden einzelnen runden Partikeln.

hoher Vergrößerung die rautenförmigen Teilchenklasse.

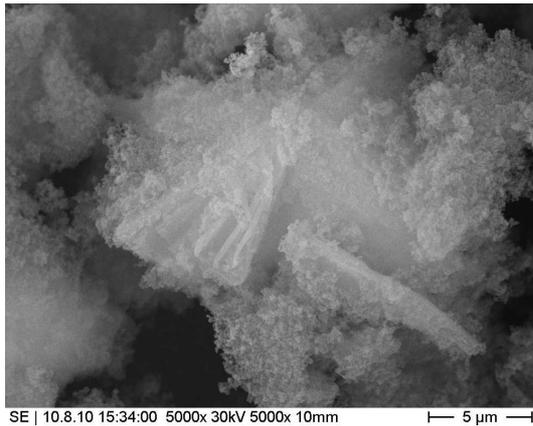
Bei beiden Pulvern sind die morphologischen Ausprägungen der plattig, rautenförmigen Objektklasse gleichartig. Die Längsachsen können die  $30\ \mu\text{m}$  teilweise deutlich überschreiten und auch der Grad der Flockenbildung ist ähnlich stark ausgeprägt.

Bei der Beschaffenheit der Oberfläche gibt es jedoch Unterschiede zwischen beiden Pulvern. Die Oberflächen der Plättchen der Pulverprobe des Pulvers P10 erscheint glatter und homogener als beim Pulver P17. Beim Pulver P17 erscheinen die Oberflächen der Plättchen uneben, mit einer leicht nadeligen Struktur.

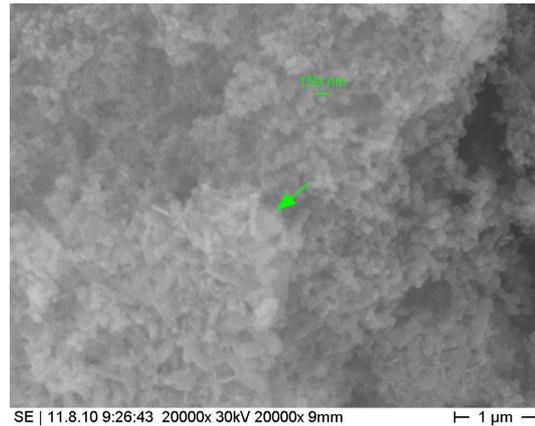
Auf beiden Blättchen liegen auf den Oberflächen der flachen, rautenförmigen Plättchen einzelne Teilchen der ellipsoiden Objekte. Die Agglomerate (nicht auf den Bildern gezeigt) der ellipsoiden Objektklasse zeigen in beiden Pulverproben eine vergleichbare Morphologie. Die Durchmesser dieser Klasse liegen jeweils deutlich unter einem  $1\ \mu\text{m}$ . Sinterhalse sind zwischen einzelnen Partikeln der Teilchenklasse wenig bis gar nicht vorhanden.

**Das Pulver P11** Die Aufnahmen des Pulvers P11 stammen vom rein gefriergetrockneten Pulver, dargestellt in der Abbildung 4.86 (a), und von einer Pulverprobe, die mit  $200\ ^\circ\text{C}$  und  $600\ ^\circ\text{C}$  für jeweils 6 h behandelt wurde, siehe Abbildung 4.86 (b). Beide Pulverproben waren stark agglomeriert und wurden deshalb für die REM-Aufnahmen in einem Achatmörser zerrieben.

Beim rein gefriergetrockneten Pulver sind Flocken der flachen, rautenförmigen Plättchen in der gesamten Probe nur undeutlich auszumachen. Sie sind mit vielen Partikel der ellipsoiden Objekte bedeckt (siehe Abbildung 4.86 (a) mittig), welche die Masse der Pulver-



(a) Pulver P11.unbehandelt.



(b) Pulver P11.200,6.600,6.

Abbildung 4.86 – Sekundärelektronenbilder des Pulvers P11. Bild (a): das unbehandelte, gefriergetrocknete Pulver, Bild (b): die mit 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h behandelte Pulverprobe. Der grüne Pfeil auf Bild (b) zeigt auf die Spitze eines zersetzten Plättchens.

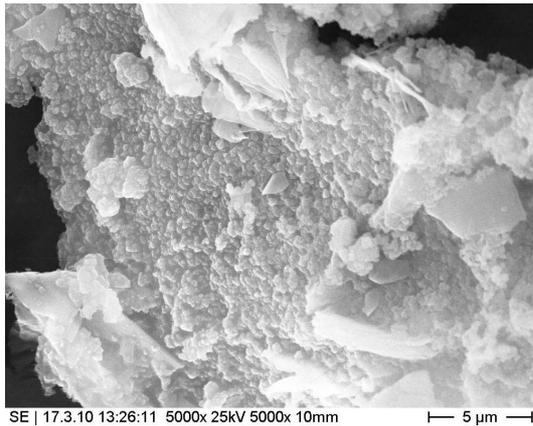
probe ausmachen. Abschätzungen der Achsen sind aufgrund der Bedeckung mit Partikeln der Ellipsoide nicht durchführbar.

Die ellipsoiden Objekte sammeln sich zu Agglomeraten mit Durchmessern im zweistelligen  $\mu\text{m}$ -Bereich. Die einzelnen Partikel weisen dabei Durchmesser um die 150 nm auf. Deutliche Verbindungen zwischen einzelnen Partikeln treten nicht auf. Die Packung erscheint eher locker.

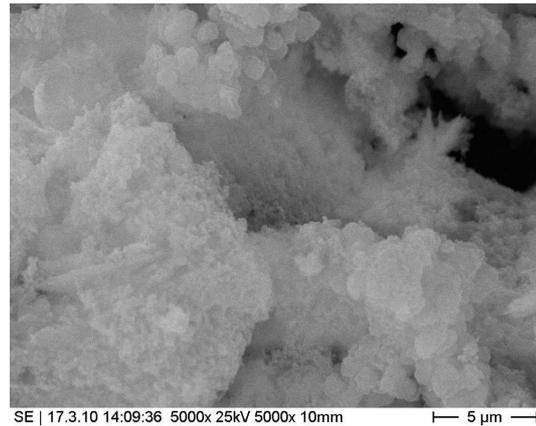
Auch bei der mit 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h behandelten Pulverprobe des Pulvers P11 finden sich hauptsächlich die ellipsoiden Objekte. Sinterhalse zwischen den einzelnen Partikel sind nach der Temperaturbehandlung nur wenig zu sehen. Der Durchmesser der individuellen, ellipsoiden Objekte liegt im Bereich von  $\approx 150$  nm. Ein eindeutiges Wachstum der Partikel trat im Vergleich mit dem unbehandelten Pulver nicht auf.

Die rautenförmigen Plättchen sind nach der Temperaturbehandlung zersetzt, bilden zusammengeballt aber immer noch die Form der Raute. Gerade dadurch sind die Plättchen im Pulverhaufwerk noch schwerer auszumachen als im Pulverhaufwerk des unbehandelten Pulvers. Die Zersetzung führte teilweise zur Bildung von sehr feinen Platten oder länglichen Objekten (siehe Abbildung 4.86 (b) links unten).

**Das Pulver P24** Die Aufnahmen des Pulvers P24 stammen von einer Pulverprobe des unbehandelten, gefriergetrockneten Pulvers (Abbildungen 4.87 (a)) und von einer Pulverprobe, die mit 600 °C für 6 h behandelt wurde (Abbildungen 4.87 (b)). Bei der unbehandelten, gefriergetrockneten Pulverprobe des Pulvers P24 treten wieder die rautenförmigen Blättchen hervor (siehe Abbildung 4.87 (a) links unten und oben mittig). Sie treten eher einzeln auf, weniger zusammenliegend als Flocke und agglomerieren mit den Ellipsoiden.



(a) Pulver P24.unbehandelt.



(b) Pulver P24.600,6.

Abbildung 4.87 – Sekundärelektronenbilder des Pulvers P24. Die Bilder des Pulvers P24 zeigen die Pulvermorphologie des gefriergetrockneten Pulvers (a) und nach einer Temperaturbehandlung (b) mit 600 °C für 6 h.

Die Längsachsen der rautenförmigen Blättchen weisen Werte von größer 5  $\mu\text{m}$  auf. Die Ellipsoide treten hauptsächlich als Zusammenballungen auf und weniger als einzelne Partikel (siehe Abbildung 4.87 (a) zentral). Die Agglomerate der Ellipsoide weisen dabei Durchmesser  $\gg$  5  $\mu\text{m}$  auf. Sinterhalse sind nicht erkennbar. Die einzelnen Partikel der Ellipsoide scheinen eher miteinander zu verkleben, bilden aber auch gerüstartige Agglomerate.

Nach der Temperaturbehandlung mit 600 °C für 6 h zeigen die Blättchen starke Zersetzungserscheinungen (siehe Abbildung 4.87 (b) links unten). Die Blättchen haben sich in kleine, kugelige Teilchen verändert, die aber noch im Phänotyp des rautenförmigen Blättchens zusammenhängen. Zwischen den Teilchen der veränderten Blättchen sind Sinterhalse eher undeutlich zu erkennen.

In der behandelten Pulverprobe treten die verklebten Massen des ellipsoiden Objekte in der Menge eher in den Hintergrund, die gerüstartigen Zusammenballungen haben zugenommen und sind teilweise von den veränderten Blättchen nicht mehr zu unterscheiden. Die gerüstartigen Zusammenballungen scheinen durch die Temperaturbehandlung vergrößert. Verbindungen zwischen den veränderten Blättchen und den Zusammenballungen der kugeligen Objekte können nach der Temperaturbehandlung durch die REM-Abbildungen nicht bestätigt werden.

Eine weitere Temperaturbehandlung einer Pulverprobe des Pulvers P24.600,6. mit 1000 °C für 2 h erbrachte eine Verfestigung des bestehenden Zustandes der Pulverprobe nach der ersten Temperaturbehandlung. Auf Abbildung 4.88 ist in der unteren Hälfte des Bildes eine sich nach oben hin öffnende Flocke zu sehen, weitere Plättchen liegen links und

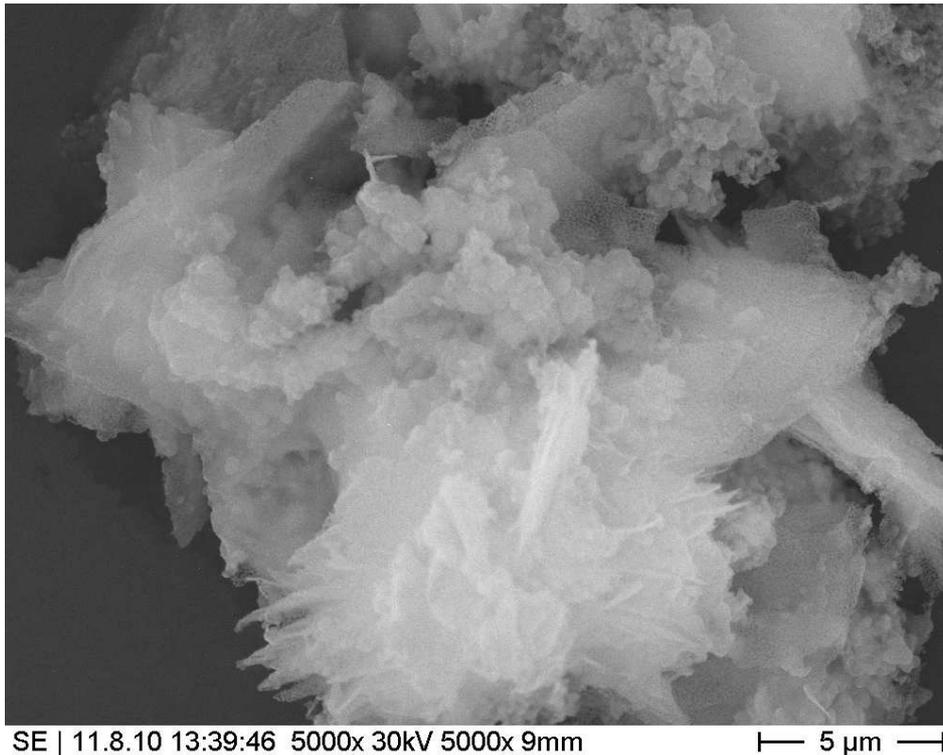


Abbildung 4.88 – Sekundärelektronenbild des Pulvers P24. Morphologie des Pulvers nach einer Temperaturbehandlung bei 600 °C für 6 h und einer weiteren bei 1000 °C für 2 h.

rechts im Bild. Bei diesen ist deutlich die weitere Zersetzung erkennbar. Die entstandenen Partikel verbleiben wie schon nach der ersten Temperaturbehandlung in der Form des rautenförmigen Plättchens.

In der Mitte und in der rechten oberen Ecke befinden sich Agglomerate der ellipsoiden Objektklasse. Die einzelnen Partikel der ellipsoiden Objektklasse zeigen eine deutlichere Ausbildung von Sinterhälsen. Der gerüstartige Aufbau hat sich noch verstärkt.

**Interpretation der REM-Untersuchung der Serie Säurekombinationen** Die Objektklassen der Ellipsoide und der rautenförmigen Blättchen treten bei den vier Pulvern P9, P10, P16 und P17 im Vergleich untereinander und mit den beiden vorhergehenden Pulverserien der Serie 3:5 bzw. der Serie Am-Zugabe in ähnlicher Intensität des Vorkommens und der morphologischen Ausprägung auf. Es werden allerdings Abweichungen innerhalb der Pulverserie deutlich.

Das Pulver P11 besitzt einen ausgeprägten Unterschied in der Intensität des Vorkommens beider Objektklassen gegenüber den anderen Pulvern der Serie. Beim Pulver P11 tritt die Intensität des Vorkommens der Objektklasse der Ellipsoide deutlich hervor, die Objektklasse der rautenförmigen Blättchen dagegen kommt im Pulverhaufwerk weniger häufig vor und wird dadurch unter der Masse der Ellipsoide begraben. Des Weiteren sind auch die morphologischen Eigenschaften der Objektklasse der Ellipsoide anders. So ist die

Tendenz der Ellipsoide bei den angewendeten Temperaturen Sinterhälse zu bilden beim Pulver P11 weniger ausgeprägt als bei den anderen Pulvern der Serie.

Die Eigenschaften der Pulverproben des Pulvers P24 sind dagegen im Vergleich mit den anderen Pulvern der Serie wieder den vier Pulvern P9, P10, P16 und P17 ähnlicher. Die plattigen, rautenförmigen Objekte treten im Vergleich mit dem Pulver P11 wieder dominanter in Erscheinung, sind aber weniger ausgeprägt als bei den vier anderen Pulvern. Auch die morphologischen Eigenschaften der Ellipsoide entsprechen eher den vier eben genannten Pulvern als dem Pulver P11.

Aus den Vergleichen der Pulvermorphologien geht hervor, dass die Abhängigkeit der morphologischen Eigenschaften der Pulver eher vom pH-Wert abhängen als von anderen Bedingungen, wie z. B. des Überangebots an Aluminium. Gerade beim Pulver P11 wird der Einfluss des pH-Wertes auf die Morphologie deutlich. Ein pH-Wert von  $\approx 7$  ergibt eine offensichtliche Veränderung der Morphologie der Pulver in Richtung einer Erhöhung des Anteils an Ellipsoiden.

Des Weiteren ergibt sich aus den REM-Bildern ein Einfluss der Auflösungsbedingungen. Die Kombination der drei Säuren  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übt bei der Auflösung des Pulvers P24 einen Einfluss auf die Ausfällung in der Form aus, dass sie möglicherweise die Bildung der rautenförmigen Blättchen behindert.

## **XRD Untersuchung der Serie Säurekombination**

Die XRD-Untersuchung der Pulver der Serie Säurekombination erbrachte teilweise ähnliche Ergebnisse wie die XRD-Messungen der Pulver der Serien 3:5 und Am-Zugabe. Bei den Pulvern P11 und P17 sind in den XRD-Messungen im Vergleich mit den Messungen von anderen Pulverproben jedoch leichte Unterschiede feststellbar. Das Pulver P24 zeigt gänzlich verschiedene Ergebnisse. Der Vergleich der Röntgendiffraktogramme erfolgt wieder an Proben die entweder einfach mit  $600\text{ }^\circ\text{C}$  für 6 h behandelt wurden oder doppelt mit  $200\text{ }^\circ\text{C}$  und  $600\text{ }^\circ\text{C}$  für jeweils 6 h.

**Messungen der Pulver P9, P10, P11, P16 und P17** Bei den fünf Pulvern P9, P10, P11, P16 und P17 tritt wieder das aus den vorhergehenden Untersuchungen bekannte Muster der Intensitätsspitzen des Yttriumoxids auf (siehe Abbildungen 4.89 bis 4.92). Die detaillierte Auflistung der entsprechenden Winkelwerte ist in den Abschnitten 4.2.1 und 4.2.2 enthalten und wird deshalb an dieser Stelle nicht wiederholt. Die Werte der Intensitäten der Spitzen der fünf Pulver liegen im Vergleich mit den Werten der Intensitäten der bisher hergestellten Pulver teilweise deutlich darunter.

Vor allem beim Pulver P11 wurde für die Intensität der beispielsweise höchsten Spitze bei  $29,2^\circ$  „nur“ ein Wert um die 4000 cps registriert. Dieser ist vergleichbar mit dem Wert

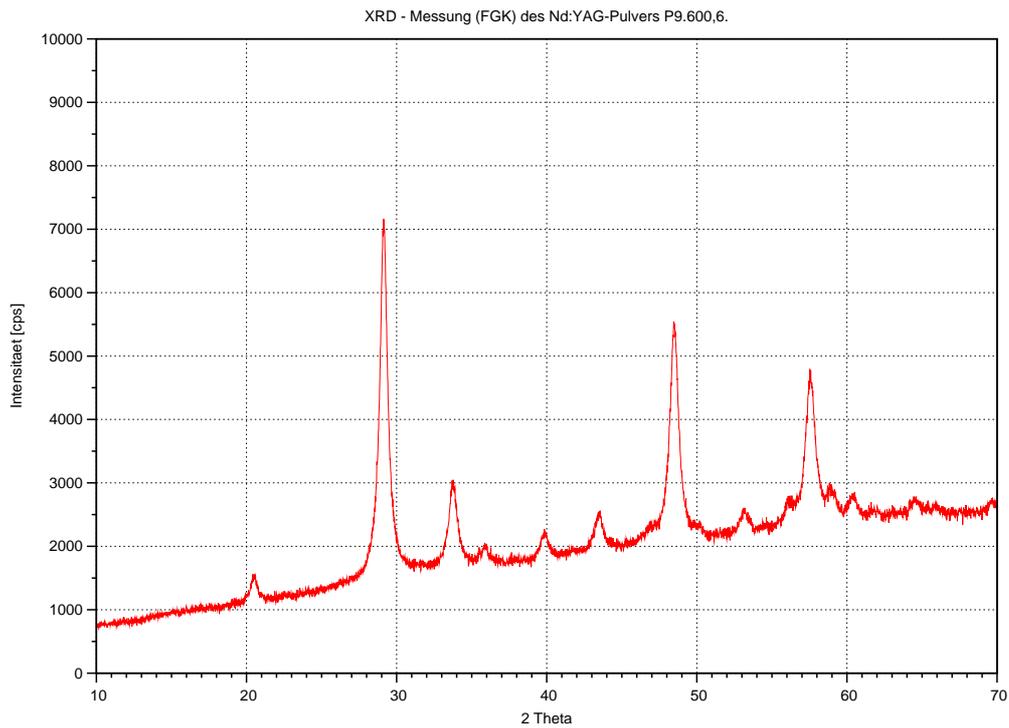


Abbildung 4.89 – Darstellung des Diffraktogramms des Pulvers P9 nach einer Temperaturbehandlung bei 600 °C für 6 h

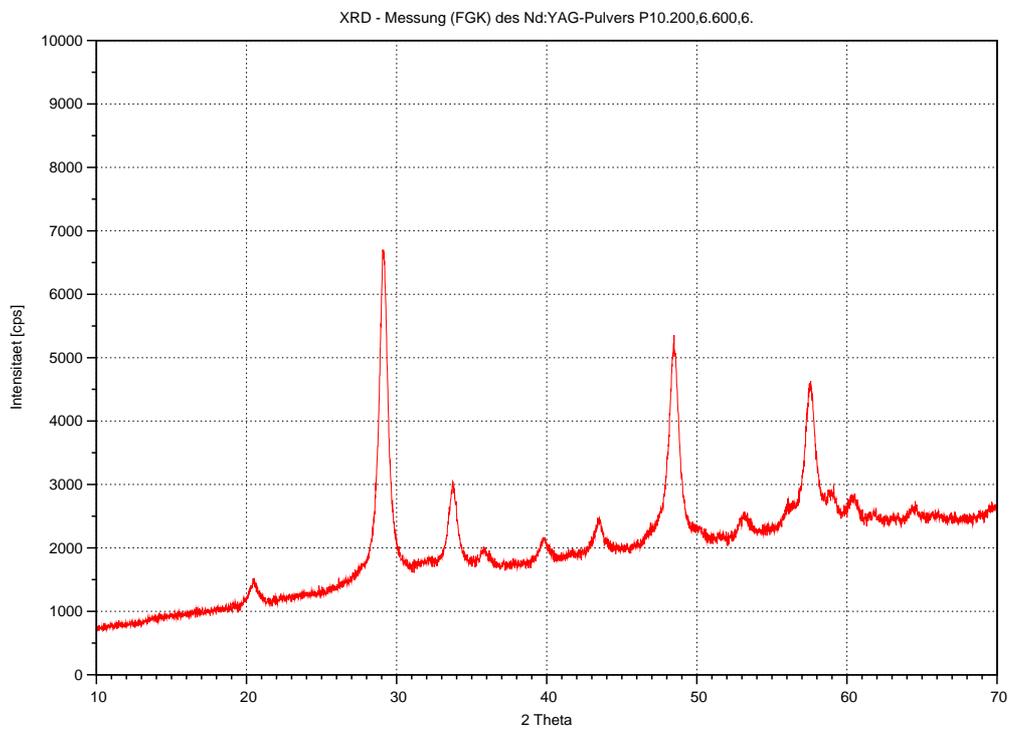


Abbildung 4.90 – Darstellung des Diffraktogramms des Pulvers P10 nach einer Temperaturbehandlung bei 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h

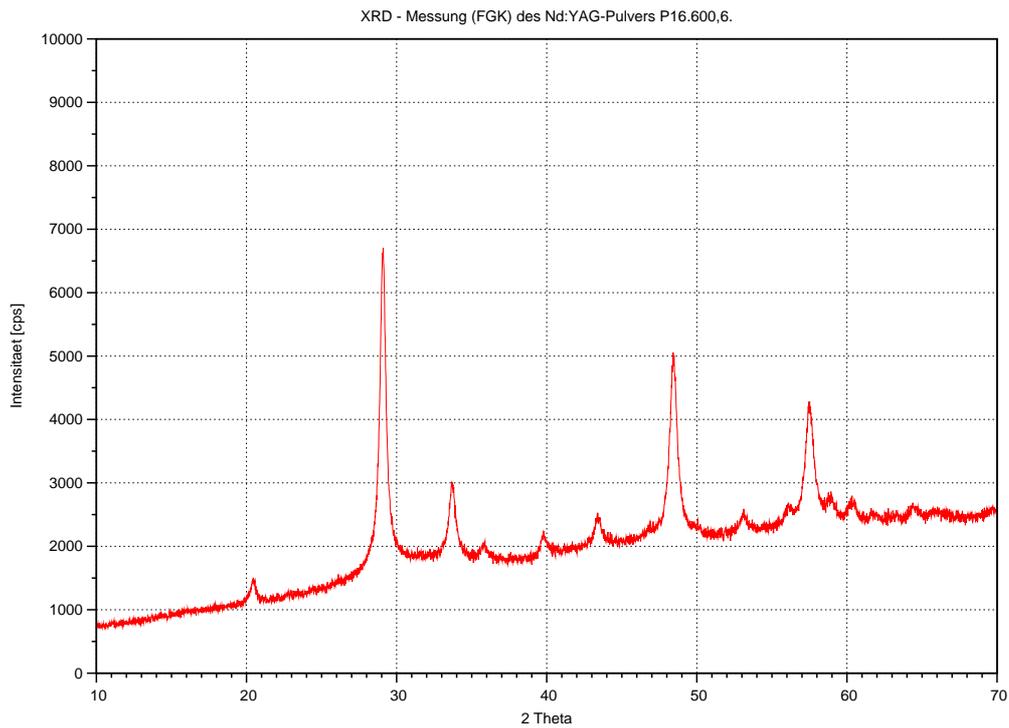


Abbildung 4.91 – Darstellung des Diffraktogramms des Pulvers P16 nach einer Temperaturbehandlung bei 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h

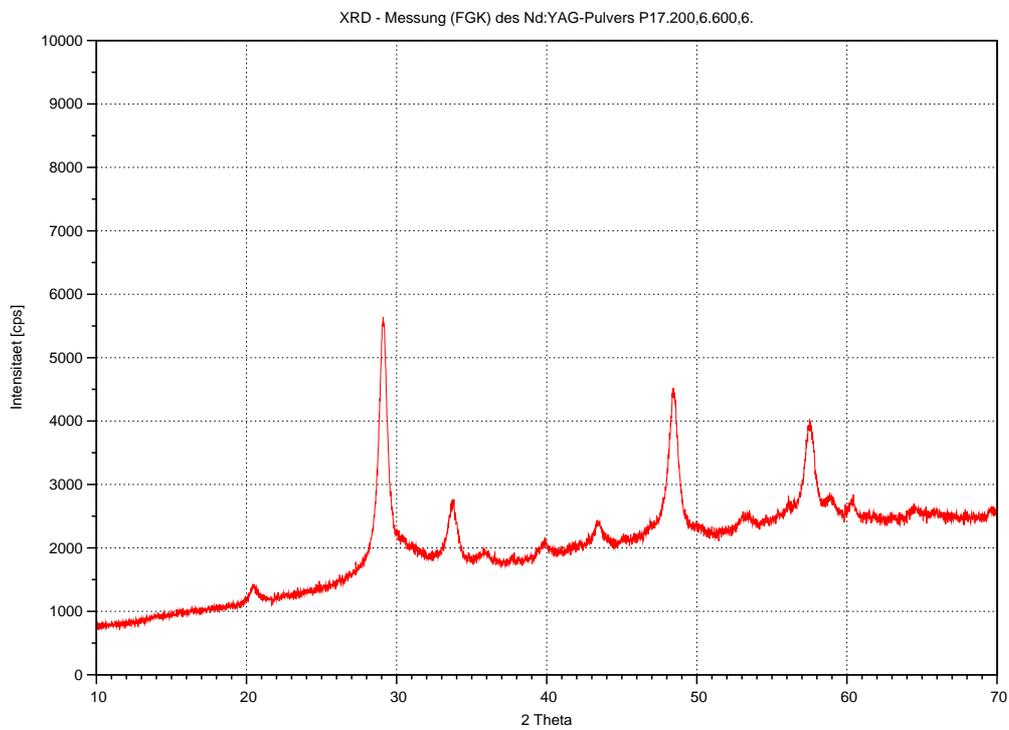


Abbildung 4.92 – Darstellung des Diffraktogramms des Pulvers P17 nach einer Temperaturbehandlung bei 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h

des Pulvers P2 für diese Spitze. Beim Pulver P17 wurde noch ein Intensitätswert dieser Spitze bis zu 6000 cps gemessen und für die Pulver P9, P10 und P16 steigen die Beträge auf kurz unter 7000 cps.

Die Intensitäten für die anderen Winkelwerte verhalten sich dazu entsprechend relativ. Bei den Pulvern P11 und P17 verschwinden die Spitzen der weniger intensiven Reflexwerte, vor allem bei großen Winkeln, fast im Untergrund. Bei den Pulvern P9, P10 und P16 ragen sie im Gegensatz dazu noch eindeutig sichtbar über den Untergrund hinaus.

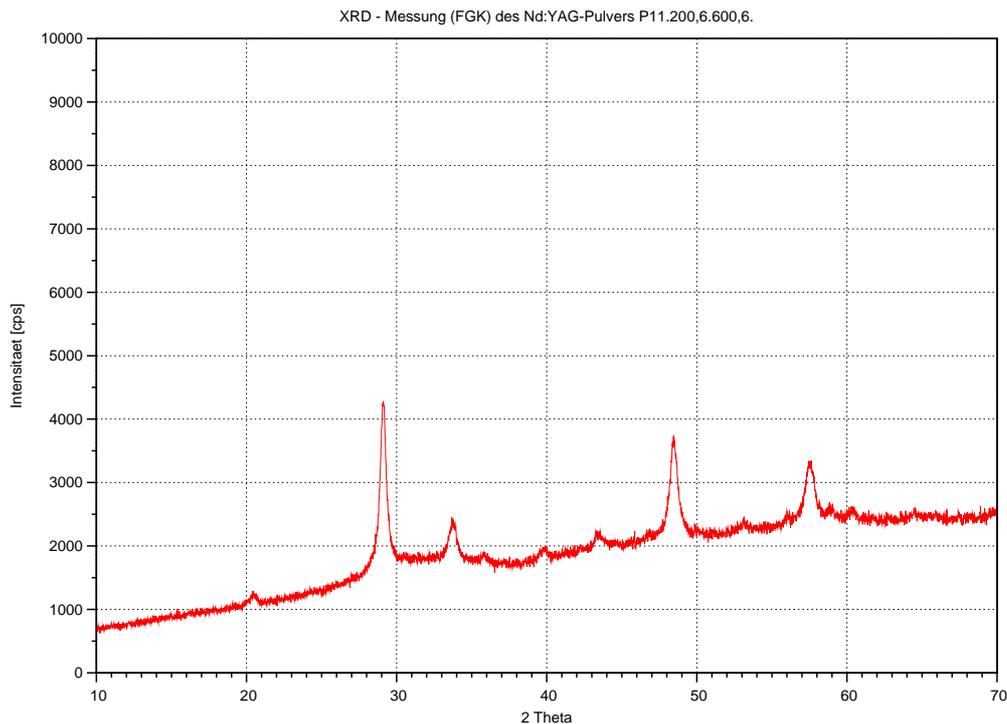


Abbildung 4.93 – Darstellung des Diffraktogramms des Pulvers P11 nach einer Temperaturbehandlung bei 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h

Bei der Probe des Pulvers P11 ist nach den Temperaturbehandlungen mit 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h im Untergrund zusätzlich eine ähnliche Erscheinung zu erkennen, wie sie bei Pulverproben der Pulver P14 und P15, die mit 200 °C für 6 h auftrat (für die Pulver P14 und P15 siehe Abbildungen 4.38 und 4.47). Die gleiche Erscheinung ist auch bei den behandelten Proben der Pulver P10, P16 und P17 zu erkennen, aber wesentlich undeutlicher in ihrer Ausprägung.

In dem Diffraktogramm der Probe des Pulvers P11 sind im Vergleich mit den Röntgendiffraktogrammen der Pulver P14 und P15 jedoch nur zwei Wellen erkennbar, aus denen die Reflexe des Yttriumoxids teilweise herausragen. Die erste Erhebung ist wesentlich schmaler als die zweite und liegt zwischen 26° und 37°, mit ihrem Scheitelpunkt bei ungefähr 31,5°. Die zweite Welle erstreckt sich von 39° bis 66°. Werden diese Erhebungen entsprechend SPIESS *et al.* wieder als Glashügel interpretiert, dann enthalten die genannten

Pulverproben neben dem kristallinen Yttriumoxid noch deutlich einen röntgenamorphen Anteil.

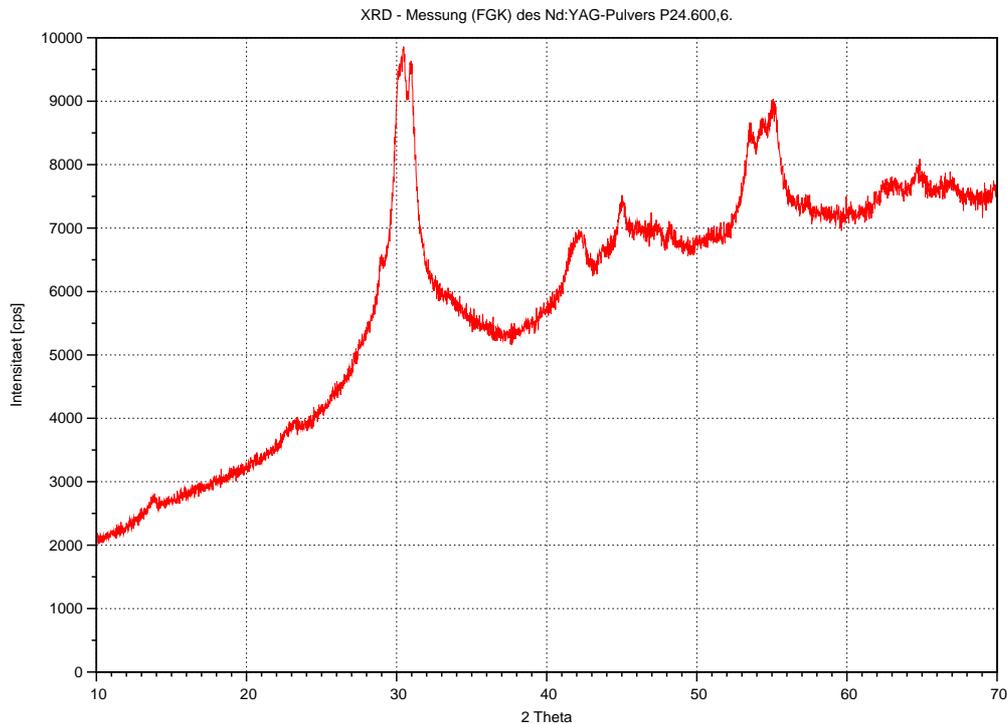


Abbildung 4.94 – Darstellung des Diffraktogramms des Pulvers P24 nach einer Temperaturbehandlung bei 600 °C für 6 h

**XRD-Messung des Pulvers P24** Im Gegensatz zu den bisher aufgetretenen Mustern in den Röntgendiffraktogrammen zeigen die beiden gezeigten Messungen von Pulverproben des Pulvers P24 markante Ausprägungen, die bisher in der Art nicht in Erscheinung traten. Neben Art und Form der gemessenen Intensitätsspitzen unterscheiden sich die Diffraktogramme von den bisherigen Messungen auch durch den extrem hohen Untergrund. Am deutlichsten fällt bei der Pulverprobe des Pulvers P24, die einfach mit 600 °C für 6 h behandelt wurde (siehe Abbildung 4.94), ein sehr breiter Reflex bei 30,5° auf, dessen Flanken steil nach 25° bzw. 37° abfallen. Auf dem Reflex selber können noch drei kleine Spitzen beobachtet werden. Des Weiteren sitzt zwischen 40° und 50° ein flacher Hügel, auf dem wiederum drei Spitzen sitzen. Bei 54° ist ein Reflex erkennbar, der sich jeweils ungefähr 2° zu kleineren und größeren Winkeln erstreckt. Der Reflex weist eine abgeflachte dreifache Spitze auf. Die weniger markanten Merkmale sind erstens drei flache Spitzen bei im Bereich von 60° bis 70°, die sich leicht über den Untergrund erheben und zweitens zwei flache Reflexe im Bereich von 10° bis 25°, die sich auch nur schwach über dem Untergrund abzeichnen.

Vergleicht man das Diffraktogramm von Abbildung 4.94 mit den berechneten Diffraktogrammen aus Abschnitt 3.2.3, dann lassen sich die Merkmale als Reflexe der Phasen

$\text{Y}_2\text{O}_3$ , YAP und YAM interpretieren. Die beiden kleinen Hügel zu Beginn entsprechen kleinen Reflexen der Phase YAM. Der markante Widerhall bei  $30^\circ$  entspricht einer Mischung der drei oben genannten Phasen, ebenso der Mehrfachreflex zwischen  $40^\circ$  und  $50^\circ$ . Die darauffolgenden Spitzen lassen sich der Phase YAP zuordnen.

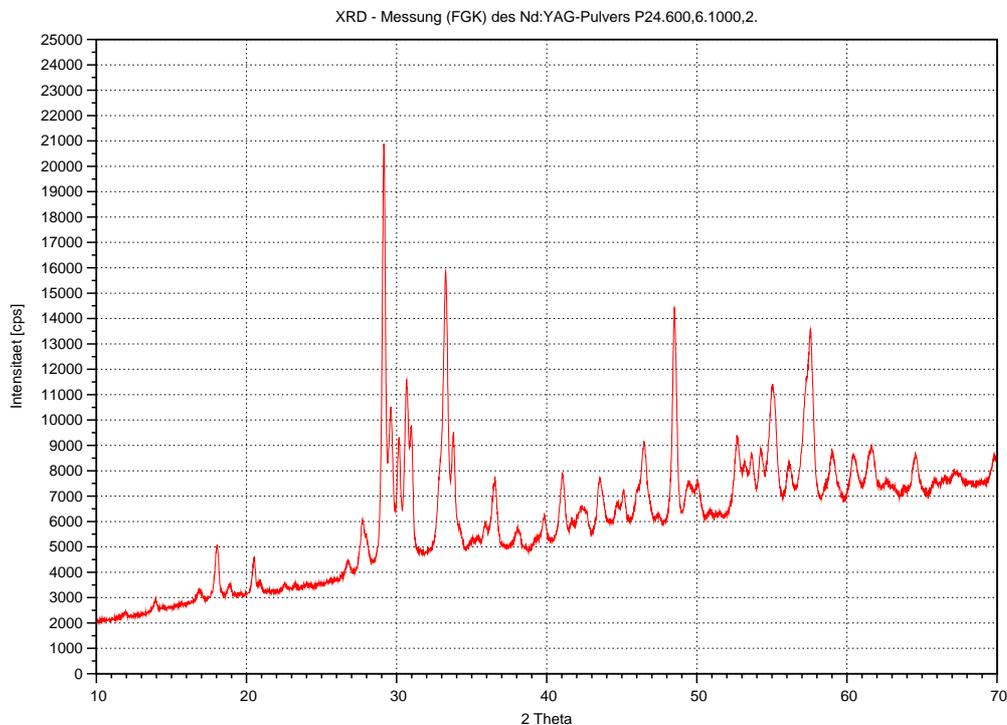


Abbildung 4.95 – Darstellung des Diffraktogramms des Pulvers P24 nach einer Temperaturbehandlung bei  $600^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$  für 6 h bzw. 2 h

Bei der mit  $600^\circ\text{C}$  für 6 h und weiterführend mit  $1000^\circ\text{C}$  für 2 h behandelten Pulverprobe des Pulvers P24 fallen eine große Anzahl von Intensitätsspitzen ins Auge. Das Diffraktogramm ist in Abbildung 4.95 dargestellt. Es ähnelt in seiner Art und Weise der großen Anzahl der Spitzen den mit hohen Temperaturen behandelten Pulverproben des Pulvers P14.

Im Bereich von  $10^\circ$  bis  $28^\circ$  finden sich drei mittelflache Spitzen und ganze Reihe wesentlich flacherer. Um die  $30^\circ$  ist eine Ballung aus fünf Spitzen zu sehen, wobei die erste Spitze die höchste ist. Eine Doppelspitze liegt bei  $33^\circ$  bis  $34^\circ$ , die nach  $35^\circ$  flach abfällt. Auch hier ist die erste Spitze die höhere der beiden. Die Intensität liegt aber unter dem Wert der vorher beschriebenen Fünferspitze. Zwischen  $35^\circ$  bis  $50^\circ$  liegen eine relativ große Anzahl ähnlich hoher Spitzen. Nur bei  $48^\circ$  ragt eine Spitze darüber hinaus. Zwischen  $50^\circ$  bis  $60^\circ$  existieren eine Reihe von Spitzen, die in ihrer Intensität zu höheren Winkelwerten zunehmen. Von  $60^\circ$  bis  $70^\circ$  finden sich nur noch relativ flache Spitzen.

Beim Diffraktogramm der zweiten Pulverprobe des Pulvers P24 auf Abbildung 4.95 treten die Merkmale der drei zuvor schon benannten Phasen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , YAP und YAM etwas in den

Hintergrund. Sie sind aber immer noch im Pulverhaufwerk vorhanden. Vor allem die Fünferspitze bei  $30^\circ$  tritt nun deutlich hervor.

Zusätzlich finden sich nun Spitzen der Phasen YAG und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Reflexe bei den Winkelwerten  $20,5^\circ$ ,  $28^\circ$  und vor allem die Spitze bei  $\approx 33^\circ$  lassen sich der Phase YAG zuordnen, ebenso die drei Spitzen bei  $36,2^\circ$ ,  $41^\circ$  und  $45,1^\circ$ . Der Phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entspricht die Spitze bei  $48,2^\circ$  und einige der flachen Spitzen bei Winkelwerten  $> 60^\circ$ . Der Untergrund ist wiederum ähnlich stark ausgeprägt, wie auf dem Diffraktogramm auf Abbildung 4.94.

**Interpretation der XRD-Untersuchung der Serie Säurekombination** Aus der XRD-Untersuchung geht der schon nach der REM-Untersuchung vermutete Einfluss auf die Phasenentwicklung der Auflösungs- und Ausfällungsbedingungen deutlicher hervor. Die Ergebnisse der vier Pulver P9, P10, P16 und P17 ähneln stark den Ergebnissen der Serien 3:5 bzw. Am-Zugabe. Durch einen End-pH-Wert der Ausfällungslösung  $> 7,5$  und der einzelnen Verwendung der Säure  $\text{HNO}_3$  für die Auflösung der Rohstoffe wird die Phase Yttriumoxid im Pulverhaufwerk stabilisiert, welches nach Temperaturbehandlungen der Pulver mit Temperaturen  $> 900^\circ\text{C}$  zu multiplen Phasen im Pulver führt.

Die Verwendung der Säurekombination  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und ein pH-Wert  $< 7,5$  führt bei der Ausfällung dagegen möglicherweise zu günstigeren Phasenentwicklungen bei der Auflösung und Ausfällung.

### **STA Untersuchung der Serie Säurekombination**

Die Beschreibung der STA-Untersuchungen der Pulver dieser Serie erfolgt wieder in drei Gruppen. Die Gruppen sind dabei nach dem Herstellungsmerkmal der verwendeten Säure bei der Lösung der Ausgangsstoffe für die Pulver zusammengefasst (siehe Tabelle 4.7): 1) P9 und P16 ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ ), 2) P10 und P17 ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) und 3) P11 und P24 ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ).

**Die Pulver P9 und P16** Zwischen der Pulverprobe des Pulvers P9 und der des Pulvers P16 besteht der Unterschied, dass die Pulverprobe des Pulvers P9 nur mit  $600^\circ\text{C}$  für 6 h behandelt wurde, während die Pulverprobe des Pulvers P16 zwei Temperaturbehandlungen von  $200^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$  für jeweils 6 h erfuhr. Dargestellt sind die STA-Messungen der beiden Pulver in den Abbildungen 4.96 und 4.97.

Bei beiden Pulverproben wurde eine Analyse der Gase  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  durchgeführt. Die gemessenen Gasvolumen sind in ihrer Menge verschieden. Die Gesamtmassenverluste der Proben betragen bei der Pulverprobe des Pulvers P9 rund -8% und bei der Pulverprobe des Pulvers P16 rund -9%.

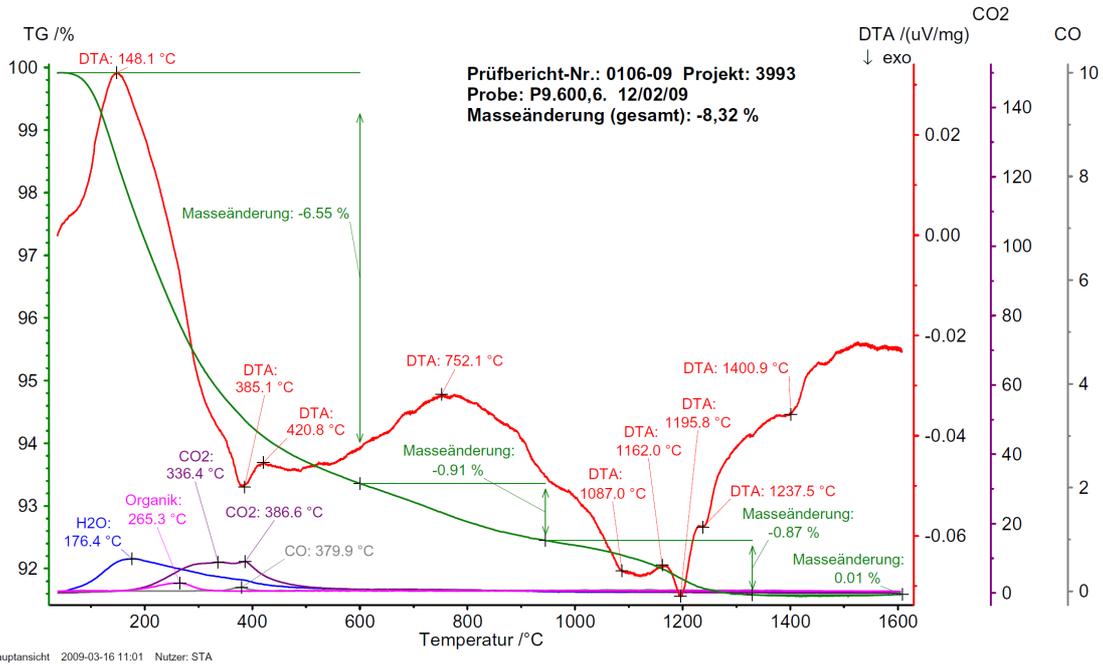


Abbildung 4.96 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung des Pulvers P9.600,6.

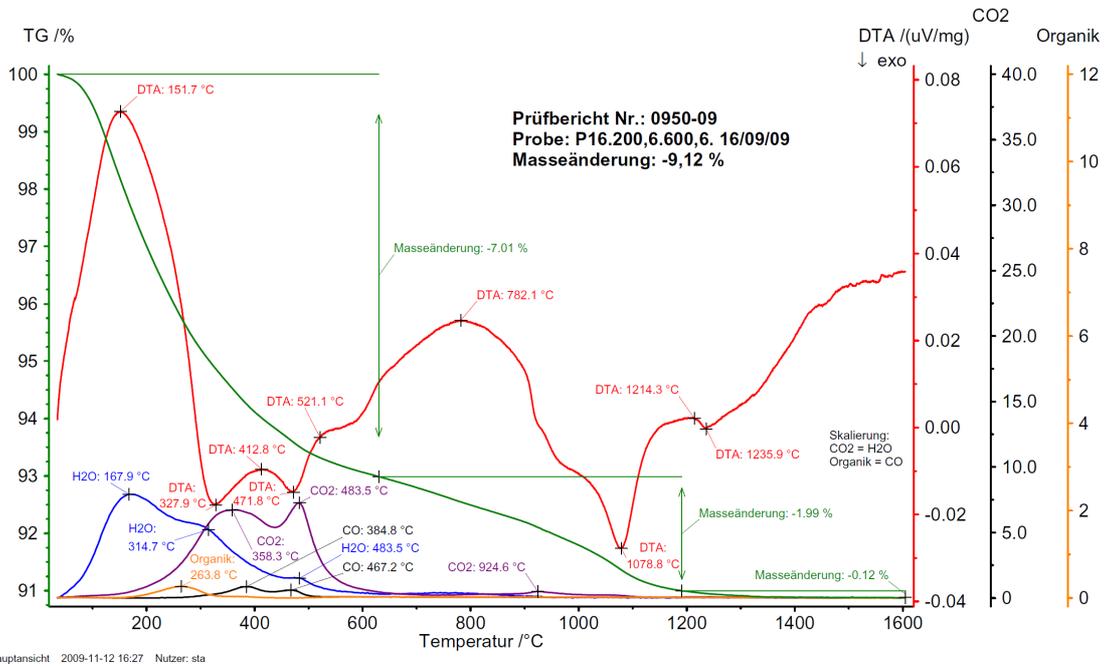


Abbildung 4.97 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung des Pulvers P16.200,6.600,6.

Die beiden TG-Kurven der Messungen lassen sich in drei Bereiche einteilen. Der erste reicht von RT bis  $\approx 350^\circ\text{C}$ , der zweite von  $\approx 350^\circ\text{C}$  bis  $\approx 1100^\circ\text{C}$  und der dritte von  $\approx 1125^\circ\text{C}$  bis zum Ende der Messung bei  $1600^\circ\text{C}$ .

Die Gewichtsabnahme beginnt bei  $\approx 50^\circ\text{C}$  und ist bis  $\approx 350^\circ\text{C}$  relativ linear. Die Gewichtsabnahme beginnt sich dann ab  $\approx 300^\circ\text{C}$  abzuschwächen und bei  $\approx 400^\circ\text{C}$  wird ein Wendepunkt in den Kurven deutlich. In diesem ersten Bereich verlieren die Proben mit  $\approx -6\%$  den Großteil ihres Gewichts.

Im zweiten Bereich nach  $400^\circ\text{C}$  verlaufen die Steigungen der beiden Kurven zwar immer noch negativ und die Proben nehmen an Gewicht ab, der Verlust ist jedoch weit weniger stark als im ersten Bereich. Bei der Pulverprobe des Pulvers P16 nimmt die TG-Kurve nahezu einen Plateaucharakter an. Die Proben verlieren hier  $\approx -2\%$  (P9) bzw.  $\approx -3\%$  (P16) an Gewicht.

Der Übergangsbereich zwischen zweiter und dritter Phase des Gewichtsverlusts der beiden Proben reicht von ungefähr  $1050^\circ\text{C}$  bis ca.  $1150^\circ\text{C}$ . Hier fällt das Gewicht beider Proben nochmals stark ab, um dann im dritten Bereich bis zum Ende der Messung flacher zu werden. Zwischen  $1300^\circ\text{C}$  und  $1600^\circ\text{C}$  ist der Verlust beider Proben dann mit  $< 0,1\%$  sehr gering.

Die DTA-Kurven der beiden Pulverproben zeigen in ihrem Verlauf ähnliche thermische Ereignisse. Bei  $\approx 150^\circ\text{C}$  wird bei beiden Kurven, wie schon bei anderen DTA-Kurven zuvor, ein starkes endothermes Ereignis gemessen. Dabei ist das Ereignis der Pulverprobe des Pulvers P16 relativ gesehen stärker als das der Pulverprobe des Pulvers P9.

Zwischen  $250^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$  liegen eine Reihe exothermer Ereignisse mit geringer Intensität. Bei der Pulverprobe des Pulvers P16 sind dabei drei Ereignisse zu beobachten und bei der Pulverprobe des Pulvers P9 nur eins. Die DTA-Kurve geht nach diesen exothermen Ereignissen wieder in einen endothermen Charakter über, mit einem Wendepunkt beider Kurven um die  $765^\circ\text{C}$ .

Nach diesem Wendepunkt zeigen beide Kurven zwischen  $900^\circ\text{C}$  und  $1400^\circ\text{C}$  mehrere exotherme Ereignisse unterschiedlicher Intensität. Das deutlichste Ereignis der Pulverprobe des Pulvers P16 ist relativ gesehen wesentlich intensiver und findet mit  $\approx 1080^\circ\text{C}$  auch früher statt, als bei der Pulverprobe des Pulvers P9 mit  $\approx 1200^\circ\text{C}$ . Erst nach  $1500^\circ\text{C}$  sind bei beiden DTA-Kurven keine thermischen Ereignisse im Verlauf mehr erkennbar.

Die Gasentwicklung beider Kurven lässt sich in zwei Bereiche einteilen. Der erste reicht von RT bis  $\approx 600^\circ\text{C}$  und der zweite von  $600^\circ\text{C}$  bis zum Ende der Messung bei  $1600^\circ\text{C}$ .

Im ersten Bereich wird bei beiden STA bei  $\approx 170^\circ\text{C}$  eine  $\text{H}_2\text{O}$ -Entwicklung registriert, welche von RT bis  $\approx 170^\circ\text{C}$  parabelförmig ansteigt, um nach dem Wendepunkt bis  $\approx 600^\circ\text{C}$  teilweise in Stufen langsam abfällt.

Die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung beginnt erst nach  $\approx 100^\circ\text{C}$ , steigt dann ähnlich parabelförmig an, aber flacher als beim  $\text{H}_2\text{O}$ , zeigt dann bei beiden Kurven zwei Maxima in der Entwicklung,

wobei das zweite relativ gesehen zum ersten stärker ist und fällt dann bis  $\approx 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  immer flacher werdend ab. Das zweite Maximum der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung unterscheidet sich dabei in der Temperatur. Bei der Pulverprobe des Pulvers P16 liegt das Maximum bei  $\approx 480\text{ }^{\circ}\text{C}$  und bei der Pulverprobe des Pulvers P9 bei  $\approx 380\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Bei der Pulverprobe des Pulvers P16 ist danach bei rund  $925\text{ }^{\circ}\text{C}$  noch eine zusätzliche  $\text{CO}_2$ -Entwicklung zu beobachten, welche bei der Pulverprobe des Pulvers P9 nicht auftritt oder nicht messbar ist.

**Interpretation der STA-Messungen der Pulver P9 und P16** Die beiden DTA-Kurven der Pulverproben der Pulver P9 und P16 zeigen in der Übersicht einen aus den STA-Untersuchungen der Pulverserie 3:5 bekannten Verlauf. Die Kurven der TG, der DTA und der FTIR bilden wieder die Zersetzungs- und Umwandlungsreaktionen der Phasen in den Pulvern ab.

Zuerst zersetzen sich bis  $\approx 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  die hydroxidischen und karbonatischen Phasen und wandeln sich in kristalline oder amorphe Phasen um. Dies wird anhand der starken Gewichtsverluste und Reaktionen bei der DTA mit den Intensitäten der Gasentwicklung in der FTIR deutlich.

Dieser ersten Phase der Zersetzungs- und Umwandlungsreaktionen folgt eine reaktionsärmere Phase zwischen  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nach  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  setzen sich dann die Zersetzungsprodukte aus der ersten Phase bis ca.  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  durch Bildungsreaktionen in die Endphasen um.

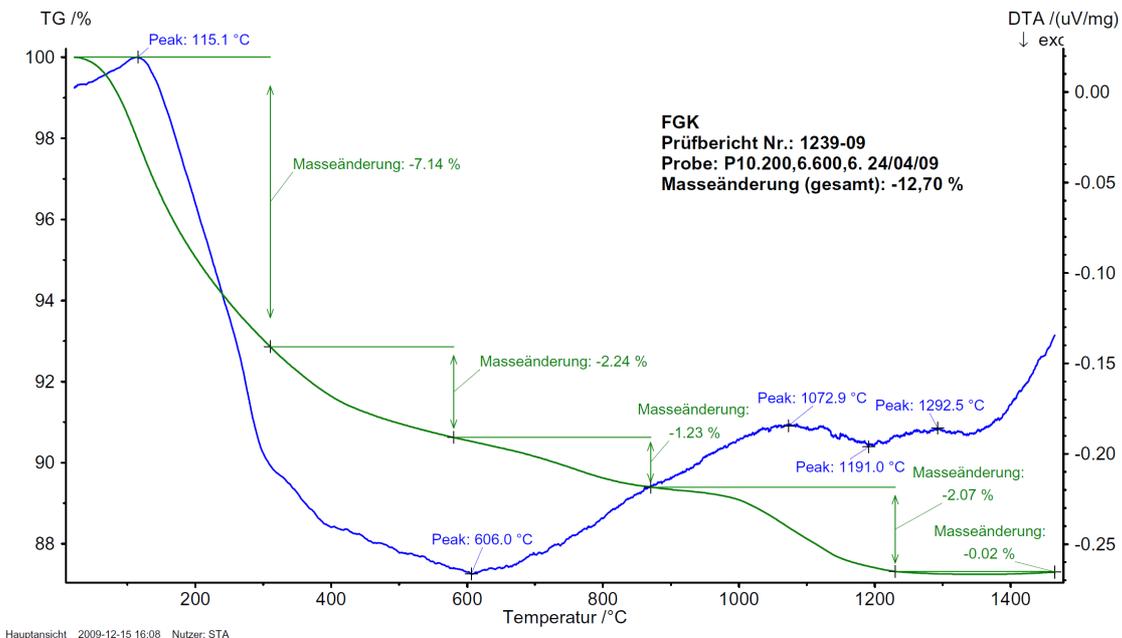


Abbildung 4.98 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung des Pulvers P10.200,6.600,6.

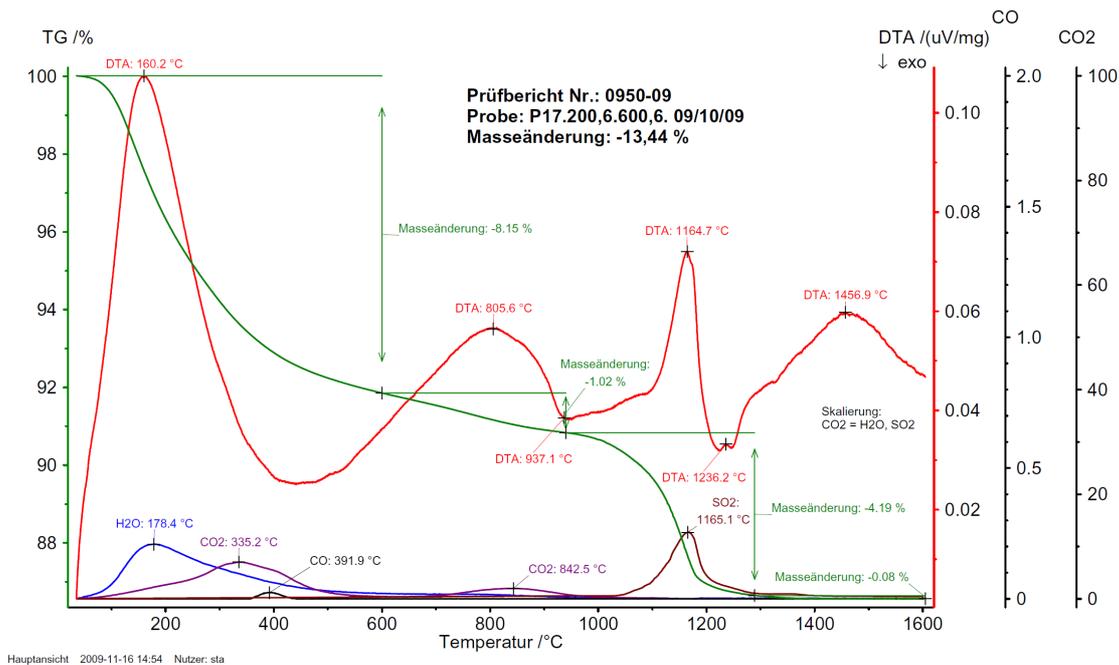


Abbildung 4.99 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung des Pulvers P17.200,6.600,6.

**Die Pulver P10 und P17** Die Pulverproben der Pulver P10 und P17, die für die STA verwendet wurden, waren mit 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h behandelt worden. Abgebildet sind die Messungen in den graphischen Darstellungen 4.98 (P10) bzw. 4.99 (P17).

Bei der Pulverprobe des Pulvers P10 wurden keine Gase bei der Messung analysiert. Die Messung fand in statischer Luftatmosphäre statt. Die Pulverprobe des Pulvers P17 fand in dynamischer Luftatmosphäre statt und es wurden die Gase H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> bzw. CO, sowie SO<sub>2</sub> analysiert. Der Gesamtmassenverlust betrug bei der Pulverprobe des Pulvers P10 rund 13 % und bei der Pulverprobe des Pulvers P17 ungefähr 14 %.

Bei den TG-Kurven dieser beiden Pulverproben sind deutlich mehr Abschnitte erkennbar, als bei den bisher beschriebenen TG-Kurven anderer Pulverproben. Die Gewichtsabnahme kann bei beiden Pulverproben in vier Bereiche eingeteilt werden.

Zwischen RT und 400 °C büßen die Proben in zwei erkennbaren flachen Steigungswechseln rund 8 % (P10) bzw. 7 % (P17) ein, zwischen 400 °C und 950 °C verlieren beide in zwei weiteren flachen Steigungswechseln rund 2,5 % und von 950 °C bis 1200 °C nimmt das Gewicht der Pulverproben in jeweils einer Stufe für die Pulverprobe des Pulvers P10 um ≈ 2 % und für die Pulverprobe des Pulvers P17 um ≈ 4 % ab. Nach ≈ 1200 °C bis zum Ende der Messung bei 1500 °C bei der Pulverprobe des Pulvers P10 bzw. 1600 °C bei der Pulverprobe des Pulvers P17 ist die weitere Gewichtsabnahme < 0,1 %.

Die DTA-Kurven der beiden Pulverproben unterscheiden sich signifikant. Der Verlauf der DTA-Kurve der Pulverprobe des Pulvers P10 ist ausgeglichen und zeigt, bis auf ein endothermes Ereignis bei ≈ 120 °C und ein paar sehr geringfügige exotherme zwischen

1050 °C und 1400 °C, keine ausgeprägten thermischen Erscheinungen.

Die Kurve der Pulverprobe des Pulvers P17 dagegen zeigt eine Reihe sehr ausgeprägter thermischer Ereignisse. Ein erstes endothermes Ereignis tritt bei  $\approx 160$  °C auf. Der Anstieg der DTA-Kurve ist sehr steil und auch der Abfall wieder zurück ins exotherme bzw. auf die Basislinie ist markant. Bei  $\approx 450$  °C tritt ein Wendepunkt auf, die Kurve verläuft wieder endotherm, und ab  $\approx 800$  °C dreht sie wieder in einen exothermen Charakter. Bei  $\approx 940$  °C weist die Kurve ein undeutliches exothermes Ereignis auf, welches direkt in eine endotherme Erscheinung übergeht, um bei  $\approx 1150$  °C eine endotherme Intensitätsspitze auszubilden, die direkt im Anschluss bei  $\approx 1250$  °C ins Exotherme übergeht. Nach 1300 °C zeigt die Kurve bis zum Ende der Messung bei 1600 °C nur noch ein lokales endothermes Maximum bei  $\approx 1450$  °C.

Die Gasentwicklung bei der Pulverprobe des Pulvers P17 beginnt mit H<sub>2</sub>O mit einem steilen Anstieg der Entwicklung nach  $\approx 50$  °C, einem Maximum bei  $\approx 180$  °C und einem langsamen Auslaufen der Entwicklung zu höheren Temperaturen hin.

Ab  $\approx 50$  °C wird auch CO<sub>2</sub> gemessen. Der Anstieg der Entwicklung ist flacher, als bei H<sub>2</sub>O und zeigt ein globales Maximum bei  $\approx 340$  °C, eine flache Schulter im Kurvenverlauf erscheint bei  $\approx 420$  °C. Die CO<sub>2</sub>-Entwicklung läuft dann flach aus, um zwischen  $\approx 700$  °C und  $\approx 1000$  °C, mit einem lokalen Maximum bei  $\approx 850$  °C, nochmals aufzutreten.

Zusätzlich wird bei  $\approx 400$  °C eine geringfügige CO-Entwicklung registriert. Die gasförmigen Phasen H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> sind ab  $\approx 1000$  °C nicht mehr nachweisbar.

Zwischen  $\approx 1000$  °C und  $\approx 1300$  °C, mit einem Maximum der Entwicklung bei  $\approx 1150$  °C, wird dann die gasförmige Phase SO<sub>2</sub> gemessen. Die Entwicklungskurve verläuft glockenförmig, mit schmalem leicht schiefem Hals.

**Interpretation der STA-Messungen der Pulver P10 und P17** Anhand der Steigungswechsel in den TG-Kurven, den thermischen Ereignissen der DTA-Kurven und den entsprechenden Gasentwicklungen, können, obwohl sehr undeutlich im Verlauf der Pulverprobe P10, wie schon bei den vorherigen STA-Messungen, die Desorptions- und Zersetzungsreaktionen der hydroxi-karbonatischen Phasen zu Beginn der Messung, sowie die Bildungsreaktionen der kristallinen bzw. der amorphen Phase bis zu einer Temperatur von  $\approx 1000$  °C abgelesen werden. Bei Temperaturen  $> 1000$  °C reagieren die kristalline und die amorphe Phase wieder zu den entsprechenden Folgephasen des chemischen Systems. Deutlich treten wieder die Unterschiede zwischen den beiden Messungen durch die verschiedenen Messatmosphären in den Verläufen der DTA-Kurven hervor.

Der Einfluss der Schwefelsäure auf die Phasenentwicklung wird ab  $\approx 1000$  °C klar. Das thermische Ereignis zwischen 1000 °C und 1300 °C kann nach BROWN als Zersetzung von Sulfatphasen mit anschließender Kristallisation gedeutet werden [27]. Einen ähnlich starken Einfluss der Sulfationen auf die Reaktion beschreiben DEINEKA *et al.* [46] in ihrer

Untersuchung des Einflusses von Sulfationen auf die Ausfällung von YAG-Nanopulvern. Aufgrund fehlender XRD-Untersuchungen des Pulvers P17 in diesem Temperaturbereich können keine Aussagen über die beteiligten Phasen getroffen werden. Möglicherweise besteht der Einfluss des zweiprozentigen Al-Überschusses in dem genannten Temperaturbereich im Vergleich zwischen den thermischen Ereignissen der beiden Pulverproben in einer Verstärkung der thermischen Effekte, die die Zersetzung und Kristallisation der Sulfatphasen hervorrufen. Aufgrund des Al-Überschusses können die kristallinen Yttriumphasen einfacher zu Y-Al-Phasen reagieren.

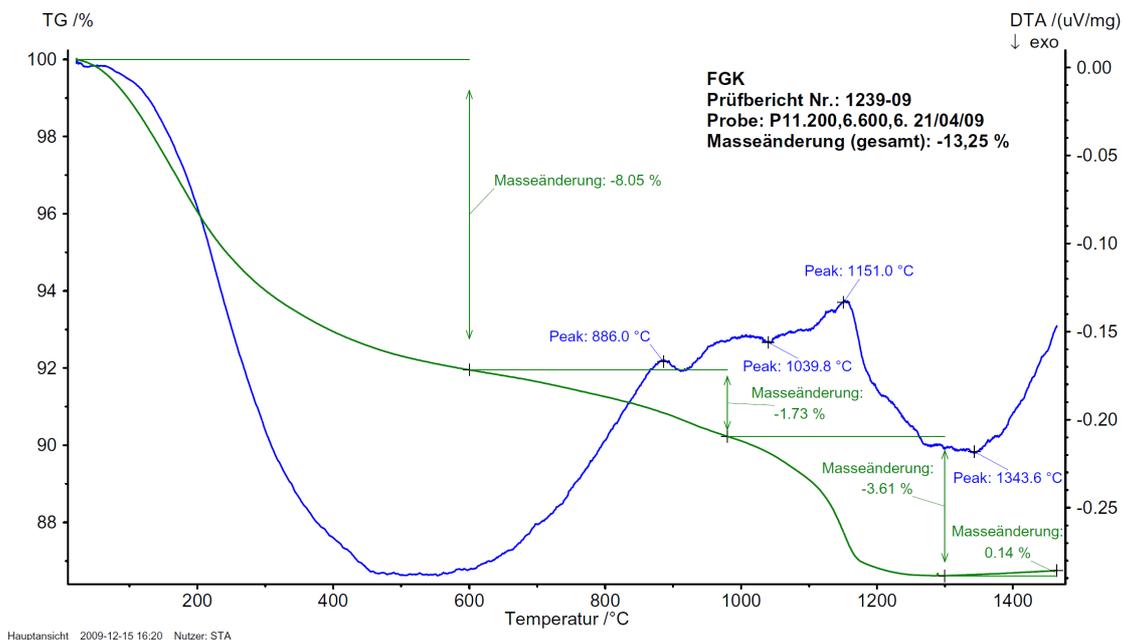


Abbildung 4.100 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung des Pulvers P11.200,6.600,6.

**Die Pulver P11 und P24** Für die STA-Untersuchung der Pulver P11 und P24 wurde die Pulverprobe des Pulvers P11 mit 200 °C und 600 °C für jeweils 6 h behandelt und die Pulverprobe des Pulvers P24 einfach mit 600 °C für 6 h. Dargestellt sind die Messungen in den Abbildungen 4.100 (P11) und 4.101 (P24).

Bei beiden Messungen wurde auf die Analyse von möglicherweise entstehenden Gasphasen verzichtet. Die Messung der Pulverprobe des Pulvers P11 fand in statischer Atmosphäre statt und die Messung der Pulverprobe des Pulvers P24 in dynamischer. Der Gesamtmasseverlust betrug bei der Pulverprobe des Pulvers P11 rund -13 % und bei der Pulverprobe des Pulvers P24 ungefähr -14 %.

Die TG-Kurven der beiden Pulverproben verlaufen sehr ähnlich. Die beiden Kurven lassen sich wieder in vier Bereiche unterteilen.

Der erste Bereich reicht von RT bis  $\approx 350$  °C. Die Pulverprobe des Pulvers P11 verliert in diesem Bereich ungefähr 6,5 % und die Pulverprobe des Pulvers P24 etwa rund 3 % an

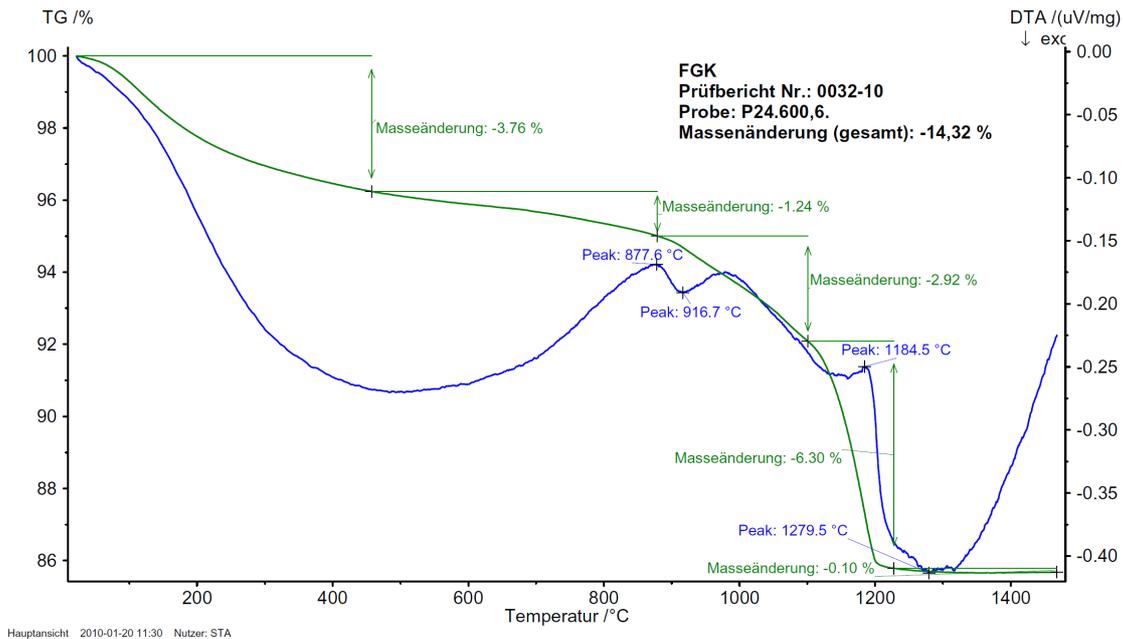


Abbildung 4.101 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung des Pulvers P24.600,6.

Gewicht. Bei  $\approx 350^\circ\text{C}$  gehen die Kurven in den zweiten Bereich über, der bei  $\approx 900^\circ\text{C}$  in den dritten Bereich übergeht.

Im zweiten Bereich verlaufen die Kurven sehr flach und der Gewichtsverlust der Pulverproben ist mit 2,5 % für die Pulverprobe des Pulvers P11 bzw. 1,5 % für die Pulverprobe des Pulvers P24 eher gering. Zwischen  $\approx 900^\circ\text{C}$  und  $\approx 1200^\circ\text{C}$  verlieren beide Pulverproben in zwei Stufen nochmals nachhaltig an Gewicht. Die Pulverprobe des Pulvers P11 verliert ungefähr 4 % und die Pulverprobe des Pulvers P24 mit ca. 9 % deutlich mehr. Die Steigung des Verlusts ändert sich im dritten Bereich bei ungefähr  $1100^\circ\text{C}$ . In beiden Subbereichen verläuft der Verlust nahezu linear. Im ersten Subbereich flacher, aber steiler als im zweiten Abschnitt der TG-Kurve, und im zweiten Subbereich zwischen  $1100^\circ\text{C}$  und  $1200^\circ\text{C}$  sehr steil.

Der vierte Abschnitt reicht von  $1200^\circ\text{C}$  bis zum Ende der Messungen bei  $1500^\circ\text{C}$ . Der Verlust läuft aus, wobei das Gewicht der Proben nach  $\approx 1350^\circ\text{C}$  nochmals leicht ansteigt.

Wie schon die TG-Kurven verlaufen auch die DTA-Kurven der beiden Pulverproben relativ analog. Zwischen RT und  $500^\circ\text{C}$  verlaufen die Kurven in ein breites exothermes Ereignis, um nach dem Minimum bei  $500^\circ\text{C}$  bis  $880^\circ\text{C}$  in einen endothermen Charakter überzugehen.

Zwischen  $880^\circ\text{C}$  und  $1200^\circ\text{C}$  verlaufen die Kurven unstetig und zeigen beiden mehrere kleinere exotherme Ereignisse. Kurz hinter  $1150^\circ\text{C}$  fallen beide Kurven stark in einen exothermen Charakter, um nach einem Wendepunkt bei  $\approx 1300^\circ\text{C}$  bis zum Ende der Messung bei  $1500^\circ\text{C}$  wieder in einen endothermen Charakter anzusteigen.

**Interpretation der STA-Messungen der Pulver P11 und P24** Durch die fehlenden Gasanalysen bei den beiden STA-Messungen sind die Interpretationsmöglichkeiten hier begrenzt. Aufgrund der Kenntnisse aus den vorhergegangenen Messungen kann aber davon ausgegangen werden, dass im Bereich bis  $\approx 800^\circ\text{C}$  die üblichen Desorptions-, Zersetzungs- und Bildungsreaktionen ablaufen, zumal die Verläufe der TG- und DTA-Kurven im Vergleich mit STA-Messungen von Pulverproben des Pulvers P13 (siehe Abschnitt 4.2.2) und P14 (siehe Abschnitt 4.2.1) darauf hindeuten. Nach  $\approx 800^\circ\text{C}$  können die Verläufe der beiden STA-Messungen dann wieder als Kristallisation der entsprechenden Yttrium- und Aluminiumphasen des pseudobinären  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ -Systems gedeutet werden.

Die Umwandlung gehen vermutlich, wie schon bei der Pulverprobe des Pulvers P17, mit der gleichzeitigen Zersetzung der Sulfatphasen einher. Die endothermen Reaktionen bei  $\approx 1160^\circ\text{C}$  deuten darauf hin. Auch wird der mögliche Einfluss des Al-Überschusses bei der Pulverprobe des Pulvers P24 wieder deutlich. Der Überschuss scheint diese Reaktion bei  $\approx 1160^\circ\text{C}$  zu verstärken, wie aus einem Vergleich der STA-Messung der Pulverprobe des Pulvers P11 mit der STA-Messung der Pulverprobe des Pulvers P24 hervorgeht.

### **Sinterungen der Serie Säurekombinationen**

Aus den temperaturbehandelten Pulvern der Serie Säurekombination sind teilweise wieder Keramiken gesintert worden. Die Sinterung eines Grünkörpers aus Pulver P10 brachte keinen Erfolg, weshalb auf eine Beschreibung und Darstellung verzichtet wird.

Da zu dem Zeitpunkt der Herstellung der Keramiken aus den Pulvern dieser Serie von den Ergebnissen der Untersuchungen der nicht-stöchiometrischen Pulver der Serie 3:5 (siehe Abschnitt 4.2.1) bekannt war, dass ein Aluminiumüberschuss bei der Einwaage zu Al-Ausscheidungen in der Keramik führt, wurde die Herstellung von Keramiken aus den Pulvern P17 und P24 aufgegeben, da diese beiden Pulver mit 2 mol-% einen noch größeren Al-Überschuss enthielten, als das Pulver P16 mit nur 1 mol-% Al-Überschuss bei der Einwaage. Die Ergebnisse des Einflusses der Stöchiometrieabweichungen können durch die Untersuchungen an der Keramik aus dem Pulver P16 die Ergebnisse aus den Untersuchungen der Serie 3:5 bestätigen. Es folgt die Beschreibung der Ergebnisse der Sinterungen von Grünkörpern aus den behandelten Pulvern P9, P16 und P11.

### **Formgebung und Sinterungen der Grünkörper aus den Pulvern P9 und P16**

Die Keramiken aus den Pulvern P9.600,6. und P16.200,6.600,6. sind im Ablauf ihrer Herstellung nahezu analog. Beide Pulver wurden wieder mit der Formgebungsmethode kaltisostatisch bei 300 MPa für 30 s gepresst. Der Grünkörper wurde vor der nachfolgenden Sinterung wieder mit  $130^\circ\text{C}$  für 24 h in einem Muffelofen getrocknet. Die Sinterung

der Grünkörper erfolgte im YAG-Rohr.

Ein Unterschied im Herstellungsablauf besteht bei der Sinterung der Grünkörper. Der Grünkörper aus dem behandelten Pulver P9 wurde im Ofen 1 (Wolframheizer) und der Grünkörper aus dem behandelten Pulver P16 in Ofen 2 (Graphitheizer) gesintert. Aufgrund der unterschiedlichen Heiztechnik weichen die Sinterungsverläufe wieder leicht voneinander ab. Der Grünkörper aus dem behandelten Pulver P9 wurde mit 1800 °C für 20 h gesintert, mit einer Haltezeit bei 180 °C für 3 h und Rampen von 5 °/min) und der Grünkörper aus dem Pulver P16 entsprechend mit 1730 °C (gleiche Haltezeiten, gleiche Rampen).

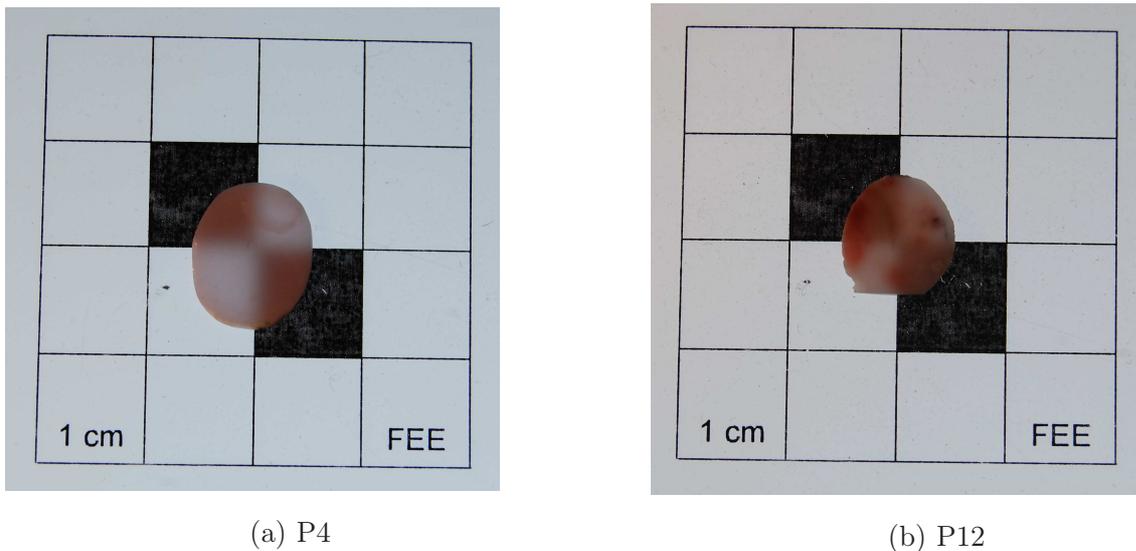


Abbildung 4.102 – Photos von Keramiken, die aus den Pulvern P9 und P16 hergestellt wurden.

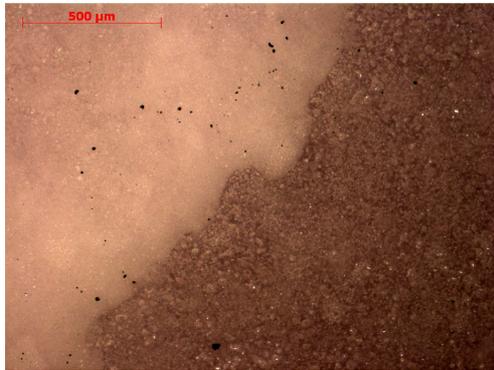
Aus den gesinterten Keramiken wurden wieder Scheiben herausgeschnitten und für weitere Untersuchungen geschliffen und poliert. Die Photos der Scheiben, siehe Abbildungen 4.102 (a) und (b), sind wieder auf dem Leuchttisch aufgenommen worden.

Beide Keramiken enthalten wieder dunkelgraue bis schwarze Punkte, die auf den Abrieb der Polierscheiben zurückzuführen sind. Grüne Verfärbungen am Rand oder beige Flecken auf der Oberfläche stammen vom Kleber, der bei der Befestigung der Keramiken zum Schneiden verwendet wurde, bzw. vom Kitt beim Aufkleben der Keramikscheiben während des Poliervorgangs.

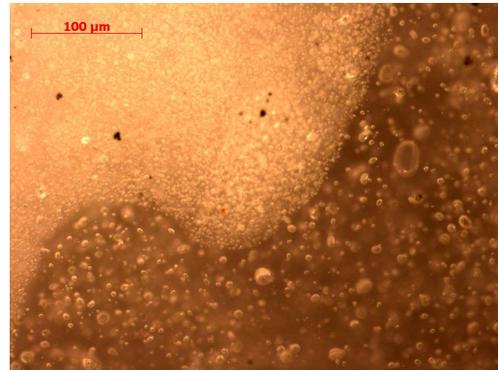
Die Scheibe der Keramik aus dem Pulver P9 ist durchgängig milchig hellgrau bis weiß. Sie enthält aber auch kleinere und größere Flächen, die opak-weiß sind (siehe Abbildung 4.102 (a)).

Neben ähnlichen milchig hellgrauen bis weißen Färbungen enthält die Scheibe der Keramik aus dem Pulver P16 zusätzlich rot gefärbte Bereiche, die eine wolkenartige Verteilung innerhalb der Oberfläche aufweisen. Reinigungsversuche mit Ethanol oder Aceton brach-

ten keinen Erfolg, weshalb davon ausgegangen wird, dass die roten Verfärbungen auch in die Tiefe der Scheibe reichen (siehe Abbildung 4.102 (b)).



(a) P9 - 500



(b) P9 - 100

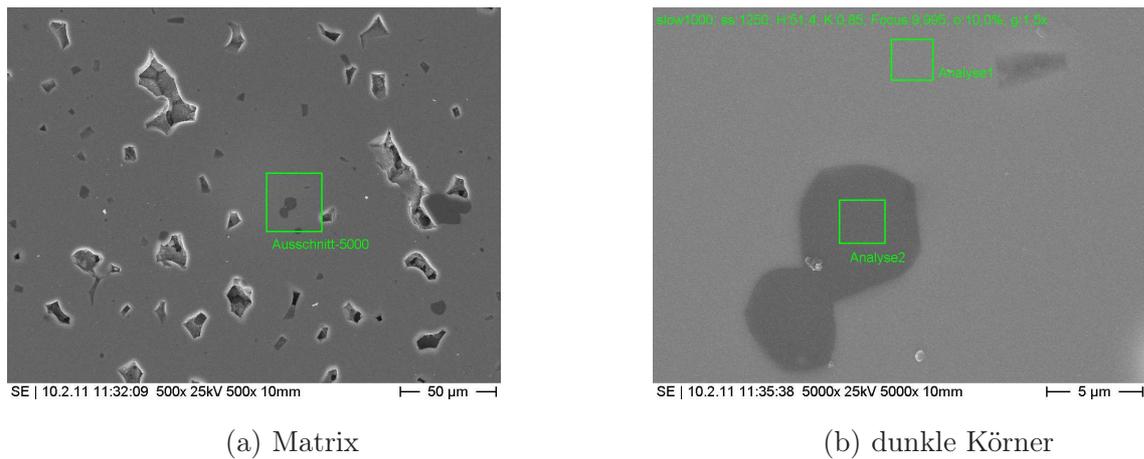
Abbildung 4.103 – Lichtmikroskopische Dunkelfeldbilder der Oberfläche der Keramik aus dem temperaturbehandelten Pulver P9.

**Ergebnisse der Sinterungen** Auf den Abbildungen der Scheibe der Keramik aus dem Pulver P9 4.103 (a) und (b) sind lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahmen einer Grenzregion zwischen einer opak weißen Fläche und einem eher hellgrauem Bereich dargestellt. Deutlich erkennbar ist auf Abbildung (a) die nahezu diskrete Farbveränderung von weiß nach dunkelgrau. Auf Bild (b) wird durch eine höhere Vergrößerung der Übergang optisch besser aufgelöst.

Es wird erkennbar, dass die Farbveränderung des Grenzbereichs durch die Porosität bestimmt wird. Die Inhomogenitäten der Farbverteilung sind auf die unterschiedliche Porengröße und Porenverteilung zurückzuführen. Der weiße Farbeindruck entsteht durch gestreutes Licht. Die dunkelgraue Matrix besteht aus transparentem Material.

Da die Scheibe keine Tendenz einer erhöhten Transmission zeigte und die Opazität auf die große Porosität zurückzuführen war, wurden weitere Versuche der Aufklärung der Eigenschaften nicht durchgeführt, weil ein Mehrwert an Informationen nicht erwartet wurde.

**REM-Untersuchung der Scheibe der Keramik aus dem Pulver P16** Bei der Scheibe der Keramik, die aus dem behandelten Pulver P16 hergestellt wurde, wurde neben der Aufklärung des Einflusses des Aluminiumüberschusses während der Einwaage, zusätzlich versucht die Herkunft der roten Färbung innerhalb der Keramik aufzuklären. Sekundärelektronenbilder der Oberfläche der Scheibe der Keramik aus einem Bereich mit roter Färbung zeigen neben offener und geschlossener Porosität zusätzlich dunkle Bereiche, die ähnliche Formen zeigen, wie die REM-Bilder der Scheibe der Keramik aus dem



(a) Matrix

(b) dunkle Körner

Abbildung 4.104 – Sekundärelektronenbilder der Oberfläche der Scheibe der Keramik aus dem Pulver P16. Das Bild (b) entspricht dem grün umrandeten Ausschnitt auf Bild (a). Die Analysen 1 und 2 entsprechen den Positionen der EDX-Messungen der Abbildungen 4.105.

Pulver P4.

Die geschlossene Porosität kann durch die scharfen Ecken und geraden Kanten von den Einschlüssen unterschieden werden. Oben rechts auf Bild 4.104 (b) ist eine geschlossene, kurz unter der Oberfläche liegende Pore erkennbar. Die Einschlüsse zeigen dagegen eher gerundete Ecken und Kanten, siehe Bild 4.104 (b) unten links. Dass sich offene und geschlossene Porosität durch den Grad der Grautönung unterscheiden, kann auf dem Bild 4.104 (a) erkannt werden. Unterhalb und links des grün markierten Bereichs finden sich geschlossene Poren, die sich teilweise zur Oberfläche hin öffnen.

Eine statistische Auswertung der Anzahl der Einschlüsse wurde nicht vorgenommen. Der subjektive Eindruck beim Durchsehen der Oberfläche ist jedoch, dass die Anzahl der Einschlüsse niedriger und auch die Größe der Einschlüsse geringer sind, als bei der Scheibe der Keramik aus dem Pulver P4.

Eine eindeutige Unterscheidung zwischen hellgrauer Matrix und dunkelgrauen, abgerundeten Einschlüssen lässt sich durch EDX-Messungen vornehmen. Spektrogramme der Messungen sind in den Abbildungen 4.105 (a) und (b) dargestellt.

Die EDX-Messungen ergeben, dass die auf den Sekundärelektronenbildern 4.104 (a) und (b) erkannten Einschlüsse nahezu vollständig aus Aluminiumoxid gebildet werden. Die Intensitätsspitze, die Yttrium innerhalb des Messbereiches in dem dunkelgrauen Einschluss zugeordnet werden kann, ist im Vergleich mit der Intensitätsspitze des Aluminiums sehr klein, erkennbar auf der graphischen Darstellung der dunklen Körner auf Abbildung 4.105 (b). Das Stoffmengenverhältnis, welches von der hellgrauen Matrix gemessen wird, entspricht, innerhalb eines gewissen Fehlerbereichs, dem Stoffmengenverhältnis, wie er von

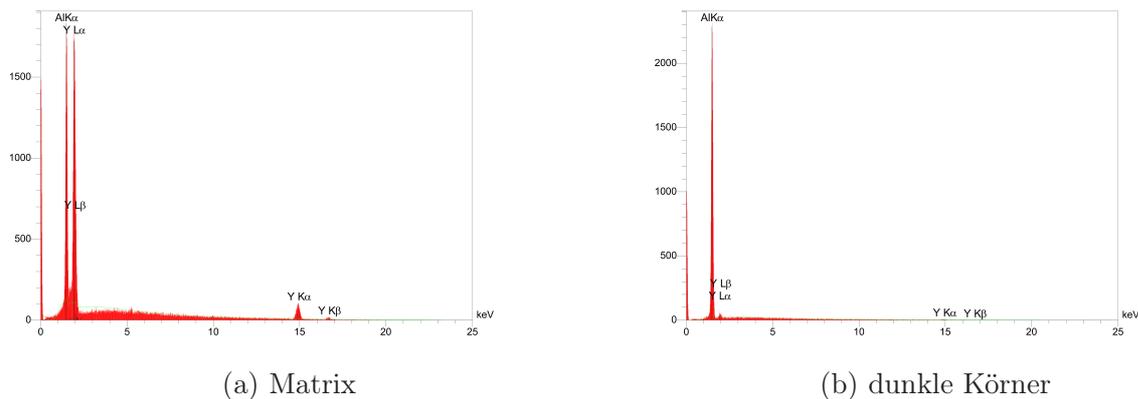


Abbildung 4.105 – Graphische Darstellung der EDX-Messungen auf der Scheibe der Keramik (siehe Abbildung 4.63), die aus dem Pulver P16 hergestellt wurde; Bild (a) zeigt das Spektrum der hellgrauen Matrix (Analyse 1) und Bild (b) das Spektrum der dunkelgrauen Körner (Analyse 2).

einem YAG-Einkristall gemessen wird. Numerisch sind die gemessenen Stoffmengenverhältnisse in der Tabelle 4.9 dargestellt.

**XRD-Messung der Keramikscheibe aus Pulver P16** Ein Vergleich der XRD-Messung der Keramikscheibe aus dem behandelten Pulver P16 mit den Röntgendiffraktogrammen aus Abschnitt 3.2 ergab, dass die Scheibe aus der Phase YAG besteht. Andere Phasen außer YAG konnten mit dem Röntgendiffraktometer nicht nachgewiesen werden. Die Messung ist aufgeführt in Abbildung 4.106.

Die Erklärung aus den beiden vorhergehenden Serien, dass nach der Sinterung weitere Phasen in den Keramiken einen Gewichtsprozentanteil  $< 5\%$  enthalten, ist somit verifiziert. Die Aluminiumoxidphasen, die mit der EDX ermittelt wurden, wurden mit der XRD nicht nachgewiesen.

**Interpretation der Untersuchungsergebnisse der Scheiben aus den Pulvern P9 und P16** Aus den Ergebnissen der Untersuchung der Keramikscheibe, die aus dem behandelten Pulvern P9 hergestellt wurde, lässt sich ablesen, dass die Verwendung einer zweiten Säure während der Auflösung, ohne die Veränderung weiterer Parameter bei der Herstellung des Pulvers, nicht zu einer gewünschten Verbesserung der Transmission der im Anschluss mit dem Pulver hergestellten Keramik führt. Es müssen somit noch weitere Parameter, wie z. B. der pH-Wert, wie aus den Ergebnissen der beiden vorhergehenden Serien angenommen werden kann, für die Erzielung einer Transmission bei der Herstellung eines Pulvers optimiert werden.

EDX-Messungen der Keramikscheibe des Pulvers P16											
Element	Linie	Intens.	Fehler	K	Kr	Gew.-%	Atom-%	ZAF	Formel	Oxid-%	Kationen
Analyse 1 - Matrix											
O						32.95	60.00	0.0000		0.00	0.00
Al	K $\alpha$	109.2	10.45	0.31	0.15	23.98	25.89	0.62	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45.31	0
Y	L $\alpha$	92.9	9.64	0.69	0.33	43.06	14.11	0.76	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54.69	0
				1.0000	0.47	100.00	100.00			100.00	0
Analyse 2 - dunkelgraue Körner											
O						46.58	60.00	0.0000		0.00	0.00
Al	K $\alpha$	236	15.36	0.98	0.35	51.91	39.65	0.66	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.07	0
Y	L $\alpha$	2.2	1.49	0.02	0.01	1.52	0.35	0.54	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.93	0
				1.0000	0.4601	100.00	100.00			100.00	0
Vergleichsanalyse YAG Einkristall											
O						32.73	60.00	0.0000		0.00	0.00
Al	K $\alpha$	1131.7	33.6407	0.3057	0.1462	23.52	25.57	0.6214	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44.44	2.56
Y	L $\alpha$	1004.0	31.6858	0.6943	0.3320	43.75	14.43	0.7588	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55.56	1.44
				1.0000	0.4781	100.00	100.00			100.00	4.00

Tabelle 4.9 – Auflistung der numerischen Informationen und Werte der EDX-Messungen auf Abbildung 4.105.

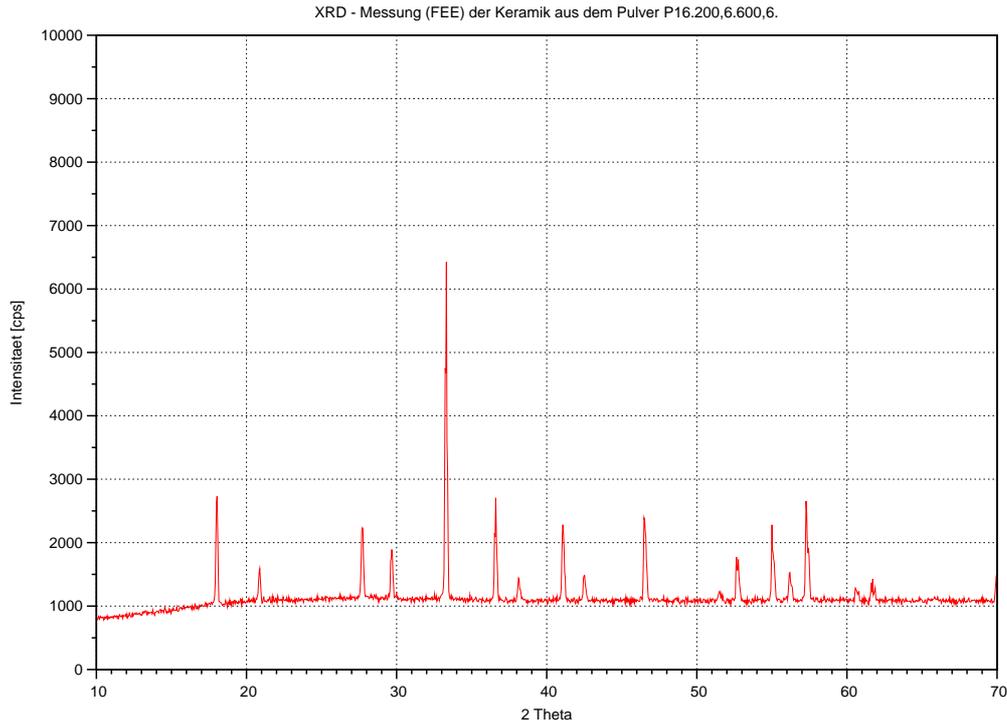


Abbildung 4.106 – Röntgendiffraktogramm der Scheibe der Keramik, die aus Pulver P16.200,6.600,6. gesintert wurde. Die gemessene Keramikscheibe ist aus dem gleichen Block geschnitten wie die Scheibe auf Abbildung 4.102 (b).

Die Ursache der roten Färbung konnte mit den zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden nicht aufgeklärt werden. SE- und BSE-Bilder (nicht gezeigt, da kein Informationsgewinn) der Oberfläche mit dem Rasterelektronenmikroskop erbrachten, neben den Einschlüssen, keine eindeutigen Kontrastunterschiede, die auf Veränderungen in der Elementverteilung schließen ließen. Auch mit EDX-Messungen an Bereichen, die eindeutig eine rote Färbung aufwiesen, konnten keine zusätzlichen Elemente, neben den Elementen Yttrium und Aluminium, gemessen werden. Ebenso wurde mit der XRD keine andere Phase als YAG aufgeklärt.

Da im Vergleich mit den Ergebnissen der Untersuchungen anderer Keramikscheiben als einzige Veränderung Schwefelsäure verwendet wurde, kann aber mit einiger Wahrscheinlichkeit behauptet werden, dass die roten Verfärbungen auf den Einfluss der Schwefelsäure zurückzuführen ist. Wie sich dieser Einfluss auswirkt, bleibt weiterhin ein Gegenstand möglicher nachfolgender Untersuchungen.

Grundsätzlich kann aus den Untersuchungsergebnissen geschlossen werden, dass der Einfluss eines Aluminiumüberschusses bei der Einwaage der Ausgangsstoffe während der Pulverherstellung sich eher nachteilig auf die spätere Transmission der Keramik auswirkt, da eine Phasenreinheit der späteren Keramik nicht mehr gewährleistet werden kann. Stöchiometrisch richtige Einwaagen am Anfang der Pulverherstellung und die Beibehaltung der stöchiometrischen Verhältnisse in der Fabrikationskette, sind somit von grundlegender

Bedeutung für eine spätere Transmission der Keramiken. Die aus den Untersuchungen der Serie 3:5 erhaltenen Ergebnisse können damit als bestätigt angesehen werden.

**Formgebungen und Sinterungen von Grünkörpern aus dem Pulver P11** Die Vorbereitung der Pulver für die Grünkörper aus dem temperaturbehandelten Pulver P11 verlief signifikant anders, als die der Keramiken aus den Pulvern P9 und P16. Die Keramiken aus dem Pulver P11 wurden in der zeitlichen Abfolge der Untersuchung wesentlich später hergestellt. Somit wurden bereits erworbene Erkenntnisse in den Fabrikationsweg mit einbezogen.

Die temperaturbehandelten Pulver erfuhren vor der Formgebung Mahlungen mit der im Abschnitt 3.5 vorgestellten Planetenmühle. Aus diesem behandelten und speziell vorbereiteten Pulver wurden zwei Keramiken hergestellt. Die Keramiken bekamen die Laufnummern 101 und 102 und werden im Text weiter unten anhand dieser Nummern unterschieden.

Des Weiteren wurden die Grünkörper der Pulver nicht wie bisher mit der kaltisostatischen Presse 2 erzeugt, sondern mit der kaltisostatischen Presse 3 (siehe Beschreibung siehe Abschnitt 3.6). Der aufgewendete Druck war entsprechend wesentlich geringer.

Verwendet wurden bei beiden Mahlungen Siliziumnitridbecher. Als Medium wurde jeweils Wasser verwendet. Die Entfernung des Wassers erfolgte über eine Eintrocknung durch eine leichte Erwärmung. Für die erste Mahlung wurden 30  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Kugeln verwendet, für die zweite 150 g  $\text{ZrO}_2$ -Kugeln. Bei beiden Mahlungen wurden Umdrehungen von  $850 \frac{1}{\text{min}}$  verwendet.

Das Pulver wurde nach den Mahlungen, bedingt durch die Agglomeration des Pulvers während des Trocknungsvorgangs, zusätzlich vor der Formgebung nochmals in Aceton in einem Achatmörser zerrieben. Auch hier erfolgte die Entfernung des Acetons durch Eintrocknung im Luftstrom, aber ohne eine Erwärmung.

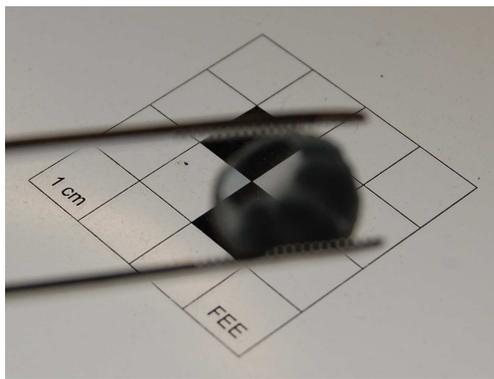
Gepresst wurde der Grünkörper der Keramik 101 in der kaltisostatischen Presse 3 bei 50 MPa für 10 s. Der Einfluss des Acetons machte sich bei der Wägung dieses Grünkörpers aufgrund der Verdunstung von Acetonresten trotz der vorangegangenen Trocknung durch einen stetigen Gewichtsverlust bemerkbar. Das Gewicht des Grünkörpers betrug zu Beginn der Wägung  $\approx 4,04$  g und sank innerhalb von Minuten auf  $\approx 3,73$  g.

Die Sinterung erfolgte im Ofen 2 bei  $1800^\circ\text{C}$  für 20 h mit einer Haltezeit bei  $180^\circ\text{C}$  für 3 h und Rampen von  $7^\circ/\text{min}$ ). Für diese Sinterung wurde wieder ein YAG-Rohr ohne Pulverbett verwendet. Das Vakuum war  $< 10^{-3}$ . Die Keramik wog nach der Sinterung 2,56 g.

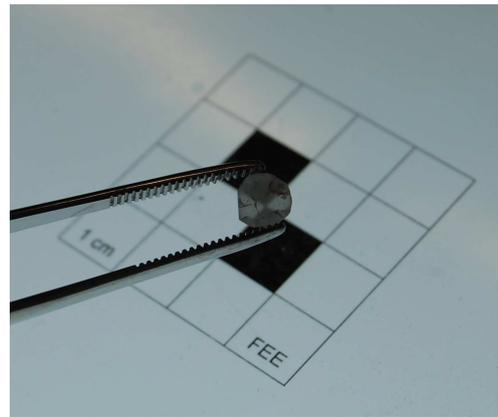
Der Grünkörper der Keramik 102 wurde ebenfalls in der kaltisostatischen Presse 3 bei 50 MPa gepresst, dem Druck aber für 10 min ausgesetzt. Der Grünkörper wog nach der Pressung ungetrocknet 0,75 g. Der Grünkörper wurde chronologisch wesentlich später hergestellt als der der Keramik 101, weshalb das Aceton bei der Wägung vermutlich keinen

Einfluss mehr ausübte. Da die Menge des Pulvers sehr gering war, wurde der Grünkörper bei der Formgebung vor dem Verpressen durch manuelles Verschieben des Pulvers in dem Kondom in die Form eines kleinen Quaders zurechtgedrückt.

Die Sinterung erfolgte ebenso im Ofen 2, aber bei 1750 °C für 10 h mit einer Haltezeit bei 200 °C für 3 h und Rampen von 5 °/min. Auch hier wurde ein YAG-Rohr ohne Pulverbett als Aufbewahrung des Grünkörpers im Ofen verwendet. Das Vakuum war wieder  $< 10^{-3}$  und die Keramik wog nach der Sinterung noch 0,56 g.



(a) 101



(b) 102

Abbildung 4.107 – Photos von Scheiben aus Keramiken, die aus dem Pulver P11 hergestellt wurden. Die Photos zeigen eine qualitative Darstellung der Transluzenz über die Fokussierung einer graphischer Konstruktion mittels eines digitalen Photoapparates.

**Ergebnisse der Sinterungen der Grünkörper aus dem Pulver P11** Aus den beiden Keramiken 101 und 102 wurden wieder Scheiben geschnitten und entsprechend doppelseitig für weitere Untersuchungen geschliffen und poliert. Photos der Scheiben sind auf den Abbildungen 4.107 (a), Scheibe der Keramik 101, und (b), Scheibe der Keramik (102), aufgeführt. Durch die transluzenten Bereiche der beiden Keramiken lässt sich eine ungefähr 5 cm entfernte schwarz-weiß Graphik mit dem verwendeten Photoapparat fokussieren.

**Transmission der Keramikscheibe aus dem Pulver P11 - 101 + 102** Die Transmission der beiden Scheiben ließ sich mit dem im Abschnitt 3.9.2 vorgestellten Spektrometer quantitativ bestimmen. Dargestellt ist die Transmission beider Scheiben in Abbildung 4.108.

Unterschiede in der Transmission der beiden Scheiben bei 1064 nm sind deutlich feststellbar. Die Scheibe der Keramik 101 zeigt eine Transmission von rund 73 % bei einer Scheibendicke von 1,23 mm. Die Scheibe der Keramik 102 weist dagegen mit  $\approx 23\%$  bei

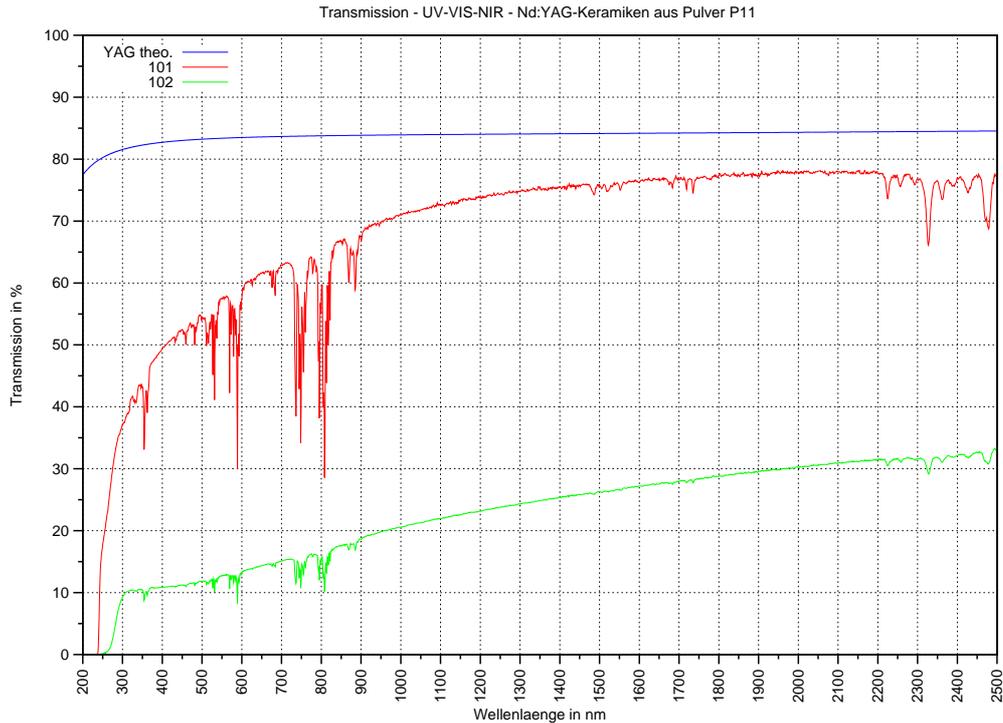


Abbildung 4.108 – Darstellung der Transmission der Keramikscheiben aus Abbildung 4.107 (a) und (b). Die rote Linie entspricht der Transmission der Scheibe der Keramik 101 und die grüne Linie der Transmission der Scheibe der Keramik 102. Die blaue Linie ist wieder die theoretisch mögliche Transmission eines YAG Kristalls.

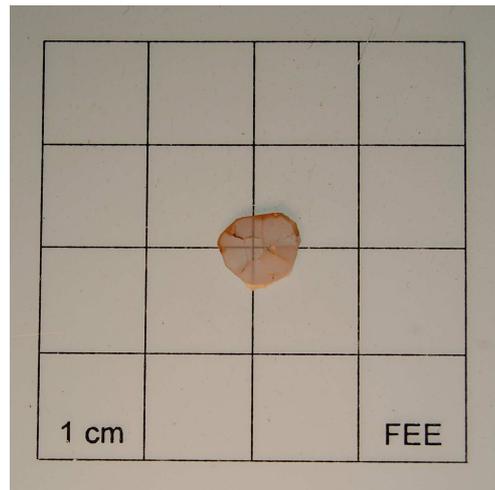
einer Scheibendicke von 0,76 mm eine signifikant geringere Transmission auf. Die Scheibe aus der Keramik 102 wurde in der Mitte gemessen und die Scheibe aus der Keramik 102 am Rand. Ein Vergleich mit dem im Abschnitt 3.9.2 aufgeführten Spektrum eines Nd:YAG-Einkristalls zeigt, dass die Absorptionsspitzen in beiden Spektrogrammen eindeutig der Absorption des Neodyms entsprechen.

**Gefüge der Keramikscheibe aus dem Pulver P11 - 101 + 102** Der Bereich mit der offenkundig hohen Transluzenz der Scheibe der Keramik 101 erscheint nahezu porrenfrei, dargestellt auf Abbildung 4.109 (a). Der transluzente Bereich ist durchsetzt mit kleinen schwarzen Punkten. Diese nehmen aus der Mitte heraus zum Rand hin in ihrer Anzahl ab. Die opaken Bereiche dieser Scheibe erscheinen dunkelgrau, grünlich, durchzogen von Linien. Die Linien sind ähnlich transparent, wie der zu Beginn beschriebene Bereich.

Die Scheibe aus der Keramik 102 zeigt neben der hohen Porosität eine große Anzahl von Rissen, die die Scheibe ganzheitlich durchziehen (siehe Abbildung 4.109 (b)). Die Verteilung der Porosität ist inhomogen. In der Mitte der Scheibe erscheint die Scheibe transluzenter. Am Rand ist sie weniger transluzent. Des Weiteren ist die Farbe der Scheibe 102, im Gegensatz zur Scheibe aus der Keramik 101, eher rötlich.



(a) 101



(b) 102

Abbildung 4.109 – Photos von Scheiben aus Keramiken, die aus dem Pulver P11 hergestellt wurden. Draufsichtdarstellungen zur Verdeutlichung von in den Scheiben inkorporierten Strukturmerkmalen.

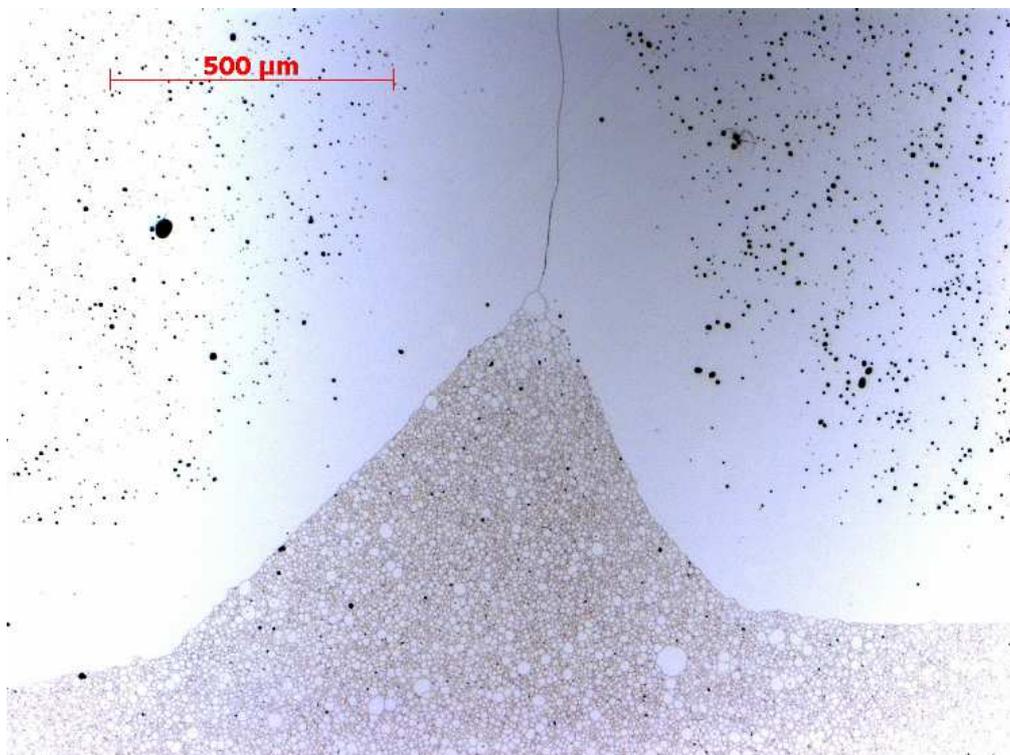


Abbildung 4.110 – Hellfeldaufnahme eines Bereichs der Scheibe aus der Keramik 101, welche in Abbildung 4.109 (a) aufgeführt wird. Die Aufnahme zeigt das Gefüge der Scheibe. Dargestellt ist der Übergang eines weißen Bereichs in eine transluzenten.

Eine lichtmikroskopische Aufnahme aus dem Übergangsbereich zwischen transluzenter Fläche, transluzenter Linie und den opaken, grünlich-grauen Flächen der Scheibe aus der Keramik 101 offenbart das Gefüge. Für diese Aufnahme ist die Scheibe bei 1400 °C für 2 h mit Rampen von 300 °/h thermisch an Luft geätzt worden.

Die transluzente Fläche besteht aus polykristallem Material mit Korngrößen zwischen  $\approx 1 \mu\text{m}$  bis  $\approx 10 \mu\text{m}$ , wobei einzelne Körner innerhalb des polykristallinen Bereichs auch sehr viel größere Durchmesser aufweisen können. Des Weiteren enthalten die Körner des polykristallinen Bereichs hauptsächlich intragranulare Poren. Intergranulare Porosität wurde in diesem Bereich nur vereinzelt beobachtet.

An den polykristallinen Bereich schließen sich auf dem Bild nach oben hin zwei Riesenkörner an, die durch eine Korngrenze voneinander getrennt sind. Die Korngrenze verläuft als schwarze Linie in der Mitte des Bildes. Beide Riesenkörner enthalten eine große Anzahl intergranularer Poren, wobei die Porosität eine bestimmte Verteilung innerhalb der Körner zeigt. Es existiert eine relativ diskrete Grenze zwischen einem Bereich innerhalb der Riesenkörner und dem Bereich zum Rand der Korngrenze bzw. dem polykristallinen Bereich hin. Die Porosität innerhalb dieses Streifens ist im Vergleich mit den restlichen Riesenkörnern relativ porenfrei. Aufgrund der Auswertungen der Photographien der Scheiben der Keramik 102 wurden keine Gefügeuntersuchung durchgeführt, da kein Mehrwert an Information erwartet wurde.

**XRD-Messung der Keramikscheibe aus Pulver P11** Um aufzuklären, ob die Scheibe aus der Keramik 101 neben YAG noch weitere Phasen enthält, wurde von der Scheibe ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen. Die Messung ist in Abbildung 4.111 enthalten.

Ein Vergleich der gemessenen Intensitätsspitzen mit den Intensitätsspitzen eines Diffraktogramms eines pulverisierten YAG-Einkristalls ergab (siehe Abschnitt 3.2), dass die Scheibe eindeutig aus YAG besteht. Andere Phasen neben YAG konnten nicht ermittelt werden. Der Verlauf des Untergrunds ist auf die Messbedingungen zurückzuführen. Die Keramikscheibe lag auf einem Glasprobenträger. Der Anstieg des Untergrundes bei kleineren Winkelwerten entsteht durch eine Überstrahlung der Probe zu Beginn der Messung.

Von der Scheibe 102 wurde kein Röntgendiffraktogramm aufgenommen. Es war nicht genügend Probenmaterial vorhanden, um eine XRD-Analyse anzufertigen.

**Interpretation der Sinterungen aus dem Pulver P11** Risse innerhalb der Scheibe 102 können auf bei der Formgebung induzierte mechanische Spannungen zurückgeführt werden. Die Scheibe 101 enthält dagegen keine sichtbaren Risse. Sie enthält opake Riesenkörner, die durch Korngrenzen voneinander getrennt sind.

Der Unterschied im Gefüge zwischen den Scheiben der Keramiken 101 und 102 ist ver-

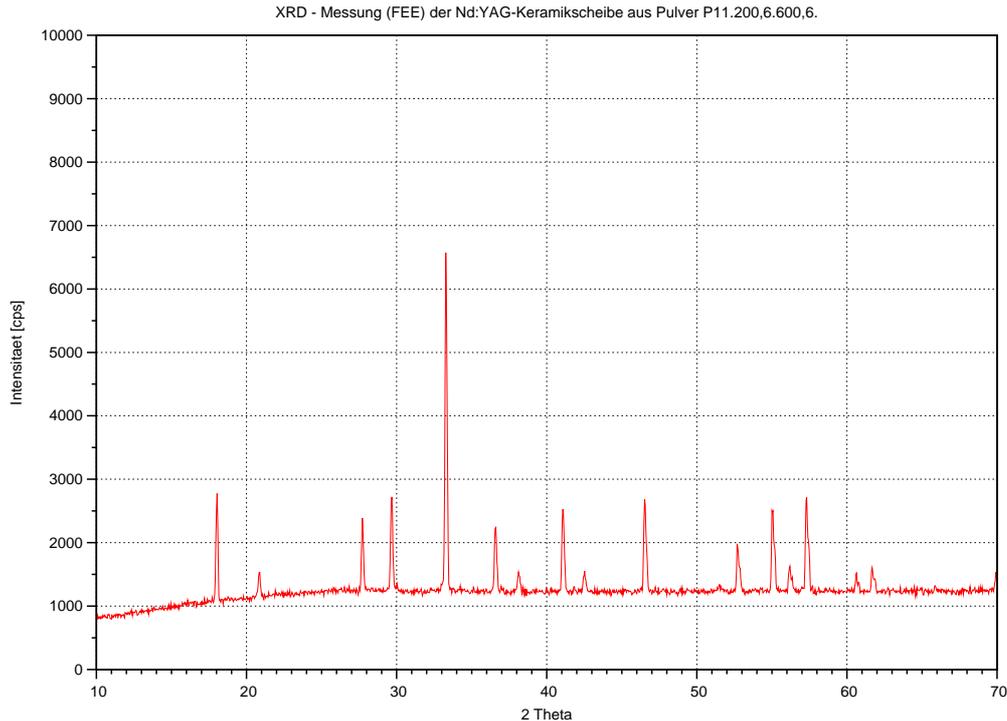


Abbildung 4.111 – Röntgendiffraktogramm der Scheibe der Keramik, die aus Pulver P11.200,6.600,6. gesintert wurde. Die gemessene Keramikscheibe ist aus dem gleichen Block geschnitten wie die Scheibe auf Abbildung 4.107 (a).

mutlich auf die unterschiedlichen Sinterungsbedingungen zurückzuführen. Da die Sinterungstemperatur der Probe 101 bei 1800 °C lag, im Gegensatz zu 1750 °C bei der Probe 102, sind Teile der Keramik 101 beim Sinterungsprozess aufgeschmolzen. Die Riesenkörner deuten auf ein unkontrollierbares Wachstum durch eine flüssige Phase beim Sinterungsprozess hin. Wie im Abschnitt 3.7.1 angedeutet, lag die reale Temperatur im Ofen 2 bei der Sinterung der Keramik 101 vermutlich deutlich über 1800 °C.

Die Unterschiede in der Transmission der beiden Scheiben können wieder auf die offensichtliche unterschiedliche Porosität zurückgeführt werden. Gerade die Scheibe 102 enthält eine große Anzahl von Poren. Im Gegensatz dazu enthält der polykristalline Bereich der Scheibe der Keramik 101 nahezu keine Poren. Diese unterschiedlichen Eigenschaften der Keramiken lassen sich mit der Transmissionsmessung quantifizieren.

Weiterhin ist nach der Sinterung der Keramik 101 mit der XRD-Analyse nur die Phase YAG messbar. Mit der Gefügeuntersuchung wurden keine weiteren Phasen festgestellt. Es ist somit anzunehmen, dass die Keramik 101 mit hoher Wahrscheinlichkeit rein aus der stöchiometrischen Zusammensetzung YAG besteht.

Die Kombination der veränderten Herstellungsbedingungen mit der Verwendung dreier Säuren für die Auflösung der Ausgangsstoffe und die komplexere Nachbearbeitung des getrockneten Pulvers durch die Verknüpfung von Temperaturbehandlungen und Mahlprozessen, führt nach der Sinterung von Grünkörpern aus dem Pulver P11 zu Keramiken

zu einer quantifizierbaren Transmission von Scheiben aus den Keramiken.

Bei den Herstellungsbedingungen des Pulvers P11 ist zu beachten, im Vergleich mit den anderen Pulvern dieser und Pulvern der beiden vorhergehenden Serien, dass der pH-Wert der Suspension nach der Ausfällung des Pulvers P11 signifikant niedriger war. Die Wechselbeziehung aus pH-Wert und Ionengehalt der Fällungslösung beeinflusst damit, wie schon zuvor angenommen, die Stöchiometrie und andere Eigenschaften, wie die z. B. die Morphologie der Pulver. Sie wirkt sich damit nachfolgend auf die Sinterung der Grünkörper aus, die aus diesem Pulver hergestellt wurden, und weiterführend auf die Qualitäten der Keramiken.

Somit sind neben der Verwendung von drei Säuren und der komplexen Behandlung der Pulver nach der Trocknung möglicherweise auch die Ausfällungsbedingungen für die verbesserte Transmission mit verantwortlich. Es ist bei dieser Einschätzung jedoch zu beachten, dass die Sinterungsbedingungen die Bildung der transluzenten Bereiche erheblich mitbestimmen. Auf den Einfluss der veränderten Ausfällungsbedingungen auf die Pulverentwicklung und damit auf die spätere Transmission der Keramiken wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

#### 4.2.4 Die Serie Ausfällung – Veränderung der Ausfällungsbedingungen

Herstellungsbedingungen der Serie Ausfällungsbedingungen			
	P1	P8	P20
HNO <sub>3</sub> in ml	264	120	264
HCl in ml	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in ml	-	-	-
AHC in g	364	250	364
H <sub>2</sub> O in l	2	1	2
pH <sub>A</sub>	-	8,73	8,04
pH <sub>E</sub>	-	7,73	6,81

Tabelle 4.10 – Auflistung der Herstellungsbedingungen der Serie Veränderung der Ausfällungsbedingungen. Die Liste ist numerisch geordnet. Die pH-Werte des Pulvers P1 sind nicht gemessen worden.

Aufgrund der Ergebnisse aus den vorhergehenden Pulverserien wurden Untersuchungen hinsichtlich des Einflusses der Ausfällungsbedingungen durchgeführt. Zu dieser Serie zählen in numerischer Reihenfolge die drei Pulver P1, P8 und P20. Alle drei Pulver der Serie sind stöchiometrische YAG-Einwaagen. Die Herstellungsbedingungen der Pulver sind in Tabelle 4.10 aufgeführt.

Chronologisch ist das Pulver P1 das erste der gesamten Untersuchungsreihe, weshalb ei-

nige Untersuchungen an diesem Pulver nicht durchgeführt wurden. Mit diesem Pulver wurde zu Beginn der Untersuchungsreihe ursprünglich allgemein der Ablauf der Pulverherstellung trainiert. Das Pulver P8 wurde zeitlich in der Mitte und das Pulver P20 relativ am Ende der gesamten Arbeit hergestellt.

Beim Pulver P1 ist das für die Lösung der Ausgangsstoffe verwendete Volumen an  $\text{HNO}_3$  mit 264 ml deutlich höher als bei allen anderen hergestellten Pulvern. Dieses Volumen entspricht ungefähr der vierfachen Menge an benötigten Säureanteilen für eine Lösung der Ausgangsstoffe. Die Verwendung der vierfachen Menge beruht wieder auf der Überlegung einer schnelleren Auflösung der Rohstoffe (ähnlich wie bei der Serie 3:5). Für die AHC-Lösung wurden 364 g auf 21  $\text{d}^{\text{H}_2\text{O}}$  verwendet, welches einer untersättigten  $\approx 2$  M-Lösung gleichkommt.

Beim Pulver P8 entsprechen die Herstellungsbedingungen mit  $V(\text{HNO}_3) = 120$  ml und  $m(\text{AHC}) = 250$  g auf  $V(\text{d}^{\text{H}_2\text{O}}) = 11$  den Bedingungen der Serie 3:5. Das Pulver wird dennoch zu dieser Serie gezählt, da die Gesamtmenge an verwendetem AHC geringer ist, obwohl das Verhältnis von  $m(\text{AHC})$  zu  $V(\text{d}^{\text{H}_2\text{O}})$  dem der Serie 3:5 entspricht. Die verwendete AHC-Menge entspricht der Menge des Pulvers P11. Beim Pulver P11 wurden jedoch zusätzlich die Säuren  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  für die Lösung der Ausgangsstoffe verwendet.

Das Pulver P20 ist ein Vergleichspulver für das Pulver P1. Um die Herstellungsbedingungen des Pulvers P1 nachzuvollziehen, wurde das Pulver P20 mit den gleichen Maßangaben wie das Pulver P1 hergestellt. Für die Lösung der Ausgangsstoffe wurde wieder 264 ml  $\text{HNO}_3$  verbraucht. Die Ausfällung erfolgte wieder in einer Lösung aus 364 g AHC auf 21  $\text{d}^{\text{H}_2\text{O}}$ .

Die Fällung des Pulvers P1 verlief noch ohne den Einsatz einer Schlauchpumpe, wie sie ab dem Pulver P2 zum Einsatz kam. Für die Fällung wurde die Säurelösung des Pulvers P1 direkt in die AHC-Lösung geschüttet. Das Pulver P8 wurden mit der Tropfmethode hergestellt. Beim Pulver P20 wurde die Säurelösung in die AHC-Lösung injiziert.

Die pH-Werte des Pulvers P1 wurden nicht protokolliert, da es, wie schon erwähnt, ein Testpulver zur Übung der Produktionsabläufe war. Beim Pulver P8 ist der pH-Wert am Ende der Ausfällung  $\text{pH} = 7,73$  und liegt im Muster der Pulverserie 3:5. Der pH-Wert der AHC-Lösung nach der Fällung des Pulvers P20 ist mit  $\text{pH} = 6,81$  im Vergleich mit den bisher registrierten pH-Werten der niedrigste gemessene Wert.

Nach der Fällung des Pulvers P1 wurde die Masse des Gels in zwei Teile getrennt. Ein Teil des Gels wurde in einer Schale aus Platin in einem Muffelofen bei  $110^\circ\text{C}$  für 10 h an Luft getrocknet. Bei dem zweiten Teil der Masse wurde die Feuchtigkeit mit der Gefriertrocknungsanlage entfernt. Dies diente der Feststellung, ob die Trocknungsart für die Pulverentwicklung von Bedeutung ist.

Während der Filtration des Pulvers P20 entmischte sich die Suspension in der Nutsche und es konnten zwei Phasen beobachtet werden. Die Dauer der Filtration war mit rund

4 h fast doppelt so lang wie die Filtration des Pulvers P8. Die Filtration des Pulvers P8 dauerte rund 2 h.

### ICP Untersuchung der Serie Ausfällungsbedingungen

ICP-Messungen der Serie Ausfällungsbedingungen			
in mg/l	P1	P8	P20
Y	-	7,8	-
Al	-	1,9	-
Nd	-	0,3	-
pH <sub>Ende</sub>	-	7,73	6,81

Tabelle 4.11 – Auflistung der Kationenkonzentrationen der Restlösungen der Serie Ausfällungsbedingungen und zum Vergleich die gemessenen pH-Werte der Suspension nach der Ausfällung. Die Pulver sind chronologisch aufgeführt. Die Konzentrationen der Pulver P1 und P20 wurden nicht gemessen.

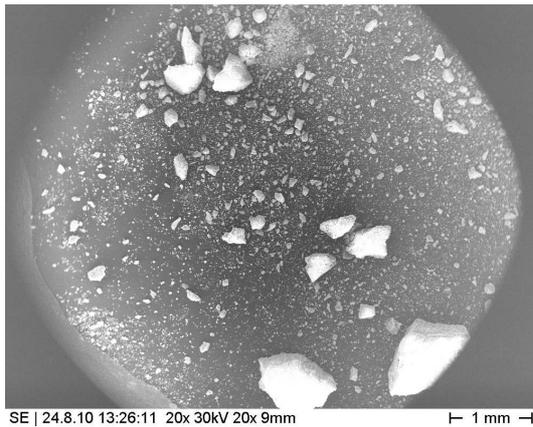
Die Ergebnisse der ICP-Untersuchung der Restlösungen der Serie hinsichtlich der Veränderung der Ausfällungsbedingungen, dargestellt in Tabelle 4.11, beschränken sich auf die Angabe der Ionenkonzentrationen der Restlösung des Pulvers P8. Die Ionenkonzentrationen der Restlösungen der Suspensionen der anderen Pulver wurden aufgrund technischer Probleme nicht bestimmt. Die Yttriumkonzentration der Restlösung des Pulvers P8 beträgt 7,8 mg/l, die Aluminiumkonzentration 1,9 mg/l und die Neodymkonzentration 0,3 mg/l.

**Interpretation der ICP-Untersuchung** Die Al-Ionenkonzentration der Restlösung des Pulvers P8 entspricht am ehesten den Ergebnissen der Al-Konzentrationen der Serie 3:5. Der pH-Wert am Ende der Ausfällung entspricht auch eher jenen der Serie 3:5. Die Yttrium- und Neodym-Konzentrationen liegen im Vergleich mit jenen Ergebnissen aber niedriger und ähneln den Konzentrationen des Pulvers P11, obwohl der pH-Wert am Ende der Fällung relativ hoch war.

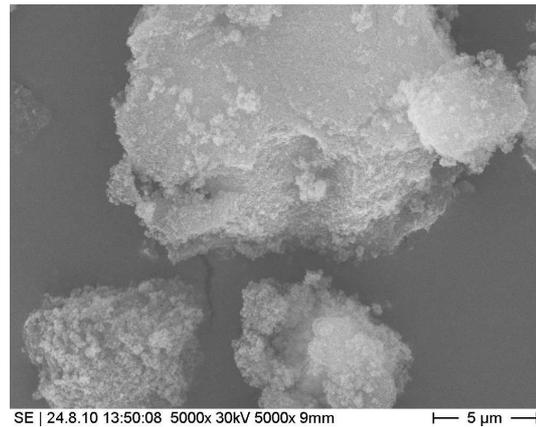
Die Gesamtmenge an verwendetem AHC ist beim Pulver P8 mit 250 g geringer als bei den Pulvern der vorhergehenden Serien. Wenngleich das verwendete H<sub>2</sub>O-Volumen mit 1 l zu einem ähnlichen Konzentrationsverhältnis in der Ausfällungslösung führt, wie die Verwendung von 500 g AHC auf 2 l H<sub>2</sub>O, scheint die geringere Menge von 250 g AHC die Ionenkonzentration des Yttriums und des Neodyms in der Restlösung nachhaltig zu beeinflussen und damit auch das Stoffmengenverhältnis in dem Pulver.

## REM Untersuchung der Serie Ausfällungsbedingungen

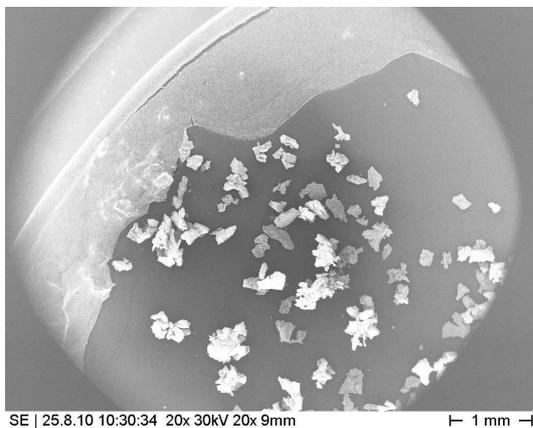
**Das Pulver P1** Die REM-Aufnahmen des Pulvers P1 zeigen die beiden oben genannten Pulverproben: getrocknet an Luft und gefriergetrocknet. Beide Proben wurden nach der Trocknung mit 800 °C für 6 h behandelt. Auf den Abbildungen 4.112 (a) und (b) ist die Morphologie der an Luft getrockneten behandelten Pulverprobe dargestellt und die Abbildungen (c) und (d) veranschaulichen die Morphologie der gefriergetrockneten behandelten Pulverprobe.



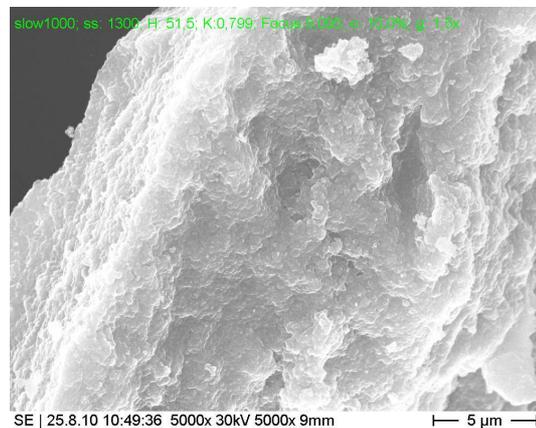
(a) Pulver P1.luft.800,6.



(b) Pulver P1.luft.800,6.



(c) Pulver P1.gefrier.800,6.



(d) Pulver P1.gefrier.800,6.

Abbildung 4.112 – Sekundärelektronenbilder des Pulvers P1. Übersichtsaufnahmen über die Morphologien bei verschiedener Trocknungsarten des Gels. Die beiden oberen Bilder (a) und (b) zeigen eine Pulverprobe des Pulvers P1, bei der das Gel nach der Fällung an Luft getrocknet ist. Im Gegensatz dazu ist auf den unteren Bilder (c) und (d) eine Pulverprobe zu sehen, bei der das Gel nach der Fällung gefriergetrocknet wurde.

Das an Luft getrocknete Pulver zeigt neben sehr feinen Agglomeraten mit Durchmessern  $\leq 50 \mu\text{m}$ ) auch sehr große, deren Durchmesser Werte  $\geq 1 \text{ mm}$  sein können (siehe Abbil-

dung 4.112 (a)). Die Agglomerate selber besitzen durchgängig gerüstartige Substrukturen, siehe Abbildung 4.112 (b), welche deutlich kleiner sind als  $1\ \mu\text{m}$ . Aufgebaut werden die Agglomerate bzw. die Substrukturen hauptsächlich aus den bekannten ellipsoiden Objekten. Die ellipsoiden Objekte sind untereinander teilweise durch schmale Sinterhalse miteinander verbunden.

Rautenförmige Blättchen treten im Pulverhaufwerk nur vereinzelt auf. Sie sind, analog mit dem Pulver P11, mit ellipsoiden Objekten bedeckt.

Im Gegensatz zur luftgetrockneten Pulverprobe sind die Abmessungen der Agglomerate der gefriergetrockneten Probe eher einheitlich mit Durchmessern um die  $500\ \mu\text{m}$ . Bruchstücke der Agglomerate können aber auch wesentlich kleiner sein, dargestellt auf Abbildung 4.112 (c).

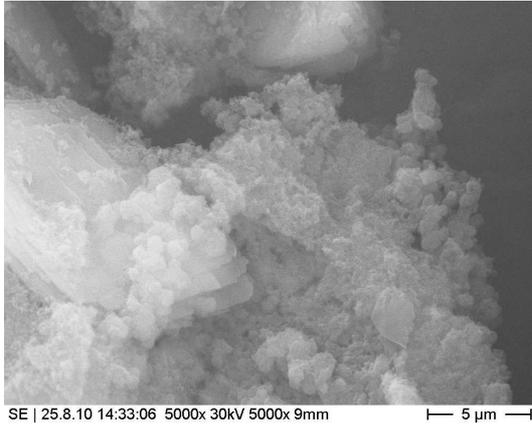
In der Struktur der gefriergetrockneten Agglomerate sind keine individuellen Objekte wie Ellipsoide oder rautenförmige Blättchen erkennbar (siehe Abbildung 4.112 (d)). Die Struktur besteht eher aus miteinander verwachsenen Massen. Die Übergänge zwischen einzelnen Massen verschwimmen.

**Das Pulver P8** Die Bilder des Pulvers P8 zeigen das unbehandelte Pulver und eine Probe, die mit  $600\ ^\circ\text{C}$  für 6 h behandelt wurde. Dargestellt werden die beiden Pulverproben auf den Abbildungen 4.113 (a) bis (d). Im Pulverhaufwerk des Pulvers P8 befinden sich, wie es auch aus der Serie 3:5 bekannt ist, die beiden Objektarten der rautenförmigen Blättchen und der ellipsoiden Partikel.

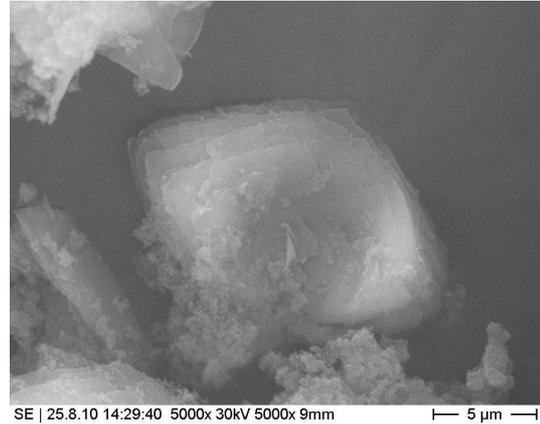
Auf Abbildung 4.113 (a) ist links im Bild eine schräg liegende, schichtartig aufgebaute rautenförmige Flocke zu sehen, auf Abbildung 4.113 (b) direkt in der Mitte des Bildes. Die Längsachse der rautenförmigen Blättchen können Werte  $\geq 15\ \mu\text{m}$  annehmen, treten aber auch kleiner auf. Die Oberflächen der Blättchen sind glatt, die Ränder dagegen leicht gezackt.

Die Ellipsoide zeigen im unbehandelten Pulver P8 durchschnittlich Durchmesser von  $\approx 1\ \mu\text{m}$  bis  $\approx 0,1\ \mu\text{m}$  und bilden entsprechende Agglomerate, dargestellt auf Abbildung 4.113 (a) mittig und auf Abbildung 4.113 (b) links unten. Die individuellen Partikel sind nicht untereinander verbunden, sondern erscheinen miteinander verklebt.

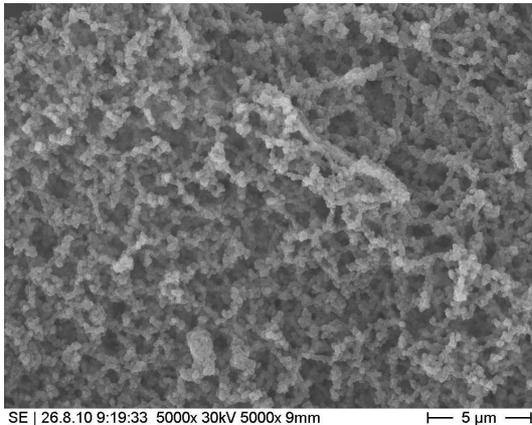
Nach der Temperaturbehandlung einer Pulverprobe des Pulvers P8 sind beide Objektarten weiterhin im Pulverhaufwerk vorhanden. Die Morphologie der Objekte hat sich aber gewandelt. Die rautenförmigen Plättchen zeigen deutliche Zersetzungserscheinungen, erkennbar auf Abbildung 4.113 (d) in der Mitte liegend. Die Zacken der Ränder sind ausgeprägter und die Oberflächen der Blättchen sind nach der Temperaturbehandlung von Rissen durchzogen (siehe die grünen Pfeile auf Abbildung 4.113 (d)). Die Abmessungen der Plättchen entsprechen mit  $\approx 5\ \mu\text{m}$  aber immer noch denen des unbehandelten Pulvers. Die Ellipsoide der behandelten Pulverprobe bilden im Gegensatz zu den Ellipsoiden des



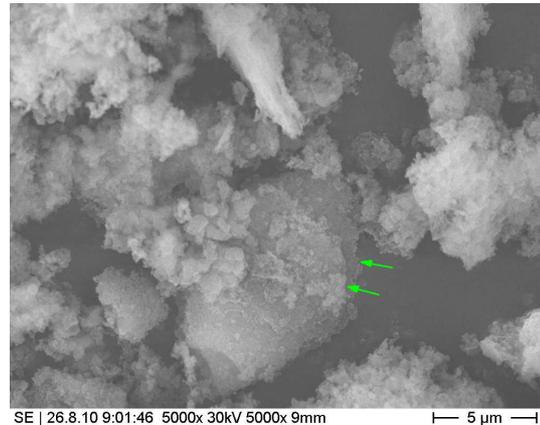
(a) Pulver P8.unbehandelt.



(b) Pulver P8.unbehandelt.



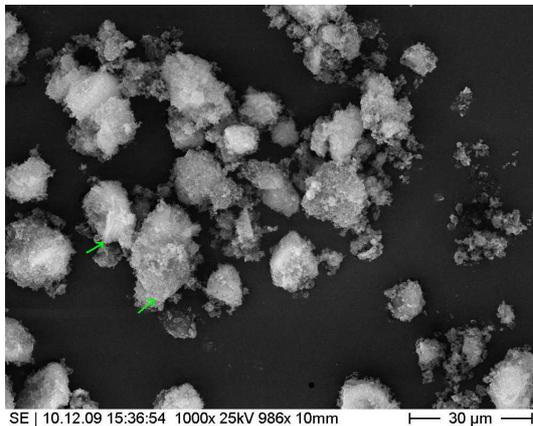
(c) Pulver P8.600,6.



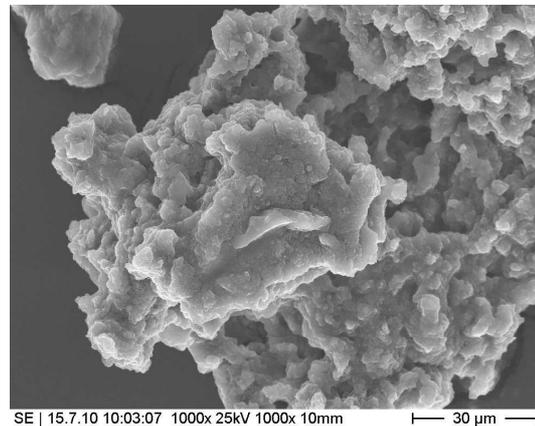
(d) Pulver P8.600,6.

Abbildung 4.113 – Sekundärelektronenbilder des Pulvers P8. Unterscheidung der Morphologien des unbehandelten Pulvers (Bilder (a) und (b)) und einer mit 600 °C für 6 h behandelten Pulverprobe (Bilder (c) und (d)). Die beiden grünen Pfeile auf Abbildung (d) deuten auf die Kanten von einer liegenden Flocke der rautenförmigen Objektart.

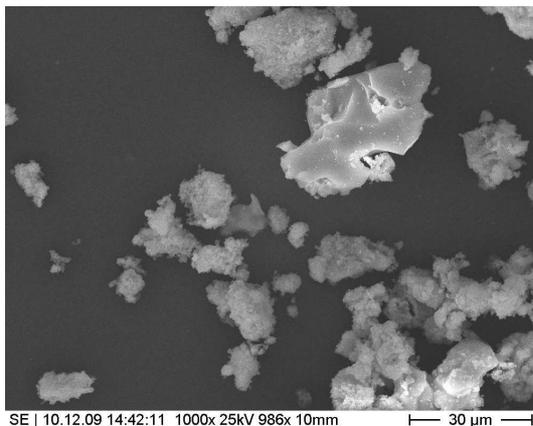
unbehandelten Pulvers nun teilweise weitmaschige Gerüste von Agglomeraten, bei denen die einzelnen Partikel durch Sinterhalse miteinander verbunden sind (siehe Abbildung 4.113 (c)). Die durchschnittlichen Abmessungen der Ellipsoide erscheinen im visuellen Vergleich der Abbildungen des unbehandelten Pulvers leicht angewachsen.



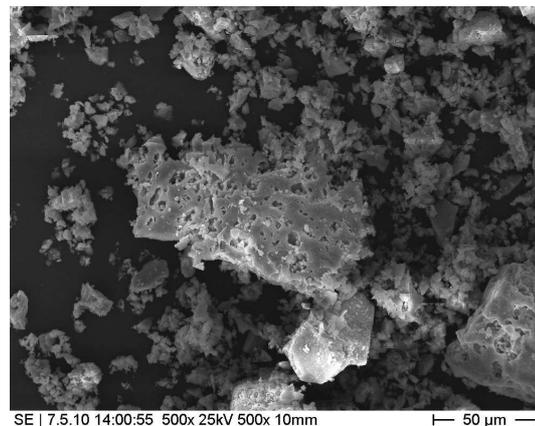
(a) Pulver P20.unbehandelt.



(b) Pulver P20.200,3.



(c) Pulver P20.600,10.



(d) Pulver P20.1000,3.

Abbildung 4.114 – Sekundärelektronenbilder des Pulvers P20. Bild (a): Morphologien des unbehandelten Pulvers, Bild (b): eine mit 200 °C für 3 h behandelte Pulverprobe, Bild (c): eine Pulverprobe behandelt mit 600 °C für 10 h und Bild (d): eine mit 1000 °C für 3 h behandelte Pulverprobe. Die grünen Pfeile auf Bild (a) deuten auf Blätter der rautenförmigen Objektart, die mit Ellipsoiden bedeckt sind.

**Das Pulver P20** Auf den Abbildungen 4.114 (a) bis (d) sind Beispiele der Morphologien des Pulvers P20 aufgeführt. Dargestellt ist das gefriergetrocknete Pulver und mit verschiedenen Temperaturen behandelte Pulverproben.

Auf Bild (a) der Abbildung 4.114 ist das gefriergetrocknete Pulver aufgeführt. Im Haufwerk des gefriergetrockneten Pulvers P20 sind hauptsächlich kleine Ellipsoide erkennbar,

deren Durchmesser deutlich kleiner als  $1\ \mu\text{m}$  sind. Die Ellipsoide bilden Agglomerate unterschiedlichster Ausdehnungen, wobei die Partikel untereinander nicht verbunden sind. In den Agglomeraten treten vereinzelt auch Blätter der rautenförmigen Objektart auf, die von den Ellipsoiden immer teilweise fast vollständig bedeckt sind (siehe die grünen Pfeile auf Bild (a)). Die Längsachsen der Rauten können Werte bis zu  $\approx 25\ \mu\text{m}$  annehmen, treten aber auch kleiner auf.

Nach einer Temperaturbehandlung mit  $200\ ^\circ\text{C}$  für 3 h ist das Pulverhaufwerk der behandelten Pulverprobe des Pulvers P20 vollständig zu einer homogenen Masse von Agglomeraten unterschiedlichster Formen und Abmessungen transformiert (siehe Abbildung 4.114 (b)). Eine Unterscheidung in rautenförmige Blättchen oder Ellipsoide ist nicht mehr möglich. Die Agglomerate treten als dichte Körper auf oder zeigen eine offene, großporige Gerüststruktur. In den dichten Körpern sind körnige Substrukturen fast vollständig aufgelöst. Die Gerüste zeigen Formen, die Ähnlichkeiten mit verschmolzenen Partikeln aufweisen.

Abbildung 4.114 (c) zeigt eine Pulverprobe des Pulvers P20 nach einer Temperaturbehandlung mit  $600\ ^\circ\text{C}$  für 10 h. Das Pulverhaufwerk besteht nun fast vollständig aus Agglomeraten mit offener, gerüstartiger Struktur. Gebildet werden diese Agglomerate aus individuellen Partikeln, die auch untereinander verschmolzen sein können. Vereinzelt finden sich neben den gerüstartigen Agglomeraten auch dichte Körner mit glatter Oberfläche. Die Durchmesser dieser Körner können Werte  $\geq 50\ \mu\text{m}$  betragen, treten aber auch mit einstelligen  $\mu\text{m}$ -Werten auf und verschwinden dann in den Agglomeraten.

Wird eine Pulverprobe mit  $1000\ ^\circ\text{C}$  für 3 h behandelt, dann bilden sich Körner mit großen Poren, wobei eine Substruktur nicht mehr erkennbar ist, sondern die Masse der Körner erscheint homogen (siehe Abbildung 4.114 (d)). Die Durchmesser der Körner übertreffen die  $50\ \mu\text{m}$  mitunter sehr deutlich.

Neben den porigen Körnern treten auch Partikel mit scharfen Kanten und glatten Oberflächen auf. Die Größe dieser Partikel liegt häufig im ein- bis zweistelligen  $\mu\text{m}$ -Bereich, kann aber auch wesentlich kleiner sein.

**Interpretation der REM-Bilder** Die Pulver P1 und P20 weisen, im Vergleich mit den bisher hergestellten Pulvern, eine abweichende Morphologie auf, wobei verschiedene Eigenschaften der beiden Pulver, wie z. B. die Bedeckung der Rauten mit Ellipsoiden bei den unbehandelten Pulvern, auch beim Pulver P11 vorkommen. Die abweichende Morphologie kann somit, wie schon beim Pulver P11, als Hinweis auf den signifikanten Einfluss der Ausfällungsbedingungen auf die Pulvereigenschaften interpretiert werden.

Wird demnach mehr Salpetersäure für die Auflösung der Ausgangsstoffe verwendet und in einer untersättigten 2 M-AHC-Lösung ausgefällt, welches wiederum zu einem niedrigeren pH-Wert der Ausfällungslösung führt, dann verschiebt sich die Morphologie hin zu einer

Zunahme der ellipsoiden Objekte unter der gleichzeitigen Abnahme der rautenförmigen Objekte.

Auch die Veränderung der Morphologien der Pulver nach den Temperaturbehandlungen mit einer Transformation der Ellipsoide und rautenförmigen Blättchen in eine eher formlose Masse deutet auf den signifikanten Einfluss der Ausfällungsbedingungen auf die Phasenentwicklung der Pulver hin.

Die Unterscheidung, ob die Änderung der Morphologie auf die Art der Trocknung zurückzuführen ist, erfolgt mit der XRD-Untersuchung, wobei durch die REM-Bilder des Pulvers P1 ersichtlich wird, dass auch die Methode der Feuchtigkeitsentfernung aus dem Pulverhaufwerk einen deutlichen Einfluss auf die Phasenentwicklung ausübt.

Die REM-Untersuchung des Pulvers P8 zeigt im Gegensatz zu den Pulvern P1 und P20 die bisher beobachteten Objektarten der Ellipsoide und rautenförmigen Blätter. Sie verändern sich zwar durch Temperaturbehandlungen, verschwinden aber nicht, wie beim Pulver P1 und P20, durch eine Temperaturbehandlung. Das Pulver P8 scheint also zu bestätigen, dass eine reine Senkung der AHC-Menge nicht ausreicht, um die Ausfällungsbedingungen entscheidend zu verändern.

## **XRD Untersuchung der Serie Ausfällungsbedingungen**

Bei den Röntgendiffraktogrammen dieser Serie treten teilweise wieder Muster auf, wie sie aus XRD-Messungen der vorhergehenden Serien bekannt sind. Gerade das Pulver P8 ist hier mit den anderen Serien vergleichbar. Beim Pulver P1 und beim Pulver P20 treten jedoch bisher unbekannte Merkmale zutage.

**Messungen des Pulvers P1** Beim Pulver P1 wurde, neben der reinen Phasenaufklärung, auch die Reaktion des Pulvers auf unterschiedliche Trocknungsvorgänge untersucht. Es wurden die getrockneten Pulverproben analysiert, die mit 800 °C für 6 h behandelt wurden.

Das Diffraktogramm des luftgetrockneten Teils des Pulvers P1, siehe Abbildung 4.115, zeigt, wie z. B. die Pulver der Serie 3:5, ein Muster an Intensitätsspitzen, die einem Yttriumoxid zugeordnet werden können. Der  $Y_2O_3$ -Reflex bei  $\approx 29^\circ$  besitzt mit  $\approx 6500$  cps einen Intensitätswert, wie er auch bei den Pulvern P9, P10, P16 oder P17 auftritt.

Die Spitzen ragen aber aus Wellen hervor, die sich deutlich über den Untergrund erheben. Nach SPIESS *et al.* enthält das luftgetrocknete Pulver demnach wieder einen röntgenamorphen Phasenanteil. Eine Unterscheidung, ob es sich dabei um 3 Wellen handelt, wie sie beim Pulver P14 bzw. P15 beobachtet wurden, oder um 2, welche beim Pulver P11 auftreten, ist jedoch nicht eindeutig, da im Diffraktogramm hinter  $50^\circ$  ein leichter Knick auftritt, der eine mögliche langgestreckte Welle von  $\approx 40^\circ$  bis  $\approx 65^\circ$  auch teilen könnte.

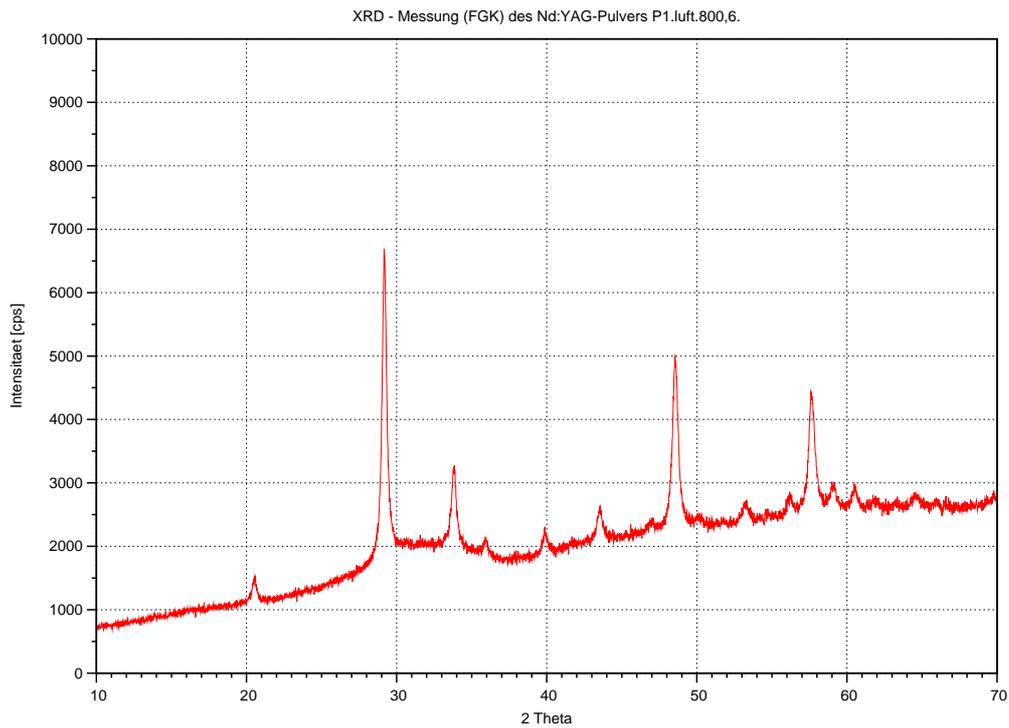


Abbildung 4.115 – Darstellung des Diffraktogramms eines luftgetrockneten Teils des Pulvers P1 nach einer Temperaturbehandlung bei 800 °C für 6 h

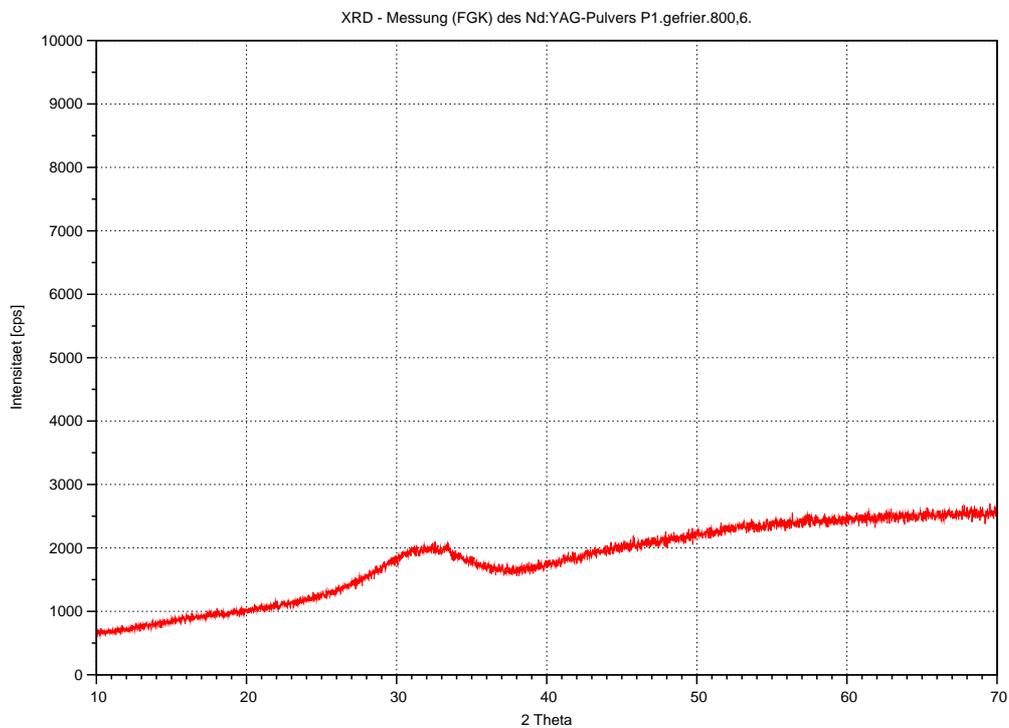


Abbildung 4.116 – Darstellung des Diffraktogramms eines gefriergetrockneten Teils des Pulvers P1 nach einer Temperaturbehandlung bei 800 °C für 6 h

Im Gegensatz zum luftgetrockneten Teil des Pulvers P1 tritt im Diffraktogramm des gefriergetrockneten Teils kein Muster an Intensitätsspitzen auf (siehe Abbildung 4.116). Es sind wieder wie beim luftgetrockneten Teil des Pulvers Wellen vorhanden, die über den Untergrund hinausragen.

Beim gefriergetrockneten Teil des Pulvers sind eindeutig zwei Wellen erkennbar. Die erste Welle verläuft von  $\approx 25^\circ$  bis  $\approx 37^\circ$ , mit einem Maximum bei  $32^\circ$ . Die zweite beginnt kurz hinter der ersten bei  $\approx 38^\circ$  und zieht sich bis  $\approx 67^\circ$ . Das Maximum liegt hier bei  $\approx 53^\circ$ . Die beiden Wellen sind damit mit den Wellen des Pulvers P11 vergleichbar. Der gefriergetrocknete Teil des Pulvers P1 enthält demnach, obwohl es mit  $800^\circ\text{C}$  für 6 h behandelt wurde, nur röntgenamorphe Phasen ohne kristalline Anteile.

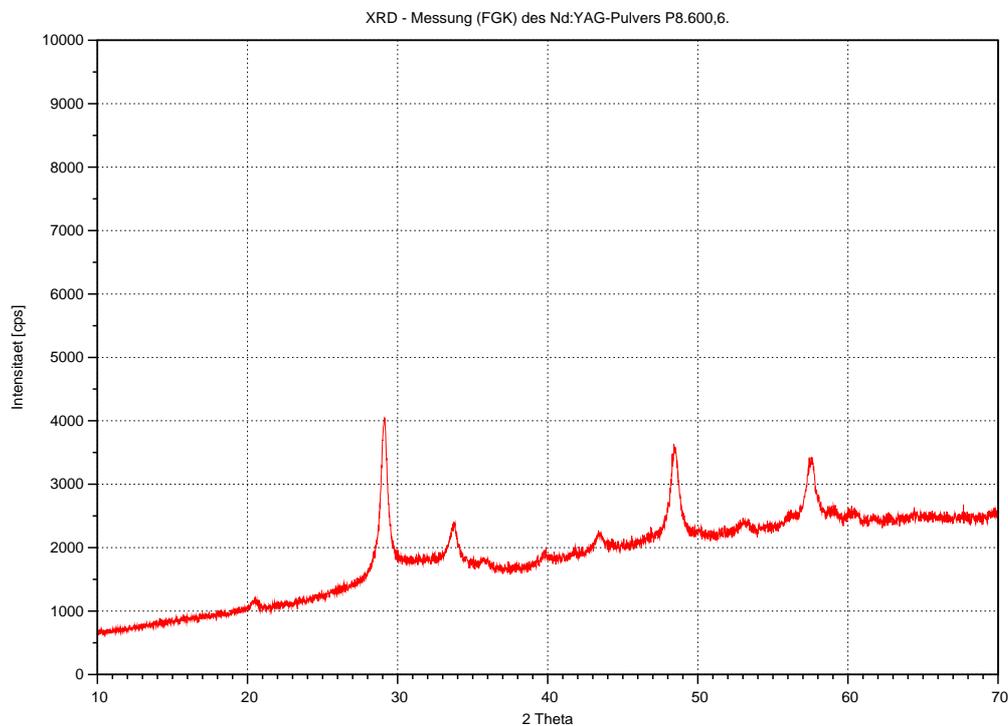


Abbildung 4.117 – Darstellung des Diffraktogramms des Pulvers P8 nach einer Temperaturbehandlung bei  $600^\circ\text{C}$  für 6 h

**Messung des Pulvers P8** Das Diffraktogramm der Pulverprobe des Pulvers P8, dargestellt in Abbildung 4.117, die mit  $600^\circ\text{C}$  für 6 h behandelt wurde, zeigt wiederum das Muster an  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Reflexen. Die Intensitäten der Reflexe liegen aber deutlich unter denen des luftgetrockneten Pulvers P1. Mit  $\approx 4000$  cps besitzt die höchste Spitze bei  $29,2^\circ$  einen Wert, wie er auch bei den Pulvern P2 oder P11 auftritt.

Wie schon beim luftgetrockneten Teil des Pulvers P1 oder anderen Pulvern, ragen die Intensitätsspitzen aus Wellen empor, die sich über mehrere Grade des Diffraktogramms erstrecken. Die erste Welle reicht von  $\approx 27^\circ$  bis  $\approx 37^\circ$  und die zweite von  $\approx 38^\circ$  bis  $\approx 63^\circ$ . Die Flanken der Wellen werden dabei von den Flanken der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Reflexe überlagert.

Das Diffraktogramm enthält auch einen leichten Knick bei  $52^\circ$ , der aber im Vergleich mit dem entsprechenden Diffraktogramm des Pulvers P1 nicht so stark ausfällt und möglicherweise von der Flanke einer Spitze bei  $48^\circ$  überlagert wird. Eine Unterscheidung, ob das Diffraktogramm zwei oder drei Wellen abbildet, ist demnach wiederum nicht eindeutig.

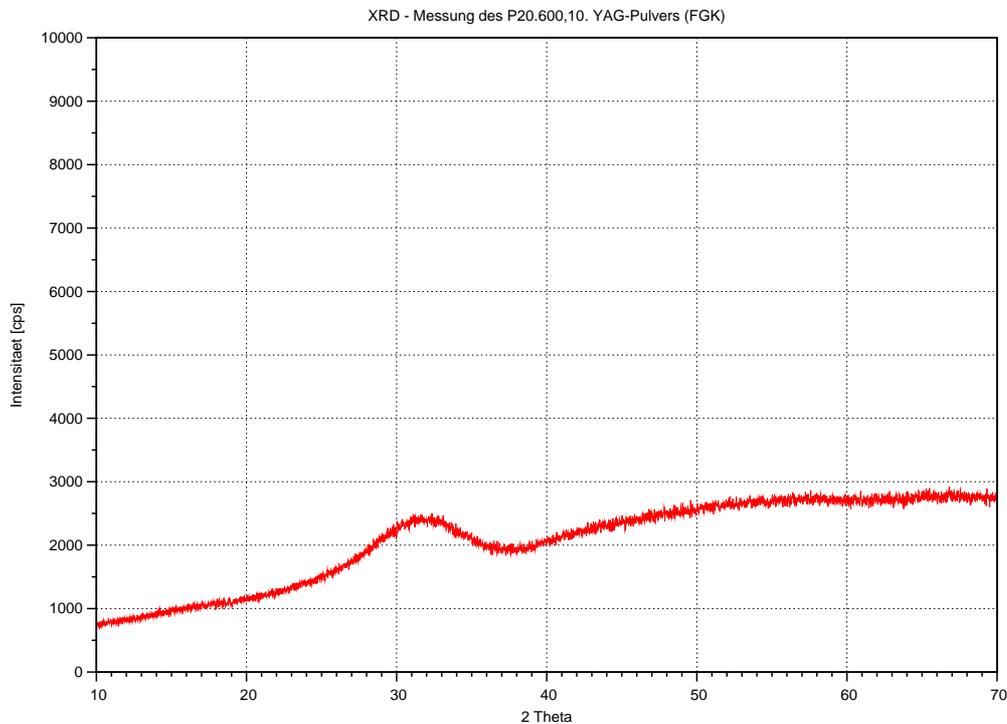


Abbildung 4.118 – Darstellung des Diffraktogramms des Pulvers P20 nach einer Temperaturbehandlung bei  $600^\circ\text{C}$  für 10 h

**Messungen des Pulvers P20** Das Pulver P20 zeigt in der Phasenentwicklung durch Temperaturbehandlungen des gefriergetrockneten Pulvers zwei verschiedene Muster. Für beide Muster wird in den Abbildungen 4.118 und 4.119 ein Beispieldiffraktogramm aufgeführt.

Bei der Pulverprobe, die mit  $600^\circ\text{C}$  für 10 h behandelt wurde, treten wieder zwei Wellen auf, wie sie vom gefriergetrockneten Anteils des Pulvers P1 bekannt sind, dargestellt in Abbildung 4.118. Die erste Welle beginnt bei  $\approx 23^\circ$ , steigt im Vergleich mit dem Pulver P1 sanfter an und reicht wieder bis  $\approx 37^\circ$ . Die zweite schließt sich bei  $\approx 38^\circ$  an die erste an und reicht bis  $\approx 61^\circ$ . Bei  $61^\circ$  ist im Verlauf des Diffraktogramms ein kleiner Knick erkennbar, und es folgt eine weitere flache Welle von  $62^\circ$  bis  $70^\circ$ . Der Knick ist wiederum nicht eindeutig zu interpretieren. Die gemessene Pulverprobe enthält wiederum entsprechend SPIESS *et al.* nur röntgenamorphe Phasenanteile.

Das Diffraktogramm einer Pulverprobe des Pulvers P20, die mit  $1000^\circ\text{C}$  für 3 h behandelt wurde, siehe Abbildung 4.119, zeigt in ein bisher nicht aufgetretenes Muster an Intensitätsspitzen. Vergleicht man das Muster mit dem Muster eines berechneten und eines

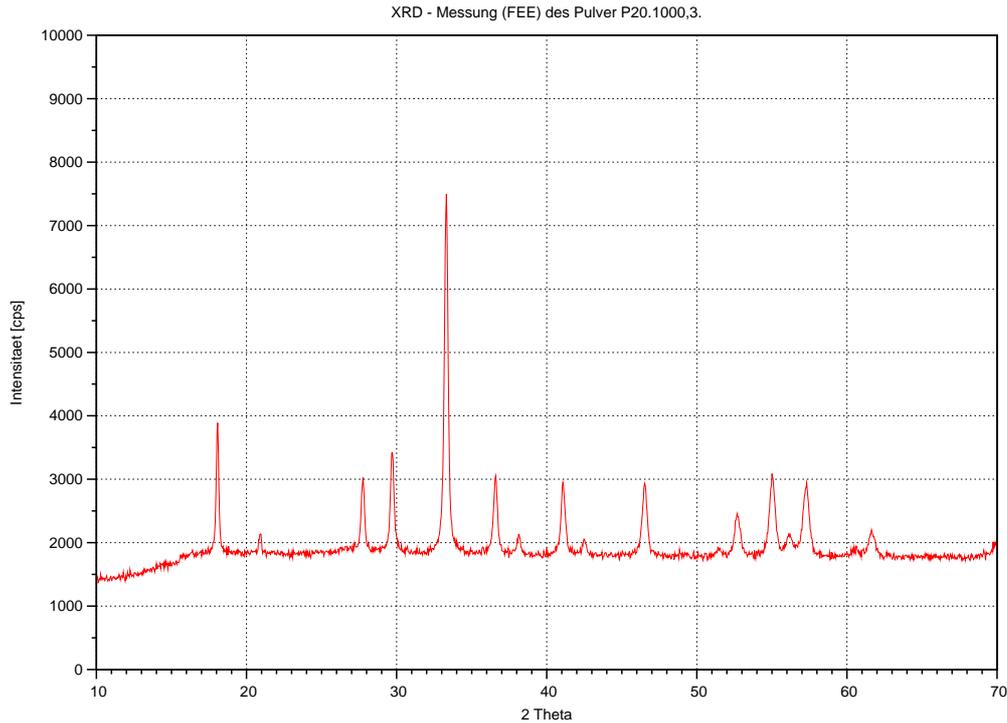


Abbildung 4.119 – Darstellung des Diffraktogramms eines des Pulvers P20 nach einer Temperaturbehandlung bei 1000 °C für 3 h.

gemessenen Diffraktogramms der Phase YAG (siehe Abschnitt 3.2), dann können alle im Diffraktogramm der Pulverprobe auftretenden Spitzen als Reflexe der Phase YAG interpretiert werden.

Der Untergrund des Diffraktogramms steigt zwischen 10° und 16° stetig an und verläuft ab 16° relativ horizontal. Das Ansteigen des Untergrunds ist wieder ein Messartefakt aufgrund der Überstrahlung [189].

**Interpretation der XRD-Untersuchung** Die schon in der REM-Untersuchung festgestellte Tendenz des signifikanten Einflusses der Ausfällungsbedingungen wird durch die Ergebnisse aus den Röntgendiffraktogrammen weiter gefestigt. Auch die Weiterverarbeitung des Gels nach der Filtrierung scheint große Auswirkungen auf die Eigenschaften der Pulver auszuüben.

So zeigen die Diffraktogramme des Pulvers P1 einen deutlichen Unterschied zwischen dem gefriergetrockneten Pulver und dem Pulveranteil, der an Luft getrocknet wurde. In beiden Pulvermengen werden röntgenamorphe Phasenanteile gemessen, wobei aber beim luftgetrockneten Anteil zusätzlich Reflexe der  $Y_2O_3$ -Phase auftreten. Die Aufwendung von Wärmeenergie für die Trocknung begünstigt demnach die Kristallisation eines  $Y_2O_3$ -Phasenanteils durch nachfolgende Temperaturbehandlungen.

Analog dazu zeigen sich die Eigenschaften des Pulvers P20. Auch hier heben die Röntgendiffraktogramme, wie beim gefriergetrockneten Anteil des Pulvers P1, die Beständigkeit

des röntgenamorphen Verhaltens des gefriergetrockneten Gels des Pulvers P20 gegenüber Temperaturbehandlungen hervor. Die Kombination der Trocknung über eine Sublimation mit den veränderten Lösungs- und Ausfällungsbedingungen scheinen somit die Entwicklung der Phase YAG durch fortgesetzte Temperaturbehandlungen zu begünstigen.

HARADA UND GOTO [80] veröffentlichen in ihrer Arbeit über die Herstellung von YAG-Nanopulvern Röntgendiffraktogramme, bei denen, im Vergleich mit den Diffraktogrammen des Pulvers P1 und P20 (sowie auch mit den Pulvern P2 und P11), der Verlauf der Intensität den Diffraktogrammen der Pulver P1 und P20 gleicht. HARADA UND GOTO verwenden jedoch eine Herstellungsrouten auf der Basis von Zitronensäure, wie sie im Abschnitt 2.6.4 Erwähnung fand. Bei HARADA UND GOTO kristallisierte je nach Stöchiometrie der Ausgangszusammensetzung aus einer amorphen Masse die Phase YAG, wenn die Ausgangszusammensetzung das Verhältnis 3:5 besaß, oder ein Gemisch aus den Phasen YAG, YAP und YAM (aus den Zusammensetzungen YAP bzw. YAM), wie es z. B. vom Pulver P14 bekannt ist.

Das die gefriergetrockneten Pulver P1 und P20 eine röntgenamorphe Phase bilden, ist somit sehr wahrscheinlich. Ob aus der amorphen Phase nach entsprechenden Temperaturbehandlungen die Phase YAG gebildet wird, hängt aber eindeutig von der Stöchiometrie der Ausgangszusammensetzung ab und damit wieder von den Fällungsbedingungen bzw. weiterführend dem pH-Wert der Fällungslösung.

Das Röntgendiffraktogramm des Pulvers P8 zeigt nach einer Temperaturbehandlung zwar zu P1 und P20 analoge röntgenamorphe Bereiche. Eine einfache Reduzierung der AHC-Menge, ohne eine Berücksichtigung des Verhältnisses von  $m(\text{AHC})$  zu  $V(\text{d}^2\text{H}_2\text{O})$  für die Herstellung der Ausfällungslösung, stabilisiert, wie schon aus den XRD-Untersuchungen vorheriger Serien bekannt, die Phase  $\text{Y}_2\text{O}_3$  im Pulveraufwerk.

## **STA-Untersuchung der Serie Ausfällungsbedingungen**

**Das Pulver P1** Es wurde vom luftgetrockneten und vom gefriergetrockneten Anteil des Pulvers P1 eine STA-Untersuchung durchgeführt. Von beiden Pulveranteilen wurden außerdem weiterführend Pulverproben verschiedenen Temperaturbehandlungen unterzogen und diese dann auch mit der STA analysiert. Der Einfluss der Temperatur auf die Pulver zwar dabei von Interesse. Es wurden Pulverproben mit 300 °C, 600 °C und 800 °C behandelt. Alle Temperaturen wurden für 6 h gehalten.

**Der luftgetrocknete Anteil** Die individuellen gesamten Massenänderungen der vier Proben des luftgetrockneten Anteils des Pulvers P1 nehmen mit zunehmender (maximaler) Temperatur der Temperaturbehandlungen ab. Dargestellt sind die STA-Messungen des luftgetrockneten Anteils des Pulvers P1 in den Abbildungen 4.120 bis 4.123.

Beträgt die Massenänderung bei der unbehandelten Pulverprobe noch  $\approx -66\%$ , so ist sie nach der Behandlung mit  $300\text{ }^\circ\text{C}$  auf  $\approx -25\%$  gesunken. Nach  $600\text{ }^\circ\text{C}$  beläuft sie sich noch auf  $\approx -7\%$  und nach  $800\text{ }^\circ\text{C}$  noch auf  $\approx -5\%$ .

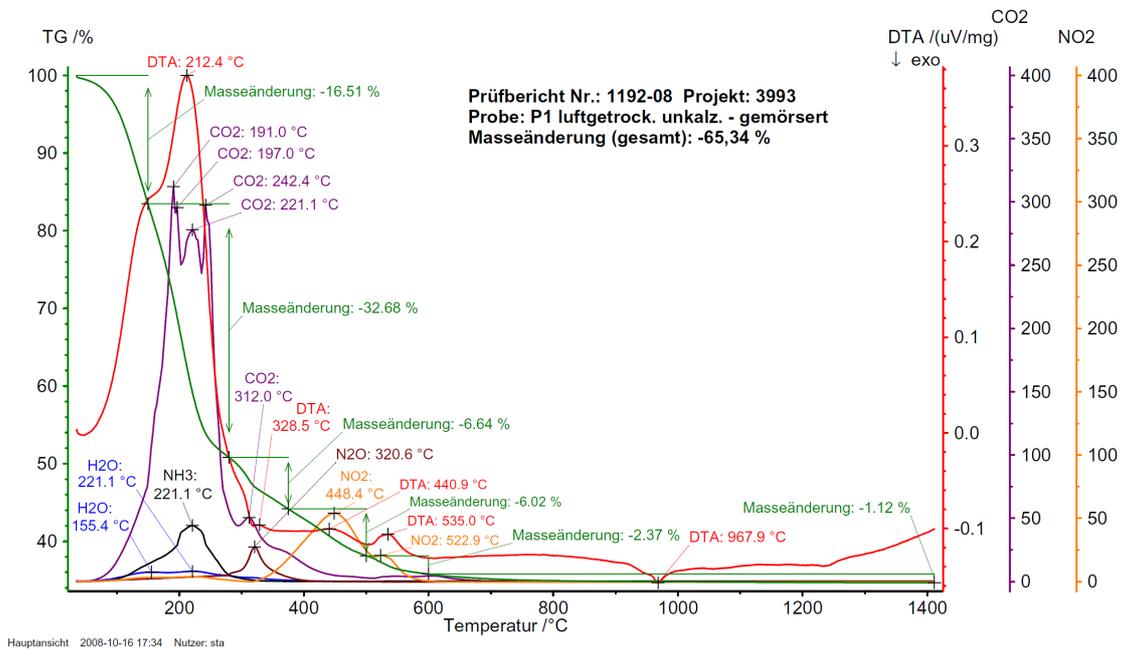


Abbildung 4.120 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung des unbehandelten, luftgetrockneten Teils des Pulvers P1

Die TG-Kurve des unbehandelten Pulvers verläuft dreigeteilt, mit einer kleinen Stufe zwischen dem ersten Abschnitt und dem zweiten. Von RT bis  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , bis auf den Bereich von RT bis  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , verläuft die abfallende Steigung sehr steil und die Probe verliert mit rund  $46\%$  den Hauptteil ihrer Masse. Zwischen  $250\text{ }^\circ\text{C}$  und  $300\text{ }^\circ\text{C}$  befindet sich die Stufe, mit einem weiteren geringen Massenverlust und von  $300\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $550\text{ }^\circ\text{C}$  verläuft die TG-Kurve anschließend flacher, wobei die Probe nochmals ungefähr  $16\%$  verliert. Im Intervall von  $550\text{ }^\circ\text{C}$  bis zum Ende der Messung bei  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  findet der restliche Verlust statt, wobei ab  $\approx 800\text{ }^\circ\text{C}$  ein Gewichtsverlust in der Graphik nicht mehr auflösbar ist, da die Auflösung der Messkurve durch die hohen Anfangsverluste überlagert wird.

Die TG-Kurve der Pulverprobe des Pulvers P1, die mit  $300\text{ }^\circ\text{C}$  behandelt wurde, verläuft eher wellenförmig und zeigt im Intervall von RT bis  $400\text{ }^\circ\text{C}$  eine relativ geringe Abnahme des Gewichts. Der Massenverlust beträgt hier ungefähr  $8\%$ . Im anschließenden Intervall zwischen  $400\text{ }^\circ\text{C}$  und  $600\text{ }^\circ\text{C}$  verliert die Probe mit rund  $14\%$  den Großteil ihrer Masse. Ab  $600\text{ }^\circ\text{C}$  zeigt die TG-Kurve bis  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  ein Auslaufen des Massenverlustes. Der Verlust wird immer geringer und beträgt noch  $\approx 2\%$ . Von  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  beziffert sich die Abnahme dann auf  $< 1\%$ .

Bei der mit  $600\text{ }^\circ\text{C}$  behandelten Pulverprobe nimmt die Masse der Probe ab  $\approx 50\text{ }^\circ\text{C}$  parabol förmig ab, wobei die TG-Kurve wieder leichte Wellen aufweist. Die Änderungen der Steigung der TG-Kurve dieser Pulverprobe sind undeutlich. Lokale Maxima der Wellen

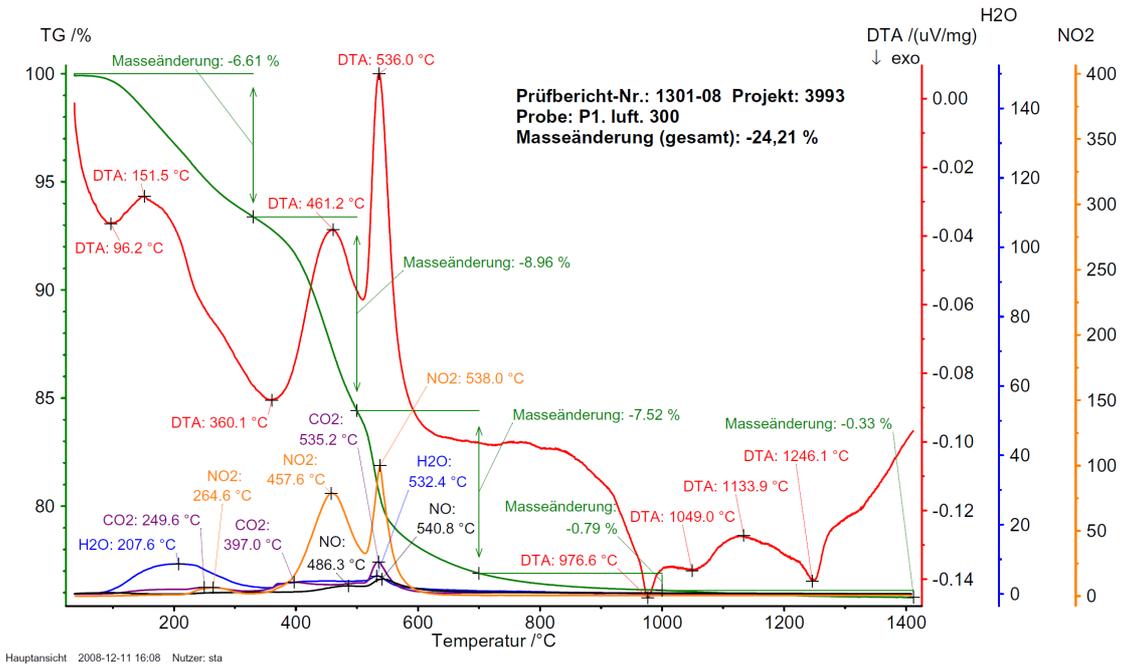


Abbildung 4.121 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung des Pulvers P1.300,6.

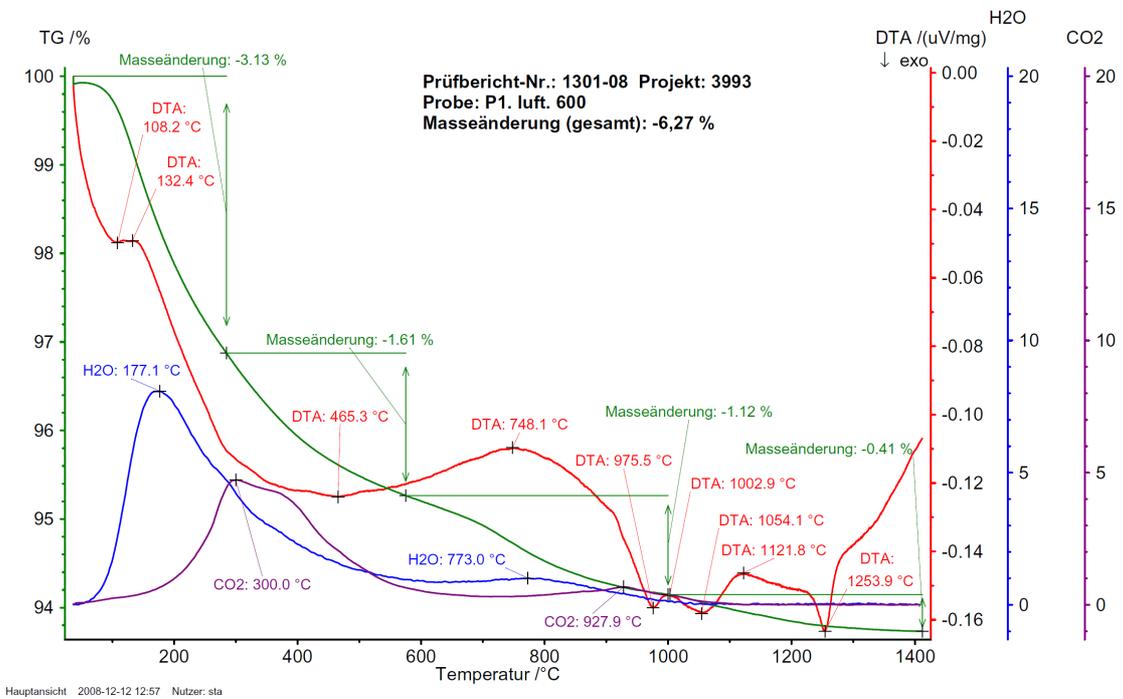


Abbildung 4.122 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung des Pulvers P1.luft.600,6.

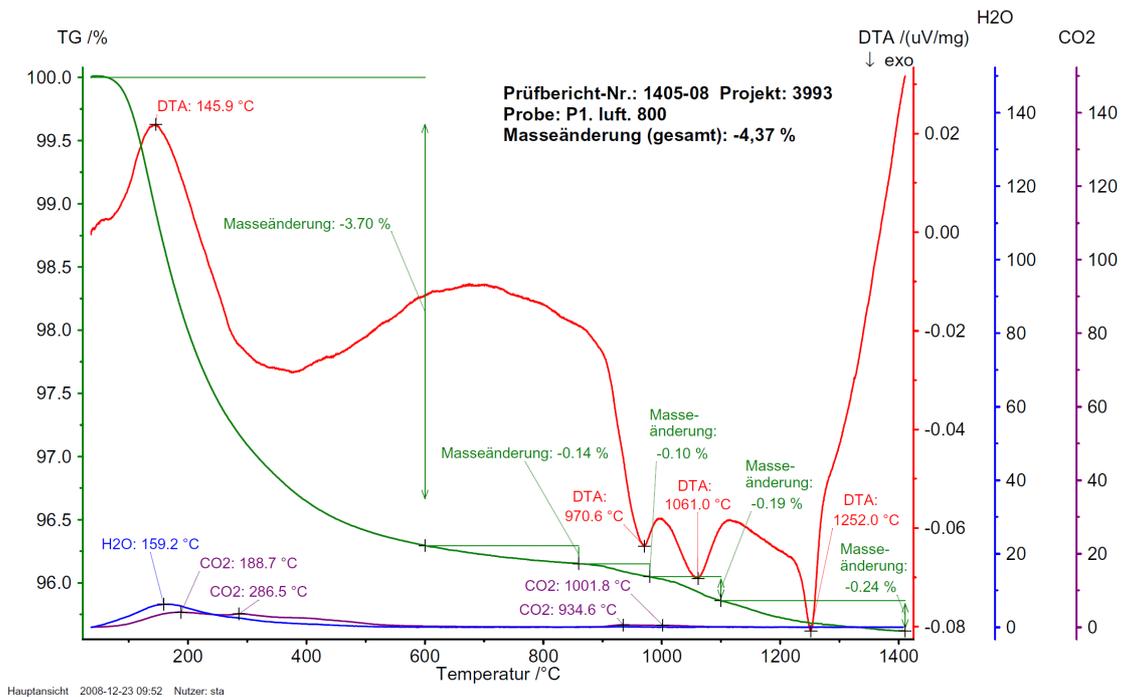


Abbildung 4.123 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung des Pulvers P1.luft.800,6.

liegen bei  $\approx 350\text{ °C}$ ,  $\approx 700\text{ °C}$  und  $\approx 1250\text{ °C}$ . Die Pulverprobe verliert bis  $700\text{ °C}$  rund 5 % an Masse. Der restliche Massenverlust von  $< 1,5\%$  verteilt sich auf den Temperaturbereich von  $700\text{ °C}$  bis zur Endtemperatur von  $1400\text{ °C}$ , wobei die Abnahme nach  $1300\text{ °C}$  im Bereich von  $\approx 0,1\%$  liegt.

Bei der TG-Kurve der Pulverprobe, die mit  $800\text{ °C}$  behandelt wurde, findet mit  $\approx 4\%$  der Großteil des Massenverlustes zwischen RT und  $850\text{ °C}$  statt. Wie schon die TG-Kurve der vorhergehenden Pulverprobe, verläuft auch diese von  $\approx 50\text{ °C}$  bis  $850\text{ °C}$  parabelförmig abnehmend. Bei  $850\text{ °C}$  ändert sich die Steigung der Kurve und der Massenverlust wird wieder etwas größer. Zwischen  $850\text{ °C}$  und  $1200\text{ °C}$  können in Schritten mehrere kleine Änderungen der Steigung beobachtet werden. Nach  $1200\text{ °C}$  bis  $1400\text{ °C}$  verläuft die Abnahme wieder kontinuierlich, aber ähnlich gering wie bei der Pulverprobe, die mit  $600\text{ °C}$  behandelt wurde.

Neben dem bisher bei anderen Pulverproben üblichen Verlauf der DTA-Kurven mit einem bauchigen lokalen Minimum im Bereich zwischen  $300\text{ °C}$  bis  $500\text{ °C}$  und anschließendem Anstieg der DTA-Kurven, zeigen die DTA-Kurven des luftgetrockneten Teils des Pulvers P1 einige spezielle Eigenheiten.

Die DTA-Kurven der Pulverproben weisen alle ein endothermes Ereignis bei  $\approx 150\text{ °C}$  auf. In Abhängigkeit von der Temperaturbehandlung der Pulverprobe sind die Intensitäten der verschiedenen Ereignisse sehr unterschiedlich ausgeprägt. Überlagert wird dieses Ereignis bei dem unbehandelten Pulver und der Pulverprobe, die mit  $300\text{ °C}$  behandelt wurde, bei den anderen beiden Pulverproben tritt es nicht auf, zusätzlich von einem weiteren endo-

thermen Ereignis bei  $\approx 210^\circ\text{C}$ . Beim unbehandelten Pulver ist es dabei wesentlich stärker ausgeprägt, als bei der Probe, die mit  $300^\circ\text{C}$  behandelt wurde.

Das unbehandelte Pulver und die Pulverprobe, die mit  $300^\circ\text{C}$  behandelt wurde, zeigen außerdem bei  $\approx 460^\circ\text{C}$  und bei  $\approx 535^\circ\text{C}$  zwei weitere endotherme Ereignisse, wobei das erste geringer ist als das zweite. Des Weiteren ist dieses doppelte Ereignis bei dem unbehandelten Pulver wenig intensiv ausgeprägt. Die beiden anderen Pulverproben des luftgetrockneten Teils des Pulvers P1 zeigen in dem Bereich bis  $\approx 725^\circ\text{C}$  wieder kein weiteres Ereignis.

Ergänzend zeigen alle vier Kurven im Intervall  $900^\circ\text{C} \leq T \leq 1300^\circ\text{C}$  drei exotherme Ereignisse, wobei sich auch hier die Intensitäten der Spitzen von Kurve zu Kurve unterscheiden. Die Intensitäten folgen aber dem Muster der zunehmenden Temperatur: Am wenigsten stark sind die Spitzen beim unbehandelten Pulver ausgeprägt, und bei der mit  $800^\circ\text{C}$  behandelten Pulverprobe treten sie am stärksten hervor.

Die Masse der Gasentwicklung nimmt mit zunehmender maximaler Temperatur bei den Temperaturbehandlungen kontinuierlich ab. Auch die Menge der registrierten Gasphasen wird mit zunehmender Temperatur geringer.

Zeigen sich beim unbehandelten Pulver neben  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  noch die Gase  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_2$ , so fehlt beim Pulver, welches mit  $300^\circ\text{C}$  behandelt wurde, die Phase  $\text{NH}_3$  und es werden neben  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  nur noch die beiden Phasen  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_2$  gemessen, wobei aber zusätzlich geringe Volumen von  $\text{NO}$  registriert werden. Bei den beiden Pulverproben, die mit  $600^\circ\text{C}$  bzw.  $800^\circ\text{C}$  behandelt wurden, fehlen alle Stickstoffphasen und es werden nur noch die beiden Phasen  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  gemessen.

Die höchste  $\text{CO}_2$ -Entwicklung in Überlagerung mit der Entwicklung von  $\text{NH}_3$  werden beim unbehandelten Pulver gemessen und fällt in den Temperaturbereich um  $200^\circ\text{C}$ . Die  $\text{CO}_2$ -Kurve beginnt bei  $\approx 75^\circ\text{C}$ , steigt leicht exponentiell an, geht dann in eine fast linear senkrechten Anstieg über und bildet eine kronenartige obere Region mit zwei äußeren Spitzen und einem Bauch in der Mitte zwischen den Spitzen. Nach der zweiten Spitze fällt die Entwicklung ähnlich linear senkrecht wieder ab wie beim Anstieg, zeigt bei  $\approx 312^\circ\text{C}$  eine weitere kleine Spitze und läuft flach bis  $\approx 700^\circ\text{C}$  aus. Nur beim unbehandelten Pulver wird dieser Verlauf der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung beobachtet. Bei den anderen drei Pulverproben ist die Form der  $\text{CO}_2$ -Kurven mehr oder minder glockenartig mit Maxima bei  $\approx 300^\circ\text{C}$  und  $\approx 400^\circ\text{C}$ , bzw. bei  $\approx 930^\circ\text{C}$ . Das unbehandelte Pulver und die mit  $300^\circ\text{C}$  behandelte Pulverprobe haben eine zusätzliche flache Spitze bei  $\approx 550^\circ\text{C}$ .

Die  $\text{NH}_3$ -Entwicklung beim unbehandelten Pulver erscheint auch glockenartig. Sie erreicht bei  $\approx 220^\circ\text{C}$  ihr Maximum.

$\text{NO}_2$  bildet beim unbehandelten Pulver und bei der mit  $300^\circ\text{C}$  behandelten Pulverprobe drei glockenartige Maxima aus, wobei die Messkurven wellenartig verlaufen. Die erste Welle ist im Vergleich mit den anderen beiden sehr gering und erscheint nach einem fla-

chen Anstieg bei  $\approx 240\text{ }^\circ\text{C}$ . Nach einem leichten Abfall nimmt die Entwicklung ab  $\approx 320\text{ }^\circ\text{C}$  wieder zu und bildet bei  $\approx 450\text{ }^\circ\text{C}$  ein Maximum, wobei dieses beim unbehandelten Pulver größer ist, als beim dem mit  $300\text{ }^\circ\text{C}$  behandelten Pulver. Das dritte Maximum, welches bei der mit  $300\text{ }^\circ\text{C}$  behandelten Pulverprobe auch einen schmaleren Verlauf zeigt als das unbehandelte, liegt bei  $\approx 530\text{ }^\circ\text{C}$ . Ab  $\approx 600\text{ }^\circ\text{C}$  ist keine  $\text{NO}_2$ -Entwicklung mehr messbar. Die Phase NO wird nur beim mit  $300\text{ }^\circ\text{C}$  behandelten Pulver registriert und die Entwicklung korreliert mit der  $\text{NO}_2$ -Entwicklung. Sie bildet zwei flache Maxima bei  $\approx 485\text{ }^\circ\text{C}$  und bei  $\approx 540\text{ }^\circ\text{C}$ .

Die Entwicklung der Phase  $\text{H}_2\text{O}$  verläuft in allen vier Kurven ähnlich wellenartig. Alle vier Kurven zeigen bei  $\approx 160\text{ }^\circ\text{C}$  ein Maximum. Beim unbehandelten Pulver und bei der Pulverprobe, die mit  $300\text{ }^\circ\text{C}$  behandelt wurde, ist dieses Maximum bis  $\approx 220\text{ }^\circ\text{C}$  eher plateauartig, bei den anderen beiden Kurven nimmt die Entwicklung früher und stärker ab. Beim unbehandelten Pulver und bei der mit  $300\text{ }^\circ\text{C}$  behandelten Pulverprobe ist eine weitere plateauartige  $\text{H}_2\text{O}$ -Entwicklung zwischen  $400\text{ }^\circ\text{C}$  und  $600\text{ }^\circ\text{C}$  zu beobachten, wobei sie beim unbehandelten Pulver stark überlagert ist und dadurch nur schwach in Erscheinung tritt. Auch diese plateauartige Entwicklung korreliert wie schon die NO-Entwicklung mit der  $\text{NO}_2$ -Entwicklung. Bei der mit  $600\text{ }^\circ\text{C}$  behandelten Pulverprobe wird ein zusätzliches eher geringes Maximum in der Entwicklung bei  $\approx 770\text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet. Dieses wird bei den anderen Pulverproben nicht registriert. Auch wird bei dieser Probe beobachtet, dass die  $\text{H}_2\text{O}$ -Entwicklung erst bei  $\approx 1050\text{ }^\circ\text{C}$  abgeschlossen ist.

**Der gefriergetrocknete Anteil** Die Ergebnisse der STA-Untersuchungen des gefriergetrockneten Anteils des Pulvers P1 zeigen teilweise deutliche Unterschiede zu den Ergebnissen des luftgetrockneten Anteils. Sie weisen aber auch Gemeinsamkeiten auf. Auch hier nehmen die gesamten Massenverluste der vier Pulverproben mit zunehmender Temperatur der Temperaturbehandlungen ab. Dargestellt sind die STA-Messungen in den Abbildungen 4.124 bis 4.127.

Beträgt der Massenverlust des unbehandelten Pulvers noch  $\approx -70\%$ , ist er nach einer Temperaturbehandlung mit  $300\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $-29\%$  weniger als halb so groß. Nach der Behandlung mit  $600\text{ }^\circ\text{C}$  beträgt der Massenverlust sogar nur noch  $\approx -3\%$  und nach der Behandlung mit  $800\text{ }^\circ\text{C}$  ist er auf  $\approx -1\%$  geschrumpft.

Das unbehandelte Pulver verliert den Hauptteil seiner Masse wieder wie das unbehandelte Pulver in drei Schritten, wobei zwischen dem ersten Abschnitt und dem zweiten auch wieder eine Stufe auftritt. Zwischen RT und  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , im ersten Abschnitt, verliert die Probe rund  $42\%$ , um dann in der Stufe zwischen  $250\text{ }^\circ\text{C}$  und  $300\text{ }^\circ\text{C}$  weitere rund  $12\%$  zu verlieren. Anschließend zwischen  $300\text{ }^\circ\text{C}$  und  $550\text{ }^\circ\text{C}$  im zweiten Abschnitt, beträgt der Verlust nochmals rund  $14\%$ . Der Verlust im dritten Abschnitt von  $550\text{ }^\circ\text{C}$  bis zum Ende der Messung bei  $\approx 1400\text{ }^\circ\text{C}$  ist dann  $< 1\%$ .

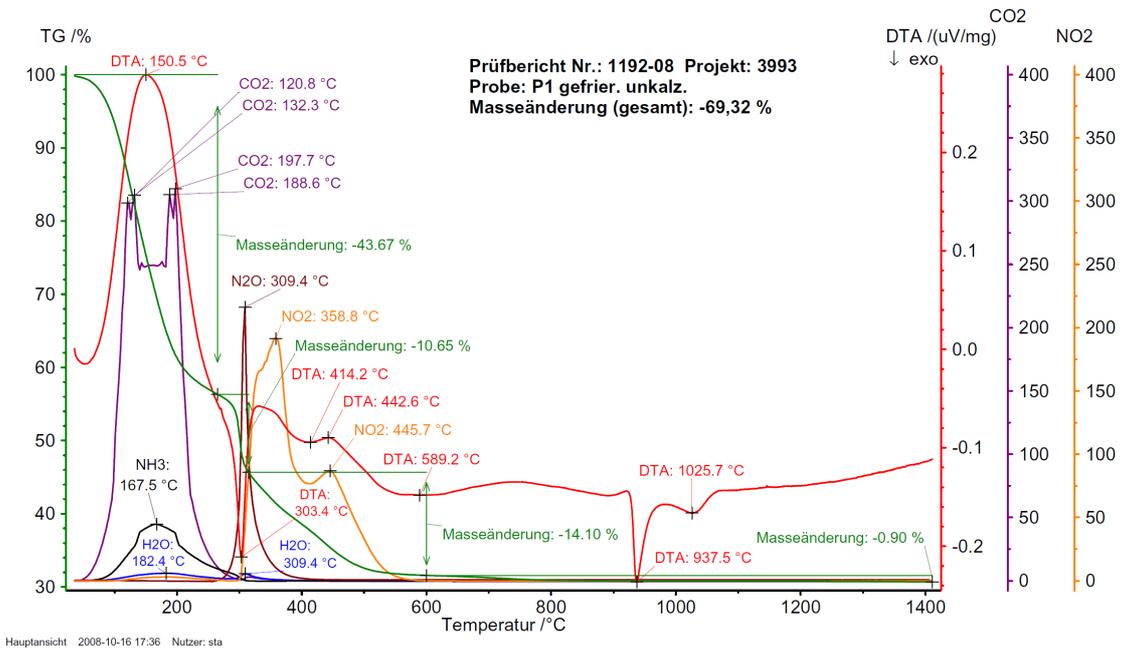


Abbildung 4.124 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung des unbehandelten, gefriergetrockneten Pulvers P1

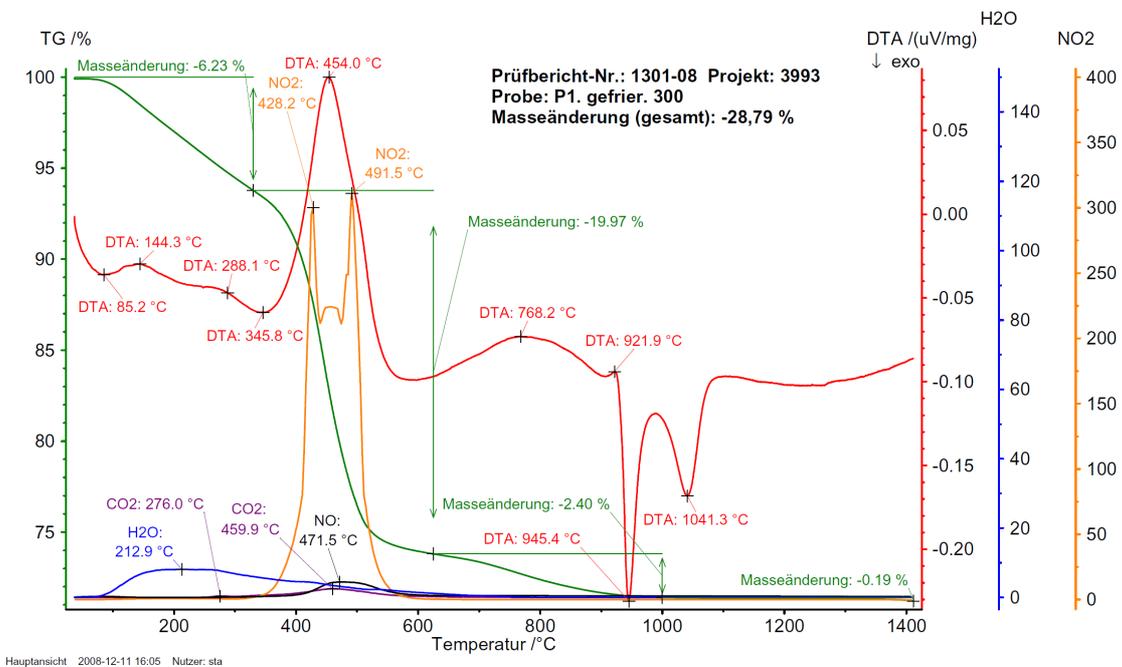


Abbildung 4.125 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung des Pulvers P1. gefrier.300,6.

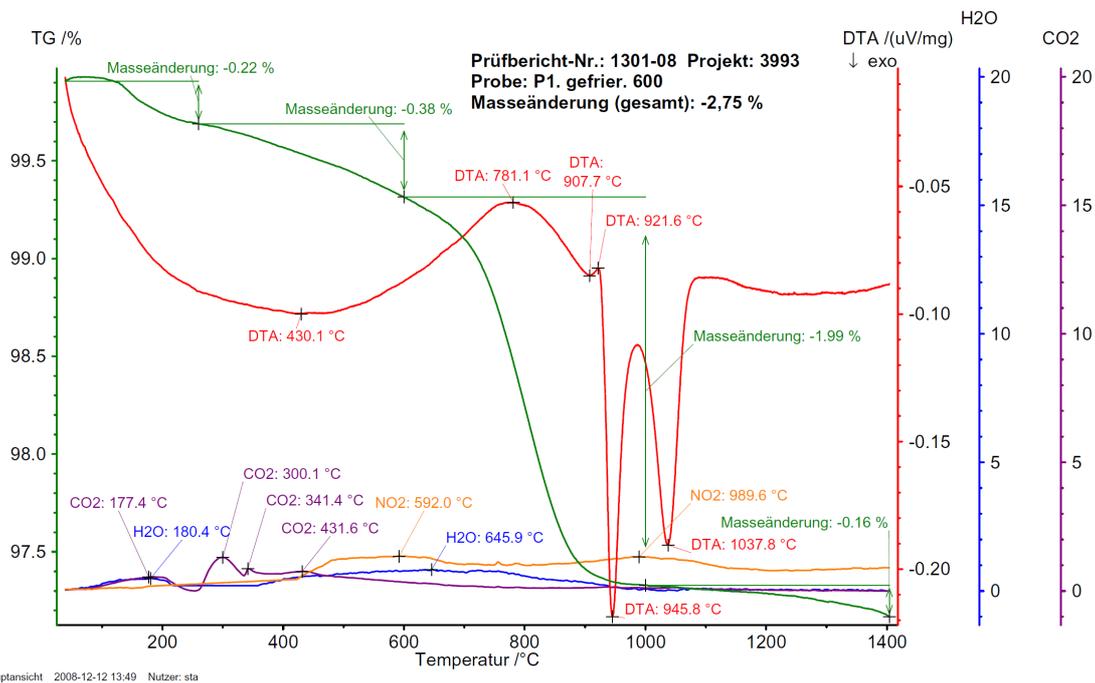


Abbildung 4.126 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung des Pulvers P1. gefrier. 600,6.

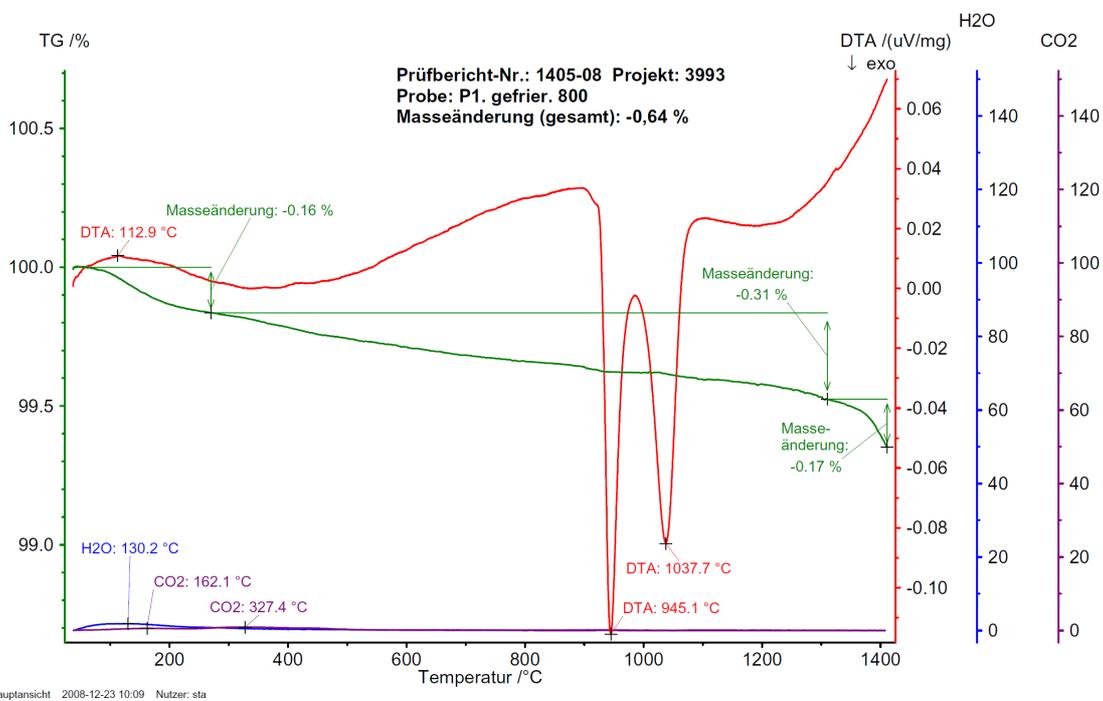


Abbildung 4.127 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung des Pulvers P1. gefrier. 800,6.

Die Pulverprobe, die mit 300 °C behandelt wurde, verliert von RT bis  $\approx 380$  °C rund 7% an Masse. Anschließend nimmt der Verlust stark zu und im Bereich von  $\approx 380$  °C bis  $\approx 580$  °C verliert die Probe mit rund 20% mehr als doppelt so viel, wie im ersten Abschnitt. Danach sinkt die Verlustrate wieder und die Steigung der TG-Kurve flacht entsprechend ab. Von  $\approx 580$  °C bis 1000 °C verliert die Probe rund 2,5% an Masse. Im dritten Abschnitt von 1000 °C bis zum Ende der Messung bei 1400 °C nimmt die Masse der Probe dann nochmals mit  $\approx 0,2\%$ , im Vergleich mit den vorhergehenden Verlusten, geringfügig ab.

Die TG-Kurve der Pulverprobe, die mit 600 °C behandelt wurde, verliert von RT bis 700 °C zwar stetig, aber mit einem Verlust von  $\approx -0,8\%$  nur relativ geringfügig an Masse. Der erste Abschnitt weist zusätzlich im Bereich RT bis 200 °C eine flache Stufe auf. Im zweiten Abschnitt der Kurve, der von 700 °C bis 1000 °C reicht, ist der Massenverlust dann mit  $\approx -2\%$  relativ gesehen dann sehr groß. Die Probe verliert in diesem Abschnitt ihren Hauptteil des Gewichts. Von 1000 °C bis zum Ende der Messung bei 1400 °C nimmt das Gewicht dann nochmals um  $\approx 0,2\%$  ab.

Bei der Pulverprobe, die mit 800 °C behandelt wurde, zeigt die TG-Kurve im Bereich RT bis 200 °C einen Gewichtsverlust von rund 0,15%. Anschließend ist die Steigung der Kurve bis zu einer Temperatur von 1300 °C sehr konstant abnehmend. Im Intervall  $200$  °C  $\leq T \leq 1300$  °C verliert die Probe dann  $\approx 0,4\%$ . Nachfolgend büßt die Probe im Bereich von 1300 °C bis zum Ende der Messung bei 1400 °C weitere rund  $< 0,2\%$  ein.

Die DTA-Kurven zeigen untereinander wie schon beim luftgetrockneten Pulver analoge thermische Ereignisse. Sie unterscheiden sich von Kurve zu Kurve hauptsächlich in ihrer Intensität.

Die DTA-Kurve des unbehandelten Pulvers, sowie die Kurven der Pulverproben, die mit 300 °C und auch mit 800 °C für jeweils 6 h behandelt wurden, zeigen bei  $\approx 150$  °C wieder ein endothermes Ereignis, welches sich von Kurve zu Kurve in der Intensität unterscheidet.

Nur die Kurve der Pulverprobe, die mit 600 °C für 6 h behandelt wurde, zeigt dieses Ereignis nicht. Die DTA-Kurve dieser Pulverprobe verläuft von RT bis 900 °C in einer Wellenform mit einem lokalen Minimum bei  $\approx 430$  °C und einem lokalen Maximum bei  $\approx 780$  °C. Einen vergleichbaren wellenartigen Verlauf im Bereich von RT bis 900 °C, nur flacher, zeigt die DTA-Kurve der Pulverprobe, die mit 800 °C für 6 h behandelt wurde. Auch hier liegt ein lokales Minimum bei  $\approx 430$  °C, das folgende lokale Maximum aber dann bei  $\approx 900$  °C.

Die beiden DTA-Kurven des unbehandelten Pulvers und der Pulverprobe, die mit 300 °C für 6 h behandelt wurde, zeigen in dem Bereich von RT bis 900 °C verschiedene zusätzliche thermische Ereignisse.

Die DTA-Kurve des unbehandelten Pulvers bildet im Anschluss an das Ereignis bei  $\approx 150$  °C und bei  $\approx 300$  °C eine diskrete exotherme Spitze und verläuft anschließend bis

900 °C wellenförmig mit lokalen Maxima bei  $\approx 450$  °C und  $\approx 750$  °C, sowie Minima bei  $\approx 410$  °C und  $\approx 590$  °C. Die Pulverprobe P1.300,6. besitzt dagegen im Anschluss an das Ereignis bei  $\approx 150$  °C, welches bei dieser Probe eine geringe Intensität zeigt, ein weiteres flaches endothermes Ereignis bei  $\approx 290$  °C und ein ausgeprägtes endothermes Ereignis bei  $\approx 450$  °C, worauf dann ab  $\approx 550$  °C bis 900 °C ein wellenförmiger Verlauf mit einem lokalen Minimum bei  $\approx 600$  °C und einem lokalen Maximum bei  $\approx 770$  °C folgt.

Als Gemeinsamkeit zeigen alle vier STA im Bereich zwischen 900 °C und 1200 °C zwei exotherme Ereignisse, die auch bei allen vier Kurven eine ähnliche Intensität ausbilden. Nachfolgend laufen alle vier Kurven in Richtung eines endothermen Charakters.

Ebenso ergeben sich bei der Messung der entweichenden Gasphasen Gemeinsamkeiten sowie individuelle Unterschiede in den thermischen Analysen. Die Phase  $\text{NH}_3$  wird allein beim unbehandelten Pulver gebildet. Die Bildungskurve zeigt einen glockenförmigen Verlauf mit einem Maximum bei  $\approx 168$  °C, wobei die Flanke des Maximums zu höheren Temperaturen hin länger ausläuft. Ab einer Temperatur von  $\approx 310$  °C wird kein  $\text{NH}_3$  mehr registriert.

Alle vier Kurven weisen im Intervall  $RT \leq T \leq 600$  °C die Gemeinsamkeit auf, dass in diesem Bereich als erstes bei Temperaturen von  $\approx 180$  °C  $\text{H}_2\text{O}$  gebildet wird. Die Kurve steigt dabei meist steil an und läuft zu höheren Temperaturen langsam aus. Bei der Pulverprobe, die mit 300 °C behandelt wurde, befindet sich die Spitze bei  $\approx 210$  °C und bei der Probe, die mit 800 °C behandelt wurde, bei 130 °C. Bei dem unbehandelten Pulver ist außerdem bei  $\approx 300$  °C ein zweites Maximum zu beobachten, ebenso bei der Probe, die mit 600 °C behandelt wurde, bei dieser Probe befindet sich eine zweite Spitze bei  $\approx 650$  °C.

Wie beim  $\text{H}_2\text{O}$  bilden allen vier Pulverproben im Intervall  $RT \leq T \leq 600$  °C  $\text{CO}_2$ , wobei die Bildung im Vergleich mit der  $\text{H}_2\text{O}$ -Bildung wesentlich weniger gleichmäßig ist. Insgesamt erscheint die  $\text{CO}_2$ -Bildung nach einer Behandlung mit Temperaturen  $\geq 300$  °C relativ gering. Das unbehandelte Pulver zeigt die schon bekannte Kronenform der Bildungskurve mit zwei äußeren Spitzen bei  $\approx 125$  °C und  $\approx 192$  °C. Die Pulverprobe, die mit 300 °C behandelt wurde, zeigt zwei flache Maxima bei  $\approx 276$  °C und  $\approx 460$  °C. Nach einer Behandlung mit 600 °C zeigt diese Pulverprobe mehrere Maxima bei  $\approx 177$  °C,  $\approx 300$  °C,  $\approx 340$  °C und  $\approx 430$  °C. Und auch die Probe, die mit 800 °C behandelt wurde, weist noch zwei Maxima bei der  $\text{CO}_2$ -Bildung bei  $\approx 160$  °C und  $\approx 325$  °C auf.

Die Entwicklung der gasförmigen Stickoxidverbindungen beschränkt sich auf das unbehandelte Pulver und die Pulverproben, die mit 300 °C bzw. 600 °C behandelt wurden. Beim mit 800 °C behandelten Pulver werden keine gasförmigen Stickoxidverbindungen detektiert.

In der STA des unbehandelten Pulvers treten die beiden Verbindungen  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_2$  auf. Bei  $\approx 310$  °C wird eine scharfe  $\text{N}_2\text{O}$ -Entwicklung gemessen. Die Flanken dieser Intensi-

tätsspitze reichen von  $\approx 260\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $\approx 400\text{ }^\circ\text{C}$ . Ab  $\approx 310\text{ }^\circ\text{C}$  beginnt die  $\text{NO}_2$ -Entwicklung, welche bis  $\approx 590\text{ }^\circ\text{C}$  reicht. Bei der  $\text{NO}_2$ -Entwicklung werden zwei Maxima gemessen, das erste bei  $\approx 360\text{ }^\circ\text{C}$  und das zweite bei  $\approx 445\text{ }^\circ\text{C}$ .

Bei dem mit  $300\text{ }^\circ\text{C}$  behandelten Pulver tritt im Bereich von  $300\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $600\text{ }^\circ\text{C}$  wieder die Entwicklung des  $\text{NO}_2$  auf. Die Form der FTIR-Messkurve ist ähnlich kronenförmig wie die des  $\text{CO}_2$  und zeigt entsprechend bei  $\approx 430\text{ }^\circ\text{C}$  und  $\approx 490\text{ }^\circ\text{C}$  zwei Spitzen, wobei sich zwischen den Spitzen ein weiteres relativ gesehen geringfügiges Maximum zeigt. Unterlagert wird die  $\text{NO}_2$ -Kurve von einer flachen  $\text{NO}$ -Entwicklung, welche bei  $\approx 470\text{ }^\circ\text{C}$  ein Maximum aufweist.

Auch bei dem mit  $600\text{ }^\circ\text{C}$  behandelten Pulver wird die Phase  $\text{NO}_2$  gemessen. Sie ist im Vergleich mit den anderen Bildungskurven sehr gering. Die Bildung des  $\text{NO}_2$  setzt bei  $\approx 180\text{ }^\circ\text{C}$  ein, verläuft leicht wellenförmig und zeigt bei  $\approx 590\text{ }^\circ\text{C}$  und  $\approx 990\text{ }^\circ\text{C}$  zwei geringe Maxima. Weiterhin wird eine geringfügige  $\text{NO}_2$ -Entwicklung selbst bis zur Endtemperatur von  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  gemessen.

**Interpretation und Vergleich der STA-Untersuchungen des Pulvers P1** Die Massenverluste und die zugehörigen thermischen Ereignisse, sowie die damit verbundenen Gasentwicklungen deuten, wie schon bei allen vorhergehenden STA-Untersuchungen, auf die verschiedenen chemischen Reaktionen hin. Im Bereich zwischen RT und  $300\text{ }^\circ\text{C}$  beginnt eine Dehydrierung der Pulverhaufwerke mit der einhergehenden Zersetzung von Ammonium- und Karbonatverbindungen.

Zwischen  $300\text{ }^\circ\text{C}$  und  $900\text{ }^\circ\text{C}$  setzt sich die Zersetzung der Karbonatverbindungen fort. Des Weiteren beginnt bei  $\approx 300\text{ }^\circ\text{C}$  mit der Stickoxidentwicklung der Abbau der Stickstoffverbindungen, welcher erst nach  $\approx 700\text{ }^\circ\text{C}$  abgeschlossen ist. Erst nach einer Temperaturbehandlung des Pulverhaufwerks mit  $800\text{ }^\circ\text{C}$  werden bei einer STA keine Stickoxidentwicklungen mehr detektiert.

Karbonatische und Hydroxidverbindungen sind dagegen stabiler. Hier können auch noch nach einer Temperaturbehandlung mit  $800\text{ }^\circ\text{C}$  Spuren von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  im Pulverhaufwerk gemessen werden. Sie zeigen gerade beim luftgetrockneten Pulver im Bereich um die  $950\text{ }^\circ\text{C}$  noch geringe Entwicklungsmaxima im FTIR.

Unterschiede zeigen sich zwischen den beiden verschiedenen getrockneten Pulverproben des Pulvers P1 vor allem bei Temperaturen  $> 900\text{ }^\circ\text{C}$ . Zwar entwickeln beide Pulverhaufwerke exotherme Ereignisse in diesem Bereich, Art und Form der DTA-Kurven sind jedoch voneinander abweichend, welches auf unterschiedliche Reaktionen hindeutet.

Gerade im Vergleich mit den XRD-Ergebnissen kann somit der Reaktionsverlauf des luftgetrockneten Pulvers als Transformationen der bei niedrigeren Temperaturen gebildeten Oxidphasen und Gläser in eine oder mehrere kristallinen Phasen des pseudobinären Systems  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  gedeutet werden.

Die beiden relativ diskreten Ereignisse ab 900 °C im gefriergetrockneten Pulver können dazu eher als Transformation der amorphen Phase in die kristalline Phase YAG interpretiert werden, da aus den XRD-Ergebnissen des gefriergetrockneten Pulvers bekannt ist, dass das Pulverhaufwerk des gefriergetrockneten Pulvers in röntgenamorpher Form vorliegt.

Das Ergebnis des positiven Einflusses der Gefriertrocknung lag schon relativ früh im chronologischen Ablauf der Arbeit vor. Deshalb wurde allen nachfolgenden Pulvern die Feuchtigkeit über den Vorgang der Sublimation entzogen.

**Das Pulver P8** Vom Pulver P8 wurde nur an einer Pulverprobe, die mit 600 °C für 6 h behandelt wurde, eine STA-Untersuchung durchgeführt. Die Messung erfolgte bei dynamischer Luftatmosphäre mit Gasanalyse. Aufgeführt ist die STA in der Abbildung 4.128. Der Gesamtmassenverlust dieser Pulverprobe beträgt im Temperaturintervall von RT bis 1600 °C  $\approx$  -4 %.

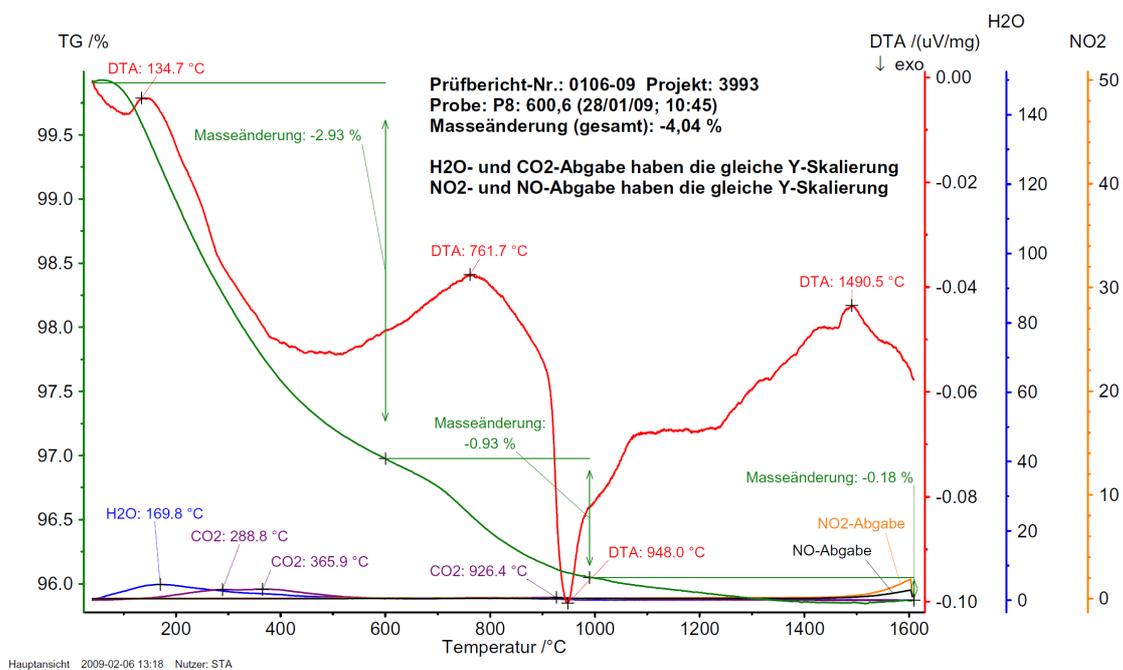


Abbildung 4.128 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung des Pulvers P8.600,6.

Der Verlust gliedert sich anhand der TG-Kurve in zwei Hauptregionen auf: 1) von RT bis 700 °C und 2) von 700 °C bis 1600 °C. Die Abnahme verläuft in beiden Abschnitten in der bekannten Form einer abnehmenden Exponentialkurve. Unterbrochen wird die Kurve bei  $\approx$  700 °C durch einen Knick. Die negative Steigung der Kurve des Massenverlustes ist an dieser Stelle kurzfristig wieder stärker.

Von  $\approx$  80 °C bis 700 °C verliert die Probe mit -3 % ihren Hauptteil an Gewicht, von 700 °C bis 1000 °C mit -0,6 % die zweite Hauptportion. Von 1000 °C bis 1400 °C verläuft

die Steigung nahezu stetig und die Massenänderung bis 1400 °C beträgt  $< -0,4\%$ . Im Intervall  $1400\text{ °C} \leq T \leq 1600\text{ °C}$  ist keine Abnahme messbar.

Die DTA-Kurve der Pulverprobe des Pulver P8 verläuft im Vergleich mit bisher untersuchten DTA-Kurven anderer Pulverproben relativ extrem. Sie besitzt bei  $\approx 135\text{ °C}$  ein erstes, leicht endothermes Ereignis. Danach nimmt die Kurve bis  $\approx 500\text{ °C}$  ab. Bei  $\approx 500\text{ °C}$  zeigt die DTA-Kurve einen Wendepunkt und nimmt bis zu einem zweiten Wendepunkt bei  $\approx 760\text{ °C}$  wieder zu. Ab  $\approx 760\text{ °C}$  nimmt die Kurve wieder bis  $900\text{ °C}$  ab und geht dann in ein exothermes Ereignis mit scharfer Spitze mit dem globalen Minimum der Kurve bei  $\approx 950\text{ °C}$  ab. Nach der Spitze klettert die Kurve treppenartig mit unterschiedlich intensiven Plateaus bis  $\approx 1500\text{ °C}$  wieder an, um danach bis  $1600\text{ °C}$  wieder zu sinken.

Die Spitze bei  $\approx 950\text{ °C}$  ist neben dem Ereignis bei  $\approx 135\text{ °C}$  die einzige deutliche Reaktion, die aus der Kurve ablesbar ist. Sie erscheint im Vergleich mit den DTA-Kurven anderer Pulver und innerhalb der Kurve selbst als extremes Ereignis. Auch die Plateaubildung und der treppenartige Anstieg der DTA-Kurve nach der Spitze wirken sehr ausgeprägt.

Es wurden bei der Untersuchung der Pulverprobe des Pulvers P8 nur die Entwicklung der Gase  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  untersucht. Allgemein ist die Gasentwicklung sehr niedrig.

Die Entwicklung des  $\text{H}_2\text{O}$  beginnt bei RT und hat bei  $\approx 170\text{ °C}$  ihr globales Maximum. Sie läuft dann langsam aus, wobei bei  $\approx 790\text{ °C}$  ein zweites lokales Maximum gemessen wird. Danach wird keine  $\text{H}_2\text{O}$ -Entwicklung mehr gemessen oder sie ist für die Detektorempfindlichkeit zu gering.

Die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung verläuft ähnlich. Die Maxima der Entwicklung sind aber zu höheren Temperaturen verschoben. Die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung zeigt erst bei  $\approx 290\text{ °C}$  ein lokales und gleich darauf bei  $\approx 370\text{ °C}$  ihr globales Maximum. Ein weiteres lokales Maximum wird bei  $\approx 930\text{ °C}$  detektiert. Danach läuft die Entwicklung wie bei  $\text{H}_2\text{O}$  aus.

**Interpretation der STA-Untersuchungen des Pulvers P8** Bis zum Wendepunkt der TG-Kurve bei  $500\text{ °C}$  können alle thermischen Ereignisse wieder als Zersetzungsreaktionen der noch vorhandenen Hydrat- und Karbonatverbindungen interpretiert werden. Es finden dabei auch kurz vor der Spitze der DTA-Kurve bei  $\approx 950\text{ °C}$  noch Zersetzungsreaktionen statt.

Die extreme DTA-Spitze bei  $\approx 950\text{ °C}$  mit den folgenden wesentlich weniger intensiven Reaktionen, angedeutet anhand des treppenartigen Verlaufs der DTA-Kurve, deutet wieder auf die Umwandlung zu YAG und/oder anderen stabilen Phasen des pseudobinären  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ -Systems. Da keine weiteren XRD-Messungen an dem Pulver durchgeführt wurden, kann dies aber nicht mit absoluter Sicherheit festgestellt werden.

**Das Pulver P20** Beim Pulver P20 wurde vom unbehandelten Pulver, von einer Pulverprobe, die mit  $600\text{ °C}$  für 10 h, und von einer weiteren Pulverprobe, die mit  $1200\text{ °C}$  für

10 h behandelt wurde, jeweils eine STA-Untersuchungen durchgeführt. Aufgeführt sind die graphischen Darstellungen der Messungen in den Abbildungen 4.129 bis 4.131. Der gesamte Massenverlust der Pulverprobe des unbehandelten Pulvers P20 beträgt rund -78 %, der der Pulverprobe, die mit 600 °C für 10 h behandelt wurde, noch ca. -8 % und der der Pulverprobe, die mit 1200 °C für 10 h behandelt wurde, ist kleiner als -0,5 %.

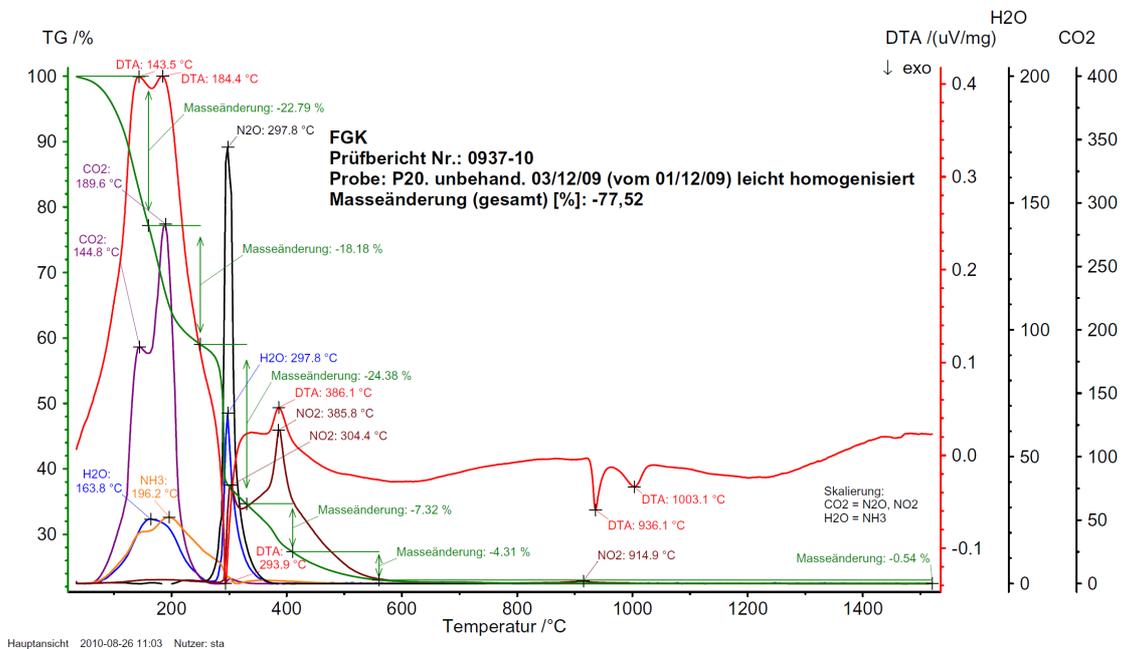


Abbildung 4.129 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung des unbehandelten Pulvers P20

Der Schwund an Masse des unbehandelten Pulvers ist zum Großteil bis 600 °C abgeschlossen. Die Probe hat bis zu dieser Temperatur  $\approx 77\%$  an Gewicht verloren. Die restliche Masse von  $\approx 1\%$  verliert die Probe dann von 600 °C bis zu einer Temperatur von  $\approx 1100\text{ °C}$ . Im Intervall  $1100\text{ °C} \leq T \leq 1500\text{ °C}$  sind anhand der graphischen Darstellung keine Massenverluste feststellbar.

Das Pulver P20.600,10. verliert den Hauptteil an Masse von  $\approx 6,4\%$  parabelförmig bis zu einer Temperatur von  $\approx 550\text{ °C}$ . Von  $\approx 550\text{ °C}$  bis  $\approx 950\text{ °C}$  verliert die Probe linear nochmals rund  $\approx 1\%$  und ab  $\approx 950\text{ °C}$  bis zum Ende der Messung bei 1500 °C zeigt die Probe weiterhin einen deutlichen Massenverlust, der aber  $< 1\%$  ist.

Die Pulverprobe, die mit 1200 °C für 10 h behandelt wurde, verliert ihre gesamte Masse leicht wellenförmig ab  $\approx 50\text{ °C}$  bis  $\approx 550\text{ °C}$ . Ab  $\approx 550\text{ °C}$  verläuft die TG-Kurve der Pulverprobe bis zum Ende der Messung bei 1500 °C weiterhin leicht wellenförmig mit geringen Zu- und Abnahmen des Gewichts, die kleiner als 0,05 % sind.

Die DTA-Kurve des unbehandelten Pulvers besitzt im Bereich  $RT \leq T \leq 300\text{ °C}$  bei  $\approx 145\text{ °C}$  und  $\approx 185\text{ °C}$  ein doppeltes endothermes globales Maximum und bildet dann bei  $\approx 290\text{ °C}$  ein nahezu diskretes exothermes Ereignis, um danach bei  $\approx 325\text{ °C}$  auf ein Plateau anzusteigen. Bei  $\approx 385\text{ °C}$  zeigt die Kurve ein weiteres glockenartiges relativ geringfügiges

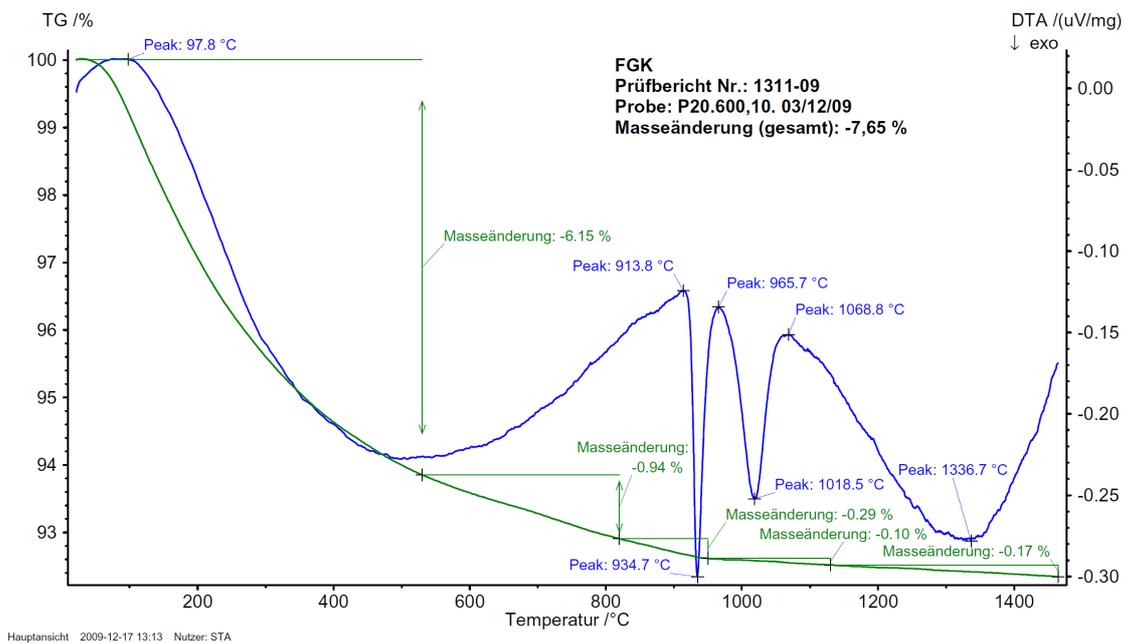


Abbildung 4.130 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung des Pulvers P20.600,10.

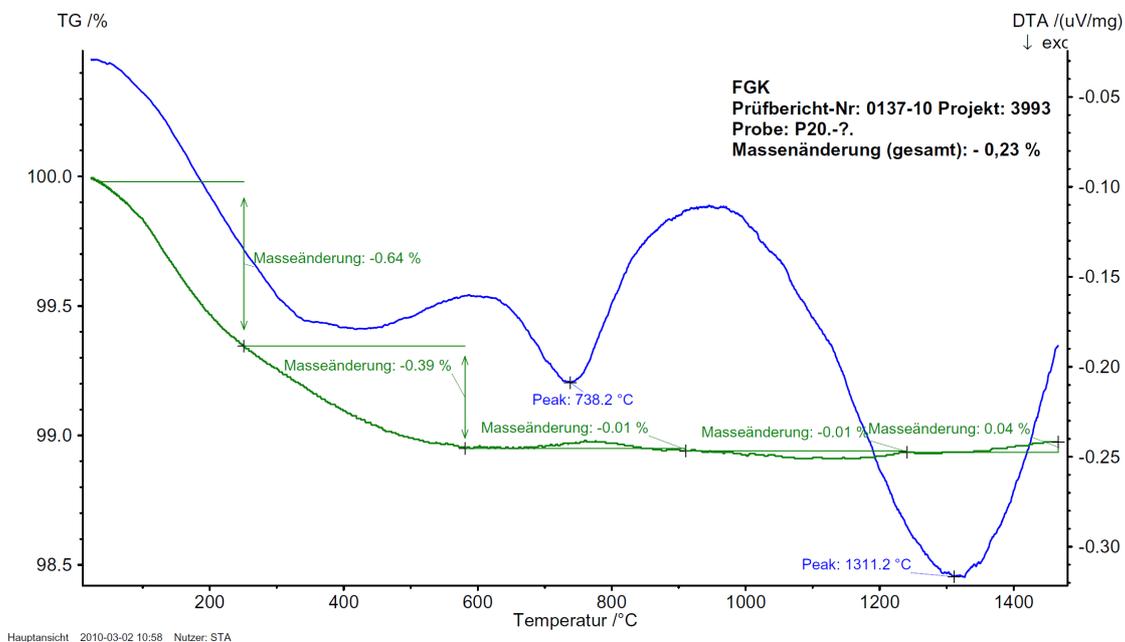


Abbildung 4.131 – Graphische Darstellung der STA-Untersuchung der Pulverprobe des Pulvers P20, welche mit 1200 °C für 10 h behandelt wurde.

endothermes Ereignis, läuft dann relativ flach aus und bildet bei  $\approx 600^\circ\text{C}$  ein lokales Minimum. Im Bereich von  $600^\circ\text{C}$  bis  $900^\circ\text{C}$  sind keine thermischen Ereignisse messbar. Bei  $\approx 935^\circ\text{C}$  und  $\approx 1000^\circ\text{C}$  zeigt die Kurve dann aber wieder zwei nahezu diskrete exotherme Ereignisse. Nach diesen beiden lokalen Minima sinkt die Kurve nochmals leicht bis  $\approx 1225^\circ\text{C}$  ab, um danach wieder anzusteigen und ab  $\approx 1450^\circ\text{C}$  bis zum Ende der Messung ein weiteres Plateau zu bilden.

Die DTA-Kurve der Pulverprobe P20.600,10. verläuft im Gegensatz zur Kurve des unbehandelten Pulvers wieder weniger wechselvoll. Sie steigt erst leicht endotherm an, beginnt aber ab  $\approx 100^\circ\text{C}$  einen exothermen Charakter anzunehmen, um ab einem Wendepunkt bei  $\approx 500^\circ\text{C}$  bis  $\approx 910^\circ\text{C}$  wieder ein endothermes Bild zu zeigen. Zwischen  $\approx 910^\circ\text{C}$  und  $\approx 1070^\circ\text{C}$  zeigt die Kurve, wie schon die Kurve des unbehandelten Pulvers, zwei nahezu diskrete exotherme Ereignisse. Weiterhin zeigt die Kurve dann zwischen  $\approx 1070^\circ\text{C}$  und dem Ende der Messung bei  $1500^\circ\text{C}$  ein breites, glockenkurvenartiges exothermes Ereignis. Die Pulverprobe des Pulver P20, welche mit  $1200^\circ\text{C}$  für 10 h behandelt wurde, verläuft ähnlich wenig wechselvoll, wie die Pulverprobe P20.600,10.. Sie zeigt drei exotherme Ereignisse mit zunehmender Intensität bei steigender Temperatur, wobei die Ereignisse wieder breit und glockenkurvenartig verlaufen. Die Ereignisse liegen mit ihren Minima bei  $\approx 400^\circ\text{C}$ , bei  $\approx 740^\circ\text{C}$  und bei  $\approx 1300^\circ\text{C}$ . Das letzte, sehr breite Ereignis ist dabei vergleichbar mit einem Ereignis, welches bei der Pulverprobe des Pulvers P14 beobachtet wurde, die mit  $1400^\circ\text{C}$  für 8 h behandelt wurde.

Die Entwicklung von gasförmigen Phasen wurde nur beim unbehandelten Pulver registriert. Entsprechend fand die STA des unbehandelten Pulvers in dynamischer Luftatmosphäre statt und die STA der beiden anderen Pulverproben in statischer Luftatmosphäre. Die Gasentwicklung des unbehandelten Pulvers geschieht dabei nach einem ähnlichen Muster, wie beim Pulver P1. Gerade der gefriergetrocknete Teil des Pulvers P1 zeigt bei der Entwicklung ein ähnliches Muster.

Im Bereich RT bis  $260^\circ\text{C}$  bilden sich vor allem die die Phasen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$ .  $\text{CO}_2$  zeigt im Vergleich mit den beiden anderen Phasen wieder die stärkste Entwicklung und bildet aber im Gegensatz zum Pulver P1 keine kronenartige Form der FTIR-Kurve, sondern eine Doppelspitze mit zwei steilen, glockenartigen Formen. Die erste Spitze liegt bei  $\approx 145^\circ\text{C}$  und ist weniger intensiv als die zweite, welche bei  $\approx 190^\circ\text{C}$  steht.  $\text{H}_2\text{O}$  bildet eine reine glockenartige Kurve bei  $\approx 164^\circ\text{C}$ , und das Maximum der  $\text{NH}_3$ -Entwicklung liegt bei  $\approx 196^\circ\text{C}$ . Die  $\text{NH}_3$ -Kurve korreliert dabei leicht mit der  $\text{CO}_2$ -Kurve und zeigt, ähnlich des Verlaufs der  $\text{CO}_2$ -Kurve, eine flache Doppelspitze, bei der die erste Spitze weniger intensiv ist, wie die zweite. Das Maximum der  $\text{NH}_3$ -Entwicklung liegt bei  $\approx 196^\circ\text{C}$ .

Der zweite Bereich der Gasentwicklung liegt zwischen  $260^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$ . Die  $\text{NO}_2$ -Entwicklung beginnt bei  $\approx 260^\circ\text{C}$ , zeigt eine scharfe, sehr intensive Spitze bei  $\approx 298^\circ\text{C}$  und endet bei  $\approx 380^\circ\text{C}$ . Einen ähnlich diskreten Verlauf zeigt in diesem Bereich ein zweite

H<sub>2</sub>O-Entwicklung, wobei die Intensität dieser H<sub>2</sub>O-Kurve wesentlich weniger stark ist, wie die N<sub>2</sub>O-Kurve. Des Weiteren beginnt bei  $\approx 290\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine NO<sub>2</sub>-Entwicklung, die bei  $\approx 304\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine kleine Spitze zeigt, wieder leicht abfällt, um dann bei  $\approx 386\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine, relativ zur ersten NO<sub>2</sub>-Spitze, sehr intensive Spitze auszubilden. Die NO<sub>2</sub>-Entwicklung läuft dann flacher werdend aus und endet bei  $\approx 580\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Es wird zwar bei  $\approx 915\text{ }^{\circ}\text{C}$  noch eine, im Vergleich zu der restlichen Gasentwicklung, sehr geringe Gasentwicklung detektiert, die Masse der Gasbildung ist aber nach  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgeschlossen.

**Interpretation der STA-Untersuchungen des Pulvers P20** Wie bei den zuvor hergestellten Pulvern, ergibt sich auch beim Pulver P20 ein massiver Massenverlust und entsprechende Reaktionen im Bereich von RT bis  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die thermischen Ereignisse sind wieder hauptsächlich auf Zersetzungsreaktionen mit Entwicklungen gasförmiger Phasen zurückzuführen.

Gerade der Abbau von Karbonatphasen im ersten Abschnitt von RT bis  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit der Bildung der CO<sub>2</sub>-Phase verursacht die größten Gewichtsverluste mit den stärksten endothermen Reaktionen. Diese Reaktionen werden noch mit dem Abbau der Ammoniumverbindungen und dem Entweichen von Wasser unterlagert. Die zweite große Reaktionsphase von  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  schließt sich mit einer weiteren Zersetzungsreaktion, welche die Bildung von N<sub>2</sub>O und wiederum H<sub>2</sub>O hervorruft, direkt an den ersten Abschnitt an. Diese Reaktionen werden gefolgt von weiteren Zersetzungsreaktionen, die die Entwicklung des NO<sub>2</sub> hervorrufen. Durch den Vergleich mit den Ergebnissen der XRD-Messungen kann angenommen werden, dass die zwei endothermen Reaktionen um  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  wieder als Bildungsreaktionen zum YAG interpretiert werden können. Gebildet hat sich die YAG-Phase dabei aus röntgenamorphen Phasen, welche vermutlich bis  $\approx 900\text{ }^{\circ}\text{C}$  stabil sind. Somit sind die Zersetzungsreaktionen von  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  unterlagert von gleichzeitigen Bildungsreaktionen einer amorphen Phase.

## **Sinterungen der Serie Ausfällungsbedingungen**

**Formgebung und Sinterung des Pulvers P1** Vom Pulver P1 wurde aus dem luftgetrockneten Pulver und auch aus dem gefriergetrockneten Pulver jeweils ein Grünkörper hergestellt. Die Herstellung der Grünkörper aus den beiden Pulvermengen verlief verschieden. Auch im Ablauf der Sinterungen der beiden Grünkörper zu Keramiken bestehen Unterschiede. Beide wurden aber einzeln im Ofen 1 gesintert.

Die Abweichungen in den Herstellungswegen bestehen aufgrund der Zeitpunkte der Herstellung im Verlauf der Untersuchungsreihe. Der Grünkörper des luftgetrockneten Teils wurde ganz am Anfang der Untersuchungsreihe gepresst und gesintert, der Grünkörper aus dem gefriergetrockneten Teil zeitlich erst in der Mitte.

Der luftgetrocknete Teil des Pulvers P1 wurde für den Grünkörper einmal mit 600 °C und ein weiteres Mal mit 1200 °C für jeweils 10 h behandelt. Vor beiden Wärmebehandlungen wurde das Pulverhaufwerk in einem Melanimmörser homogenisiert.

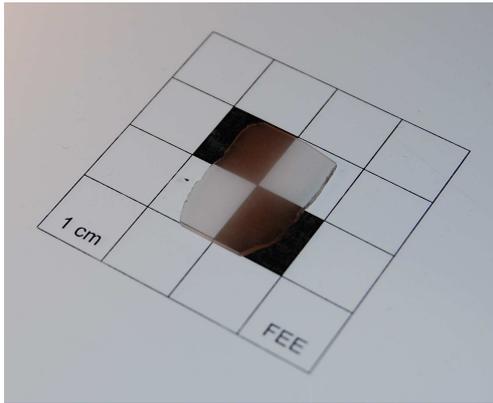
Das vorbehandelte Pulver wurde mit 300 MPa für 3 min in der kaltisostatischen Presse 2 gepresst. Die anschließende Sinterung des Grünkörpers erfolgte bei 1800 °C für 20 h, wobei im Verlauf bei 200 °C eine Haltezeit für 3 h implementiert war und die Rampen 5 °/min betragen. Die Sinterung erfolgte im Pulverbett. Als Behälter für das Pulverbett bzw. den Grünkörper im Pulverbett diente ein Molybdän-Tiegel. Das Pulverbett bestand aus einem Pulvergemisch aus Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver, welches im Verhältnis 3:5 wie ein YAG zusammengesetzt war.

Im Gegensatz zum luftgetrockneten Teil des Pulvers P1 wurde für den Grünkörper aus dem gefriergetrockneten Anteil des Pulvers P1 eine Menge des gefriergetrockneten Pulvers verwendet, die mit 800 °C für 6 h behandelt worden war. Eine Homogenisierung der Pulvermenge fand nicht statt.

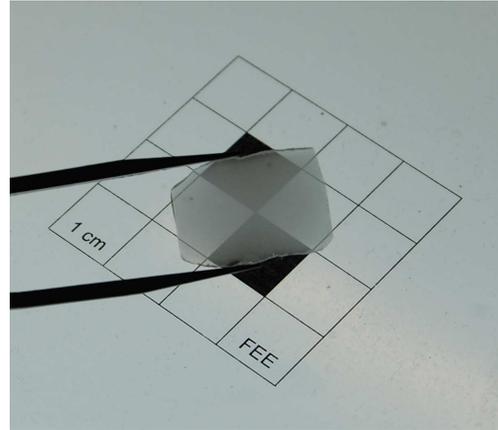
Das Pulver wurde zuerst in der uniaxialen Presse 2 mit 4 t für 10 s zu einer Pille vorgepresst und anschließend mit der kaltisostatischen Presse 2 mit 300 MPa für 30 s nachverdichtet. Die Sinterung erfolgte bei 1800 °C für 20 h. Im Sinterungsverlauf war eine Haltezeit bei 180 °C für 3 h eingebaut. Die Rampen betragen wieder 5 °/min. Als Behälter für die Pille diente während der Sinterung das YAG-Rohr.

**Ergebnisse und Interpretationen der Sinterungen des Pulvers P1** Von den beiden Keramiken aus den verschieden behandelten bzw. vorbereiteten Pulvermengen des Pulvers P1 wurden wieder mit der im Abschnitt 3.9.1 beschriebenen Technik untersuchbare Scheiben hergestellt. Nachfolgend werden zuerst die Ergebnisse der Untersuchungen der Scheibe aus der Keramik, die aus dem luftgetrockneten Pulver hergestellt wurde, beschrieben und anschließend die Untersuchungsergebnisse der Scheibe der Keramik, die aus dem gefriergetrockneten Pulver gebrannt wurde. Für die weitere Beschreibung der Scheiben im Text werden für eine bessere Unterscheidbarkeit die Nummerierungen der Keramiken verwendet. Die Keramik aus der luftgetrockneten Pulvermenge ist die Keramik 28 und die Keramik aus der gefriergetrockneten Pulvermenge die Keramik 63.

Photos der Scheibe aus der Keramik 28 sind in Abbildung 4.132 dargestellt. Die Photos zeigen die Scheibe auf dem Leuchttisch liegend, siehe Bild (a), und in Bild (b) mit einer Pinzette gehalten etwas von der Oberfläche entfernt, um einen subjektiven Eindruck der Transmission zu bekommen. Die Entfernung der Scheibe zur Oberfläche des Leuchttisches beträgt wie bei ähnlichen Aufnahmen ungefähr 5 cm. Die Scheibe ist im Vergleich mit ähnlichen Scheiben aus anderen Serien (Dicken ≈ 1 mm) mit 0,62 mm etwas dünner. Die Scheibe ist längs aus der Mitte des ursprünglichen Zylinders geschnitten. Es ist er-



(a) die Scheibe auf dem Leuchttisch



(b) subjektive Transmission

Abbildung 4.132 – Photos der Keramik 28, die aus dem luftgetrockneten Teil des Pulvers P1 hergestellt wurde. In Bild (a) liegt die Scheibe auf dem Leuchttisch, bei Bild (b) ist die Oberfläche des Leuchttisches ungefähr 5 cm entfernt.

kennbar, dass die Scheibe am Rand eine leicht höhere Transparenz aufweist, als in der Mitte.

Das Sekundärelektronenbild der Oberfläche der Scheibe aus Keramik 28 (siehe Abbildung 4.133) zeigt ein relativ homogenes Gefüge mit Korngrößen um die  $5\ \mu\text{m}$ , wobei Körner auch vereinzelt um die  $1\ \mu\text{m}$ , aber auch um die  $25\ \mu\text{m}$  groß sein können. Eine statistische Analyse des Gefüges wurde nicht durchgeführt.

Deutlich sind auf der Abbildung intra- und intergranulare Poren zu sehen, die mehr oder minder statistisch verteilt vorliegen. Des Weiteren ist vor allem am oberen Rand des Bildes zu sehen, dass die Keramik im Gefüge Strukturen aufweist, die sich von den runden, eher singulär verteilt vorliegenden Poren durch ihre kantigen und ausgebreiteteren Formen unterscheiden.

Bei diesen Strukturen könnte es sich einerseits um Ausbrüche handeln, die durch den Schleif- und Poliervorgang in die Oberfläche eingebracht wurden, oder die Keramik ist andererseits möglicherweise nicht ausreichend durchgesintert. Da Ausbrüche schärfere Kanten erzeugen würden, auf den Bildern erscheinen die Kanten aber eher abgerundet, können diese Gefügemerkmale vermutlich eher auf eine reduzierte Sinteraktivität der Pulverteilchen zurückgeführt werden. Durch eine reduzierte Sinteraktivität würden Hohlräume zwischen den Teilchen des Pulvers nach der Sinterung bestehen bleiben.

Aufgrund der Tatsache, dass die Umriss der Teilchen des Pulvers teilweise noch erkennbar sind, ist eine reduzierte Sinteraktivität in diesem Fall möglicherweise auf die Größe der Pulverteilchen zurückführbar. Nach GERMAN besitzen kleinere Pulverteilchen eine höhere Sinteraktivität als große. Doch könnten auch Verunreinigungen auf den Oberflächen von einzelnen Pulverteilchen zu lokal verminderten Sinteraktivität führen [55].

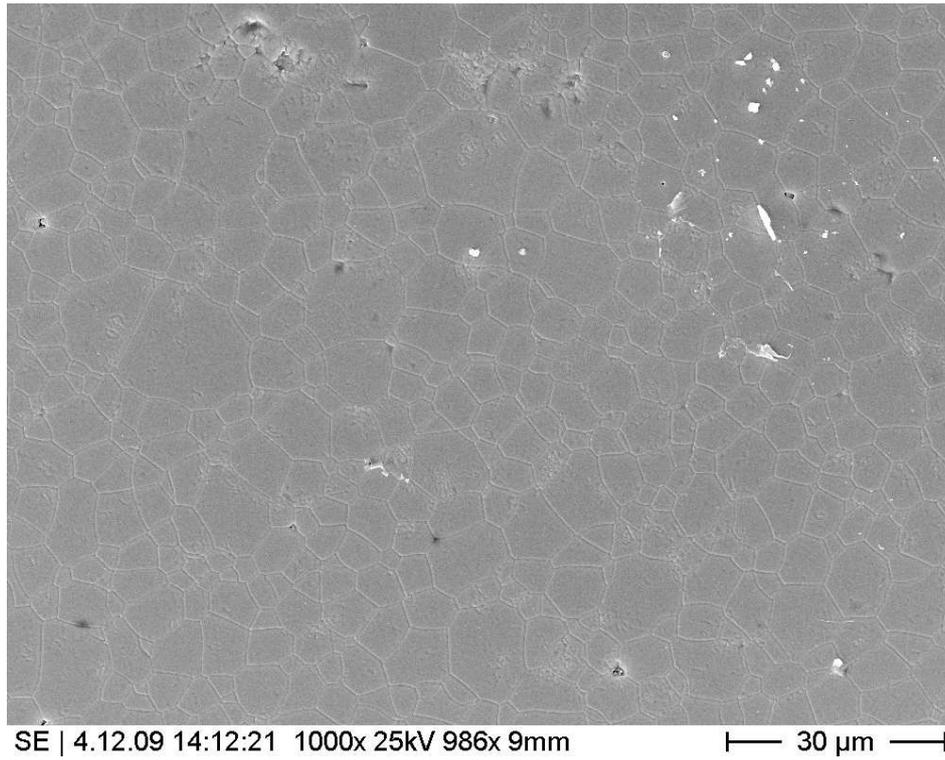


Abbildung 4.133 – Sekundärelektronenbild der thermisch angeätzten Oberfläche der Keramik 28

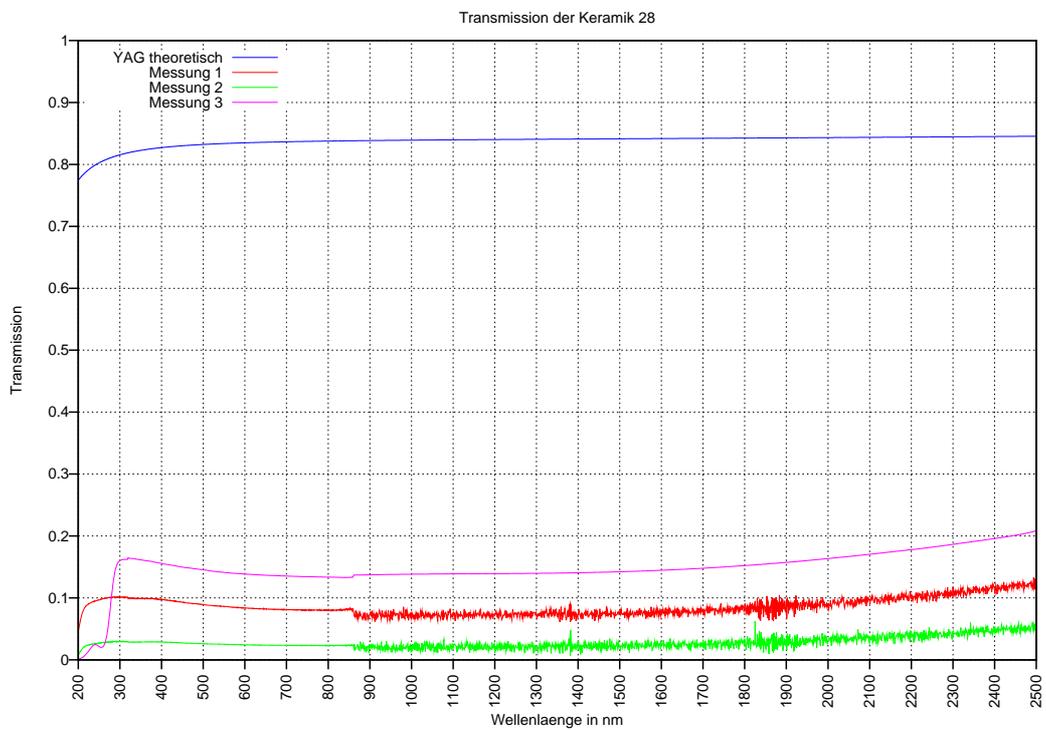


Abbildung 4.134 – Spektren der Keramikscheibe der Keramik 28

Es wurde die Transmission der Scheibe der Keramik 28 gemessen, um die Eigenschaften der subjektiv guten Transmission zu quantifizieren. Die Messung ist in Abbildung 4.134 dargestellt. Es wurden drei Messungen der Scheibe durchgeführt. Die erste Messung erfolgte eher am Rand der Scheibe (rote Linie), die zweite Messung in der Mitte (grüne Linie) und die dritte auch wieder eher am Rand (magenta Linie), aber nicht an der gleichen Position wie die erste Messung und nach einer oxidierenden Temperaturbehandlung an Luft bei 1600 °C für 10 h. Nach der Temperaturbehandlung wurde die Scheibe wieder poliert.

Anhand der Messungen ist deutlich die Abhängigkeit der Transmission von der Lokalität der Messungen innerhalb der Probe ablesbar. In der Mitte der Scheibe beträgt die Transmission bei 1064 nm unter 5 %. Am Rand der Scheibe liegt sie dagegen eher bei rund 7 % bis 8 %, auch wenn die Werte im Vergleich mit der theoretisch möglichen Transmission noch sehr niedrig sind. Zu beachten ist auch, dass diese Scheibe im Vergleich mit anderen Scheiben mit einer Dicke von 0,62 mm relativ dünn ist. Die dritte Messung zeigt, dass die Transmission durch eine oxidierende Temperaturbehandlung erhöht werden kann.

Die hauptsächlichen Einflussgrößen auf die Transmission sind wie schon bei anderen Scheiben die Poren. Zusätzlich treten bei dieser Scheibe, wie an den REM-Bildern gezeigt, noch weitere Gefügefehler auf, die neben den Poren die Transmission vermutlich in verstärkender Weise beeinträchtigen. Obwohl die Transmission allgemein relativ gering ist, lässt sie sich durch eine Temperaturbehandlung unter oxidierenden Bedingungen verstärken. Da die Temperatur für verdichtende Sinterungsvorgänge aber eher zu gering ist, wird die Erhöhung der Transmission vielmehr durch die Ausheilung von Sauerstofffehlstellen erreicht, welche mit einer Verminderung der Absorption einhergeht, wie es im Abschnitt 3.9.2 anhand von YAG-Einkristallen demonstriert wurde.

Eine Röntgendiffraktometriemessung der Scheibe der Keramik 28 (siehe Abbildung 4.135) ergibt im Vergleich mit den XRD-Messungen aus Abschnitt 3.2.3, dass die Scheibe aus YAG besteht. Weitere Phasen neben YAG werden nicht gemessen.

Der Verlauf des Untergrundes ist, wie schon bei anderen Messungen zuvor (siehe z. B. die Messung der Keramik 101, Abbildung 4.111), auf die Messbedingungen zurückzuführen. Der gemessene Winkelbereich bewirkt bei kleineren Winkelwerten zwischen  $10^\circ 2\theta$  und  $20^\circ 2\theta$  eine Überstrahlung der Probe, die unter dem Einfluss des Glasprobenträgers in diesem Winkelbereich zu einer leichten, aber stetigen Intensitätszunahme des Untergrundes führt.

Die in Abbildung 4.136 zusammengefassten Aufnahmen zeigen die aus dem gefriergetrockneten Pulver P1 hergestellte Keramik 63. Oben links in Bild (a) ist der gesinterte, uniaxial vorgepresste und kaltisostatisch nachverdichtete Körper abgebildet. Oben rechts in Bild (b) die Scheibe, die horizontal aus der Mitte des Zylinders gesägt wurde. Es folgt unten links in Bild (c) eine Aufnahme der Scheibe auf dem Leuchttisch und das Bild (d)

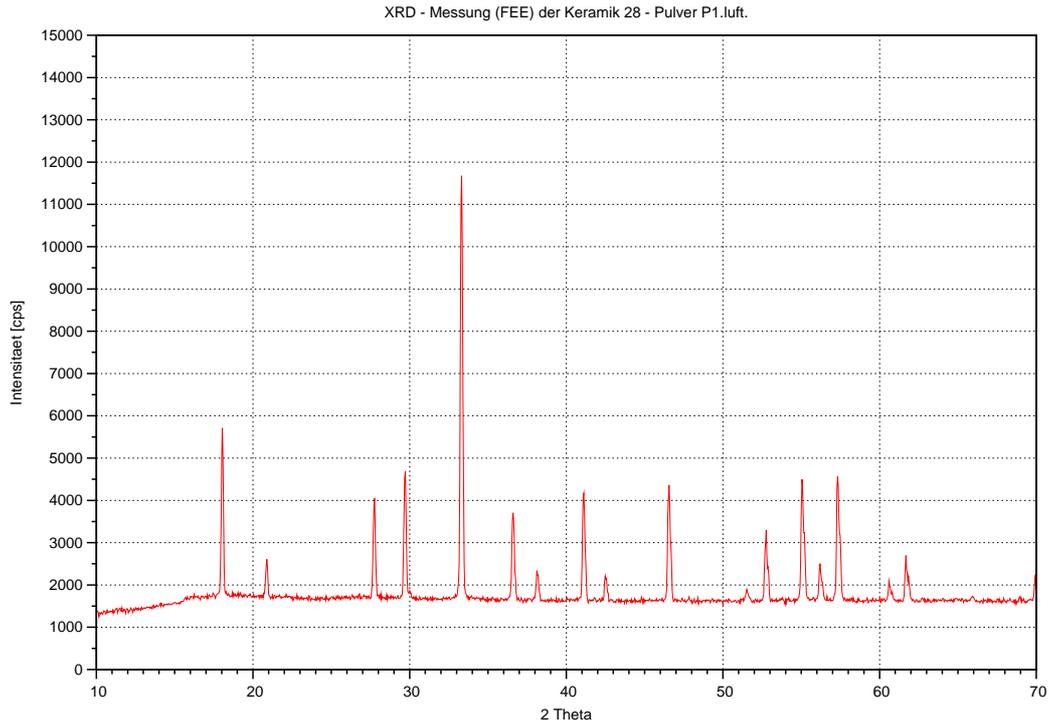


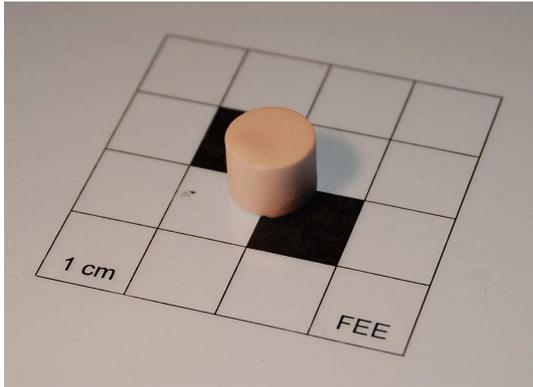
Abbildung 4.135 – Röntgendiffraktometriemessung der Scheibe der Keramik 28

zeigt ein Photo des Gefüges der Scheibe, welches mit dem ZEISS Mikroskop aufgenommen wurde. Die Scheibe aus der Keramik 63 ist, im Vergleich mit der Scheibe aus der Keramik 28, mit 0,45 mm noch ein wenig dünner, welches zu dem transluzenten Eindruck auf der Abbildung (c) führt.

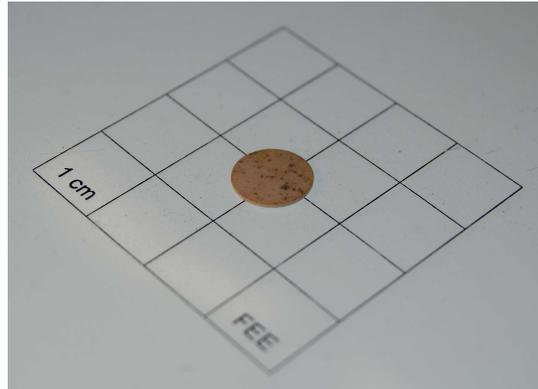
Der gesinterte Zylinder ist homogen weiß, mit einer zuckrig-feinkristallin wirkenden Oberfläche. Die Stirnflächen des Zylinders erscheinen leicht eingesunken und die Mantelfläche etwas ausgebeult. Auf dem Photo ist unten links am Zylinder ein Riss in der Keramik, der sich über die Mantel- und die auf dem Bild untere Stirnfläche erstreckt. Die Veränderungen der Form des Körpers sind auf die Rekristallisationsprozesse während der Sinterung zurückzuführen [68]. Risse entstehen bei uniaxial gepressten Pulvern meist entlang von Isobaren, die durch den Pressvorgang in den Körper induziert werden [176].

Die geschliffene und polierte Scheibe zeigt neben dem homogenen weiß wieder gelbe wolkenartig verteilte Flecken und auch wieder eine große Menge schwarz-grauer Punkte. Beide Erscheinungen lassen sich auf die Schleif- und Polierprozesse der Bearbeitung zurückführen. Die gelben Flecken sind wieder Reste des Kitts zum Aufkleben der Scheibe und die dunklen Punkte entsprechend wieder Abrieb der Polierscheibe.

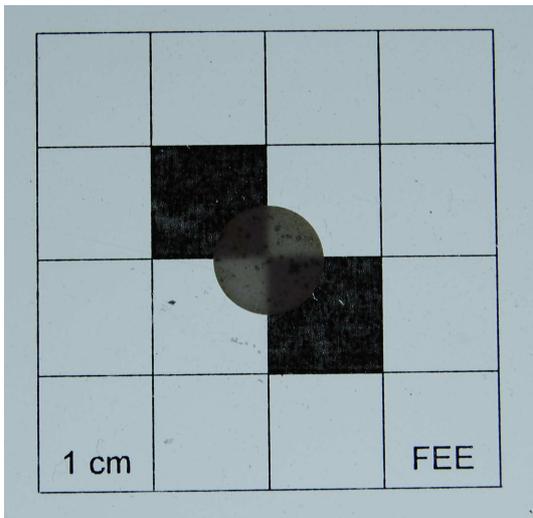
Das subjektive Bild der Transmission der Scheibe auf dem Leuchttisch zeigt durch die Hintergrundbeleuchtung eine relativ geringe Transluzenz. Durch die Hintergrundbeleuchtung treten deutlich die opaken Flecken des Abriebs der Polierscheiben hervor. Allgemein ist die Transluzenz der Scheibe aber relativ homogen über die Fläche.



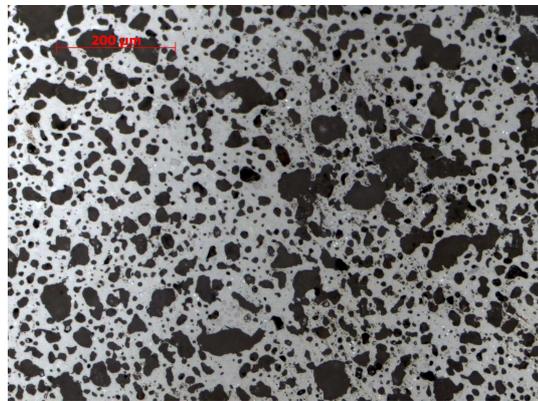
(a) der Sinterkörper



(b) eine Scheibe aus dem Grünkörper



(c) die Scheibe auf dem Leuchttisch



(d) die Oberfläche der Scheibe

Abbildung 4.136 – Photos der Keramik 63, die aus dem gefriergetrockneten Teil des Pulvers P1 hergestellt wurde.

Durch das Gefügebild kann aufgeklärt werden, dass die Beeinträchtigung der Transmission wieder, wie bei anderen vorher untersuchten Scheiben, hauptsächlich auf die hohe Porosität zurückzuführen ist. Die dunkelgrauen gezackten Flächen auf dem Gefügebild entsprechen den Poren und die weiß-graue Matrix ist das kristalline Material. Aufgrund der geringen Transmission ist die Scheibe im Gegensatz zu der Scheibe aus dem luftgetrockneten Teil des Pulvers P1 nicht weiter untersucht worden.

Die Unterschiede zwischen den Gefügen der beiden Keramiken 28 und 63 und damit auch die Verschiedenheit der Transmission lassen sich, da im weiteren Herstellungsverlauf der Keramiken nur geringfügige Unterschiede bestehen, hauptsächlich auf die Vorbehandlung der Pulver zurückführen. So beträgt die Haltezeit beim Pressen im FGK bei der Keramik 28 3 min und die der Keramik 63, abgesehen von der uniaxialen Vorverdichtung, 30 s. Die Sinterung erfolgte bis auf einen 20 °C betragenen Unterschied in der ersten Haltezeit nahezu gleich und die Behältnisse sind ein Molybdän-Tiegel bzw. das YAG-Rohr.

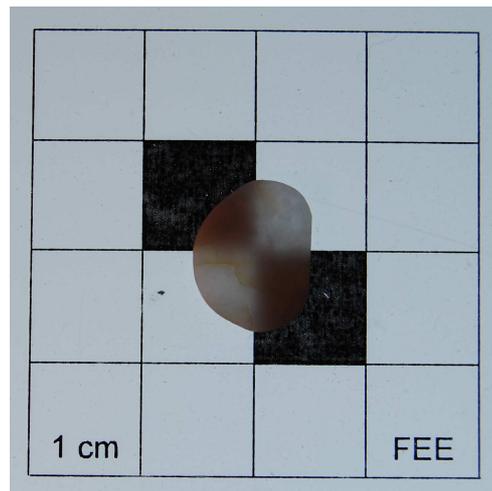
Da aus dem Abschnitt über die Arbeiten mit dem kommerziellen Pulver bekannt ist, dass hauptsächlich die in einem Pulver vorhandenen Agglomerate für die Porosität der Keramiken nach der Sinterung bestimmend sind, wird die Vorbehandlung des luftgetrockneten Teils des Pulvers P1, mit dem mehrfachen Mahlen im Melanim-Mörser und den anschließenden Temperaturbehandlungen, die die in dem Pulver vorhandenen Agglomerate eher desintegriert haben, für die höhere Transmission der Keramikscheibe aus dem luftgetrockneten Pulver P1 verantwortlich sein. Durch die Desintegration der Agglomerate können weiterhin noch möglicherweise in dem Pulver vorhandene organische Verunreinigungen einfacher durch Temperaturbehandlungen aus dem Pulver gebrannt werden, da durch den Mahlvorgang die freie Oberfläche der Pulver vergrößert wird. Somit war die Verdichtung des luftgetrockneten Pulvers P1 während der Sinterung größer, als die des gefriergetrockneten Pulvers P1, welches zu der höheren Transparenz der Keramiken führte.

**Formgebung und Sinterung des Pulvers P8** Der Grünkörper für die Keramik aus dem Pulver P8 wurde aus dem mit 600 °C für 6 h behandelten Pulver hergestellt. Die Herstellung erfolgte wieder mittels der kaltisostatischen Presse 2 bei 300 MPa für 30 s. Auch hier wurde die Pulvermenge für den Grünkörper vor der Formgebung nicht in einem Mörser homogenisiert.

Vor der Sinterung wurde der Grünkörper in einem Trockenschrank bei 130 °C für  $\approx$  24 h getrocknet. Der Transport vom Trockenschrank zum Sinterungsofen erfolgte im Exsikkator. Die Sinterung erfolgte im Ofen 1 unmittelbar nach der Trocknung. Der Grünkörper wurde im YAG-Rohr ohne ein Pulverbett gesintert. Die Sinterung erfolgte zusammen mit dem Grünkörper aus dem Pulver P9 (siehe Abschnitt 4.2.3). Die Rampen für den Sinterungsverlauf betragen 5 °C/min, Haltezeiten lagen bei 180 °C und 1800 °C mit 3 h bzw. 20 h.



(a) die Scheibe auf dem Leuchttisch



(b) subjektive Transmission

Abbildung 4.137 – Photos der Keramik 67, die aus dem Pulver P8.600,6. hergestellt wurde. In beiden Bildern liegt die Scheibe auf dem Leuchttisch.

**Ergebnisse der Sinterung des Pulvers P8** Das Ergebnis der Sinterung des Grünkörpers aus einer Pulvermenge des Pulvers P8.600,6., die Keramik 67, ist auf den Abbildungen 4.137 (a) und (b) dargestellt. Die Photos zeigen eine polierte Scheibe der Keramik auf dem Leuchttisch. Die Scheibe wurde horizontal aus der Mitte der Keramik gesägt und wieder mit den aus Abschnitt 3.9.1 bekannten Mitteln poliert.

Auf dem Photo (a) erscheint die Scheibe milchig weiß mit einem Stich ins Rosa und nicht transluzent. Die Scheibe ist durchzogen von Rissen. An den Rissen treten gelbe Verfärbungen auf. Deutlicher treten die Risse durch die Hintergrundbeleuchtung noch auf dem Photo (b) hervor. Hier ist die Scheibe sehr leicht transluzent, welches an den diffusen Rändern der schwarzen Vierecke erkennbar wird.

Die Grundfarbe der Scheibe ist weiß. Der Stich ins Rosa lässt sich auf die Beleuchtungsart des Leuchttisches mit Leuchtstoffröhren zurückführen. Die gelben Verfärbungen an den Rissen stammen wieder von der Oberflächenbearbeitung.

Die Scheibe ist nicht transparent. Anhand des zweiten Bildes ist aber erkennbar, dass die Scheibe immer noch eine geringe Transluzenz aufweist. Aus den bisherigen Untersuchungen ist ableitbar, dass die geringe Transluzenz auch hier wieder durch die hohe Porosität bewirkt wird. Da die Transmission der Scheibe sehr niedrig ist, wurde von einer tiefergehenden Untersuchung der Keramik abgesehen, weil keine neuen Erkenntnisse zu erwarten waren.

**Formgebung und Sinterung des Pulvers P20** Im Vergleich mit den Herstellungsverläufen der Keramiken aus den bisher fabrizierten Pulvern, ist der Ablauf der Herstellung einer Keramik aus dem Pulver P20 am komplexesten. Da aus den Ergebnissen der bisher hergestellten Keramiken bekannt war, dass gerade die Entfernung der Porosität für den

Erhalt einer hohen Transmission von entscheidender Bedeutung ist, wurde beim Pulver P20 versucht die Teilchen des Pulvers P20 mit Mahlungen möglichst klein zu halten. Aus den REM-Bildern nach den Temperaturbehandlungen des Pulvers war ersichtlich, dass die nach den Temperaturbehandlungen entstandenen Agglomerate Poren einschließen (siehe Abbildung 4.114 (d)). Durch die Mahlungen sollten die Agglomerate desintegriert werden. Die Zeitpunkte der Mahlungen im Herstellungsverlauf richteten sich dabei nach den aus den STA- und XRD-Analysen gewonnenen Ergebnissen.

Die Haltetemperaturen der Temperaturbehandlungen im Verlauf der Herstellung wurden so gewählt, dass die durch die STA-Messungen vermuteten Reaktionen nach diesen Temperaturen im Pulver abgeschlossen waren. Die erste Haltezeit lag bei 270 °C, wodurch die Entwässerungs- und ersten Desintegrations-Reaktionen der bei der Ausfällung entstandenen Hydroxi-Karbonat-Nitrat-Komplexe abgeschlossen sein sollten. Die zweite wurde dann auf 650 °C festgelegt, um die Desintegrations-Reaktionen mit den entsprechenden Gasbildungen abzuschließen. Für die dritte Haltezeit wurden 1100 °C gewählt, da nach Ansicht der XRD-Daten nach dieser Temperatur die YAG-Bildung als abgeschlossen gelten kann.

Die drei Temperaturbehandlungen wurden nach der im Abschnitt 3.1.5 beschriebenen Methode durchgeführt. Die Haltezeiten betragen bei allen drei 2 h. Die Aufheizzeit für die erste Behandlung betrug 5 h, die für die zweite und dritte jeweils 10 h. Für die Abkühlung konnte in das Steuerungsgerät des Ofens keine spezielle Rampe eingegeben werden.

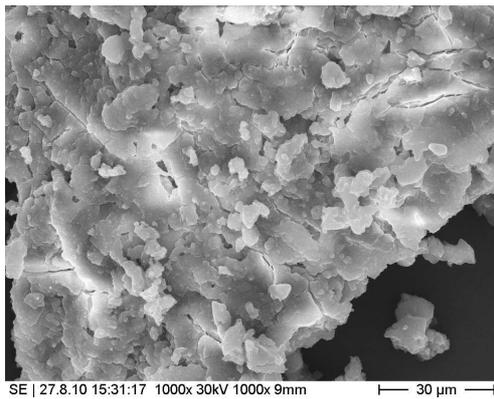
Die Mahlungen nach den Temperaturbehandlungen des behandelten Pulvers wurden mit den im Abschnitt 3.5 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Beide Mahlungen erfolgten in Aceton, wobei die Suspensionen jeweils nach der Mahlung im Luftstrom eines Laborabzugs für die anschließende Weiterverarbeitung getrocknet wurden.

Die erste Mahlung nach der Temperaturbehandlung mit 270 °C erfolgte in der Planetenmühle von FRITSCH mit 20 Zyklen von 45 s bei 1000  $\frac{1}{\text{min}}$  Umdrehungen, mit Pausen zwischen den Zyklen von 15 s. Die Pulvermenge wurde für die Mahlung in zwei Massen auf die beiden  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Becher verteilt. Es wurden die  $\text{ZrO}_2$ -Kugeln verwendet.

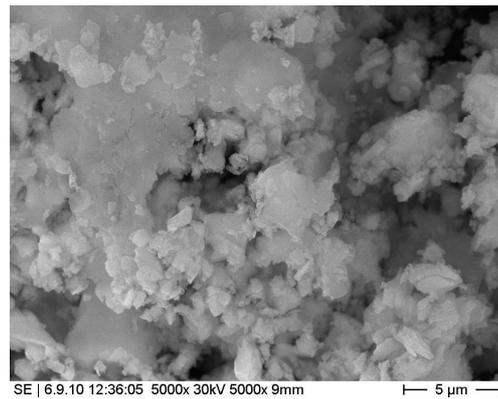
Auch die zweite Mahlung nach der Behandlung mit 650 °C wurde mit der Mühle von FRITSCH ausgeführt. Die verwendeten Parameter waren bis auf eine Verlängerung der Pausen um 5 s zwischen den Zyklen die gleichen wie bei der ersten Mahlung.

Der Einfluss der beiden Mahlungen auf das Pulverhaufwerk wurde mit dem REM dokumentiert, siehe Abbildung 4.138. Die Bilder zeigen deutlich, dass Mahlungen zu einer Desintegration der Agglomerate beitragen. Gerade auf Bild (a) treten die Risse in einem Agglomerat deutlich hervor. Auf Bild (b) erscheinen sie in dem Agglomerat oben links weniger deutlich, aber auch hier sind Bruchkanten, die an der Oberfläche austreten, erkennbar.

Die dritte Mahlung erfolgte nicht mehr mit der Planetenmühle der Fa. FRITSCH, sondern



(a) nach Mahlung 1



(b) nach Mahlung 2

Abbildung 4.138 – Sekundärelektronenbilder des Pulvers P20 nach den Temperaturbehandlungen und den anschließenden Mahlungen; das Bild (a) zeigt eine Pulverprobe des Pulvers P20.270,2.m1. und das Bild (b) eine des Pulvers P20.270,2.m1.650,2.m2. .

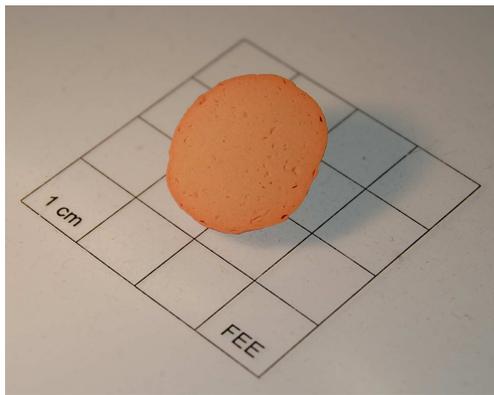
das mit 1100 °C behandelte Pulver wurde in einem Mörser aus Borcarbid mit dem passenden Pistill per Hand deagglomert. Die Deagglomeration erfolgte wiederum in Aceton. Auch hier wurde die Suspension anschließend im Luftzug eines Laborabzugs getrocknet.

Nachdem das Pulver getrocknet war, wurde es mit der Kondommethode verpackt und in der kalisostatischen Presse 2 bei 100 MPa für 3 min verdichtet. Der Grünkörper wurde vor der Sinterung nicht zusätzlich in einem Muffelofen getrocknet und im Ofen 2 bei 1750 °C für 20 h gesintert. Im Ablauf war wieder eine Haltezeit bei 200 °C für 3 h implementiert und die Rampen für das Aufheizen und das Abkühlen betragen wieder 3 °/min. Als Behälter für die Sinterung diente wieder das Rohr aus YAG.

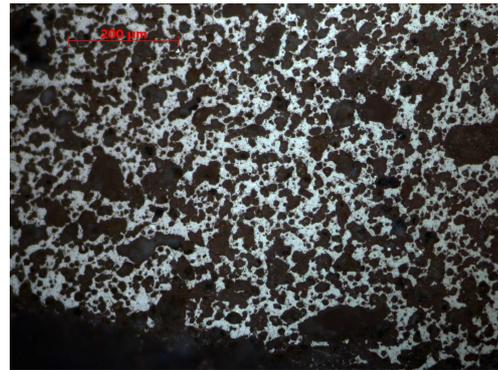
**Ergebnisse der Sinterung des Pulvers P20** Photos des gesinterten Körpers aus dem vorbehandelten Pulver P20 sind auf Abbildung 4.139 dargestellt. Die Keramik bekam im Verlauf der Arbeit die Nummer 105. Das Bild (a) zeigt den Körper auf dem Leuchttisch und das Bild (b) die Oberfläche einer aus dem Körper geschnittenen Scheibe, aufgenommen mit dem ZEISS Mikroskop.

Der gesinterte Körper ist nicht ansatzweise transluzent, enthält viele Poren unterschiedlichster Größe und zeigt eine weiße Farbe mit einem Stich ins Orange. Am Rand des Körpers ist der Farbeinschlag des Orange intensiver, als in der Mitte des Körpers. Die Poren erscheinen mehr oder minder statistisch verteilt.

Die hohe Porosität wird deutlich auf dem Photo, welches mit dem Mikroskop aufgenommen wurde. Die schwarzen Flächen auf dem Photo entsprechen den Poren, die weiße



(a) Leuchttisch



(b) Auflicht

Abbildung 4.139 – Photos der Keramik 105. Bild (a) zeigt den angeschliffenen Körper der Keramik und Bild (b) das Gefüge im Auflichtmikroskop.

Matrix ist das kristalline Material. Eine statistische Auswertung der Porosität ist aber nicht durchgeführt worden, da durch sie kein Erkenntnisgewinn erwartet wurde.

Ein Vergleich der XRD-Aufnahme der Scheibe der Keramik 105 (siehe Abbildung 4.140) mit den Diffraktogrammen aus Abschnitt 3.2 ergab, dass die Scheibe aus YAG besteht. Andere Phasen neben YAG wurden in der Aufnahme nicht ermittelt.

Der Anstieg des Untergrundes in dem Diffraktogramm kann wieder auf die Bedingungen der Aufnahme der Messung mit dem überstrahlenden Einfall der Röntgenstrahlung zurückgeführt werden.

Obwohl die Keramik aus YAG besteht, ist sie nicht transparent und zeigt auch keine beginnende Transmission im einstelligen Prozentbereich. Durch das fast schaumartige Gefüge wird deutlich, dass die Opazität auf die extreme Porosität der Keramik zurückzuführen ist. Gerade das Zusammenwirken der kleinen und kleinsten Poren mit den großen verhindert wirkungsvoll den Durchgang des Lichtes.

Die hohe Porosität der Keramik kann vermutlich auf zwei Ursachen zurückgeführt werden: 1) dass das Pulver nur mit 1100 °C behandelt wurde und 2) auf den letzten Schritt der Deagglomeration bei der Vorbereitung der Pulvermenge für die Formung des Grünkörpers.

Aus der STA einer Pulverprobe des Pulvers, die mit 600 °C behandelt wurde, ist bekannt, dass das Pulver auch nach einer Temperatur von 1100 °C noch  $\approx 0,2\%$  an Masse verliert. Nach einer Temperaturbehandlung mit 1200 °C ist dagegen kein Massenverlust bei Temperaturen  $> 1000$  °C mehr messbar. Daraus kann geschlossen werden, dass das Pulver nach einer Temperaturbehandlung mit 1100 °C noch Bestandteile enthält, die in einen gasförmigen Zustand übergehen. Werden diese Bestandteile nicht durch eine weitere

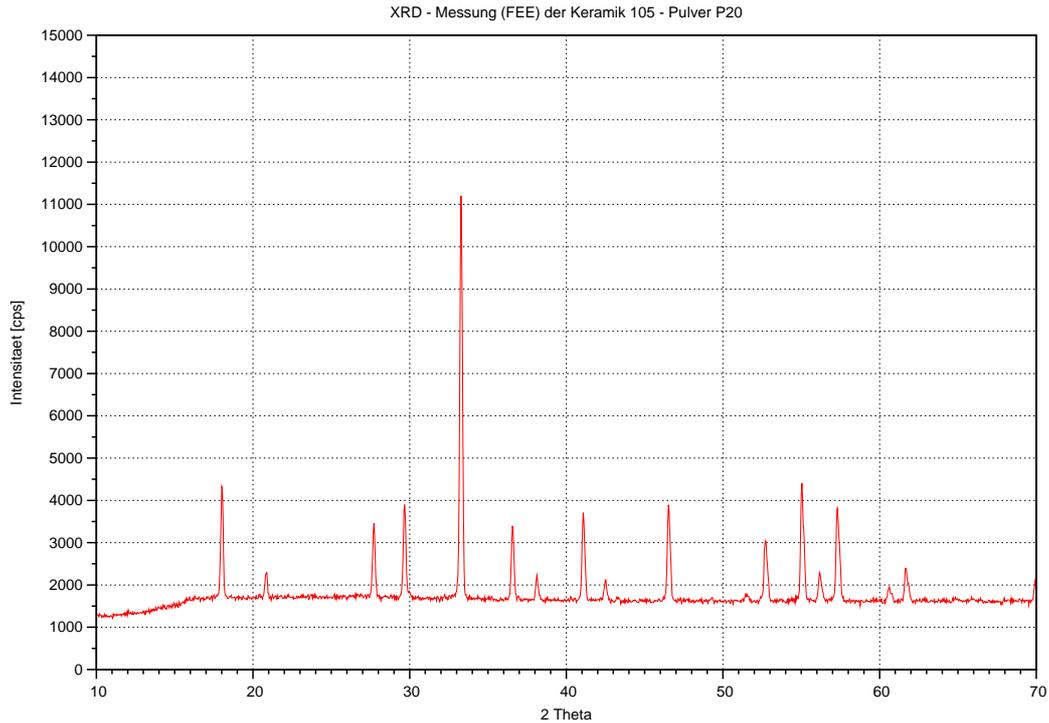


Abbildung 4.140 – Röntgendiffraktometrie-messung der Scheibe der Keramik 105.

Temperaturbehandlung unter beispielsweise oxidierenden Bedingungen entfernt, könnten sie später bei der Sinterung zu einer Porenbildung führen.

Des Weiteren wurde das Pulver nach der Deagglomeration in Aceton in dem Borcarbidmörser vor der Formgebung nur in einem Luftstrom getrocknet und nicht mit einer oxidierenden Temperaturbehandlung. Da nach MITTAL *et al.* [144] Kohlenwasserstoffverbindungen nicht ohne spezielle Maßnahmen von Oberflächen entfernt werden können, ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass auf den Oberflächen der Pulverpartikel nach der Trocknung im Luftstrom entsprechend viele Aceton-Moleküle vorhanden waren, die den gepressten Grünkörper bei der Sinterung nicht ausreichend schnell verlassen konnten. Die Zersetzung der zusätzlich in den Grünkörper eingebrachten Aceton-Verunreinigung führt bei der Sinterung somit zu der hohen Porosität in der Keramik 105 aus dem komplex vorbehandelten Pulver P20.

# Kapitel 5

## Zusammenfassende Diskussion und Schlussfolgerungen

In dieser Arbeit wurde mit zwei Arten von Pulvern gearbeitet: 1) kommerziell auf dem Weltmarkt erhältliche und 2) individuell, experimentell hergestellte. Die Herstellung beider Pulverarten war von Grund auf unterschiedlich. Die kommerziell erhältlichen Pulver wurden mit einer Flammensprühpyrolyse erzeugt (Beschreibung und Ergebnisse siehe Abschnitt 4.1), die individuell, experimentell hergestellten dagegen mit einer labormaßstabsgemäßen Sol-Gel-Technik (Beschreibung und Ergebnisse hier in Abschnitt 4.2). Die unterschiedlichen Herstellungstechniken der Pulver wirkte sich dadurch auf die produzierten Keramiken aus.

### 5.1 Herstellung der Pulver

Bei der Verwendung von Nitratverbindungen für die Ausgangslösungen der Pulverherstellung mit der Flammensprühpyrolyse (FSP) werden große und teilweise hohle Kugeln gebildet. Pulver auf der Basis von anderen Lösungsmitteln, wie z. B. organischen, können dagegen kleinere, massive Kugeln bilden. Des Weiteren besitzen Pulver aus nitrathaltigen Ausgangslösungen im Vergleich mit andersartigen eine geringere spezifische Oberfläche. Pulver aus organischen Lösungsmitteln zeigen eine größere spezifische Oberfläche.

Die Bildung der Phase YAG erfolgt bei Pulvern aus nitrathaltigen Ausgangslösungen während der Kalzinierung über die Phasen YAP und YAM. Die Bildungsreaktionen sind im Vergleich mit den Reaktionen bei Ausgangslösungen auf organischer Basis zu höheren Temperaturen verschoben. Bei organischen Ausgangslösungen erfolgt die Bildung der Phase YAG je nach Zusammensetzung der Ausgangslösung auch über die Phasen YAP und YAM, aber auch teilweise direkt zu YAG. Die Bildungsreaktionen erfolgen bei allen untersuchten Ausgangslösungen aus einem amorphen Zustand heraus.

Die Untersuchungsreihe aus den mittels Sol-Gel-Technik (SGT) individuell ebenso aus nitrathaltigen Ausgangslösungen hergestellten Pulver weisen im Vergleich mit den FSP-Pulvern keine Kugeln auf. Sie bilden dagegen nach der Fällung meist zwei Arten von Partikeln: rautenförmige Blättchen und Ellipsoide. Diese beiden Morphologien blieben zu Beginn der Untersuchungsreihe auch nach Temperaturbehandlungen erhalten. In Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung nach der Fällung von einem eher alkalischen zu einem neutralen Milieu, verändert sich aber das Verhältnis der Blättchen und Ellipsoide. Die Häufigkeit der Blättchen nahm in einem neutralen Milieu der Lösung nach der Fällung ab. Des Weiteren verschmolzen die Ellipsoide der Pulver, die aus eher neutralen Fällungslösungen hergestellt wurden, nach Temperaturbehandlungen zu einer homogen erscheinenden Masse.

In ähnlicher Weise wie die Säure  $\text{HNO}_3$  beeinflusst wohl die zusätzliche Verwendung der Säuren  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  für die Lösung der Ausgangsstoffe die Morphologie der Pulver nach der Fällung. Die Bildung von Sinterhälsen bei nachfolgenden Temperaturbehandlungen wird bei der Verwendung von  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schon bei eher niedrigeren Temperaturen unterdrückt. Bei der Verwendung von Ausgangslösungen rein auf  $\text{HNO}_3$ -Basis treten bei nachfolgenden Temperaturbehandlungen bevorzugt Sinterhalse auf.

Auch die Verwendung von nicht-stöchiometrischen Ausgangslösungen wirkt sich auf die Pulvermorphologie aus. Die Bildung von Sinterhälsen bei niedrigen Temperaturen wird bei der Verwendung von nicht-stöchiometrischen Ausgangslösungen gefördert.

Der pH-Wert der Ausgangslösungen beeinflusst die Phasenentwicklung der Pulver, die auf der Basis der SGT-Technik hergestellt wurden. Aus alkalischen Fällungslösungen ( $\text{pH} > 7,5$ ) gefällte Pulver entwickeln nach Temperaturbehandlungen alle im pseudobinären System auftretende stabilen Phasen ( $\text{YAG}$ ,  $\text{YAP}$ ,  $\text{YAM}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), die sich erst nach Temperaturen  $> 1400\text{ °C}$  zu der Phase  $\text{YAG}$  umwandeln. Im Gegensatz dazu zeigen Pulver aus neutralen Ausfällungslösungen ( $\text{pH} \approx 7,0$ ) mit der Transformation einer amorphen Phase zu der Phase  $\text{YAG}$  eine direktere Phasenumwandlung.

Eine Verwendung von Nitratverbindungen erscheint für die Verdichtung der Grünkörper bei der Herstellung bei beiden Methoden eher unvorteilhaft. FSP-Pulver bilden große, hohle Kugeln und SGT-Pulver zeigen bei Temperaturbehandlungen eine bevorzugte Bildung von Sinterhälsen. Beide Begebenheiten beeinflussen eine spätere Verdichtung negativ.

Ebenso wirkt sich die Zusammensetzung der Ausgangslösung auf die Phasenentwicklung aus. Bei den FSP-Pulvern zeigen die Pulver auf der Basis der organischen Lösungsmittel früher und einfacher die Umwandlung zur Phase  $\text{YAG}$  und bei den SGT-Pulvern ist der pH-Wert die einzustellende Komponente, die die Umwandlung zur Phase  $\text{YAG}$  fördert<sup>1</sup>.

Wie bei den FSP-Pulvern zeigt bei den SGT-Pulvern die Verwendung anderer Säuren im Vergleich mit Ausgangslösungen auf der Basis von Nitratverbindungen eine positiven Ein-

---

<sup>1</sup>MARCHAL *et al.* haben in ihren Arbeiten den pH-Wert nicht angegeben.

fluss auf die nachfolgenden Verarbeitungsmöglichkeiten der Pulver. Die Untersuchungsergebnisse der SGT-Pulver zeigen aber auch, dass die Stöchiometrie der Ausgangslösungen sehr genau eingestellt sein muss.

Wie die Angaben aus der Literatur und die Untersuchungen der individuellen Pulver zeigen, ist bei der FSP und bei der SGT die Zusammensetzung der Ausgangslösung, gleich ob sie auf organischer oder auf anorganischer Basis hergestellt wurden, ein kritischer Punkt für die Pulverherstellung. Gerade hinsichtlich der weiteren Verwendung der Pulver und für die Produktion von Pulvern in großen Mengen, also in Bezug auf eine Kostenreduzierung, ist dies bei der Herstellung von Ausgangslösungen zu beachten.

## 5.2 Formgebung der Pulver zu Grünkörpern

Die für diese Arbeit kommerziell erworbenen Pulver (FSP-Pulver) wurden kaltisostatisch gepresst. Aus den Ergebnissen der Grünkörperuntersuchung lässt sich schließen, dass ein höherer Pressdruck zu einer höheren Verdichtung der Grünkörper führt. Dies sollte eine höhere Transmission der aus diesen Grünkörpern gesinterten Keramiken bewirken.

Dem steht entgegen, dass die Transmission von Keramiken, die aus Grünkörpern gesintert wurden, welche mit hohen Pressdrücken erzeugt wurden, geringer ist, als diejenige, deren Grünkörper mit geringeren Pressdrücken erzeugt worden sind. Die höchsten Transmissionen wurden in Abhängigkeit von der Porosität mit Keramiken erzielt, die bei eher niedrigen Drücken gepresst wurden.

Der Einfluss dieses Erkenntnisgewinns ist im chronologischen Ablauf der Arbeit anhand der Veränderung der Formgebungsparameter der Grünkörper, die aus den Sol-Gel-Pulvern hergestellt wurden, ersichtlich. Zu Beginn wurden die Grünkörper aus den individuell hergestellten Pulvern ebenso wie die Grünkörper aus den FSP-Pulvern noch mit hohen Pressdrücken erzeugt. Die aus diesen Grünkörpern erzeugten Keramiken waren insgesamt relativ wenig lichtdurchlässig.

Eine Reduzierung der Pressdrücke bei der Grünkörperherstellung aus SGT-Pulvern bewirkte eine Steigerung der Transmissionswerte. Niedrigere Pressdrücke wurden gerade bei Keramiken angewendet, die zum Ende der Untersuchungsreihe hin hergestellt wurden.

Das kaltisostatische Pressen der Pulver war eine geeignete Formgebungsmethode, um Keramiken mit hohen Transmissionswerten zu erzeugen. Bei der Verarbeitung der Pulver zu Grünkörpern und weiter zu Keramiken ist es jedoch notwendig, die Parameter der Formgebungsmethode individuell auf die Pulver einzustellen.

Das reine uniaxiale Pressen führte aufgrund der Eigenschaften des Verfahrens zu wenig brauchbaren Ergebnissen nach dem Sintern. In Kombination mit dem kaltisostatischen Pressen ist das uniaxiale Pressen als reine Formung zur Scheibe und Vorverdichtung aber

durchaus ein geeignetes Werkzeug zur Probenherstellung. Durch die Formung zu einer Scheibe können geometrisch definiertere Proben erzeugt werden.

### 5.3 Sinterung der Grünkörper

Die kommerziellen FSP-Pulver waren von Haus aus her kalziniert. Die Kalzination führte aber nicht zu Pulvern, die rein aus der Phase YAG bestanden. Die Phase YAG wurde über eine Reaktion während des Sinterns erzielt. Sinterungen von Grünkörpern aus den kommerziellen Pulvern waren also Reaktionssinterungen.

Alle Keramiken aus den kommerziellen Pulvern enthielten nach den Sinterungen Poren. Die Beeinträchtigung der Transmission von Scheiben, die aus diesen Keramiken hergestellt wurden, kann hauptsächlich auf die Porosität der Keramiken zurückgeführt werden.

Mit dem Reaktionssintern stellt sich nach der Literatur eine Kornverfeinerung ein [176]. Dies wurde in dieser Arbeit nicht beobachtet. Wie aus dem vorherigen Abschnitt hervorgeht (siehe Abschnitt 5.2), waren vermutlich die Pressdrücke zu hoch, um zu einer vollständigen Verdichtung zu gelangen. Durch die hohen Pressdrücke waren in den Grünkörpern Gaseinschlüsse vorhanden, die während der Sinterung an Stabilität zunahmen und die Poren bildeten, anstatt wie gewünscht durch die Sinterung entfernt zu werden.

Ebenso wie die kommerziellen FSP-Pulver wurden die SGT-Pulver kalziniert. Die Kalzinationsschritte wurden an die Pulvereigenschaften angepasst. Der abschließende Kalzinationsschritt war auf die Umwandlung der Pulver zu YAG ausgerichtet.

Im Gegensatz zu den FSP-Pulvern fand in den individuell hergestellten Pulvern während der Sinterung keine Reaktion mehr statt. Die Sinterungen der SGT-Pulver waren somit reine Verdichtungen.

Die höchsten Transmissionen konnten in Keramiken erzielt werden, die nach der Kalzination zusätzlich gemahlen wurden. Durch die Mahlungen wurden in den behandelten Pulvern enthaltene Agglomerate desintegriert.

Mit den individuell, experimentell mit einer Sol-Gel-Technik hergestellten Pulvern konnten, im Vergleich mit Keramiken, die aus FSP-Pulvern hergestellt wurden, höhere Transmissionen in den Keramiken erzielt werden. Durch eine individuelle Vorbehandlung der Pulver vor der Formgebung konnten Gaseinschlüsse im Grünkörper während der Sinterung zu Keramiken nahezu vollständig entfernt werden.

Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass kleine Partikel für das Erzielen einer hohen Transmission gewünscht sind. Sind die Partikel aber zu klein, kann dies bei einer nicht angepassten Vorbehandlung der Pulver für die Sinterung aber zu in den Keramiken stabilen Poren führen. Eine individuelle Vorbehandlung der Pulver für die spätere

Sinterung ist somit unverzichtbar. Auch dies ist in Bezug auf eine Massenproduktion der Pulver und somit auf eine gewünschte Kostenreduzierung zu beachten.

# Kapitel 6

## Nachbetrachtungen und Ideen

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit geht hervor, dass die Qualität der Keramiken hinsichtlich ihrer optisch, funktioniellen Eigenschaften maßgeblich von den Eigenschaften des für die jeweilige Keramik verwendeten Pulvers abhing. Selbst Pulver, die mit der gleichen Methode hergestellt worden sind, weisen voneinander abweichende Qualitäten auf. Eine Herstellung von Keramiken mit sich gleichenden Eigenschaften in größerer Menge wird dadurch stark beeinträchtigt.

Diese Abhängigkeit wurde auch in einem Vortrag von GOLDSTEIN [74] angemerkt. Die Einführung von kommerziell erfolgreichen keramischen Produkten für optische Anwendungen ist damit stark abhängig von der Möglichkeit homogene Pulver mit sich gleichenden Charakteristika in großen Mengen zu erzeugen.

Für weitere Untersuchungen hinsichtlich verbesserter Eigenschaften von Pulvern, die mit der Sol-Gel-Methode hergestellt werden, gibt es eine Reihe von Ideen. LIVEAGE *et al.* [125] nannten die Zugabe von Methanol während der Ausfällung für eine Verringerung der Korngröße als aussichtsreich. Als sehr wichtig wurde von den Autoren die Einstellung des Karbonatgleichgewichts in der Ausfällungslösung durch die Spülung mit CO<sub>2</sub> erachtet. Eine alternative Ausfällungslösung könnte eine Thiosulfat-Lösung sein [139].

Neben Veränderungen in der Pulverherstellung könnte auch der Einsatz eines Wolfram- oder eines Graphitheizers während der Sinterung eine Rolle spielen. Dies bliebe zu untersuchen, nicht zuletzt aufgrund der Kosten für einen Wolframheizer.

# Danksagung

Ich danke meiner Mutter, meinem Vater und meiner Schwester. Ohne sie wäre ich im Leben nicht so weit gekommen. Diese Arbeit ist ihnen gewidmet.

Ich möchte Herrn Prof. Dr. Rolf Clasen für die Annahme der Arbeit und die Unterstützung danken, die er mir in der Zeit hat zukommen lassen.

Ich möchte dem Leiter des Forschungsinstituts für mineralische und metallische Werkstoffe - Edelsteine / Edelmetalle - GmbH (FEE) Herrn Dr. Lothar Ackermann danken. In seinem Institut wurden die experimentellen Arbeiten durchgeführt. Ohne das FEE wäre diese Arbeit nicht entstanden. Vielen Dank an die Mitarbeiter des FEE für die Unterstützung in den manuellen Tätigkeiten und den fachlichen Diskussionen: Rolf Erhard und sein Polierteam, Dr. Volker Wesemann meinem Büropartner, Dr. Daniel Rytz, Dr. Klaus Dupré, sowie Marco Gabriel und Andreas Groß bei den elektrischen Arbeiten.

Des Weiteren danke ich meinen lieben Kollegen Dr. Jan Werner, Prof. Dr. Ralf Diedel und Daniel Ganzer aus dem Forschungsinstitut für Anorganische Werkstoffe - Glas / Keramik - GmbH (FGK) für die hervorragende Zusammenarbeit und Unterstützung.

Ich danke dem Land Rheinland-Pfalz mit dem Ministerium für Wissenschaft, Jugend und Kultur. Die Arbeit ist im Rahmen des Projektes Kompetenzverbund Transparente Optokeramik entstanden.

# Literaturverzeichnis

- [1] S. Aasland and P. F. McMillan. Density-Driven Liquid-Liquid Phase Separation in the System  $Y_2O_3 - Al_2O_3$ . *Nature*, 369:633–636, June 1994.
- [2] J. S. Abell, I. R. Harris, B. Cockayne, and B. Lent. An Investigation of the Phase Stability in the  $Y_2O_3 - Al_2O_3$ -System. *Journal of Materials Science*, 9:527–537, 1974.
- [3] L. Ackermann, M. Germann, and J. Werner. Optokeramiken aus der Sicht eines Kristallzüchters. Vortrag, 14. September 2010. Workshop von OPTENCE e. V.
- [4] W. Albers and C. Haas. Stöchiometrie I - Existenzgebiete. *Philips Technische Rundschau*, 30(3):74–81, 1969/1970.
- [5] W. Albers and C. Haas. Stöchiometrie II - Punktfehler und die Regelung ihrer Konzentration. *Philips Technische Rundschau*, 30(4):110–116, 1969/1970.
- [6] W. Albers and C. Haas. Stöchiometrie III - Die Bestimmung von Existenzgebieten. *Philips Technische Rundschau*, 30(5):143–148, 1969/1970.
- [7] R. Allmann. *Röntgenpulverdiffraktometrie*. Verlag Sven von Loga, Köln, 1994. Clausthaler Tektonische Hefte 29.
- [8] A. M. Alper. *Phase Diagrams in Advanced Ceramics*. Academic Press, Inc., San Diego, London, 1995.
- [9] R. C. Anderson. Transparent Zirconia-, Hafnia-, and Thoria-Rare Earth Ceramics, February 1972. U. S. Patent No. 3,640,887.
- [10] R. Apetz and M. P. B. van Bruggen. Transparent Alumina: A Light-Scattering Model. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(3):480–486, 2003.
- [11] P. Apte, H. Burke, and H. Pickup. Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet by Reverse Strike Precipitation. *Journal of Materials Research*, 7(3):706–711, 1992.
- [12] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, München, 2001. deut. Übersetzung von J. Greß.

- [13] P. Askey. Casio's Ceramic Lens. online, 2004.
- [14] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. VCH, Weinheim, 1996.
- [15] J. J. Aubert and Ph. Coeure. Developments in Transparent Ceramics, June 1987.
- [16] J. H. Barbaran, M. F. Farahani, and F. Hajiesmaeilbaigi. Synthesis of Highly Doped Nd:YAG Powder by Sol-Gel Method. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 8(1):87–89, 2005.
- [17] L. Bergmann and C. Schäfer. *Optik*, volume 3 of *Lehrbuch der Experimentalphysik*. W. de Gruyter, Berlin, 1993.
- [18] F. Bertaut and J. Mareschal. Physique des solides - un nouveau type de structure hexagonale. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances de L'Academie des Sciences*, 251(1):867–870, 1963.
- [19] Verlag Beuth. Particle Size Analysis – Laser Diffraction Methods, 2010.
- [20] C. R. Bickmore, K. F. Waldner, D. R. Treadwell, and R. M. Laine. Ultrafine Spinel Powders by Flame Spray Pyrolysis of a Magnesium Aluminium Double Alkoxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(5):1419–1423, 1996.
- [21] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner, and G. Rayner-Canham. *Allgemeine und Anorganische Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag, Elsevier GmbH, München, 2004. Ein Imprint der Elsevier GmbH.
- [22] F. D. Bloss. *Crystallography and Crystal Chemistry*. Mineralogical Society of America, Washington D. C., USA, 1994.
- [23] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [24] W. Bollmann. *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*. Springer Verlag, Berlin, 1970.
- [25] C. J. Brinker and G. W. Scherer. *Sol-Gel-Science*. Academic Press, Inc., San Diego, 1990.
- [26] O. Brümmer, J. Heydenreich, K. H. Krebs, and H. G. Schneider. *Festkörperanalysen mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1980.
- [27] M. E. Brown. *Introduction to Thermal Analysis*. Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, NL, 2001.

- [28] Ferro Electronic Materials B.V. Sales Manual PTCR. Die Ringe werden von Schupp nur vertrieben, hergestellt werden sie von Ferro Electronic Materials B.V.
- [29] E. Carnall, S. E. Hatch, and W. F. Parson. Optical Studies on Hot-Pressed Polycrystalline  $\text{CaF}_2$  with Clean Grain Boundaries. *Materials Science Research*, 3:1709–1718, 1966. zitiert nach [61].
- [30] B. Carr, P. Hole, A. Malloy, P. Nelson, M. Wright, and J. Smith. Applications of Nanoparticle Tracking Analysis in Nanoparticle Research – a Mini-Review. *European Journal of Parenteral & Pharmaceutical Sciences*, 14(2):45–50, 2009.
- [31] J. L. Caslavsky and D. J. Viechnicki. Melting Behaviour and Metastability of Yttrium Aluminium Garnet (YAG) and  $\text{YAlO}_3$  Determined by Optical Differential Thermal Analysis. *Journal of Materials Science*, 15:1709–1718, 1980.
- [32] L. Cemic. *Thermodynamik in der Mineralogie*. Springer Verlag, Berlin, 1988.
- [33] R. Chaim, M. Levin, A. Shlayer, and C. Estournes. Transparent YAG Ceramics by Surface Softening of Nanoparticles in Spark Plasma Sintering. *Materials Science and Engineering*, A 429:74–78, 2006.
- [34] R. Chaim, M. Levin, A. Shlayer, and C. Estournes. Sintering and Densification of Nanocrystalline Ceramic Oxide Powders: a Review. *Advances in Applied Ceramics*, 107(3):159–169, 2008.
- [35] A. M. Chinie, A. Stefan, and S. Georgescu. Synthesis by a Citrate Sol-Gel Method and Characterization of  $\text{Eu}^{3+}$ -Doped Yttrium Aluminium Garnet Nanocrystals. *Romanian Reports in Physics*, 57(3):412–417, 2005.
- [36] R. Clasen, 2011. informelles Gespräch, Prof. Dr. R. Clasen, UNIVERSITÄT SAARBRÜCKEN, Deutschland.
- [37] R. L. Coble. Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models. *Journal of Applied Physics*, 32:787–792, 1961. zitiert nach [ALPER 1995].
- [38] R. L. Coble. Sintering Crystalline Solids. II. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts. *Journal of Applied Physics*, 32:793–799, 1961. zitiert nach [ALPER 1995].
- [39] B. Cockayne. A Complexity in the Solidification Behaviour of Molten  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . *Journal of Crystal Growth*, 46(3):371–378, March 1979. zitiert nach [40].
- [40] B. Cockayne. The Uses and Enigmas of the  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  Phase System. *Journal of Less-Common Metals*, 114:199–206, 1985.

- [41] R. Danz and P. Gretscher. C-DIC – Ein neues mikroskopisches Verfahren zur rationalen Untersuchung von Phasenstrukturen in Aufsichtanordnung. *Photonik*, 4:50–53, 2003.
- [42] G. de With. Preparation, Microstructure and Properties of  $Y_3Al_5O_{12}$  Ceramics. *Philips Journal of Research*, 42(1):119–130, 1987.
- [43] G. de With and J. E. D. Parren. Translucent  $Y_3Al_5O_{12}$  Ceramics: Mechanical Properties. *Solid State Ionics*, 16:87–94, 1985.
- [44] G. de With and H. J. A. van Dijk. Translucent  $Y_3Al_5O_{12}$  Ceramics. *Materials Research Bulletin*, 19(12):1669–1674, 1984.
- [45] W. A. Deer, R. A. Howie, and J. Zussman. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. Prentice Hall, Harlow, England, 1992. ein Abdruck der Fa. Pearson Education Ltd.
- [46] T.G. Deineka, A.G. Doroshenko, P.V. Mateychenko, A.V. Tolmachev, E.A. Vovk, O.M. Vovk, R.P. Yavetskiy, V.N. Baumer, and D.S. Sofronov. Influence of Sulfate Ions on Properties of Co-Precipitated  $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$  Nanopowders. *Journal of Alloys and Compounds*, 508:200–205, 2010.
- [47] A. F. Dericioglu and Y. Kagawa. Effect of Grain Boundary Microcracking on the Light Transmittance of Sintered Transparent  $MgAl_2O_4$ . *Journal of European Ceramic Society*, 23:951–959, 2003.
- [48] DIN. DIN EN ISO 11254-1, -2: Bestimmung der laserinduzierten Zerstörschwelle optischer Oberflächen. Beuth Verlag GmbH, Berlin, Dezember 2000. DIN-Taschenbuch 341.
- [49] DIN. Hochleistungskeramik - Monolithische Keramik; Allgemeine und strukturelle Eigenschaften - Teil 3: Bestimmung der Korngröße und der Korngrößenverteilung (Linienschnittverfahren); Deutsche Fassung EN 623-3:2001. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2001. Ausgabedatum 2003-01.
- [50] A. S. Dukhin and P. J. Goetz. *Ultrasound for Characterizing Colloids Particle Sizing Zeta Potential, Rheology, Vol. 15 (Studies in Interface Science)*. Elsevier, 2002.
- [51] K. Dupre, 2009. informelles Gespräch, Dr. K. Dupre, FEE GMBH, Deutschland.
- [52] F. Eggert. *Standardfreie Elektronenstrahl-Mikroanalyse*. Books on Demand GmbH, Norderstedt, 2005.
- [53] R. Ehrhard, 2010. informelles Gespräch, R. Erhard, FEE GMBH, Deutschland.

- [54] G. Eshel, G. J. Levy, U. Mingelgrin, and M. J. Singer. Critical Evaluation of the Use of Laser Diffraction for Particle Size Distribution Analysis. *Soil Science Society of America Journal*, 68(3):736–743, 2004.
- [55] G. Falk, 2011. informelles Gespräch, Dr. G. Falk, UNIVERSITÄT DES SAALANDES, Deutschland.
- [56] R. Fedyk, D. Hreniak, W. Lojkowski, W. Strek, H. Matysiak, E. Grzanka, S. Gierlotka, and P. Mazu. Method of Preparation and Structural Properties of Transparent YAG Nanoceramics. *Optical Materials*, 29:1252–1257, 2007.
- [57] V. Filipe, A. Hawe, and W. Jiskoot. Critical Evaluation of Nanoparticle Tracking Analysis (NTA) by NanoSight for the Measurement of Nanoparticles and Protein Aggregates. *Pharmaceutical Research*, 27(5):796–810, 2010.
- [58] E. Fluck and K. G. Heumann. Eingeschweißte Karte, 2002. Periodensystem der Elemente, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim.
- [59] M. G. Froberg. *Thermodynamik für Werkstoffingenieure und Metallurgen*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart, 1994.
- [60] L. R. Furlong and L. P. Domingues. Sintering of Yttrium Oxide. *Ceramic Bulletin*, 45(12):1051–1054, 1966.
- [61] A. Gallien, V. V. Fedorov, S. B. Mirov, V. V. Badikov, S. N. Galkin, E. F. Voronkin, and A. I. Lalayants. Hot-Pressed Ceramic  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  Gain-Switched Laser. *Optics Express*, 14(24):11694–11701, November 2006.
- [62] W. Garff, 2002. informelles Gespräch, W. Garff, TAL MATERIALS, INC., USA.
- [63] E. Garskaite, D. Jasaitis, and A. Kareiva. Sol-Gel Preparation and Electrical Behaviour of Ln:YAG (Ln = Ce, Nd, Ho, Er). *J. Serb. Chem. Soc.*, 68:677–684, 2003.
- [64] L. J. Gaukler. Ingenieurkeramik 2 – Herstellung von Keramiken. Vorlesungsskript 1, ETH Zürich, 2000. Vorlesung WS 2000/2001, Band 1.
- [65] L. J. Gaukler. Ingenieurkeramik 2 – Herstellung von Keramiken. Vorlesungsskript 2, ETH Zürich, 2000. Vorlesung WS 2000/2001, Band 2.
- [66] L. J. Gaukler. Funktionskeramik. Vorlesungsskript Band 3, ETH Zürich, 2001. <http://e-collection.ethbib.ethz.ch/view/eth:24512>.
- [67] U. Gerber, 2011. informelles Gespräch, Staatl. gepr. Chemiker U. Gerber, FRITSCH GMBH, Deutschland.

- [68] R. M. German. *Sintering Theory and Practice*. J. Wiley & Sons, Inc., New York, u. a., 1998.
- [69] C. Gerthsen. *Physik*. Springer Verlag, Berlin, u. a., 1999. Herausgeber: H. Vogel.
- [70] IFA GESTIS. Identifikation: Ammoniumhydrogencarbonat. online, 2010. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung - Stoffdatenbank.
- [71] H. Gleiter. *Korngrenzen in metallischen Werkstoffen*. Materialkundlich-Technische Reihe 2. Gebrüder Bornträger, Berlin, Stuttgart, 1977.
- [72] V. M. Goldschmidt, T. Barth, and G. Lunde. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente: V, Isomorphie und Polymorphie der Sesquioxide; Die Lanthaniden Kontraction und ihre Konsequenzen. *Mat. Naturv. Kl.*, 7:59, 1925. Skifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo; zitiert nach [206].
- [73] V. M. Goldschmidt, T. Barth, G. Lunde, and W. Zachariasen. Geochemical Distribution Laws of the Elements: VII, Summary of Chemistry of Crystals. *Mat. Naturv. Kl.*, 2:117, 1926. Skifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo; zitiert nach [206].
- [74] A. Goldstein. Influence of Powder Type on the Densification of Transparent  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinel. Vortrag, 12. November 2008. 4th Laser Ceramics Symposium, Shanghai, China.
- [75] M. Gottschalk, 2001. informelles Gespräch, Prof. Dr. Matthias Gottschalk, GFZ-POTSDAM, Deutschland.
- [76] G. Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer Verlag, Berlin, u. a., 1998.
- [77] C. Greskovich and J. P. Chernoch. Polycrystalline Ceramic Lasers. *Journal of Applied Physics*, 44(10):4599–4606, October 1973.
- [78] C. Greskovich and K. N. Woods. Polycrystalline Ceramic Lasers. *The Bulletin of the American Ceramic Society*, 52:473–478, 1973.
- [79] L. Grigorjeva, D. Millers, K. Smits, A. Sarakovskis, W. Lojkowski, A. Swiderska-Sroda, W. Strek, and P. Gluchowski. The Time-Resolved Luminescence Characteristics of Ce and Ce/Pr doped YAG Ceramics Obtained by High Pressure Technique. *Optical Materials*, 2011. in press.
- [80] M. Harada and M. Goto. Synthesis of Y–Al–O Compounds by a Polymer Complex Method. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412:1193–1195, 2010.

- [81] S. E. Hatch, W. F. Parsons, and R. J. Weagley. Hot Pressed Polycrystalline  $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}$  Laser. *Applied Physics Letters*, 5(8):153–154, August 1964.
- [82] K. Hayashi, O. Kobayashi, S. Toyoda, and K. Morinaga. Transmission Optical Properties of Polycrystalline Alumina with Submicron Grains. *Materials Transactions, JIM*, 32(11):1024–1029, 1991.
- [83] E. Hecht. *Optik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, 2005.
- [84] J. Helbig, U. Schönholzer, and L. J. Gaukler. Grundzüge der Keramik. Skript zur Vorlesung Ingenieurkeramik 1 Band 1, ETH Zürich, 2001. <http://e-collection.ethbib.ethz.ch/view/eth:24511>.
- [85] A. Heller. Transparent Ceramics Spark Lasers Advances. *S&TR*, pages 10–17, April 2006.
- [86] B. Henderson and G. F. Imbusch. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Monographs on the Physics and Chemistry of Materials. Oxford University Press, Oxford, 2006.
- [87] W. Hinz. *Silikate - Die Silikatsysteme und die technischen Silikate*, volume 2 of *Grundlagen der Silikatwissenschaft und Silikattechnik*. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 1970.
- [88] T. Hofmann. Die Welt der vernachlässigten Dimensionen: Kolloide. *Chemie in unserer Zeit*, 38(1):24–35, 2004.
- [89] S. A. Howard and K. D. Preston. *Modern Powder Diffraction*, volume 20 of *Reviews in Mineralogy*, chapter 8 Profile Fitting of Powder Diffraction Patterns, pages 217–275. Mineralogical Society of America, 1989.
- [90] T. Ikegami, T. Mori, J.-G. Li, J. H. Lee, H. Tokuda, and Y. Moriyoshi. Fabrication of Transparent Yttrium Aluminium Garnet Ceramics Through a New Dry Mixing Method. *Journal of the Technical Association of Refractories, Japan*, 22(1):3–9, 2002.
- [91] A. Ikesue and Y. L. Aung. Ceramic Laser Materials. *Nature Photonics*, 2(1):721–727, December 2008.
- [92] A. Ikesue, I. Furusato, and K. Kamata. Fabrication of Polycrystalline, Transparent YAG Ceramics by a Solid State Reaction Method. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(1):225–228, 1995.

- [93] A. Ikesue and K. Kamata. Microstructure and Optical Properties of Hot Iso-statically Pressed Nd:YAG Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(7):1927–1933, 1996.
- [94] A. Ikesue, K. Kamata, and K. Yoshida. Synthesis of Nd<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>-codoped YAG Ceramic for High-Efficiency Solid-State Lasers. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(9):2545–2547, 1995.
- [95] A. Ikesue, K. Kamata, and K. Yoshida. Effects of Neodymium Concentration on Optical Characteristics of Polycrystalline Nd:YAG Laser Materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(7):1921–1926, 1996.
- [96] A. Ikesue, K. Kamata, and K. Yoshida. Synthesis of Transparent Nd-doped HfO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics Using HIP. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(2):359–364, 1996.
- [97] A. Ikesue, K. Kamata, and K. Yoshida. Optical Scattering Centers in Polycrystalline Nd:YAG Laser. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(6):1517–1522, 1997.
- [98] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, and K. Yoshida. Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid State Lasers. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(4):1033–1040, 1995.
- [99] A. Ikesue and K. Yoshida. Scattering in Polycrystalline Nd:YAG Lasers. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(8):2194–2196, 1998.
- [100] A. Ikesue, K. Yoshida, and K. Kamata. Transparent Cr<sup>4+</sup>-Doped YAG Ceramics for Tunable Lasers. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(2):507–509, 1996.
- [101] D.-L. Jiang. Transparent Ceramics: One of the Most Important Field of Research and Development of Inorganic Materials. *Journal of Inorganic Materials*, 24(5):873–881, 2009. in chinesisich.
- [102] B. R. Johnson and W. M. Kriven. Crystallisation Kinetics of Yttrium Aluminium Garnet Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. *Journal of Materials Research*, 16(6):1795–1805, June 2001.
- [103] E. Kaiserberger. Thermoanalytical Characterization of Nanomaterials, 2007. New Research Trends in Material Science, ARM-5, Sibiu, Romania.
- [104] H. K. Kammler, L. Mädler, and S. E. Pratsinis. Flame Synthesis of Nanoparticles. *Chemical Engineering and Technology*, 24(6):583–596, 2001.
- [105] W. Kleber, H.-J. Bautsch, and J. Bohm. *Einführung in die Kristallographie*. Verlag Technik, Berlin, 1998.

- [106] W. Koechner. *Solid-State Laser Engineering*. Springer Verlag, Berlin, 1999.
- [107] U. Kolitsch, H. J. Seifert, T. Ludwig, and F. Aldinger. Phase Equilibria and Crystal Chemistry in the  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  System. *Journal of Material Research*, 14(2):447–455, 1999.
- [108] Ltd. Konoshima Chemicals Co. Internetseite der Firma, 2009.
- [109] G. Kortüm. *Reflexionsspektroskopie - Grundlagen, Methodik, Anwendungen*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1969.
- [110] W. Kraus and G. Nolze. PowderCell 2.3 - Pulverdiffraktogramme aus Einkristalldaten und Anpassung experimenteller Beugungsaufnahmen. Internet, 2005.
- [111] A. Krell, T. Hutzler, and J. Klimke. Transparent Armor Ceramics: Spinel vs Sub- $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 2007. Proceedings of the 10th Int. Conf. & Exhibition of the Europ. Ceram. Soc., Berlin.
- [112] A. Krell, T. Hutzler, and J. Klimke. Transparent Ceramics for Structural Applications: Part 1: Physics of Light Transmission and Technological Consequences. *cfi/Ber. DKG*, 84(4):E41–E50, 2007.
- [113] A. Krell, T. Hutzler, and J. Klimke. Transparent Ceramics for Structural Applications: Part 2: Fields of Applications. *cfi/Ber. DKG*, 84(6):E50–E56, 2007.
- [114] A. Krell and H.-W. Ma. Sintering Transparent and Other Sub Alumina: The Right Powder. *cfi/Ber. DKG*, 80(4):E41–E45, 2002.
- [115] K. J. Kurzydowski and B. Ralph. *The Quantitative Description of the Microstructure of Materials*. Materials Science and Technology. CRC Press, Inc., 1995.
- [116] R. M. Laine, J. Marchal, H. Sun, and X. Q. Pan. A New  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  Phase Produced by Liquid-Feed Flame Spray Pyrolysis (LF-FSP). *Advanced Materials*, 17(7):830–833, April 2005.
- [117] F. F. Lange. Sinterability of Agglomerated Powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 67(2):83–89, February 1984.
- [118] A.C. Larson and R.B. Von Dreele. General Structure Analysis System (gsas). Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 2000.
- [119] H. M. Lee, C. Y. Huang, and C. J. Wang. Forming and Sintering Behaviors of Commercial  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Powders with Different Particle Size Distributions and Agglomeration. *Journal of Materials Processing Technology*, 209:714–722, 2009.

- [120] S.-H. Lee, E. R. Kupp, A. J. Stevenson, J. M. Anderson, G. L. Messing, X. Li, E. C. Dickey, J. Q. Dumm, V. K. Simonaitis-Castillo, and G. J. Quarles. Hot Isostatic Pressing of Transparent Nd:YAG Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(7):1456–1463, 2009.
- [121] K. Leschonski, W. Alex, and B Koglin. Teilchengrößenanalyse. *Chemie Ingenieur Technik*, 46(1):23–26, 1974.
- [122] J. L’huillier. *Untersuchung und Modellierung der optischen Eigenschaften von  $Y_3Al_5O_{12}$  in Abhängigkeit der  $Nd^{3+}$  Konzentration*. PhD thesis, Universität Kaiserslautern, März 2003.
- [123] I-Ching Lin, A. Navrotsky, J. K. R. Weber, and P. C. Nordineb. Thermodynamics of Glass Formation and Metastable Solidification of Molten  $Y_3Al_5O_{12}$ . *Journal of Non-Crystalline Solids*, 243(2-3):273–276, February 1999. zitiert nach [102].
- [124] Dean-Mo Liu. Influence of Pore Structure in Green Compacts on the Densification of SiC -  $Al_2O_3$  -  $Y_2O_3$ . *Ceramics International*, 22:403–406, 1996.
- [125] J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez. Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides. *Progress in Solid State Chemistry*, 18(4):259–341, 1988.
- [126] J. Lu, T. Murai, K. Takaichi, T. Uematsu, M. Prabhu, J. Xu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A. A. Kaminskii, and A. Kudryashov. 72 W Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Ceramic Laser. *Applied Physics Letters*, 78:3586–3588, 2001.
- [127] J. Lu, M. Prabhu, J. Song, C. Li, J. Xu, K. Ueda, A. A. Kaminskii, H. Yagi, and T. Yanagitani. Optical Properties and Highly Efficient Laser Oscillation of Nd:YAG Ceramics. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 71:469–473, April 2000.
- [128] J. Lu, M. Prabhu, J. Song, C. Li, J. Xu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, and A. A. Kaminskii. Highly Efficient Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Ceramic Laser. *Japanese Journal of Applied Physics part 2 Letters*, 40:L552–L554, 2001.
- [129] J. Lu, M. Prabhu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, and A. Kudryashov. Potential of Ceramic YAG Lasers. *Laser Physics*, 11:1053–1057, 2001.
- [130] J. Lu, M. Prabhu, J. Xu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, and A. A. Kaminskii. Highly Efficient 2% Nd:Yttrium Aluminum Garnet Ceramic Laser. *Applied Physics Letters*, 77(23):3707–3709, December 2000.
- [131] J. Lu, M. Prabhu, J. Xu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, and A. Kudryashov. High-Power Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Ceramic Laser. *Japanese Journal of Applied Physics*, 39:L1048–L1050, 2000.

- [132] J. Lu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, Y. Akiyama, and A. A. Kaminskii. 72 W Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Ceramic Laser. *Journal of Alloys and Compounds*, 341:220–225, 2002.
- [133] K. Luckert. *Handbuch der mechanischen fest - flüssig Trennung*. Vulkan-Verlag GmbH, Essen, 2004.
- [134] W. C. Luth and C. O. Ingamells. Gel Preparation of Starting Materials for Hydrothermal Experimentation. *The American Mineralogist*, 50:255–258, 1965.
- [135] F. T. Madsen and R. Nüsch. Langzeitquellverhalten von Tongesteinen und tonigen Sulfatgesteinen. Technischer Bericht NAGRA NTB 90-17, ETHZ, Institut für Grundbau und Bodenmechanik, Baden / Schweiz, Juni 1990.
- [136] T. H. Maiman. Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature*, 187(4736):493–494, August 1960.
- [137] J. Marchal, T. John, R. Baranwal, T. Hinklin, and R. M. Laine. Yttrium Aluminium Garnet Nanopowders Produced by Liquid-Feed Flame Spray Pyrolysis (LF-FSP) of Metalloorganic Precursors. *Chemistry of Materials*, 16(5):822–831, 2004.
- [138] J. C. Marchal. *Synthesis, Analysis and Processing of Novel Materials in the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System*. PhD thesis, The University of Michigan, 2008.
- [139] E. Matijevic. Monodispersed Metal (Hydrous) Oxides - A Fascinating Field of Colloid Science. *Accounts of Chemical Research*, 14:22–29, 1981.
- [140] M. Medraj, R. Hammond, M. A. Parvez, R. A. L. Drew, and W. T. Thompson. High Temperature Neutron Diffraction Study of the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System. *Journal of the European Ceramic Society*, 26:3515–3524, 2006.
- [141] R. C. Mehrotra. Present Status and Future Potential of the Sol-Gel-Process. *Structure and Bonding*, 77:1–19, 1992.
- [142] L. D. Merkle and M. Dubinskii. Concentration Quenching in Fine-Grained Ceramic Nd:YAG. *Optics Express*, 14(9):3893–3905, Mai 2006.
- [143] G. L. Messing. Transparent Ceramics for Laser Gain Media - A New Paradigm in Advanced Ceramics. Vortrag an der ETHZ, Zürich, Schweiz, September 2008.
- [144] K. L. Mittal. *Surface Contamination*, volume 1. Plenum Press, New York, 1979.
- [145] C. A. M. Mulder and G. de With. Transluzent Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Ceramics: Electron Microscopy Characterization. *Solid State Ionics*, 16:81–86, 1985.

- [146] S. Murai, K. Fujita, K. Iwata, and K. Tanaka. Optical Properties of Macroporous  $Y_3Al_5O_{12}$  Crystals Doped with Rare Earth Ions Synthesized via Sol–Gel Process from Ionic Precursors. *Optical Materials*, 33:123–127, 2010.
- [147] Murata. Lumicera. Internetseite der Firma, 2005. Firmenname: Murata Manufacturing Co., Ltd.
- [148] Nanocerox. Flame Spray Pyrolysis. Internetseite der Firma, 2011. Die Fa. Nanocerox ist aus der Fa. TAL MATERIALS hervorgegangen.
- [149] NanoSight. Nanoparticle Tracking Analysis. Internetseite der Firma, 2011. NanoSight Ltd., Amesbury, Wiltshire, UK.
- [150] H. Niedrig. *Physik*. Springer Verlag, Berlin, 1992.
- [151] T. Noguchi and M. Mizuno. -. *Kogyo Kagaku Zasshi*, 70(6):839, 1967. zitiert nach *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. 3 (1975) Fig. 4370.
- [152] L. E. Olds and H. E. Otto. -. informelles Gespräch, Dez. 1959. zitiert nach [206] und *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. 1 (1964) Fig. 311.
- [153] C. Orr. Application of Mercury Penetration to Materials Analysis. *Powder Technology*, 3(1):117–123, 1969.
- [154] P. Paufler and L. Leuschner. *Kristallographische Grundbegriffe der Festkörperphysik*. Vieweg, Braunschweig, 1975. Lizenzausgabe des Akademie-Verlags der DDR.
- [155] M. K. Pavicevic and G. Amthauer. *Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften*. Elsevier, 2002.
- [156] J. G. J. Peelen. Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und optischen Eigenschaften von polykristallinem Aluminiumoxid. *Science of Ceramics*, 6(XVII):1–13, 1973.
- [157] J. G. J. Peelen. Die Lichtdurchlässigkeit von gesintertem Aluminiumoxid. *Philips technische Rundschau*, 36(2):53–58, 1976.
- [158] J. G. J. Peelen and R. Metselaar. Light Scattering by Pores in Polycrystalline Materials: Transmission Properties of Alumina. *Journal of Applied Physics*, 45(1):216–220, January 1974.
- [159] G. Petzow and V. Carle. *Metallographisches, keramographisches, plastographisches Ätzen*. Borntraeger Verlag, 2006. zitiert nach [176].
- [160] Porotec. Bedienungsanleitung Pascal 140/240/440, 2001. Die PROTEC GMBH vertreibt die Hg-Porosimeter der Fa. THERMO ELECTRON S.P.A. in Deutschland.

- [161] J. E. Post and D. L. Bish. *Modern Powder Diffraction*, volume 20 of *Reviews in Mineralogy*, chapter 9 Rietveld Refinement of Crystal Structures Using Powder X-Ray Diffraction Data, pages 277–308. Mineralogical Society of America, 1989.
- [162] M. Pourbaix. *Atlas of Electrochemical Equilibria*. National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, USA, 1974.
- [163] G. Quarles. Spectroscopic and Laser Evaluation and Comparison of Rare-Earth Doped Ceramics for Directed Energy Applications. Vortrag, 2007. 3rd Laser Ceramics Symposium, Paris, France.
- [164] G. Quarles. Studies of the Manufacturing, Fabrication and Applications of Next-Generation Oxide Polycrystalline Laser Gain Materials. Vortrag, 2009. 5th Laser Ceramics Symposium, Bilbao, Spain.
- [165] L. Radonjic. Nanostructured Oxide Ceramic Materials of High Density. *Materials Science Forum*, 282-283:11–18, 1998.
- [166] M. D. Rasmussen, G. W. Jordan, M. Akinc, O. Hunter, J. R. Berard, and M. F. Berard. Influence of Precipitation Procedure on Sinterability of  $Y_2O_3$  Prepared from Hydroxide Precursor. *Ceramics International*, 9(2):59–60, 1983.
- [167] G. Rübisch. *Elementare Stöchiometrie – größenrichtig und SI-gerecht*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1981.
- [168] F. Rinne and M. Berek. *Anleitung zur allgemeinen und Polarisations-Mikroskopie der Festkörper im Durchlicht*. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1973. von H. Schumann und F. Kornder.
- [169] H. L. Ritter and L. C. Drake. Macropore-Size Distributions in Some Typical Porous Substances. *Industrial and Engineering Chemistry*, 17(12):787–791, December 1945.
- [170] H. L. Ritter and L. C. Drake. Pore-Size Distribution in Porous Materials. *Industrial and Engineering Chemistry*, 17(12):782–786, December 1945.
- [171] R. S. Roth. -. 1995. zitiert nach [140] und Phase Diagrams for Ceramists.
- [172] R. Roy. Aids in Hydrothermal Experimentation: II, Methods of Making Mixtures for Both „Dry“ and „Wet“ Phase Equilibrium Studies. *Journal of The American Ceramic Society*, 39(4):145–146, April 1956.
- [173] R. Roy. Ceramics by the Solution-Sol-Gel Route. *Science*, 238:1664–1669, 1987.
- [174] H. Rumpf. Die Wissenschaft des Agglomerierens. *Chemie Ingenieur Technik*, 46(1):1–11, 1974.

- [175] D. Rytz. Auswirkungen von Eisenverunreinigungen auf die optischen Eigenschaften von oxidischen Kristallen. informelles Gespräch, 2011. D. Rytz, FEE GmbH, Struthstrasse 2, D-55743 Idar-Oberstein.
- [176] H. Salmang and H. Scholze. *Keramik*. Springer Verlag, 2007. Herausgeber: Dr. R. Telle.
- [177] Schäfer. Internetseite der Firma, 2011. Schäfer Technologies GmbH, Langen, Deutschland.
- [178] O. F. Schirmer.  $O^-$  Bound Small Polarons in Oxide Materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18:R667–R704, 2006.
- [179] H. Schmalzried. *Festkörperreaktionen*. Akademie Verlag, Berlin, 1973. Lizenzausgabe des Verlags Chemie.
- [180] H. K. Schmidt. Anorganische Synthesemethoden: Das Sol-Gel-Verfahren. *Chemie in unserer Zeit*, 35(3):176–184, 2001.
- [181] S. J. Schneider, R. S. Roth, and j. L. Waring. -. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 65A(4), 1961. zitiert nach *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. 1 (1964) Fig. 312.
- [182] M. Sekita, H. Haneda, S. Shirasaki, and T. Yanagitani. Induced Emission Cross Section of Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Ceramics. *Journal of Applied Physics*, 67(1):453–458, 1990.
- [183] M. Sekita, H. Haneda, T. Yanagitani, and S. Shirasaki. Optical Spectra of Undoped and Rare-Earth- (=Pr, Nd, Eu, and Er) Doped Transparent Ceramic Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. *Journal of Applied Physics*, 69(6):3709–3718, 1991.
- [184] H. R. Shaw. The Four-Phase Curve Sanidine-Quartz-Liquid-Gas Between 500 and 4000 Bars. *The American Mineralogist*, 48:883–896, July-August 1963.
- [185] W. Simon. Erzeugung von Nanopulvern. Prospekt der Firma, 2011. Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Deutschland.
- [186] E. B. Slamovich and F. F. Lange. Densification of Large Pores: II, Driving Potentials and Kinetics. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(6):1584–1590, 1993.
- [187] K. Smeets. *Pulvertechnologischer Herstellung und Charakterisierung von Grünkörpern und Gläsern mit nanoskaligen Zweitphasen*. PhD thesis, Universität Saarbrücken, 2004.
- [188] R. F. Speyer. *Thermal Analysis of Materials*. Materials Engineering. Marcel Dekker, Inc., New York, 1994.

- [189] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, and G. Teichert. *Moderne Röntgenbeugung*. Teubner Verlag, Wiesbaden, Oktober 2005.
- [190] G. Steinborn, 2011. informelles Gespräch, Dr. G. Steinborn, BUNDESANSTALT FÜR MATERIALPRÜFUNG, Deutschland.
- [191] M. Stieß. *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2009.
- [192] K. Strecker, S. Ribeiro, D. Camargo, R. Silva, J. Vieira, and F. Oliveira. Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide with AlN/Yl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Yl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and sio<sub>2</sub>/Yl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Additions. *Materials Research*, 2(4):249–254, 1999.
- [193] A. P. Sutton and R. W. Balluffi. *Interfaces in Crystalline Materials*. Oxford University Press, 1997.
- [194] O. Svelto. *Principles of Lasers*. Springer Verlag, 2010.
- [195] Thermoelectron. Porosimeter Pascal 440 – Instruction Manuel, 2004. Fa. THERMO ELECTRON S.P.A.
- [196] Thermoelectron. Mercury Porosimeter Pascal 140 Series – Instruction Manuel, 2006. Fa. THERMO ELECTRON S.P.A.
- [197] B. H. Toby. *R Factors in Rietveld Analysis: How good is good enough?* *Powder Diffraction*, 21(1):67–70, March 2006.
- [198] N. A. Toropov, I. A. Bondar, F. Ya. Galakhov, X. S. Nikogosyan, and N. V. Vinogradova. -. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim*, 7:1162, 1964. zitiert nach *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. 2 (1969) Fig. 2344.
- [199] R. Uecker, 2011. informelles Gespräch, Dr. R. Uecker, INSTITUT FÜR KRISTALLZÜCHTUNG, Berlin, Deutschland.
- [200] K. Ueda. Recent Progress and the Future of Ceramic Lasers. Vortrag auf der ASSP 2007, Vancouver, Kanada, 2007.
- [201] K. Ueda. Recent Progress of Ceramic Laser for Ultrashort Pulse Lasers. Vortrag auf der ICUIL 2008, Tongli, China, Oktober 2008.
- [202] H. C. van de Hulst. *Light Scattering by Small Particles*. Dover Publications, Inc., New York, 1981. korrigierte Neuausgabe der originalen Auflage von 1957.
- [203] A. C. Vermeulen, J. W. Geus, R. J. Stol, and P. L. DeBruyn. Hydrolysis-Precipitation Studies of Aluminium (III) Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 51(3):449–458, June 1975.

- [204] W. von Sellmeier. Zur Erklärung der abnormen Farbenfolge im Spectrum einiger Substanzen. *Annalen der Physik*, 143:272–282, 1871.
- [205] F. Wakai, T. Akatsu, and Y. Shinoda. Shrinkage and disappearance of a closed pore in the sintering of particle cluster. *Acta Materialia*, 54:793–805, 2006.
- [206] I. Warshaw and R. Roy. Stable and Metastable Equilibria in the Systems  $Y_2O_3 - Al_2O_3$  and  $Gd_2O_3 - Fe_2O_3$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 42(9):434–438, September 1959.
- [207] E. W. Washburn. Note on a Method of Determining The Distribution of Pore Sizes in a Porous Material. *Proceedings of the National Academy of Science*, 7(4):115–116, April 1921.
- [208] Weicon. WEICON Epoxydharz–Kitt. Internetseite der Firma, 2011.
- [209] L. Wen, X. Sun, Q. Lu, G. Xu, and X. Hu. Synthesis of Yttria Nanopowders for Transparent Yttria Ceramics. *Optical Materials*, 29:239–245, 2006.
- [210] J. Werner, 2009. informelles Gespräch, Dr. J. Werner, FGK GMBH, Deutschland.
- [211] J. Werner, D. Ganzer, R. Diedel, M. Germann, L. Ackermann, and K. Dupre. Correlation of Processing, Microstructure and Optical Properties of Polycrystalline Yttrium-Aluminium-Garnet-(YAG)- Ceramics. Transparent Ceramic Session, 10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, 2007. Berlin, Germany.
- [212] V. Wesemann, 2010. informelles Gespräch, Dr. V. Wesemann, FEE GMBH, Deutschland.
- [213] M. Wikberg and G. Alderborn. Compression Characteristics of Granulated Materials: VI. *International Journal of Pharmaceutics*, 84:191–195, 1992.
- [214] K.-Th. Wilke and J. Bohm. *Kristallzüchtung*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1988. Lizenzausgabe - Verlag Harri Deutsch, Thun.
- [215] J. Wisdom, M. Digonnet, and R. L. Byer. Ceramic Lasers: Ready for Action. *Photonics Spectra*, pages 50–56, February 2004.
- [216] M. Wolff. *Untersuchungen zur Herstellung von transparentem Zirkonoxid*. PhD thesis, Universität Saarbrücken, 2006.
- [217] P. Wolters. Läppen und Polieren auf Einscheiben-Läpp- und Poliermaschinen. Unternehmensinformation, Februar 1999. Inpress 6125.

- [218] H. Yagi, K. Takaichi, K.-I. Ueda, T. Yanagitani, and A. A. Kaminskii. Influence of Annealing Conditions on the Optical Properties of Chromium-Doped Ceramic  $Y_3Al_5O_{12}$ . *Optical Materials*, 29(4):392–396, Dezember 2006.
- [219] H. Yagi, T. Yanagitani, K. Takaichi, K.-I. Ueda, and A. A. Kaminskii. Characterizations and Laser Performances of Highly Transparent  $Nd^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$  Laser Ceramics. *Optical Materials*, 29(10):1258–1262, Juni 2007.
- [220] R. Yamamoto, K. Allen, R. Allmon, K. Alviso, B. Bhachu, C. Boley, R. Combs, K. Cutter, S. Fochs, S. Gonzales, R. Hurd, K. LaFortune, W. Manning, R. Merrill, L. Molina, J. Parker, C. Parks, P. Pax, A. Posey, M. Rotter, B. Roy, A. Rubenchil, and T. Soules. A Solid State Laser for the Battlefield. Konferenzbericht, UCRL-CONF-225230, October 2006. 25th Army Science Conference, Orlando, FL, U.S., 27. Nov. - 30. Nov. 2006.
- [221] T.-S. Yeh and M. D. Sacks. Effect of Particle Size Distribution on the Sintering of Alumina. *Communications of the American Ceramic Society*, 71(12):C484–C487, December 1988.
- [222] H. S. Yoder and M. L. Keith. Complete Substitution of Aluminium for Silicon: The System  $3 Mn \cdot Al_2O_3 \cdot 3 SiO_2 - 3 Y_2O_3 \cdot 5 Al_2O_3$ . *American Mineralogist*, 36(7/8):519–533, 1951. zitiert nach [206].
- [223] H. N. Yoshimura and H. Goldstein. Light Scattering in Polycrystalline Ceramic with Bi-Dimensionally Large Surface Grains. *Proc. 10th ECerS Conf.*, pages 2251–2256, 2007.
- [224] D. E. Zelmon, D. L Small, and R. Page. Refractive-Index Measurement of Undoped Yttrium Aluminium Garnet from 0.4 to 5.0  $\mu m$ . *Applied Optics*, 37(21):4933–4935, July 1998.
- [225] Shi-Chang Zhang, G. L. Messing, and M. Borden. Synthesis of Solid, Spherical Zirconia Particles by Spray Pyrolysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(1):61–67, 1990.
- [226] J. Zárate, R. López, and E. A. Aguilar. Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet by Modifying the Citrate Precursor Method. *Journal of Materials Online*, 1:1–7, October 2005. <http://www.azom.com/oars.asp>.

## Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit „Herstellung von optisch transparenten Nd:YAG Keramiken aus maßgeschneiderten Ausgangspulvern“ selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, dass alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht sind und dass die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt wurde.

Gießen, den 9. Juli 2013