

The background of the cover is a high-magnification microscopic image of a material surface. The image has a strong blue color cast. It shows a complex, textured surface with various features: bright, irregular patches that appear to be crystalline or metallic, and darker, more uniform regions. The overall texture is rough and granular, with some linear features that might be grain boundaries or surface cracks. The lighting is uneven, with brighter areas on the left and darker areas on the right, creating a sense of depth and highlighting the surface irregularities.

Modifizierung der Werkstoffe auf Basis von Magnesiumsilicid

Nikolaus Reinfried

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

Dissertation

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

vorgelegt
der Fakultät Maschinenwesen
der Technischen Universität Dresden

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

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

Eingereicht am: 15.03.2006
Tag der Verteidigung: 09.02.2007

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2007

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

978-3-86727-177-6

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2007

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

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

1. Auflage, 2007

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-177-6

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis	ix
Abkürzungsverzeichnis	xi
Einleitung und Zielstellung	xiii
1 Literaturübersicht	1
1.1 Die intermetallische Phase Mg_2Si	1
1.1.1 Kristallstruktur und Bindung	2
1.1.2 Die schmelzmetallurgische Erzeugung	4
1.1.3 Die pulvermetallurgische Erzeugung	6
1.1.4 Erzeugung dünner Schichten	7
1.1.5 Elektrische und thermoelektrische Eigenschaften	7
1.1.6 Mechanische Eigenschaften	8
1.1.7 Die Anwendungen	8
1.2 Die binären Phasen Mg_2X ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$)	9
1.3 Die ternären Phasen $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{X}_x$ und $\text{Mg}_{2-x/2}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$	10
1.4 Die ternären Phasen Li-Mg-X	10
1.4.1 Das System Li-Mg-Si	11
1.4.1.1 Untersuchungen zum Phasendiagramm	11
1.4.1.2 Intercalationsuntersuchungen von Li in Mg_2Si	13
1.4.1.3 Kristallstruktur der Phasen im System Li-Mg-Si	15
1.4.2 Phasen in den Systemen Li-Mg-X ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Sb}$)	16
1.4.3 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	18
1.4.4 Raman-Streuung an Mg_2X -Phasen	19
1.5 Die thermische Stabilität von MgH_2	19
1.6 Das Verfahren der Spark-Plasma-Synthese	21
1.6.1 Grundlegende Vorgänge beim Sintern	21
1.6.2 Das Spark-Plasma-Sinter-Verfahren	22
1.6.3 Temperaturmessung im SPS-Prozess	24
1.7 Zusammenfassung und Zielsetzung	25
1.7.1 Spark-Plasma-Synthese	25
1.7.2 Mg_2Si -basierte Verbindungen	25
1.7.3 Das System Li-Mg-Si	26

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

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

Abbildungsverzeichnis

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

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

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

Tabellenverzeichnis

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

Abkürzungsverzeichnis

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

Einleitung

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

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

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

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

Zielstellung

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

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

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

1 Literaturübersicht

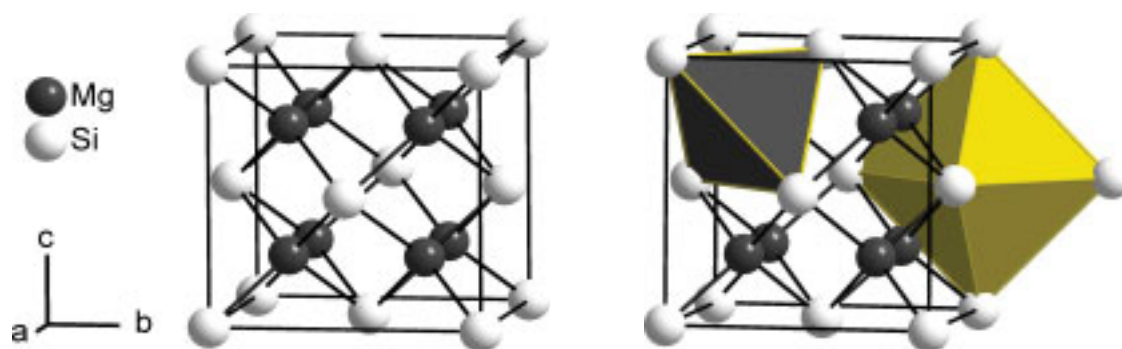
In diesem Kapitel wird eine Übersicht der unterschiedlichen Phasen in den binären Systemen Mg_2X und den ternären Systemen $\text{Mg}_2\text{X}_{1-y}\text{Y}_y$, Li-Mg-X (X, Y = Si, Ge, Sn, Pb) und Mg-Si-Sb gegeben. Diese Materialsysteme werden vorwiegend für thermoelektrische Elemente und als Lithium- bzw. Lithium-Ionen-Batterien untersucht und angewendet. Ebenso werden die Besonderheiten von Magnesiumhydrid als Ausgangsmaterial für die pulvermetallurgische Herstellung dieser Materialien sowie die verwendete Technik des Spark-Plasma-Sinterns dargestellt.

1.1 Die intermetallische Phase Mg_2Si

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

Unter intermetallischen Phasen lassen sich, gekennzeichnet durch ihre chemische Zusammensetzung, Kristallstruktur und Eigenschaften einige spezielle Gruppen definieren: die Laves-, Hume-Rothery-, Zintl-, Grimm-Sommerfeldsche-Phasen und Einlagerungsverbindungen. Die hier interessierenden Zintl-Phasen zeichnen sich durch einen stark heteropolaren Bindungscharakter und eine durch elektronische Faktoren bedingte Zusammensetzung aus. Als Zintl-Phasen werden Verbindungen bezeichnet, die aus zwei oder mehr metallischen oder halbmethallischen Hauptgruppenelementen bestehen, die einen großen Unterschied in ihrer Elektronegativität aufweisen [4]. Entsprechend dem Zintl-Konzept werden in einer Phase A_mX_n die Valenzelektronen der Kationen A auf die Anionen X übertragen, um das Oktettprinzip zu erfüllen. Das Element X ist bestrebt, die Elektronenkonfiguration des folgenden Edelgases zu erreichen. Dieses Konzept verknüpft die gesamte Valenzelektronenanzahl mit der Bindigkeit der Metallatome [5]. Gemäß dem Zintl-Konzept lässt sich die Phase Mg_2Si als $\text{Mg}_2^{2+}\text{Si}^{4-}$ schreiben, das exakt dieser (8-N)-Regel entspricht.

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



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

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

1.1.1 Kristallstruktur und Bindung

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

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