

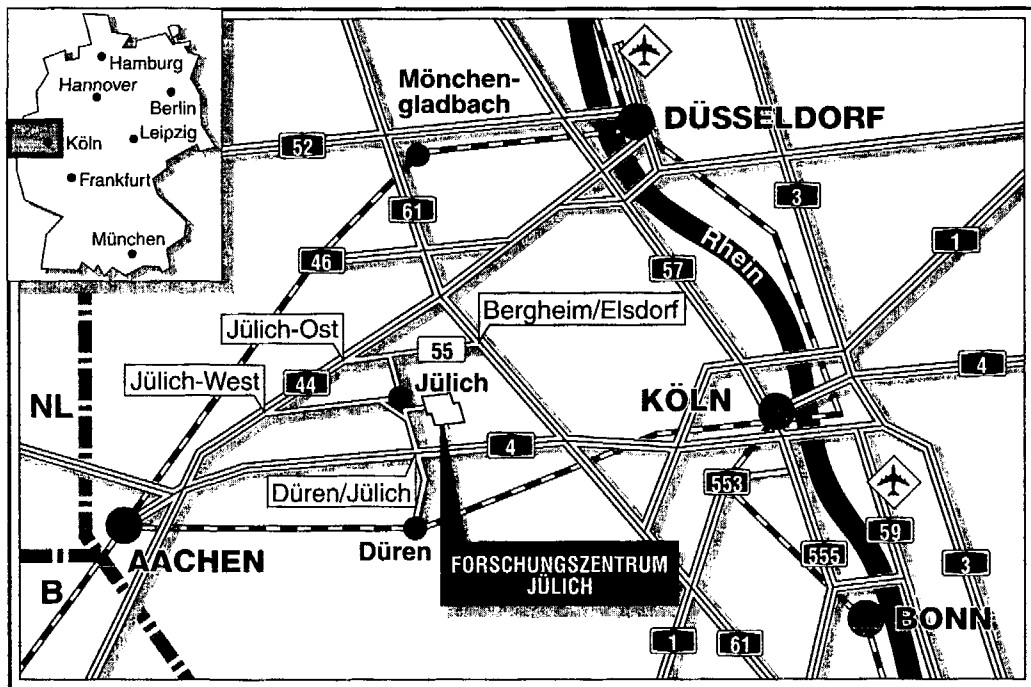
Institut für Werkstoffe der Energietechnik

**Qualifikation einer Ingenieur-
keramik, SiSiC, für den Einsatz
in korrosiven (HCl-haltigen)
Atmosphären**

S. Ullmann-Papst

A. Naoumidis

H. Nickel



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3209

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe der Energietechnik Jül-3209

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

Jül-3209

März 1996

ISSN 0944-2952

Qualifikation einer Ingenieur- keramik, SiSiC, für den Einsatz in korrosiven (HCl-haltigen) Atmosphären

S. Ullmann-Papst* A. Naoumidis H. Nickel

* Dissertation

Qualification of an engineering ceramic, SiSiC, for application in corrosive atmospheres containing HCl

by

S. Ullmann-Papst*

A. Naoumidis

H. Nickel

Abstract

In order to open up high-temperature applications for SiSiC its oxidation and corrosion behaviour must be known. The formation of an oxide layer containing two different scales was observed under oxidizing atmospheres (700 mbar H_2O , N_2 , 1200 and 1370°C, 91-1800 h). At the interface to SiSiC the scale was crystalline SiO_2 and on the outside the scale was amorphous containing Al und K. The formation of this layer was described from the literature and kinetic observations.

Experiments in low p_{O_2} atmospheres ($p_{\text{HCl}} = 0\text{-}60$ mbar, $p_{\text{H}_2} = 40$ mbar, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ mbar, N_2 , 1000-1300°C) showed that SiSiC corrodes as a function of the temperature and the HCl concentration. The attack preferentially takes place on the Si phase with the formation of volatile chlorides. A significant decrease of the bending strength was correlated with this observation. The limiting values of the HCl content at which corrosion of SiSiC begins were determined. If SiSiC was covered with an amorphous oxide layer containing Al and K no attack could be observed under corrosive conditions. In all cases this layer was protective even under thermal cycling conditions (RT-1000°C, 1-4 h ramp time, 42-168 cycles). The protective function of the oxide layer depends on its structure. For special applications it is possible to optimize the protective behaviour.

* thesis

Qualifikation einer Ingenieurkeramik, SiSiC, für den Einsatz in korrosiven (HCl - haltigen) Atmosphären

von

S. Ullmann-Papst*

A. Naoumidis

H. Nickel

Abstract

Für den Hochtemperatureinsatz der SiSiC Keramik ist das Oxidations- und Korrosionsverhalten des Materials von besonderer Bedeutung. In wasserdampfhaltigen N₂-Atmosphären (700 mbar H₂O, 1200 und 1370°C, 91-1800 h) bildet sich auf dem SiSiC eine zweilagige Oxidschicht, mit einem kristallinen SiO₂-Bereich an der Grenze zu SiSiC und einem amorphen K- und Al enthaltenen Siliciumoxid im Oberflächenbereich. Durch Literatúrauswertung und kinetischen Beobachtungen konnte der Mechanismus zur Bildung dieser Struktur beschrieben werden.

Korrosionuntersuchungen von SiSiC in HCl-haltiger Atmosphäre ($p_{\text{HCl}} = 0-60$ mbar, $p_{\text{H}_2} = 40$ mbar, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ mbar, Rest N₂, 1000-1300°C) führten abhängig von der Temperatur und von p_{HCl} zur Verflüchtigung der Si-Phase, und damit zur Abnahme der Biegebruchfestigkeit. Die Bedingungen unter denen ein Angriff erfolgte wurden ermittelt. War das SiSiC vor den Korrosionsversuchen von einer amorphen Oxidschicht mit K- und Al-Kontaminationen umgeben, so übte diese eine Schutzfunktion aus. Diese Schutzfunktion ist auch dann vorhanden, wenn das Material zusätzlich zu den korrosiven Bedingungen thermozyklischen Bedingungen (RT-1000°C, 1-4 h Rampenzeit, 42-168 Zyklen) ausgesetzt wird. Die Schutzfunktion der Oxidschicht ist abhängig von der Schichtstruktur und lässt sich anwendungsbedingt optimieren.

* Dissertation

Inhaltsverzeichnis:

1	Einleitung	1
2	Problemstellung	4
3	Stand der Technik	7
3.1	Herstellung von SiSiC	7
3.2	Korrosion allgemein: Definitionen und Einflüsse	8
3.3	Aktive Korrosion von Si und SiC in chlorfreien Gasen	10
3.4	Passive Korrosion von Si und SiC in chlorfreien Gasen	11
3.4.1	Einfluß der Oxidation von C auf die SiO ₂ -Schicht	15
3.4.2	Einfluß von Aluminium	15
3.4.3	Einfluß von Wasserdampf	16
3.4.4	Einfluß von zyklischen Bedingungen (Zwischenabkühlungen)	17
3.5	Korrosion von Si und SiC in chlorhaltigen Gasen	18
3.6	Gaskorrosion von SiSiC	21
3.7	Siliciumdioxid	24
3.7.1	Modifikationen	24
3.7.2	Viskosität	26
3.7.3	Diffusion	28
3.7.4	Einfluß von Fremdionen	29
4	Thermodynamische Berechnungen zur Korrosion von SiSiC durch HCl-haltige Gase	32
5	Experimente	35
5.1	Charakterisierung des Ausgangsmaterials	35
5.2	Versuchsbeschreibungen	39
5.2.1	Isotherme Oxidationsversuche	39
5.2.2	Isotherme Korrosionsversuche	40
5.2.3	Thermozyklische Korrosionsversuche	41

5.3	Untersuchungsmethoden	44
5.3.1	Lichtoptische und elektronenoptische Untersuchungsmethoden..	44
5.3.2	Elementanalyse	45
5.3.3	Phasenanalyse	46
5.3.4	Mechanische Prüfung	47
6	Ergebnisse	49
6.1	Isotherme Oxidationsversuche	49
6.2	Isotherme Korrosionsversuche	57
6.2.1	Unbehandelte Proben	57
6.2.1.1	Konstante Korrosionszeit (168 Stunden)	57
6.2.1.2	Konstante HCl-Gehalte - Variation der Korrosionszeit	68
6.2.2	Voroxidierte Proben	71
6.3	Thermozyklische Korrosionsversuche	75
7	Diskussion	82
7.1	Oxidschichten	82
7.2	Isotherme Korrosion	87
7.3	Verhalten der Oxidschicht unter isothermen und thermozyklischen Korrosionsbedingungen	90
8	Zusammenfassung	93
9	Literatur	94
10	Anhang	106
10.1	Bestimmung des H ₂ O-Partialdruckes	106
10.2	Thermodynamische Berechnungen	109
10.3	Verzeichniss der Abbildungen	113

1 Einleitung

In der Urzeit verwendete der Mensch zunächst Werkzeuge aus natürlichen Werkstoffen, z. B. aus Holz oder Stein. Doch schon vor etwa 10.000 Jahren wurde erkannt, daß sich einige gut formbare Erden durch einen Brand verfestigen ließen. Dies war die Entstehung eines künstlichen Werkstoffes, der Keramik. Die exakte wissenschaftliche Forschung auf dem Gebiet der Keramik hat erst Ende des 19. Jh. eingesetzt. Neben den keramischen Werkstoffen, die bei Normaltemperatur verwendet werden, z. B. Bau-, Bio-, Technische-, Feinkeramik, steht die Feuerfest- und Hochtemperaturkeramik, die bei hohen Temperaturen zum Einsatz kommt.

Der Begriff Keramik wird heutzutage sehr unterschiedlich verwendet. Während einerseits der Begriff Keramik dem Werkstoff zugeordnet wird [1], versteht der Nomenklaturausschuß der Deutschen Keramischen Gesellschaft darunter eine Technologie: "Keramik ist ein Zweig der chemischen Technologie oder Hüttenkunde, der sich mit der Herstellung keramischer Werkstoffe und Weiterverarbeitung bis zum keramischen Erzeugnis befaßt. Keramische Werkstoffe sind anorganisch, nichtmetallisch, in Wasser schwer löslich und zu wenigstens 30% kristallin. Normalerweise werden sie bei Raumtemperatur aus einer Rohmasse geformt und erhalten ihre typischen Werkstoffeigenschaften durch eine Temperaturbehandlung meist über 800°C. Gelegentlich geschieht die Formgebung auch bei erhöhter Temperatur oder gar über den Schmelzfluß mit anschließender Kristallisation." [2]

Die Technische-Keramik als relativ neuer Werkstoff bietet gegenüber anderen Werkstoffen viele Vorteile, worauf im folgenden an Hand der Hochtemperaturkeramik näher eingegangen wird. Doch hinsichtlich ihrer tatsächlichen Anwendung steht sie im Konkurrenzkampf gegenüber den traditionellen metallischen Werkstoffen und aufgrund der Herstellungskosten oft nicht verwendet. Soll die Keramik andere Werkstoffe ersetzen, müssen, z. B. niedrige Ausfallquoten gewährleistet sein (z. B. 10^{-7} bei Keramikventilen für den Otto-Motor [3]). Eine gute Anwendungsmöglichkeit für Keramiken ist im Hochtemperaturbereich gegeben, da dort ohne weiteres metallische Werkstoffe nicht mehr einsetzbar sind (Abb. 1).

Für Werkstoffe, die im Hochtemperaturbereich, d.h. auch bei Temperaturen oberhalb 1000°C, eingesetzt werden sollen, gelten folgende Anforderungen [4]:

- im Einsatzbereich müssen sie als Festkörper vorliegen, mit der Umgebung chemisch verträglich sein, und ihr Gefüge sollte über die Einsatzdauer möglichst stabil sein,
- während des Einsatzes dürfen sie nicht versagen,
- für den Einsatzzweck sollen sie günstige Gebrauchseigenschaften aufweisen.

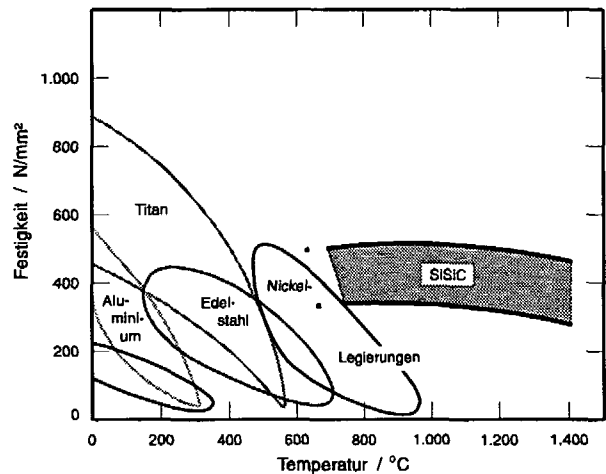


Abb. 1: Festigkeit verschiedener Werkstoffe für Wärmetauscher in Abhängigkeit von der Temperatur, nach [5].

Im allgemeinen ist es nicht möglich, Werkstoffe herzustellen, die bei hohen Temperaturen vollständig stabil sind. Fast immer kommt es zu chemischen Reaktionen zwischen den Phasen und mit der Umgebung oder auch zu einer Vergrößerung des Gefüges. Die Geschwindigkeit dieser Veränderung hängt vor allem von der des Materialtransportes und damit von der Diffusion ab. Daher sind die Werkstoffe mit kleiner Diffusionskonstante und insbesondere auch mit großer Aktivierungsenergie für die Diffusion im Hochtemperatureinsatz zu bevorzugen. In dieser Hinsicht sind die keramischen Werkstoffe den Metallen und ihren Legierungen überlegen.

In der Technik besteht ein großer Bedarf an Werkstoffen, welche auch bei Temperaturen oberhalb 1000°C eingesetzt werden können. So sind SiSiC-, SiC-, Si₃N₄- Keramiken Hochtemperaturstrukturwerkstoffe für Komponenten der Energieerzeugung und -wandlung, z. B. Wärmeüberträger, Rekuperatoren, Brennkammern und Antriebssysteme. In modernen Energieerzeugungsanlagen sind Wärmetauscher- und Rekuperatorrohre Temperaturen bis zu 1200°C ausgesetzt. Ein Ziel der Werkstoffentwicklung ist es, den Wirkungsgrad dieser Systeme durch die Erhöhung der maximalen Einsatztemperatur zu verbessern. Keramikwerkstoffe, wie siliciuminfiltriertes Siliciumcarbid (SiSiC), erlauben höhere Arbeitstemperaturen bis etwa 1300°C.

Siliciumcarbidwerkstoffe, wie zum Beispiel das dichte SiSiC, zeichnen sich besonders durch hohe Warmfestigkeit (Abb. 1), sehr gute Wärmeleitfähigkeit (bei 1200°C: $40 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), geringe thermische Ausdehnung (bei 1000°C: $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) und Korrosionsresistenz innerhalb eines großen pH Gebietes aus [6, 7], siehe dazu auch Tabelle 1 [8].

Eigenschaften		Einheit	Werkstoffdaten	
			SiSiC 5011 stranggepreßt	SiSiC 308 schlickergegossen
Mechanische Eigenschaften	4-Pkt.-Biegefestigkeit	MN/m ²	300	260
	Weibullmodul (RT)	-	10	6-10
	Heißbiegefestigkeit (1200°C)	MN/m ²	350	329
	Weibullmodul (1200°C)	-	-	>10
	Dynamischer E-Modul	GN/m ²	360	340
	Statistischer E-Modul	GN/m ²	330	310
Thermische Eigenschaften	Wärmeausdehnungskoeff. (1000°C)	1/K · 10 ⁻⁶	4,5	4,5
	Therm. Leitfähigkeit (1000°C)	W/mK	40	45
Sonstige Eigenschaften	Dichte	g/cm ³	3,05	3,05
	Porosität (offen)	Vol.-%	0	0
	Gasdichtheit	cm ² /s	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸
	freies Silicium	Gew.-%	12-15	8-12

Tabelle 1: Eigenschaften von stranggepreßtem und schlickergegossenem SiSiC, nach [8].

2 Problemstellung

Siliciumcarbidwerkstoffe sind, wie in der Einleitung dieser Arbeit dargestellt, aufgrund ihrer Eigenschaften interessant für den Einsatz bei Temperaturen oberhalb 1000°C. Entsprechend dem Vorschlag, die begrenzte Bruchzähigkeit zu akzeptieren und entsprechend den besonderen Eigenschaften der Hochleistungs-Werkstoffe geeignete Anwendungsfelder zu suchen [9], könnte SiSiC verwendet werden in Hochtemperatur-Wärmetauschern [5], in Chemiereaktoren, wie z. B. Crackanlagen, oder auch für Wärmetauscher für die Wasserspaltung über thermische Prozesse unter Nutzung von Solarwärme. Für solche Anwendungen ist es erforderlich, das Korrosionsverhalten bei hohen Temperaturen durch verschiedene aggressive Umgebungen zu kennen. Die Auswirkungen des Korrosionsverhaltens auf die Beständigkeit und Festigkeit dieser Werkstoffe sind von besonderer Bedeutung.

Wird das SiSiC zum Beispiel in Müllverbrennungsanlagen eingesetzt, so ist zu beachten, daß die meisten Chloride des Stadtmülls im Abgas zu aggressivem HCl-Gas umgewandelt werden. Die HCl-Konzentration kann weit variieren, je nach Zusammensetzung des Abfalls und der Menge des Luftüberschusses [10]. Konzentrationen bis zu 330 ppm HCl wurden vom Battelle Memorial Institute, Columbus Laboratories, Columbus, Ohio in typischen Müllverbrennungsanlagen gemessen [10].

Bei der Reaktion von SiC oder SiSiC mit Chlor (z. B. Cl_2/Ar und $\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$) bei 950°C wurde massenspektrometrisch die Bildung der flüchtigen Siliciumverbindungen SiCl_4 , Si_2OCl_6 und Si_3OCl_8 beobachtet [11]. Aus diesem Grund sind SiC-Werkstoffe für einen Einsatz in heißen Cl_2 -haltigen Atmosphären nicht geeignet. Andererseits ist denkbar, daß solche Werkstoffe in oxidierenden Gasmischungen, die nur geringe Anteile Chlor in Form von HCl enthalten, durchaus einsetzbar sind. Wenn das SiSiC eine schützende gasdichte SiO_2 -Schicht besitzt, kann das angreifende Gas nicht bis zum Werkstoff vordringen [12]. Bei ungeschützten SiSiC-Oberflächen kann es zu konkurrierenden Effekten kommen. Auf der einen Seite steht die Korrosion (aktive Korrosion) durch Einwirkung der HCl-haltigen Atmosphäre, und auf der anderen Seite steht die Bildung einer SiO_2 -Schicht durch Oxidation (passive Korrosion) [13].

Ein Einsatz von SiSiC in aggressiven Gasen kann erst dann erfolgen, wenn gezeigt ist, welcher dieser Effekte unter welchen Bedingungen zum Tragen kommt, und inwieweit dadurch die Festigkeit beeinflusst wird. Weiterhin ist zu klären, ob die sich bildende Schicht tatsächlich vor weiterem Angriff des aggressiven Gases schützt, oder ob eine anders aufgetragene Oxid-Schicht bessere Schutzeigenschaften aufweist. Was geschieht, wenn die schützende Schicht mechanisch beschädigt wird? Ist sie unter bestimmten Bedingungen selbstheilend oder verliert sie ihre Schutzwirkung?

Zusätzlich zur isothermischen Belastung treten bei den meisten Anwendungen thermozyklische Belastungen auf. Auch hier ergibt sich wieder eine Fragestellung hinsichtlich der Stabilität und Integrität der SiO_2 -Schicht, wobei auch über die thermomechanische Eigenschaften der Schicht noch wenig bekannt ist.

Zur Klärung der oben aufgeführten Fragen ist es erforderlich, zunächst das SiSiC mit einer haftenden dichten Oxidschicht zu umgeben. Dies erfolgt unter oxidativen Bedingungen, bei denen sich eine SiO_2 -Schicht bildet. Diese Schicht muß dann charakterisiert und hinsichtlich ihrer passivierenden Wirkung untersucht werden. Um einen Nachweis über die Schutzfunktion dieser Schicht gegenüber HCl-haltigen Gasen zu erbringen, muß zuerst das Verhalten des nicht geschützten SiSiC in HCl-haltigen Atmosphären festgestellt werden. Dazu werden isotherme Korrosionsversuche bei unterschiedlicher Temperatur und HCl-Partialdrücken durchgeführt. Das Ergebnis dieser Experimente gibt sowohl die Parameter an, bei denen sich trotz der Anwesenheit von HCl eine SiO_2 -Schicht bildet, als auch die Ausgangsgrößen, unter welchen korrosiven Bedingungen und in welcher Form das ungeschützte SiSiC angegriffen wird.

Die Schutzfunktion der Schicht kann nun getestet werden. Dazu wird SiSiC, welches von einer SiO_2 -Schicht umgeben ist, korrosiven Bedingungen ausgesetzt, die das ungeschützte SiSiC angreifen. Ob die Schicht geschützt hat, werden Untersuchungen dieser Proben hinsichtlich des Angriffs und der Festigkeit zeigen. Die Parameter zur Schichtbildung müssen so lange variiert werden, so daß die Passivierung optimiert wird. Im nächsten Schritt soll eine gezielte mechanische Beschädigung der Schutzschicht und erneute isotherme Korrosion bei den ermittelten aggressiven Bedingungen Aufschluß über die Fähigkeit zur Selbstheilung von lokal geschädigten Bereichen geben. Damit wird geklärt, ob die Schicht ihre Schutzfunktion behält.

Bestätigen die bis hierhin aufgeführten Experimente die Schutzfunktion der Schicht bei isothermen Belastung, so muß noch nachgewiesen werden, ob sie auch unter thermozyklischer Belastung ihre Schutzfunktion behält. Bei schnellen Temperaturwechseln können aufgrund von thermischen Spannungen Mikrorisse in der Schicht oder zwischen der Schicht und SiSiC entstehen. Diffundiert ein aggressives Medium aufgrund dieser Risse durch die Schicht und greift das SiSiC an, so hat die Schutzfunktion versagt. Dazu ist eine Apparatur zu entwickeln, die einen schnellen Temperaturwechsel der Proben in dem aggressiven Gasstrom ermöglicht. Mit denselben Untersuchungsmethoden, wie bei den isothermen Versuchen wird geprüft werden, ob die Schicht bei diesen thermozyklischen Bedingungen ihre Schutzfunktion behält.

Ist die Stabilität und Integrität der Schicht unter den gegebenen Bedingungen immer gewährleistet, erweitert dies das Anwendungsgebiet von SiC-Werkstoffen und bildet die Grundlage für die Übertragung auf andere spezielle Anwendungsbedingungen.

3 Stand der Technik

3.1 Herstellung von SiSiC

Das reaktionsgebundene siliciuminfiltrierte Siliciumcarbid (SiSiC) zählt zu den zweiphasigen Verbundwerkstoffen [14, 15]. Zur Herstellung von nahezu porenfreiem SiSiC [16] wird zunächst eine Mischung aus etwa 65 Gew.% 1 μm - 150 μm großen α -SiC-Körnern, etwa 15 Gew.% Kohlenstoffpulver, maximal 5 Gew.% Binde- und Gleitmittel und etwa 15 Gew.% Wasser gefertigt [17]. Diese Stoffe werden zu einer Knetmasse vermengt, wodurch Luftblasen eingebracht werden. Um diese zu entfernen, erfolgt in einer Extrudiermaschine eine Verdichtung, ehe diese Knetmasse von vielen kleinen Messern im Vakuum zerkleinert wird. Anschließend wird die Masse wieder verdichtet und durch ein Mundstück zu Profilkörpern gedrückt. Diese trocknen mehrere Tage wobei Maßhaltigkeitsprüfungen durchgeführt werden. Die erhaltenen Produkte werden Grünkörper genannt und sind porös. Die Voraussetzung für den anschließenden Silicierungsprozeß ist die Benetzbarkeit des flüssigen Silicium auf SiC [18, 19, 20]. Das flüssige Silicium dringt aufgrund der Kapillarkwirkung in den porösen Grünkörper ein und reagiert exotherm unter Volumenzunahme zu sekundärem β -SiC. Dieses neu gebildete SiC verbindet die primären SiC Körner untereinander. Damit liegt eine reaktionsgebundene (= selbstgebundene) SiC-Matrix im Gefüge vor. Die Ausbildung der sekundären SiC-Brücken zum primären SiC-Korn sind maßgebend für die Eigenschaften des Werkstoffes, insbesondere bezüglich seiner Festigkeit bei hohen Temperaturen [21]. Im Grünkörper wird das Silicium relativ zum vorhandenen Kohlenstoff im Überschuß angeboten. Der Siliciumüberschuß führt nach dem vollständigen Umsatz des Kohlenstoffs zu β -SiC zum Auffüllen des restlichen Porenraums und wird in Form von Si-Perlen an der Oberfläche sichtbar. Entscheidend für einen erfolgreichen Silicierungsprozeß ist dabei die Porosität und Porengrößenverteilung des Grünkörpers, welche über ihre Kapillarkräfte das Eindringverhalten des Siliciums und folglich auch die maximal silicierbare Bauteilwanddicke bestimmen. Die Volumenzunahme bei der Entstehung des sekundären SiC muß durch einen ausreichend großen Porenraum aufgefangen werden, da sonst durch lokale Spannungszonen Risse im Gefüge entstehen können. Ebenfalls können, bedingt durch die starke Exothermie der SiC-Bindung, lokale Temperaturspitzen entstehen, die zu Gefügefehlern führen können.

Da der Reaktionsbinde- und Silicierungsprozeß ohne äußere Formänderung, d. h. schwindungsfrei abläuft, eignet sich das Verfahren auch zur Herstellung großformatiger Bauteile mit engen Maßtoleranzen. Die äußerste Anwendungstemperatur von SiSiC ist durch den Schmelzpunkt des freien Siliciums (1414°C) [22] im Gefüge begrenzt. Oberhalb dieser Temperatur fällt die Festigkeit rapide ab, lediglich die SiC-Matrix gewährleistet noch eine gewisse Restfestigkeit. In der Praxis ist ein Abdampfen der Si_{met} -Phase allerdings schon oberhalb 1380°C festzustellen, so daß die Anwendungsgrenztemperatur entsprechend nach unten zu korrigieren ist [23].

3.2 Korrosion allgemein: Definitionen und Einflüsse

Unter Korrosion bei keramischen Werkstoffen versteht man - analog zu den Erscheinungen bei Metallen - jede Art des Stoffaustausches von festen Stoffen mit Flüssigkeiten, Gasen oder Schmelzen, der eine meßbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt. Führt diese Veränderung zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines Bauteils oder eines Systems, so wird von einem Materialschaden gesprochen [24, 25, 26, 27]. Bei ungeschützter Einwirkung und ständiger Nachlieferung der korrosiven Medien schreitet der Korrosionsangriff bis zur vollständigen Stoffumsetzung und Werkstoffdesintegration fort. Grundsätzlich kann auch eine Kontamination des Mediums eintreten.

Die Hauptschwierigkeiten bei der Beschreibung von Korrosionsprozessen liegen zum einen in der großen Zahl von Variablen: wie Temperatur, Konzentration, Viskosität, Benetzung des Mediums, Grenzflächenspannung, Porosität des Werkstoffes usw. und zum anderen in der Kinetik der Elementarprozesse. Die Anzahl der kinetischen Einflüsse bei der Gaskorrosion wurden von K. G. Nickel [28] in einem Modell dargestellt (Abb. 2). Sie führen zur aktiven und passiven Korrosion, die durch die komplex ablaufenden Reaktionen unterschiedlich stark beeinflußt werden.

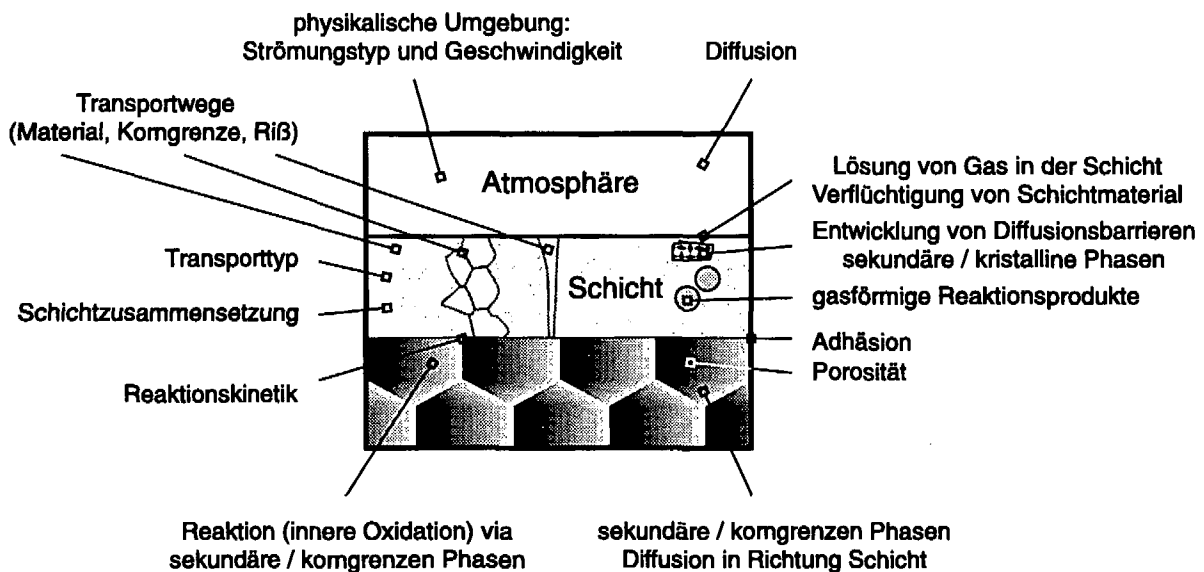


Abb. 2: Schematische Darstellung der Faktoren, die die Korrosion beeinflussen, nach [28].

Aktive Korrosion, oder auch aktive Oxidation genannt, bedeutet, daß aus dem Angriff einer Phase gasförmige Korrosionsprodukte entstehen, was zum Aufzehren der angegriffenen Phase führt. Bei Siliciumcarbidwerkstoffen erfolgt in reduzierenden Atmosphären die aktive Korrosion hauptsächlich an der Si-Phase. Unter Bildung flüchtiger Komponenten führt sie zu einer Verflüchtigung der Si-Phase, und es kommt nicht zu einer SiO_2 -Bildung. Diese Zersetzung von Si bzw. SiC hat sowohl einen Gewichtsverlust [29, 30, 31] als auch einen Festigkeitsverlust zur Folge.

Eine weitere spezielle Art der Korrosion ist die passive Korrosion [24], die auch Oxidation genannt wird. Allgemein verstanden wird unter *passiver Korrosion* die Umsetzung eines Elementes oder einer Verbindung mit einem Stoff, der Elektronen aufnimmt, z. B. die Reaktion mit Sauerstoff [32] unter Bildung einer schützenden Oxidschicht. Ein Modell zur Materialablagerung durch chemische Reaktionen der Gasphase zeigt Abbildung 3 [33]. Für Siliciumcarbidwerkstoffe bedeutet passive Korrosion, daß sich in oxidierenden Atmosphären auf der Oberfläche eine SiO_2 -Schicht bildet [34]. Die Oxidbildung führt zu einer Gewichtszunahme. Ist die Oxidschicht dicht, so schützt sie sowohl vor weiterer Oxidation als auch vor der aktiven Korrosion [35, 36].

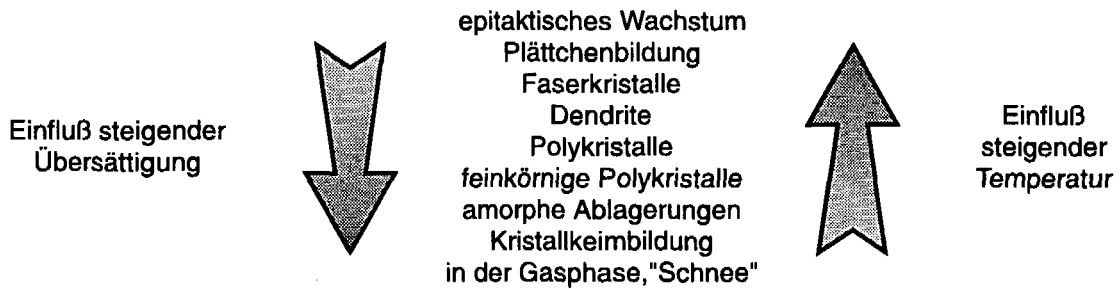
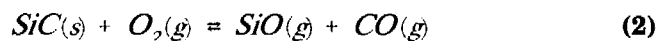
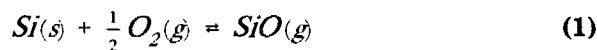


Abb. 3: Modell zur Materialabscheidung durch chemische Reaktionen der Gasphase, nach [33].

Dies ist von besonderer Bedeutung für den industriellen Einsatz, denn aufgrund der Passivierung erweitert sich das Einsatzgebiet von Siliciumcarbidwerkstoffen. Dabei ist, wegen der Viskosität des gebildeten SiO_2 -Glases, die obere Anwendungstemperatur von SiC mit 1700°C beschränkt [37].

3.3 Aktive Korrosion von Si und SiC in chlorfreien Gasen

In reduzierenden Atmosphären (sehr niedriger p_{O_2}) findet eine aktive Korrosion von Si und SiC nach den folgenden Reaktionen statt:



Ein Angriff von SiC findet bei einem vorgegebenen Sauerstoffpartialdruck von 10^{-5} bar bei 1050°C statt [38, 39]. Bei der Korrosion erfolgt mit steigendem Partialdruck des Oxidanten (z. B. $p_{\text{H}_2\text{O}}$ in H_2) mehr Materialverlust, weil der Partialdruck der Produktgase (p_{SiO} oder p_{CO}) proportional ist zu dem des Reaktandengases ($p_{\text{H}_2\text{O}}$) [40]. Die Biegebruchfestigkeit nimmt proportional zu dem Partialdruck des Oxidanten ab [41]. Kurz vor dem aktiv-passiv Übergang hat die Korrosionsrate ein Maximum [30]. Maximale Korrosion konnte mit minimaler Festigkeit sowie der größten Verschlechterung der Oberfläche korreliert werden [41]. Die Bildung von großen "Pits" während der Auslagerung ist der Grund für den Festigkeitsverlust [41]. Die Biegebruchfestigkeit nimmt zu oder wird nicht

beeinträchtigt, wenn solche Bedingungen vorhanden sind, so daß sich eine dünne SiO_2 -Schicht auf der Oberfläche bilden kann [41].

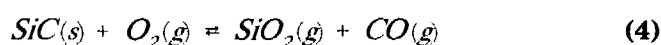
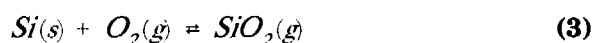
Bei der aktiven Korrosion von Si können gleichzeitig ein SiO-Verflüchtigungs und ein SiO_2 -Kondensierungsprozeß auftreten [31]. Dies zeigt sich in einem zunächst linearen Probengewichtsverlust, gefolgt von einem ungewöhnlich destruktiven Verhalten in der Form von extrem schneller Proben-Gewichtszunahme. Ein solches Verhalten wurde während der aktiven Oxidation von SiC nicht beobachtet.

Für den aktiv-passiv Übergang bei der Korrosion von Si wurde von Wagner [42] ein Modell aufgestellt. Davon ausgehend, daß der Sauerstoffpartialdruck auf der Oberfläche niedrig bleibt, wird nach der Reaktion (1) ein SiO-Partialdruck erzeugt. Den kritischen Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2 \text{ kr}}$ schätzte er als $p_{\text{O}_2 \text{ kr}} \approx 0,4 \cdot p_{\text{SiO Gl}}$. Dabei entspricht $p_{\text{SiO Gl}}$ dem Gleichgewichtsdampfdruck der Reaktion (1). Durch spätere Untersuchungen wurde das Modell bestätigt und auch auf die Korrosion von SiC übertragen [29, 30, 31].

Hat sich bereits SiO_2 gebildet, so beeinflußt der Gleichgewichtsdruck von SiO(g) an der $\text{Si(s)} - \text{SiO}_2\text{(s)}$ Grenze die Korrosion. Ist der SiO(g) Druck gleich dem Außendruck, können sich Risse in einer bereits entstandenen SiO_2 -Schicht entwickeln, die zu einer schnellen Reaktion führen [29]. Sind Risse als aktive Zonen einmal vorhanden, so können sich diese bei Reduzierung des Oxidationsmittels leicht fortpflanzen [30].

3.4 Passive Korrosion von Si und SiC in chlorfreien Gasen

Die grundlegenden Reaktionsgleichungen zur SiO_2 -Bildung auf Si oder SiC-Oberflächen in stark oxidierenden Atmosphären sind:



Wenn sich nach einer bestimmten Zeit auf der Oberfläche eine SiO_2 -Schicht gebildet hat, muß der Sauerstoff durch die Schicht das Silicium bzw. Siliciumcarbid erreichen, um weiter nach den oben aufgeführten Gleichungen reagieren zu können. Die SiO_2 -Bildung

erfolgt an der Grenzfläche zwischen Si und SiO₂ bzw. zwischen SiC und SiO₂ [43, 44]. Da die treibende Kraft (ΔG^0) für die Oxidation von Si sehr hoch ist, kann eine rasche Umsetzung angenommen werden, wenn der Sauerstoff die Grenzfläche erreicht hat [34]. Das Wachstum ist somit abhängig von der Zeit, die der Oxidant braucht, um das Silicium zu erreichen. Demnach ist die Diffusion der Gase durch die gebildete SiO₂-Schutzschicht der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang [45, 46, 47]. Bei der Oxidation von SiC sind die chemischen Reaktionen an der Grenzfläche ebenfalls schnell im Vergleich zum Massentransport [47]. Die Gewichtszunahme verläuft proportional der Oberfläche [45] und ist abhängig von dem Sauerstoffpartialdruck [48]. Keine Auswirkung auf die Oxidationsrate hat eine Veränderung des N₂-Partialdruckes [47], was mit der Aussage, daß SiC in H₂, H₂S und reinem N₂ inert ist [49], korreliert. Das SiO₂-Wachstum läßt sich mittels der Dicke der aufgewachsenen Schicht oder mit der Massenzunahme der Probe beschreiben.

Das Wachstum der SiO₂-Schicht auf Si folgt einem parabolischen [50] bzw. parabolisch-linearem Gesetz [24]. Deal und Grove [51] stellten für die Oxidation das folgende Modell auf, dabei wurden die an den beiden Grenzen der Schicht ablaufenden Reaktionen sowie der Diffusionsprozeß durch die SiO₂-Schicht einbezogen.

$$x_0^2 + Ax_0 = B(t + \tau) \quad (5)$$

dabei ist:

$$\begin{aligned} A &\equiv 2 \cdot D_{eff} \cdot \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{h} \right) \\ B &\equiv 2 \cdot D_{eff} \cdot \frac{C^*}{N_1} \\ \tau &\equiv \frac{(x_i^2 + Ax_i)}{b} \end{aligned}$$

τ	der Korrekturfaktor, der aufgrund der Zeitachsenverschiebung durch eine bereits vorhandene Oxidschicht x_i notwendig wird,
x_i	Dicke der bereits vorhandenen Oxidschicht (wird eingesetzt, um allgemein gültig zu sein, bei $t = 0$ ist $x_0 \equiv x_i$),
x_0	absolute Dicke der Oxidschicht, die aus zwei Teilen besteht: x_i und der zusätzlichen Dicke, die während der Betrachtung wächst,
t	Zeit,
k	Gleichgewichtskonstante,
h	Gasphasentransportkoeffizient,
D_{eff}	effektiver Sauerstoffdiffusionskoeffizient,
C^*	Gleichgewichtskonzentration des Sauerstoffs in der Oxidschicht,
N_i	Anzahl der Moleküle des Oxidationsmittels, die sich in einer Volumeneinheit der Oxidations-Schicht befinden.

Die Oxidation von SiC ist durch ein parabolisches Zeitgesetz gekennzeichnet [37, 45]. Für dieses parabolische Verhalten stellte Singhal [52] für den Temperaturbereich von 1200 bis 1400°C die folgende Gleichung auf:

$$W^2 = K_p \cdot t \quad (7)$$

Dabei ist W die Gewichtszunahme in der Zeit t und K_p die parabolische Ratenkonstante. Mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung läßt sich K_p bestimmen

$$K_p = A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (8)$$

dabei ist E die Aktivierungsenergie, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur ist.

Ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Oxidationsraten von SiC aus unterschiedlichen Literaturstellen zeigt, daß diese Daten sehr dicht in einem Wertebereich zusammenliegen, welcher durch eine Aktivierungsenergie von 83 bis 155 kJ/mol gekennzeichnet ist [35, 36, 37, 38, 45, 46, 47, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60]. Des weiteren ist zu erkennen, daß unterhalb von 1200°C die Oxidationsraten stark abfallen [38, 39, 58, 61]. Diese Abnahme ist bedingt durch die Kristallisation der Siliciumdioxidschicht [38, 39]. Für den Beginn der Cristobalitbildung, die nicht durch epitaktische Beziehungen

zwischen den Strukturen von SiC und Cristobalit begünstigt wird [62], wurden Temperaturen zwischen 1000 und 1500°C angegeben [35, 38, 39, 46, 48, 57, 63, 64, 65, 66, 67]. In einigen Fällen wurde auf SiC-Einkristallen zwischen 1200 und 1400°C kein Cristobalit gefunden [46, 53]. Diese Unterschiede ergeben sich, da das Oxidationsverhalten von SiC je nach Modifikation [68] und bei Einkristallen je nach kristallographischer Orientierung unterschiedlich ist [56]. Weiterhin ist der Cristobalitanteil in der Oxidschicht neben der Temperatur abhängig von der Art und Menge der Verunreinigung [37, 62, 68]. Auf SiC-Kristallen entstandene rosettenartige Konfigurationen (6 Stunden, 1300°C) konnten als Kristallisationszentren für Cristobalit gedeutet werden [46]. Eine weitere thermische Behandlung führte über eine Keimbildung und Vorordnung zur Entstehung von Cristobalitkristallen.

Unter Zuhilfenahme farbiger Interferenzen wurde festgestellt, daß die Cristobalitkristallite, die sich in der amorphen Siliciumdioxidschicht gebildet haben, dünner sind als das umgebende amorphe Siliciumdioxid [35, 67]. Das weist darauf hin, daß der Transport des Oxidanten durch die Kristallite langsamer sein muß als durch das umgebende amorphe Siliciumdioxid [35, 67].

Motzfeldt [69] verglich die Oxidation von Si mit der Oxidation von SiC, berechnete aus Daten von [43, 44, 45, 50, 53, 57, 58, 70, 71, 72] eine theoretische Geschwindigkeitskonstante für die Diffusion durch SiO₂-Glas und kam zu dem Schluß, daß beide Oxidationen in Sauerstoff-Atmosphäre im Temperaturbereich zwischen 850 und 1200°C (Si) bzw. 1600°C (SiC) durch die Diffusion von molekularem Sauerstoff durch SiO₂ bestimmt werden. Molekularer Sauerstoff kann aufgrund von Hohlräumen in den Maschen des Netzwerkes durch das SiO₂-Glas diffundieren [73, 74]. Dem gegenüber steht die Aussage, daß die Oxidationsrate durch die Diffusion von ionischen Spezies und nicht von neutralen Molekülen bestimmt wird [35, 48, 57, 65, 75]. Die Frage, ob ionischer Sauerstoff oder Sauerstoffmoleküle durch die SiO₂-Schicht diffundieren, wird bis heute diskutiert. Aus diesem Grund werden in der hier vorliegenden Arbeit im Kapitel 3.7.3 die unterschiedlichen Thesen erörtert.

3.4.1 Einfluß der Oxidation von C auf die SiO_2 -Schicht

Die Bildung einer SiO_2 -Schicht auf der SiC-Oberfläche wird begleitet von der Entstehung flüchtiger Kohlenstoffoxide (CO -Gas, das dem Sauerstoffgas entgegengeführt wird [76]), weswegen z. B. Poren auftreten, die in der wachsenden Siliciumdioxid-Schicht erkennbar sind [77]. Das Oxidationsmittel wird zusätzlich zur Oxidation des Kohlenstoffs gebraucht. Dies begründet den gegenüber Silicium niedrigeren K -Wert der parabolischen Oxidationsrate [35, 78]. Die Diffusion durch die SiO_2 -Schicht von Kohlenstoff-Spezies (CO_x) nach außen ist schnell, im Vergleich mit der Diffusion von Sauerstoff nach innen. Somit ist die Diffusion der Oxidanten nach innen der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß [47]. Dies ist auch der Fall, wenn die Schichten aus Cristobalit aus nur einem geringen Glasanteil bestehen [79]. Eine andere Möglichkeit ist, daß das Schichtwachstum durch die Diffusion von CO oder SiO nach außen bestimmt wird [52, 80]. In diesem Fall bilden sich, nach einer Inkubationszeit, bzw. nach einer kritischen Dicke ($< 0.3 \mu\text{m}$) [80], an der Grenze zwischen Material und Schicht Gasblasen (CO_x) [81]. Die Zeit, die zur Blasenbildung benötigt wird, hängt von der SiC-Stöchiometrie ab. Wenn SiC mit Kohlenstoff gesättigt ist und überschüssigen Kohlenstoff enthält, so kann die CO -Bildung sofort erfolgen, während sonst zunächst eine Sättigung des SiC erfolgt [35, 56, 80, 81]. Die Blasen wachsen mit zunehmender Oxidationsdauer [80] und führen zu einer Beschädigung bzw. Aufspaltung der schützenden SiO_2 -Schicht [82]. Somit kann eine lokal erhöhte Korrosion (pitting) auftreten [83], die durch selektiven Korngrenzenangriff unterstützt wird [84]. Dieses Pitting ist bei Raumtemperatur ausschlaggebend für die Festigkeit von SiC [83]. Nichtsdestoweniger ist die SiO_2 -Schicht selbstheilend [54, 85]. Eine Zunahme der Biegebruchfestigkeit von SiC aufgrund von Rißausheilung bei Oxidation wurde festgestellt [86, 87, 88].

3.4.2 Einfluß von Aluminium

Industriell verwendetes Siliciumcarbid liegt selten in Reinstform vor. Häufig ist Aluminium enthalten, welches das Oxidationsverhalten beeinflusst. Das im Siliciumcarbid enthaltene Aluminium wird in das sich bildende Siliciumdioxid eingebaut [77]. Die Verunreinigung erniedrigt die Viskosität des SiO_2 im Vergleich zu reinem SiO_2 , wodurch

der Oxidantendurchsatz zur Wachstumsgrenzfläche erhöht wird [35, 89]. Dies hat zur Folge, daß mit zunehmendem Al-Gehalt in dichtem SiC die Oxidationsrate zunimmt [90]. Auch in diesem Fall ist das Oxidationswachstum parabolisch [91].

Bildet sich eine Schicht, so enthält diese neben der Glasphase auch Cristobalit und geringe Mengen Mullit [90]. Zugabe von, z. B. Al in die Keramik fördert die Kristallisation der SiO₂-Schicht und senkt den Sauerstofftransport [92]. Doch Costello und Tressler [35] zeigten, daß sich zwar mit zunehmender Zeit zunächst spherolitische Cristobalitkristalle an der Wachstumsgrenzfläche bilden und die Diffusionsgeschwindigkeit verringern, im weiteren Verlauf jedoch eine Zerstörung der Cristobalitschicht und die Bildung von sehr kleinen Kristallen, wahrscheinlich Mullit (Al₆Si₂O₁₃), erfolgt. Dies erhöht wiederum die Diffusionsgeschwindigkeit. Eine gebildete Doppelschicht auf Al₂O₃-haltigem SiC beschreiben Suzuki et al. [91]. Diese Oxidschicht besteht aus einer Al-haltigen glasigen Oberflächenschicht und einer dem Substrat zugewandten gleich dicken Al-freien Cristobalitschicht.

3.4.3 Einfluß von Wasserdampf

Der Einfluß von Wasserdampf bei der Oxidation von reinem SiC wird als äußerst kritisch angesehen [93] und führt, im Vergleich zu einer trockenen Umgebung, zu einem erheblich schnelleren oxidativen Angriff [92]. So führt die Anwesenheit von Wasserdampf, z. B. bei 1200°C zu einer etwa doppelt so dicken Oxidschicht, während bei 1600°C der H₂O-Einfluß auf die Oxidschichtdicke geringer ist [38]. Es wird sowohl von einem parabolischen Verlauf der Oxidationsthermen [30, 45, 52, 54, 65, 79, 94, 95, 96], als auch von linearen Gesetzen [38, 39, 55, 97] berichtet. Als Oxidationsprodukte werden Cristobalit und vereinzelt auch Tridymit gebildet [65]. Mehrfach gezeigt wurden, daß die verschiedenen Modifikationen des SiC unterschiedlich stark von feuchtem Sauerstoff angegriffen werden. Ein Zusammenhang zu vorhandenen Verunreinigungen, die gemeinsam mit dem Wasserdampf die Kristallisation beschleunigen, ist umstritten [68, 94, 98]. Bei Einkristallen konnten die Oxidationsraten mit der kristallographischen Orientierung der verschiedenen Modifikationen korreliert werden [99, 100].

3.4.4 Einfluß von zyklischen Bedingungen (Zwischenabkühlungen)

Wird die Oxidation durch ein Abkühlen auf Raumtemperatur unterbrochen, können sich beim Abkühlen in der anfänglich gebildeten Oxidschicht Risse bilden [45, 101, 102]. Dies erhöht die Oxidationsrate [103]. Hervorgerufen werden können diese Aufplatzungen und Spalten durch die Modifikationsumwandlungen des SiO_2 [45] oder durch unterschiedliche Wärmedehnung zwischen Cristobalit und SiC [102]. Ob sich diese Risse bei erneutem Aufheizen wieder schließen, ist nicht eindeutig geklärt. Aus Messungen des dynamischen Elastizitätsmoduls in Abhängigkeit von der Temperatur wird gefolgert, daß sich beim Aufheizen der Probe die Risse wieder schließen [104]. Somit wären keine praktischen Auswirkungen auf das Oxidationsverhalten zu erwarten [102]. Elmer [101] hingegen geht davon aus, daß diese Risse zu groß sind, um während des folgenden Heizens zu heilen. Der Sauerstoff kann bei der folgenden Oxidation schnell entlang der Risse diffundieren, und eine zweite Schichtbildung erfolgt. Diese zweite Schicht ist ähnlich der ersten Schicht. Bestätigt wurde er von Wiebke [45], der bei wiederholtem Wechsel zwischen der Oxidationstemperatur und Raumtemperatur (= Zyklisierung) größere Spalten in der Deckschicht feststellte.

Maeda et al. [105] führten zyklische Oxidationsversuche (mit Al-haltigem SiC bei 1200°C in trockener Luft durch. Das Zyklisieren (bis zu 10 Zyklen) wurde für verschiedene Auslagerungszeiten (30-3000 h) erreicht durch das Herausnehmen einer Probe nach Abkühlung des Ofens und anschließendem wieder Aufheizen des Ofens mit den noch darin befindlichen Proben. In Abhängigkeit von der Auslagerungszeit fanden sie vier Bereiche mit unterschiedlichen Oxidationsraten, die alle dem parabolischen Wachstumsgesetz folgten. Sie konnten die unterschiedlichen Reaktionsraten nicht erklären, wiesen sie aber ansatzweise den Veränderungen der Charakteristik der Oxidschicht zu. Folgende Faktoren können die Reaktion beeinflussen: Kristallisation, Transformation, Blasenbildung, Pits (Gruben) und Risse, sowie Viskosität der Oxidschicht. Betrachtung der zum Vergleich durchgeführten isothermen Versuche zeigten weder einen Unterschied in der Mikrostruktur und Zusammensetzung der Oxidschicht noch in der Menge der kristallinen Produkte in der Oxidschicht. Unter isothermen Bedingungen wurde eine höhere Gewichtszunahme und eine geringere Oberflächenrauigkeit festgestellt. Die hauptsächlich identifizierte kristalline Phase war Cristobalit. Nach 1470 Stunden wurde zusätzlich Tridymit gefunden.

3.5 Korrosion von Si und SiC in chlorhaltigen Gasen

Massenspektrometrische Untersuchungen zeigten, daß bei der Reaktion von HCl und Si bei niedrigen Temperaturen das SiCl_4 Molekül die hauptsächlich auftretende flüchtige Spezies ist. Andere Spezies, wie SiCl_2 oder SiCl_3 dominieren erst bei höheren Temperaturen (1000°C) [106]. Dies steht in Einklang mit den hauptsächlich identifizierten Molekülen SiCl_4 , SiCl_3 bei der Auslagerung von Si und SiC in $1\%\text{Cl}_2/\text{Ar}$ und $1\%\text{Cl}_2/1\%\text{O}_2/\text{Ar}$ Atmosphären bei 930 und 950°C [82]. Neben SiO_2 wurden weiterhin die durch Gasphasenreaktion von dem Reaktanten Sauerstoffgas und dem Siliciumtetrachlorid entstandenen Moleküle Si_2OCl_6 und Si_3OCl_6 identifiziert. Kohlenstoffchloride konnten auch nicht im Fall von SiC nachgewiesen werden [82].

Übereinstimmend berichten viele Wissenschaftler [107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114] über den Einbau von Chlor in die SiO_2 -Schicht bei der Oxidation von Si in HCl-haltiger Atmosphäre. In dem darunter befindlichen Si konnte kein Chloreinbau festgestellt werden [108].

Da die Elektronegativitäten von Sauerstoff und Chlor ähnlich sind, weist das Chlor substituierende Effekte auf Sauerstoffplätzen in amorphem SiO_2 auf, woraus Unterbrechungen der Bindungsketten (non-bridging bonds) resultieren [115]. Die Rolle des Sauerstoffs in der oxidierenden Atmosphäre ist nicht darauf limitiert, molekulares Chlor durch die Reaktion $2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ zu liefern, sondern die Gegenwart von Sauerstoff ist erforderlich für die Herstellung von neuem Oxid. Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung einer Si-Cl- anstelle einer Si-O-Bindung während der Oxidation ist hoch, wohingegen die Wahrscheinlichkeit der Aufbrechung einer schon bestehenden Bindung und der Austausch von Sauerstoff gegen Chlor sehr gering ist. Aus diesem Grund ist Chlor nur an den Stellen des Oxides in hohen Konzentrationen vorhanden, die unter Anwesenheit von HCl gewachsen sind [115]. Damit können auch die massenspektrometrischen Untersuchungen der Hochtemperaturreaktion zwischen SiO_2 mit HCl/N_2 Mischungen erklärt werden. Diese zeigten, daß eine Reaktion zwischen HCl und SiO_2 erst bei Temperaturen oberhalb 1200°C stattfindet [106].

Die Oxidationsrate von Si steigt mit zunehmendem HCl-Gehalt [107, 116]. Drei Gründe sind dafür verantwortlich [116]:

1. Eine Erhöhung der Diffusion von O_2 und H_2O Moleküle in HCl-haltigen Siliciumoxiden.
2. Eine Erhöhung der Reaktion an der Si-SiO₂-Grenzschicht aufgrund der katalytischen Wirkung von HCl.
3. Die Verteilung der H_2O Moleküle während der Oxidation, die bei der Reaktion von HCl mit O_2 entstehen. Jedoch wird dieser Effekt der H_2O Moleküle vernachlässigbar für HCl/ O_2 Molverhältnisse unterhalb 5%.

Bei der Korrosion von Si in O_2 Atmosphären mit unterschiedlichen HCl-Gehalten zwischen 900° und 1300°C tritt als erstes Reaktionsprodukt Siliciumdioxid auf [109, 110, 111]. Nach einer gewissen Zeit wurde eine zusätzlich kondensierte Cl-haltige Phase an der Si-SiO₂-Grenzschicht beobachtet. Die Bildung einer Cl-haltigen Phase wird wie folgt erklärt [111]: Aufgrund der Diffusion des Sauerstoffs durch das Oxid ist die Sauerstoff-Einbindung eingeschränkt, und so nimmt die Aktivität von der Oberfläche bis hin zur Wachstumsfläche ab. Chlor hingegen diffundiert wesentlich schneller als Sauerstoff [117], und so ist seine Aktivität eher konstant über das gesamte Oxid. Das Verhältnis der Aktivitäten von Sauerstoff zu Chlor an der Grenzfläche zum Grundwerkstoff verringert sich mit zunehmender Zeit. Dies erlaubt eine Bildung von Phasen, die in der Oxidations-Atmosphäre nicht stabil wären. Daraus folgt ein Schichtaufbau mit einer Chlor-reichen Phase zwischen dem Silicium und dem Siliciumdioxid. Bei weiterer Oxidation fällt die Sauerstoffaktivität immer weiter, so daß eine Gasphase (Chlorosiloxane oder Siliciumchloride) stabil wird. Diese Komponenten haben eine geringere Löslichkeit in dem SiO₂ als das Chlor und bilden eher Blasen, die den Film zerstören und das Oxid vom Silicium abheben, als nach außen zu diffundieren [109, 111, 118]. Eine Zunahme der Blasengröße wurde mit zunehmender Korrosionszeit [13], Korrosionstemperatur und bei Erhöhung des HCl-Gehaltes beobachtet [109]. Zur weiteren Oxidation wird ein Gastransportmechanismus benötigt. Silicium wird durch das Chlor geätzt und formt ein gasförmiges Produkt, welches zum Siliciumdioxid diffundiert und dort mit Sauerstoff reagiert, um zusätzliches Siliciumdioxid zu bilden. In der Oxidschicht beobachtete Risse entstanden aufgrund der durch den Gasdruck an der Si/SiO₂-Grenzschicht hervorgerufenen Zugspannung [109] oder durch Druckspannung [117].

Der Cl-Gehalt im Oxid steigt mit zunehmender Oxidationszeit und mit höherem HCl-Gehalt in der Oxidations-Atmosphäre [108]. Im Temperaturbereich von 1150°C bis

1300°C wurde eine lineare Zunahme des Cl-Gehalts in der Oxidschicht linear mit dem HCl-Partialdruck in der Wachstumsumgebung sowie mit der Wachstumszeit oder der Temperatur ermittelt [114]. Ein Maximum der Chlorkonzentration in der Oxidschicht wurde einige 100 Å entfernt von der Grenze zwischen SiO₂ und Si mit unterschiedlichen Untersuchungsmethoden festgestellt [107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115]. Dieses Maximum verschiebt sich weg von der Si/Siliciumdioxid Grenzfläche mit zunehmender Temperatur und mit zunehmender Oxidationszeit [111] (Abb. 4). Letzteres führt weiterhin zu einer Erhöhung des Maximums der Chlorkonzentration [112].

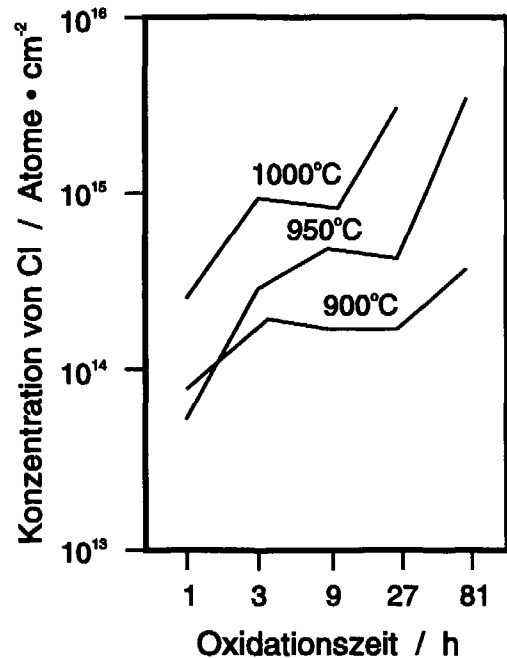


Abb. 4: Totale Chlorkonzentration von Oxiden, die sich in 6% HCl-O₂ auf Si gebildet haben (SIMS), nach [111].

Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit

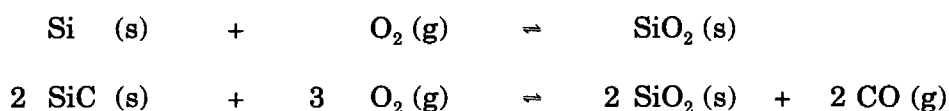
des Gases nimmt das Reaktionsgeschehen von SiC in 2% Cl₂/Ar linear zu. Daraus wurde geschlossen, daß die Reaktion durch den Transport der Reaktanten oder der Reaktionsprodukte durch die Gasphase kontrolliert wird und daß die Geschwindigkeit mit der das SiCl₄ von der Probe abgeführt wird, die bestimmende Größe der Reaktion ist [11].

Die Gegenwart von Wasserdampf während der Oxidation in HCl-haltigen Atmosphären neigt dazu, den Einbau von Chlor in das Oxid zu verhindern [115]. Eine verlängerte Auslagerung eines HCl-haltigen SiO₂-Oxides in einer HCl-freien Umgebung führt zur Reduktion der Chlorkonzentration [107, 108].

Nach Auslagerung von voroxidiertem Si in einer 5% HCl-O₂ Atmosphäre bei 1100°C wurde ein Angriff der Siliciumoberfläche festgestellt [117]. Dieser Angriff war jedoch schwächer als ohne Voroxidation. Die Siliciumätzung findet also statt, wenn eine bestimmte Konzentration von Chlor-Spezien die Nähe der Siliciumoberfläche erreicht hat, wobei ein vorher gewachsenes Oxid einen geringen Einfluß auf dieses Phänomen nimmt [117].

3.6 Gaskorrosion von SiSiC

In oxidierenden Atmosphären kann sich auf der Oberfläche von Siliciumcarbidwerkstoffen eine SiO_2 -Schicht bilden [34]. Die folgenden chemischen Reaktionen laufen in der Grenzfläche zwischen SiC und SiO_2 [60] bzw. zwischen Si und SiO_2 ab:



Dichte Oxidschichten wachsen auf SiSiC nach parabolischen Zeitgesetzen [119, 120]. Die Wachstumsrate wird durch die Sauerstoffdiffusion in der Oxidschicht bestimmt [47, 79].

Der Hauptunterschied zwischen der Korrosion von Silicium und Siliciumcarbid besteht darin, daß bei der Oxidation von Siliciumcarbid Kohlenstoffoxide entstehen [78]. Der Aufbau dieser Oxide und/oder die Diffusion der $\text{CO}_{(\text{x})}$ -Verbindungen weg von der Grenzfläche beeinflussen die Reaktionskinetik [60]. Die Diffusion von $\text{CO}(\text{g})$ nach außen ist jedoch nicht der geschwindigkeitsbestimmende Faktor [78, 121]. Das Ausdringen von $\text{CO}(\text{g})$ kann Blasen, Poren und Mikrorisse in der sich bildenden SiO_2 -Schicht verursachen.

Die Aktivierungsenergie für die Oxidation von SiC in 1 Atm Sauerstoff zwischen 1200°C und 1400°C (120-155 kJ/mol) [35, 47, 60] ist nahe der Aktivierungsenergie für die Oxidation von Silicium (111-120 kJ/mol) [35, 47, 51, 73]. Die sich anfänglich bildende Oxidschicht ist sowohl bei Si als auch bei SiC amorph, so daß die Oxidationsrate zu Beginn dem Wachstum von amorphem Siliciumdioxid entspricht. Die parabolische Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von Silicium ist höher als die von Siliciumcarbid, wenn es sich um die Bildung von amorphem Siliciumdioxid handelt (Abb. 5).

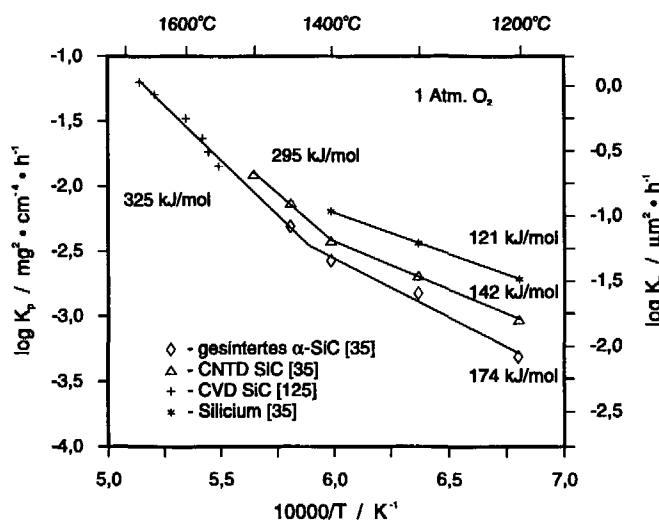


Abb. 5: Vergleich der parabolischen Ratenkonstanten, von amorphen Siliciumdioxid-Schichten, nach [78].

Die Oxidationsresistenz eines Werkstoffverbundes kann wegen der Wechselwirkung der Reaktionsprodukte mit anderen Komponenten sehr viel schlechter sein als die einer einzelnen Komponente [122]. Auf das Oxidationsverhalten von Si-Keramiken übt die Anwesenheit von heterogenen Korngrenzen einen großen Effekt aus [123, 124]. Bei der Oxidation der Matrix werden aus den Korngrenzenphasen Silikate gebildet, die die Feuerfestigkeit reduzieren und die Materialtransportrate erhöhen. Das Korrosionsverhalten von SiC-Werkstoffen ist nicht nur von den Korngrenzen, sondern auch von der Stöchiometrie, dem Gefüge, den Sinterhilfen und von der Verteilung der Si-Phase in der SiC-Matrix abhängig [126]. So wurde bei der passiven Oxidation von SiSiC auf den SiC-Körnern eine dünnere und auf der Si-Phase eine dickere, stark zerklüftet Oxidschicht beobachtet [120].

Untersuchungen der Biegebruchfestigkeit an Siliciumcarbid Keramiken nach der Oxidation an Luft bei hohen Temperaturen wurden durchgeführt. Nach einer bestimmten Oxidationszeit können Materialfehlerheilung oder Abrundung durch das passivierende Siliciumdioxid oder durch die SiO_2 -Schicht zumindest anfangs eine Erhöhung der Biegebruchfestigkeit hervorrufen [88, 127]. Bei längeren Auslagerungszeiten hingegen können durch selektives Angreifen der Korngrenzen oder der Korngrenzenphase neue Materialschäden erzeugt werden [128].

In Atmosphären, die neben Ar unterschiedliche Anteile O_2 , Cl_2 , HCl und H_2O enthielten, wurde das Verhalten von Si, SiC und SiSiC bei Temperaturen zwischen 900 und 1300°C und unterschiedlichen Gasströmungen untersucht [13, 118, 129, 130]. Während der Korrosion von SiC-Keramiken in Gasgemischen, die O_2 und Cl_2 enthalten, entstehen bei Temperaturen oberhalb 1100°C flüchtige Korrosionsprodukte. Daraus folgt aber keine aktive Korrosion wie bei niedrigerer Temperatur, weil der SiO_2 -Film sich schnell genug auf dem Material bildet, um die gasförmige Atmosphäre abzuschirmen. Die Separation ist nicht perfekt, da das Chlor in den SiO_2 -Film eindringen kann [131], sich dort wie Netzwerkandler verhält und die Viskosität reduziert [13, 118]. Nach der Stokes-Einstein Gleichung ist folglich auch eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten der mobilen Spezies in dem SiO_2 zu erwarten [118]. Daraus wiederum resultiert eine hohe parabolische Geschwindigkeitskonstante für die Oxidation. Mit diesem Phänomen läßt sich der Effekt von Chlor auf die Oxidationsraten bei niedrigen (<0,1 Vol%) Chlorkonzentrationen erklären [118]. Chlor kann durch den Oxidfilm diffundieren und Regionen mit

niedrigem Sauerstoffpartialdruck nahe der Si/SiO₂ bzw. SiC/SiO₂ Grenzschicht erreichen. Dort reagiert das Chlor mit Silicium, um flüchtige Chlorid- oder Oxichlorid-Spezies zu bilden [13]. Im Vergleich zu SiC-Material wurde SiC mit freiem Si stärker angegriffen, was im Zusammenhang mit der Blasenentstehung steht [118]. Bei der Korrosion von SiSiC bildeten sich Blasen, bevorzugt an der Si-Phase und an den Grenzen zwischen Si und SiC. Daraus folgt, daß eher die Silicium-haltigen Spezies als CO oder CO₂ für die Blasenbildung verantwortlich sind [118]. Die Ergebnisse der Thermogravimetrie zeigen bei hohen Temperaturen beschleunigte Oxidation und unregelmäßige Gewichtsänderungen. Diese sind verbunden mit einer Änderung in der SiO₂-Struktur, der teilweisen Zerstörung des Films durch die Blasenbildung und Abplatzung von Filmfragmenten [13]. Daraus resultiert eine Abweichung von den parabolischen Oxidationsverhalten [118].

In einem Gas mit einem bestimmten Chlorpotential folgt aus einer Änderung der Temperatur und des Sauerstoffpartialdruckes eine Änderung der Korrosionsmorphologie und der Korrosionsrate [129]. Bei niedrigem p_{O_2} erfolgt die Korrosion allein als Chlorierung, und Verkokungsrückstände an der SiC Oberfläche beschränken die Korrosionsrate. Wird p_{O_2} so weit erhöht, daß der Kohlenstoff als CO oder CO₂ entfernt wird, nimmt die Korrosion zu. Weitere Erhöhung des Sauerstoffpotentials hat die Bildung von SiO₂-Ablagerungen mit hohem Gehalt von freiem Si auf den Oberflächenbereichen und selektivem Angriff der SiC-Phase zum Ergebnis. Sind diese Ablagerungen nicht gasdicht, zeigen sich noch höhere Korrosionsraten. Wenn der Sauerstoffgehalt hoch genug ist, findet wieder ein selektiver Angriff der Si-Phase statt, eine schützende SiO₂-Schicht bildet sich, und der Korrosionsprozeß geht von einer aktiven in eine passive Korrosion über [13]. Abbildung 6 zeigt, daß die aktive Korrosion mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit des Gases über der Probe zunimmt [13]. Die Korrosion von Si in korrosiven Atmosphären wird durch

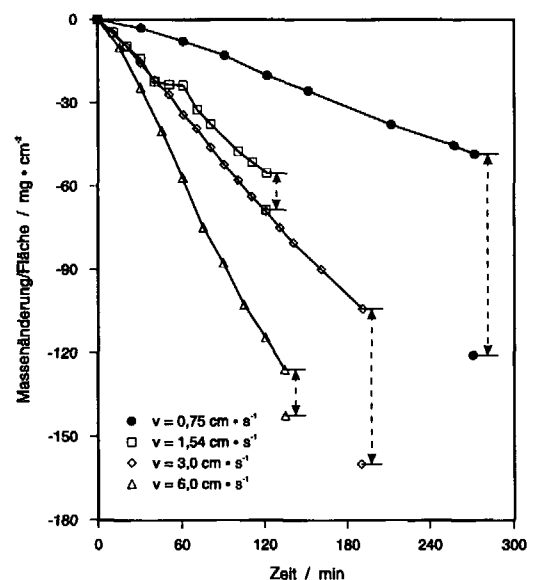


Abb. 6: Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf thermogravimetrische Ergebnisse für gesintertes α -SiC in Ar-2%O₂-2%Cl₂ bei 1000°C, nach [13].

die Zugabe von Wasserdampf beschleunigt und durch die weitere Zugabe von Chlor oder HCl vermindert (Abb. 7 und Abb. 8) [130].

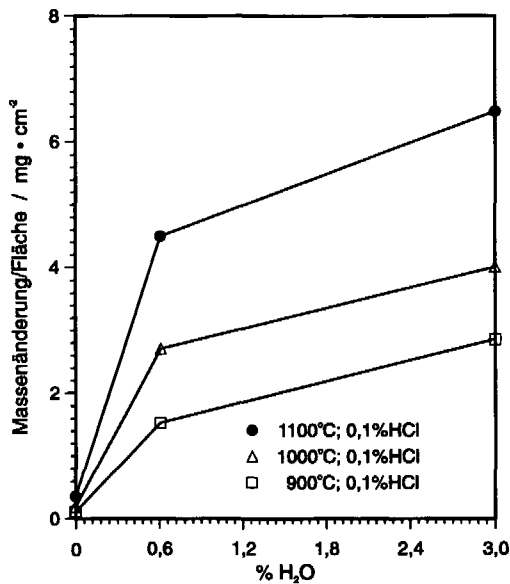


Abb. 7: Einfluß von Wasserdampfgehalt und Temperatur auf die Massenzunahme von Si nach 5 h in Ar-20%O₂-0,1%HCl-0.105%KCl(g)-H₂O, nach [130].

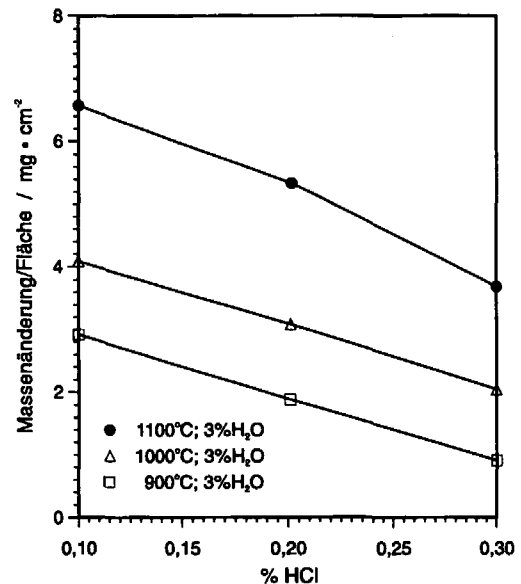


Abb. 8: Einfluß von HCl-Gehalt und Temperatur auf die Massenabnahme von Si nach 5 h in Ar-20%O₂-3%H₂O-0.105%KCl(g)-HCl, nach [130].

3.7 Siliciumdioxid

3.7.1 Modifikationen

Nach Evans [132] sind die häufigsten Phasen, in denen SiO₂ in der Natur auftritt, Tiefquarz, Hochquarz, Tridymit und Cristobalit. Als metastabile Formen treten α -Tridymit und α -Cristobalit auf, deren Strukturen sich von denen der β -Modifikationen nur wenig unterscheiden. Faseriges SiO₂ ($\equiv$ Silica W) [133, 134] ist eine weitere unbeständige eigene Modifikation [135, 136].

Eine Klassifizierung der Phasen und deren Stabilitätsbereiche wurde schon von Sosman [137] aufgestellt (Abb. 9). Die Phasenumwandlungen sind von dem Ausgangsmaterial und von den nachfolgenden Behandlungen abhängig [138, 139] und beinhalten eine Volumenänderung (Tab. 2).

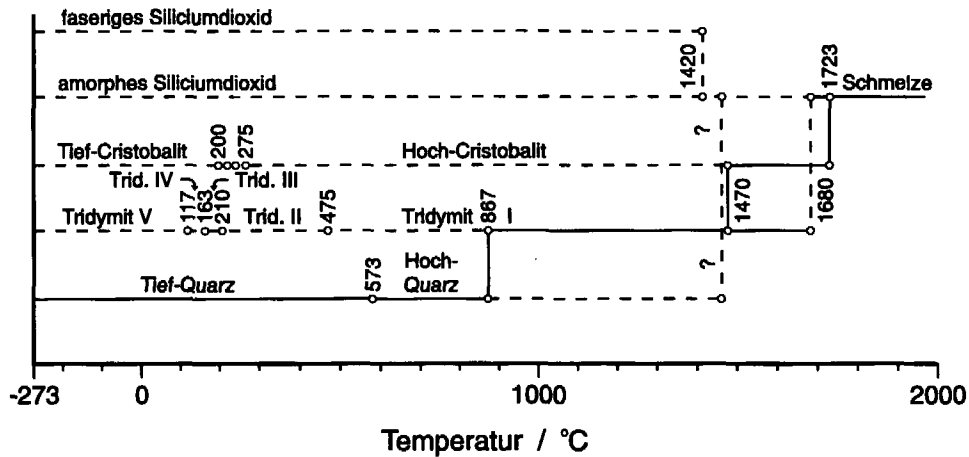


Abb. 9: Klassifizierung der Si-Phasen bei einem Druck von 1 Atm. Durchgezogene Linien repräsentieren stabile und gestrichelte metastabile Zustände, nach [137].

SiO ₂ - Modifikation	Struktur (Punktgruppe)	Dichte [g · cm ⁻³]	Volumen [cm ³ · mol ⁻³]
Tief-Quarz (α)	rhomboedrisch (32)	2,65	22,69
Hoch-Quarz (β)	hexagonal (622)	2,53	23,72
Tief-Tridymit (α)	ortho-rhombisch (222)	2,27	26,53
Hoch-Tridymit (β)	hexagonal (6/mmm)	2,19	27,42
Tief-Cristobalit (α)	tetragonal (422)	2,33	25,74
Hoch-Cristobalit (β)	kubisch (m3m)	2,19	27,38
SiO ₂ -Glas		2,20-2,61	

Tabelle 2: Eigenschaften der SiO₂-Modifikationen.

In allen SiO₂-Modifikationen sind SiO₄-Tetraeder nur über gemeinsame Ecken verknüpft. Die kubische Elementarzelle der β-Cristobalit-Struktur ist beispielsweise in Abbildung 10 gezeigt. Bei dem faserigen orthorhombischen SiO₂ haben zwei in der Faserrichtung aufeinander folgende Tetraeder jeweils zwei O-Atome gemeinsam, so daß eindimensional unendliche Ketten in Richtung der *b*-Achse zustande kommen [135, 136].

Weiterhin gibt es eine nicht-kristalline Anordnung des SiO_2 , die den Bezeichnungen glasig oder amorph zugeordnet wird. Die Vorstellungen zur Glasstruktur sind frühzeitig durch zwei Modelle geprägt worden: die Kristallit-Vorstellung [140], und die Vorstellung von einem unregelmäßigen räumlichen Netzwerk mit teilweise noch offenen Bindungen (Abb. 11) [141, 142, 143, 144]. Die Maschen des Netzwerkes bilden Hohlräume (Poren) mit einem Durchmesser von rund $2,4 \text{ \AA}$ [143].

Mittlerweile ist erkannt worden, daß Gläser komplizierte Mikrostrukturen ("Gefüge") ausbilden können, die in ihrem Ordnungsgrad von völliger Regellosigkeit (Amorphie) bis hin zu polykristallitähnlichen Konfigurationen reichen. Die Glasstruktur läßt sich anhand einer Nahordnung - bestehend aus SiO_4 -Tetraeder - und durch einen bestimmten Grad der Fernordnung - abhängig von dem Verknüpfungsschema der Tetraeder untereinander - beschreiben. Im SiO_2 -Glas wird die Nahordnung durch den mittleren Si-O-Bindungsabstand von $1,6 \text{ \AA}$ charakterisiert und die Fernordnung durch den mittleren Si-O-Si-Bindungswinkel von ca. 145° [145].

3.7.2 Viskosität

Bei SiO_2 handelt es sich um eine gemischte Bindung, das heißt eine Bindung sowohl mit ionischem als auch atomarem Anteil. Wird durch die Wärmeschwingung in einem SiO_2

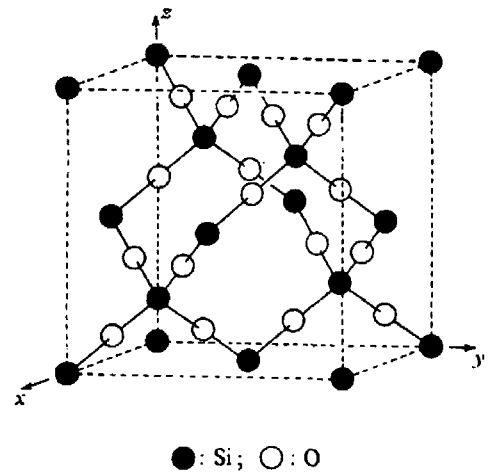


Abb. 10: Räumliche Darstellung der Elementarzelle der kubischen β -Cristobalit-Struktur.

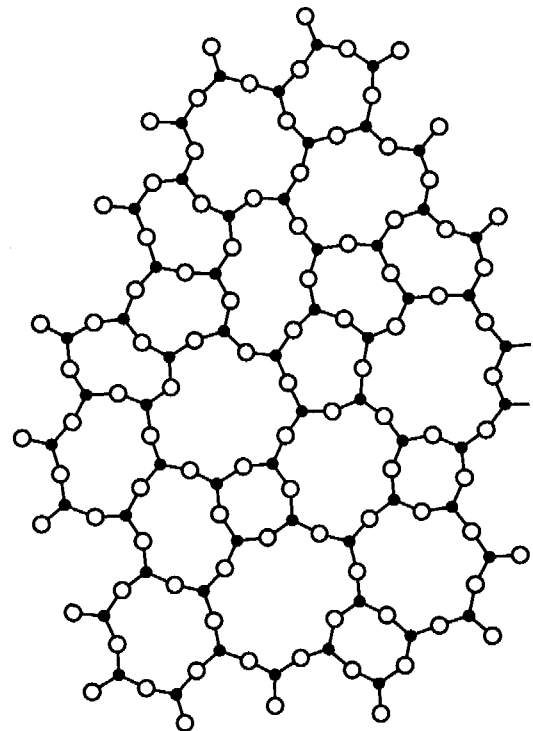


Abb. 11: Zweidimensionale Darstellung eines Glas-Netzwerkes, nach [141].

Kristall der Si-O-Abstand an einer bestimmten Stelle gerade einmal größer, so wird in diesem Augenblick der Anteil an Ionenbindung hier größer. In dem gleichen Augenblick wird aber der Abstand eben dieses Si zu einem anderen O der $[\text{SiO}_4]$ -Gruppe notwendigerweise kleiner, was hier ein Ansteigen des Anteils der Atombindung zur Folge hat. Daran sieht man, daß es zwar SiO_2 -artige Gruppen gibt, diese aber nicht mehr alle in gleicher Weise miteinander verbunden sind. An den Stellen, an denen nur eine restvalenzartige Bindung vorliegt, reißt der Ring beim Schmelzen des Kristalls auf. Die Ionen- und Atombindungen aber bleiben bis zu höheren Temperaturen erhalten. Die Schmelze besteht also aus Ring- bzw. Netzwerk-Bruchstücken, nicht aus einzelnen Ionen oder Molekülen, und besitzt dementsprechend eine hohe Zähigkeit. Beim Abkühlen wird die Zahl der aufgerissenen Bindungen (statistisch betrachtet) der Schmelze kleiner und die Bruchstücke des Netzwerks größer. Die Zähigkeit steigt entsprechend an, verhindert eine Kristallbildung und erschwert eine steigende Vernetzung. Bei sinkender Temperatur dauert die Einstellung des Gleichgewichts zwischen der Anzahl der geschlossenen und geöffneten Ketten immer länger, und es kommt zu einem "Einfrieren" der Struktur, bevor die Gleichgewichtseinstellung erreicht wird. Die Zähigkeit erreicht bei dieser Transformationstemperatur einen Endwert von rd. $10^{12} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Weiterhin erfolgt beim Abkühlen eine kleine Umlagerung der Gruppen. Im noch weichen Glas kann diese Lagenänderung, im Gegensatz zum Kristall, rasch erfolgen. Mit steigender Vernetzung (Zähigkeit) wird sie immer schwieriger und langsamer bis nahezu fest (nach dem Einfrieren). Bei weiterer Abkühlung müssen sich Spannungen in der Struktur ausbilden, deren Beträge wegen der unregelmäßigen Anordnung der Gruppen von unterschiedlicher Größe sind. Spannungsspitzen äußern sich in einem Aufreißen einzelner Bindungen und dann mehrerer benachbarten und führen zu Schrumpfrissen in der Glasstruktur [144]. Die Größenordnung dieser regellos verteilten submikroskopischen Risse beträgt 10^{-5} bis 10^{-6} cm [146, 147].

Die Viskosität von Cl-enthaltenen Gläsern steigt mit zunehmender Temperatur [148]. Begründet wurde dies mit der Abnahme der im Glas enthaltenen Alkalioxide (Bildung von z. B. flüchtigem KCl) und dem somit zunehmendem Anteil von SiO_2 .

3.7.3 Diffusion

Bei der passiven Korrosion von SiSiC ist die Diffusion durch eine bereits gebildete SiO_2 -Schicht von besonderer Wichtigkeit, da sie als geschwindigkeitsbestimmender Prozeß gilt [149]. Die Gasdiffusion steigt mit zunehmender Temperatur [143, 149] und der Sauerstoffdiffusionskoeffizient ist nahezu direkt proportional zum Sauerstoffpartialdruck [72, 150]. Wie bereits erwähnt, enthält das SiO_2 -Glas Risse und Hohlräume. Die Risse nehmen hinsichtlich Zahl und oder Größe mit steigender Temperatur ab und sind somit nicht der bestimmende Faktor für die Gasdiffusion [143].

Bis heute wird über die diffundierenden Spezies im SiO_2 -Glas diskutiert. Einige Wissenschaftler vertreten die Meinung, daß ionische Spezies [48, 151], andere, daß neutrale Moleküle, also molekularer Sauerstoff [35, 60, 69, 73, 74, 120, 152], diffundiert. Dementsprechend existieren viele Modelle zur Gasdiffusion. Ein Modell geht davon aus, daß das durch Wärmeschwingungen bedingte, vorübergehende Aufreißen oder ein Ausschwenken eines Ringes von einem Gasmolekül benutzt wird, um in die Pore einzudringen. Dort erzeugt das Molekül einen solchen Druck, daß wieder ein Ring gesprengt wird und der Übertritt in eine Nachbarpore ermöglicht wird usw., bis der nächste Riß erreicht ist. Die Diffusion ist damit an die Beweglichkeit des Netzwerks gekoppelt und deshalb temperaturabhängig [143]. Andere Modelle gehen von einem Austausch mit dem im SiO_2 -Gitter eingebauten Sauerstoff aus [37], wieder andere von einem ständigem Austausch von Sauerstoffatomen zwischen Molekül und Netzwerk [145]. Mittlerweile wird davon ausgegangen, daß der Diffusionsmechanismus temperaturabhängig ist. Bei niedrigen Temperaturen diffundiert molekularer Sauerstoff, und die Diffusion von Sauerstoffionen als geschwindigkeitsbestimmender Faktor ist auszuschließen [35, 46, 47, 54, 65, 69, 85, 92, 149]. Mit zunehmender Temperatur erfolgt eine Erhöhung der ionischen Sauerstoffdiffusion [47, 149]. Bis bei 1300°C , wo die Diffusion durch Kristallgitterdiffusion kontrolliert wird [149]. In einer 1994 angefertigten Arbeit kam Cawley [153] zu dem Schluß, daß im Temperaturbereich zwischen 900 und 1200°C die Netzwerkdifffusion nicht zur Oxidation beiträgt, sondern der Haupt-Transportmechanismus die Zwischengitterstellendiffusion (interstitial diffusion) ist, und er bestätigt somit Sucov [151].

Die Diffusion von Sauerstoff über Zwischengitterleerstellen ist größenordnungsmäßig 10^6 mal so schnell wie über das Netzwerk [154].

Bei der passiven Oxidation von Si, SiC und SiSiC besteht die SiO₂-Schicht nicht ausschließlich aus reinem Glas, sondern enthält häufig Cristobalit. Kristallines SiO₂ hat eine etwa 4 Größenordnungen niedrigere Sauerstoffbeweglichkeit als amorphes SiO₂ [152, 155]. Somit ist die Diffusion von Sauerstoff durch den Cristobalit schwieriger, als durch die Silicium-Glasschicht [38]. Liegt eine Schicht aus Cristobalit und glasigem SiO₂ vor, so wird ein erleichterter Sauerstofftransport gefunden und durch die zunehmende Defektanzahl in dem SiO₂-Glas zwischen den Kristallen oder durch eine bevorzugte Diffusion an der Cristobalit/Glas Grenzfläche erklärt [38, 39]. Bei Schichten, die hauptsächlich aus Cristobalit bestehen, wird das Wachstum der SiO₂-Schicht durch die Sauerstoffdiffusion im Gitter bestimmt. Dabei wird die Sauerstoffdiffusion durch Sauerstoffleerstellen ermöglicht [79].

Bei der Oxidation von Silicium in HCl-haltigen Gasen sind drei Mechanismen für Leerstellen verantwortlich [156]:

1. Sauerstoffatome diffundieren von der SiO₂-Oberfläche in Richtung der Si-SiO₂-Grenzschicht, besetzen die freien Gitterplätze, um als Oxidfilm zu wachsen. Die Anzahl der Sauerstoffatome, die die Grenzschicht erreichen, steigt bei Erhöhung der Oxidationstemperatur und sinkt mit zunehmender Dicke der Oxidschicht.
2. Mit Zunahme der Oxiddicke und somit reduzierter Anzahl der Sauerstoffatome an der Si-SiO₂-Grenzschicht erfolgt eine Erhöhung der Leerstellenanzahl in dem oxidierten Plättchen.
3. Durch hoch temperierte HCl-Moleküle werden Siliciumatome von der Silicium-Oberfläche entfernt, diffundieren in den Oxidfilm und werden dort oxidiert.

3.7.4 Einfluß von Fremdionen

In der vorliegenden Arbeit liegt das SiO₂ nicht ausschließlich in Reinstform vor. Die zusätzlich auftretenden Kationen sind Aluminium und Kalium. Die Phasenbildung und die Phasenumwandlung werden schon von geringen Mengen an Kontaminationen beeinträchtigt. So ist bekannt, daß geringe Anteile von Alkalien oder auch Wasserdampf die Kristallisation von Quarz und Cristobalit begünstigen bzw. beschleunigen, wobei in diesen Phasen nahezu keine Fremdelemente eingebaut werden [157]. Tridymit hingegen

benötigt geringe Gehalte an Fremdionen zur Stabilisierung. Im Stabilitätsbereich des Tridymits entsteht nicht sofort Tridymit, sondern erst Cristobalit [158]. Dabei sind die jeweiligen Verhältnisse von Restquarz zu gebildetem Cristobalit und Tridymit von der Art des Mineralisators, der Versuchszeit und -temperatur abhängig. In Abbildung 12 erfolgte eine Gegenüberstellung der Quarzumwandlung bei einer Zugabe von Alkalien, die so gering ist, daß keine Auswirkungen vorhanden sind, und einer Menge, die ausreicht, die Umwandlung zu beeinträchtigen [159].

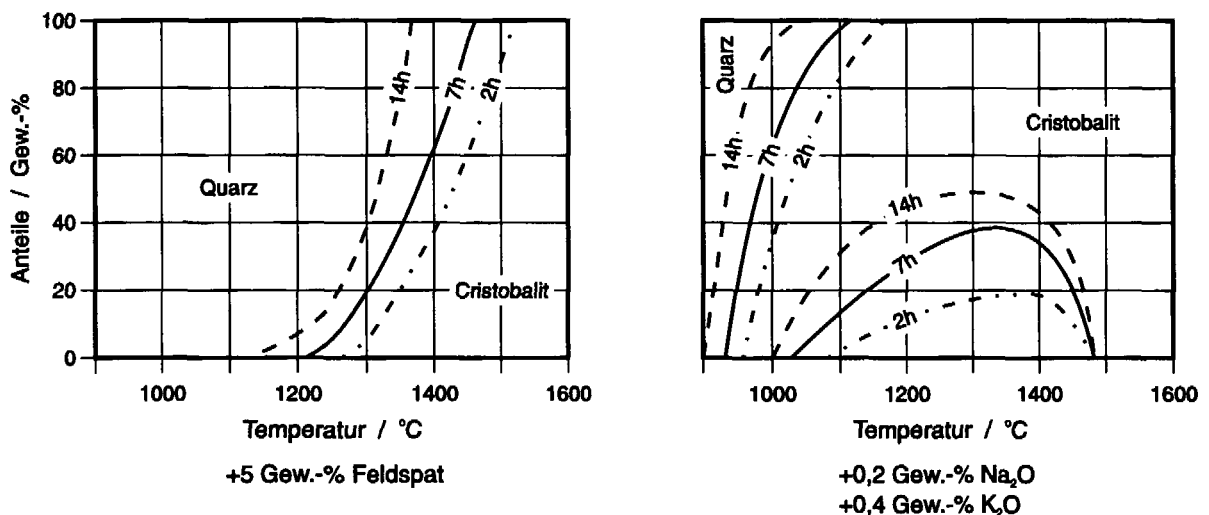


Abb. 12: Einfluß von Zusätzen auf die Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Quarzumwandlung, nach [159].

Reines SiO₂-Glas (fused silica) ist sehr stabil, wird auch durch Thermoschock nicht rissig und kann über längere Zeiten 1200°C ausgesetzt werden, ohne zu entglasen. Jedoch ist es nicht möglich, diese Modifikation Temperaturen oberhalb 1200°C auszusetzen, ohne daß eine Strukturänderung zu Cristobalit erfolgt [160]. Die kritische Abkühlgeschwindigkeit ohne zu entglasen wird für SiO₂-Glas zu $2 \cdot 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ angegeben. Dabei kann eine maximale Probendicke von 400 cm als Glas abgekühlt werden [161].

Metalle, die netzwerkbildenden Atome, z. B. Si, nicht ersetzen können und deren Metalloxide selbst kein Glas bilden können, sind Netzwerkwanderer. Die K⁺-Ionen besitzen eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit und zerstören kontinuierlich den geschlossenen Netzwerkverband des SiO₂-Glases. O²⁻-Ionen, die nur noch an ein Si⁴⁺-Ion gebunden sind, treten auf, und zwischen benachbarten SiO₄-Tetraedern bilden sich

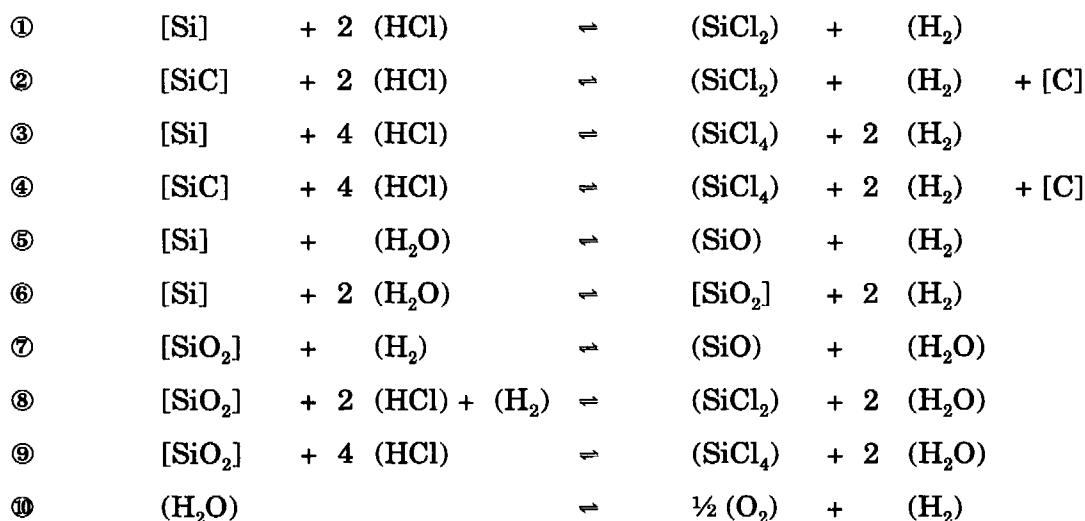
Trennstellen aus. Daraus folgt eine Abnahme der Viskosität des Glases [162]. Dies favorisiert eine Zunahme der Kristallkeimbildung und Kristallwachstumsgeschwindigkeit. In der Struktur müssen die K-Atome nicht statistisch verteilt werden, die Atome können auch schwarmartig auftreten [163, 164].

Aluminium gehört zu der Gruppe der Zwischenionen [165]. Ionen dieser Gruppe können Netzworkebildner ersetzen, für sich alleine sind sie jedoch keine Glasbildner. In Abhängigkeit von der Konzentration sind diese Ionen Bildner oder Netzworkewandler. Bei Aluminium hängt die Art des Einbaus in die Glasstruktur von der restlichen Zusammensetzung des Glases ab. Aluminium kann sowohl mit der Koordinationszahl 4 als auch mit 6 auftreten. In einem Kaliumsilicatglas werden die ersten Al^{3+} -Ionen in der Koordinationszahl 4 in das Netzwerk eingebaut. Zum Wertigkeitsausgleich ist jedem Al-ion ein K^+ -Ion benachbart, das dann keine Trennstelle mehr bildet. Diese Art des Einbaus ist nur so lange möglich, wie Kationen zum Wertigkeitsausgleich zur Verfügung stehen, bis zum Molverhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:K}_2\text{O}=1$. Wird dieses Verhältnis größer eins, dann bilden die überschüssigen Al^{3+} -Ionen die Koordinationszahl 6 und wirken als Netzworkewandler [158]. Der Einbau von Aluminium mit der Koordinationszahl 4 erhöht die Viskosität des Glases, wohingegen der nachfolgende Einbau mit der Koordinationszahl 6 die Viskosität erniedrigt. Eine hohe Viskosität des Glases hat zur Folge, daß beim Abkühlen keine Kristallisation, sondern glasige Erstarrung erfolgt.

Im Temperaturbereich zwischen 1100°C und 1400°C ist die Aktivierungsenergie der Sauerstoffdiffusion in den mehrkomponentigen Gläsern wesentlich größer als im SiO_2 -Glas, obgleich die mehrkomponentigen Gläser bei dieser Temperatur viele Zehnerpotenzen weniger viskos sind. Die Diffusionskoeffizienten des molekularen Sauerstoffs sind lediglich um 1 bis 2 Zehnerpotenzen in mehrkomponentigen Gläsern höher als im SiO_2 -Glas. Der Sauerstofftransport in SiO_2 ist proportional zu p_{O_2} , wohingegen die Sauerstoffdiffusion in $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ -Gläsern von $p_{\text{O}_2}^{-1/2}$ abhängt [74]. Die Diffusion in mehrkomponentigen Silikaten erfolgt nicht aufgrund der Wechselwirkung zwischen molekular gelöstem Sauerstoff und Netzworke-sauerstoff wie in reinem SiO_2 , sondern über Sauerstoffleerstellen. Die wesentliche Ursache für den geringen Unterschied in den Diffusionskoeffizienten ist, daß Viskositätserniedrigungen verhältnismäßig geringfügige Vergrößerungen des Molvolumina bei mehrkomponentigen Gläsern nach sich ziehen [145].

4 Thermodynamische Berechnungen zur Korrosion von SiSiC durch HCl-haltige Gase

Das Grundmaterial SiSiC wird in dieser Arbeit einem Gasgemisch aus N₂, H₂, HCl und H₂O (Restfeuchtigkeit) ausgesetzt. Dabei sind die folgenden chemischen Reaktionen möglich:



Die Freien Reaktionsenthalpien ΔG dieser Reaktionen lassen sich für verschiedene Temperaturen, T [°K], mit der Formel:

$$\Delta G = A + B T \log T + C T \quad (9)$$

berechnen. Dabei sind die Werte für die Koeffizienten A , B , und C , z. B. aus den Tabellen von Kubaschewski und Alcock [166] zu entnehmen.

Unter Verwendung der Gleichung:

$$\Delta G = -RT \ln K = -RT \sum_i \nu_i \ln a_i \quad (10)$$

lassen sich die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K sowie die thermodynamischen Aktivitäten a_i , oder die Partialdrücke p_i der flüchtigen Si-Verbindungen berechnen.

Dabei werden die Koeffizienten v_i der Ausgangsstoffe in den Reaktionsgleichungen negativ, die der Reaktionsprodukte positiv eingesetzt. Die Partialdrücke p_i sind dann gegeben durch:

$$a_i = \frac{p_i}{p_0} \quad (11)$$

mit $p_0 = \text{Gesamtgasdruck}$. Da die Versuche bei einem Gesamtgasdruck von 1 bar durchgeführt werden, sind die Partialdrücke der gasförmigen Spezies p_i mit den thermodynamischen Aktivitäten a_i zahlenmäßig identisch. Für die Berechnungen der Partialdrücke flüchtiger Si-Verbindungen wurde der Partialdruck von Wasserstoff mit $p_{H_2} = 40 \text{ mbar}$ vorgegeben, der den Versuchsbedingungen entspricht.

Für die Temperaturspanne von 1000°C bis 1400°C wurden die Partialdrücke berechnet und graphisch dargestellt (Anhang Abb. 61, 62, 63, 64). Daraus ergibt sich für das Verhalten der Partialdrücke: p_{SiCl_2} über Si ist nahezu konstant, p_{SiCl_4} über Si fällt geringfügig und p_{SiCl_2} bzw. p_{SiCl_4} über SiO_2 zeigen eine steigende Tendenz. Die Berechnungen zeigen, daß der Partialdruck von $SiCl_2$ sowohl über der Si-Phase als auch über der SiO_2 -Phase immer über dem Partialdruck von $SiCl_4$ liegt. Werden die Partialdrücke in Abhängigkeit vom HCl-Partialdruck betrachtet, so ist direkt aus der Reaktion erkennbar: je höher p_{HCl} desto höher ist p_{SiCl_2} bzw. p_{SiCl_4} .

Die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnung für 1200°C bei einem Wasserstoffpartialdruck von 0.04 bar und einem HCl-Partialdruck von 0.03 bar werden in Abbildung 13 graphisch dargestellt. Die $SiCl_2$ - und SiO-Partialdrücke über Si, SiC und SiO_2 sind in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck eingezeichnet.

Die senkrechte Linie bei $\log p_{H_2O} = -7$ stellt die Grenze zur passiven Oxidation dar. Bei niedrigeren Wasserdampfpartialdrücken liegt Si bzw SiC vor. Der $SiCl_2$ -Partialdruck liegt über Si ① deutlich höher als über SiC ②, d.h. das freie Si des Werkstoffs wird stärker zur Bildung von $SiCl_2$ herangezogen, als das SiC. Bei höheren H_2O -Partialdrücken wird SiO_2 gebildet. Die freie Reaktionsenthalpie ΔG der dafür zuständigen Reaktion ② beträgt bei 1200°C: $-317 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die dazu konkurrierende Reaktion ①, die Bildung der flüchtigen $SiCl_2$ -Phase, weist bei dieser Temperatur eine freie Enthalpie von

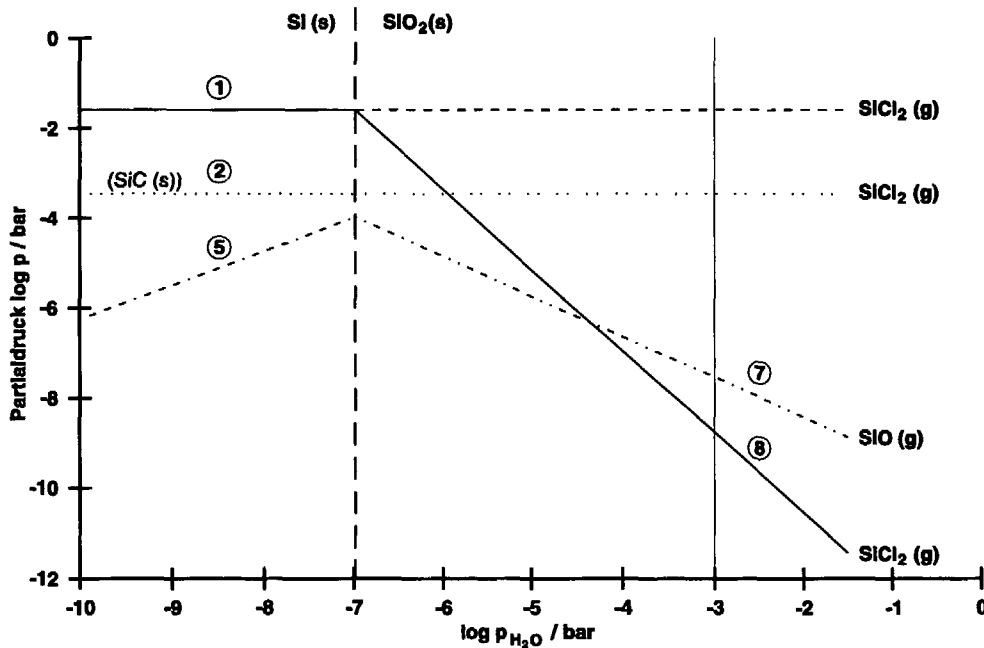


Abb. 13: Berechnete Gleichgewichtspartialdrücke bei 1200°C, $p_{H_2} = 40$ mbar und $p_{HCl} = 30$ mbar.

nur $-11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ auf. Somit ist thermodynamisch in diesem Bereich eine SiO₂-Bildung zu erwarten. Über dieser Phase nehmen die Partialdrücke der flüchtigen Verbindungen mit zunehmendem Wasserdampfpartialdruck ab ⑦, ⑧.

Die Experimente wurden mit einem Wasserdampfpartialdruck von 1 mbar durchgeführt, der durch die zweite senkrechte Linie gekennzeichnet ist. Wird diese Stelle im Diagramm betrachtet, so ist zu erkennen, daß sich unter Verwendung der in den Versuchen herrschenden Partialdrücke immer eine SiO₂-Schicht bilden sollte. Diese Oxidschicht kann unter diesen Bedingungen aufgrund eines SiO-Partialdrucks von etwa 10^{-7} bar zersetzt werden, wenn dieses SiO im Vakuum ($<10^{-7}$ bar) oder durch hohe Strömungsgeschwindigkeit ständig entfernt wird, was aber bei den eigenen Experimenten nicht der Fall war. Wäre die Oxidschicht porös oder defekt, so würden die hohen Partialdrücke zum Tragen kommen, wie sie im linken Bereich des Diagramms eingetragen sind, was zur Folge hätte, daß das freie Si flüchtige Verbindungen eingehen würde.

5 Experimente

5.1 Charakterisierung des Ausgangsmaterials

Für die Experimente wurden von der Firma Cesiwid Elektrowärme GmbH SiSiC Rohre (Länge: 4000 mm, Außendurchmesser: 50,8 mm, Wandstärke: 3,7 mm) zur Verfügung gestellt. Aus diesem Rohr wurden Biegebruchstäbe geschnitten (Abb. 14). Nach allseitigem Läppen wurden die Stäbe einseitig poliert. Die so präparierten Biegebruchstäbe werden im folgenden mit "Proben" bezeichnet und entsprechen den von Nickel et al. [167] aufgestellten Empfehlungen zum Probenmaterial zur Durchführung von Korrosionsuntersuchungen.

Mit dem Archimedischen Prinzip wurde die Dichte des SiSiC-Biegebruchstabes zu $\rho = 3,02 \text{ g cm}^{-3}$ bestimmt. Die chemische Analyse des SiSiC-Grundwerkstoffs ergab die in Tabelle 3 gelistete Elementverteilung. Dabei ist die relative Standardabweichung des Bestimmungsverfahrens $\pm 3\text{-}5\%$. Nachgewiesen mit Gewichtsprozenten unterhalb 0.015% wurden: Cr, Mg, Mn, Ni, Ti und V.

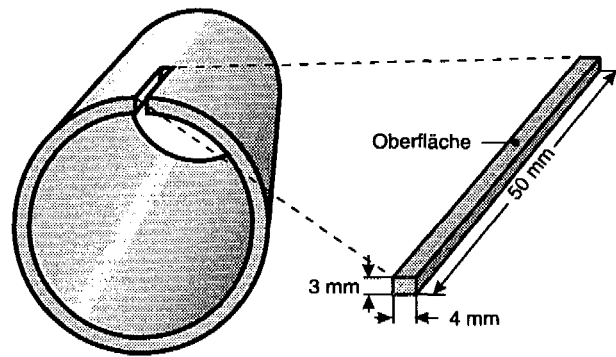


Abb. 14: Probenmaterial.

Element	Al	B	Ca	Na	K	Fe	C _{gesamt}	Si _{gesamt}	davon	C _{frei}	Si _{frei}
Gewichts %	0,14	<0,05	0,05	0,01	<0,05	0,07	21,9	77,50		0,03	26,24

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung des verwendeten SiSiC-Werkstoffes.

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie konnte neben den drei α -SiC-Modifikationen 4H, 6H und 15R noch Si nachgewiesen werden.

Eine wichtige Voraussetzung für das Verständnis der Korrosion ist neben den bis jetzt aufgeführten Daten die Kenntnis über die Phasenverteilung bzw. die Gefügestruktur im Ausgangsmaterial. Aus der makroskopischen und mikroskopischen Betrachtung (Abb. 15)

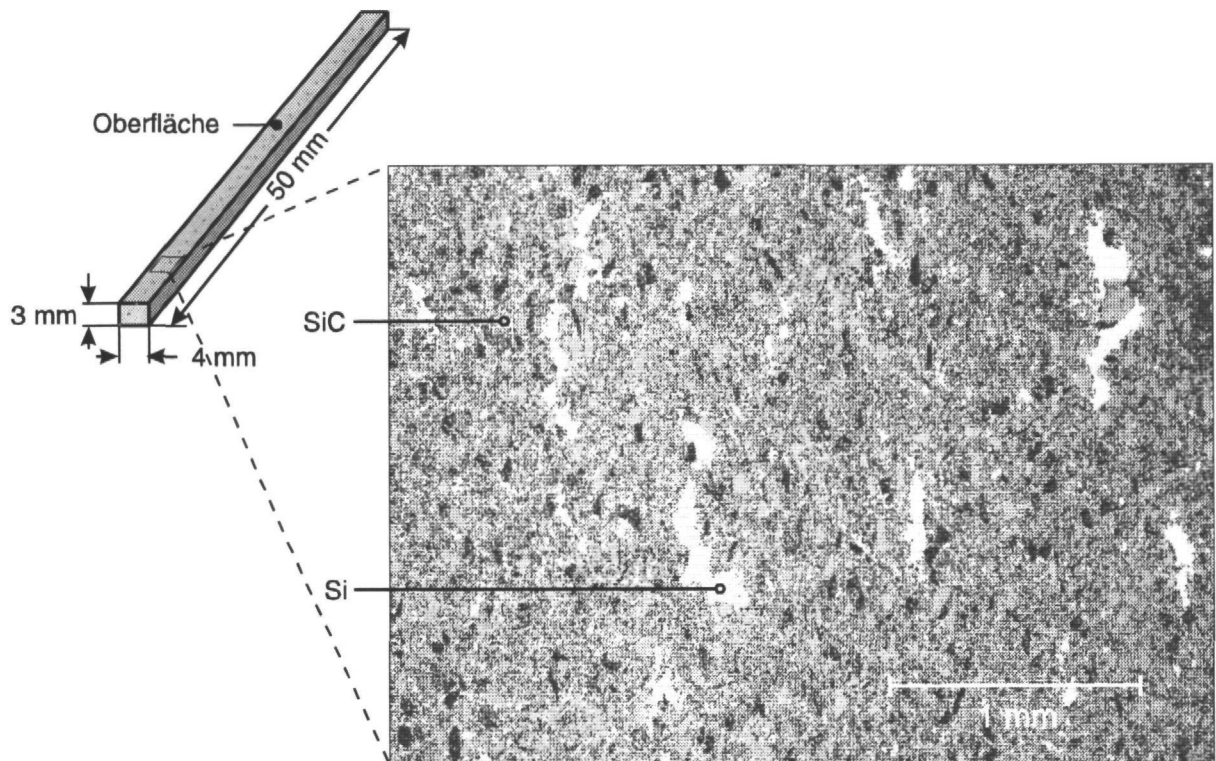


Abb. 15: Oberfläche des Probenmaterials.

ist zu erkennen, daß das zur Verfügung stehende Material inhomogen ist. Dies machte eine quantitative Erfassung der relevanten Gefügeparameter mittels automatischer Bildanalyse notwendig. Dabei wurde sowohl die polierte Oberfläche als auch ein Querschliff von zwei Biegebruchproben untersucht. Auf diesen Flächen wurden die anstehenden SiC-Körner, sowie die dazwischen befindliche Si-Phase vermessen. Dabei betrug apparativ bedingt die minimal auflösbare Fläche $0,1 \mu\text{m}^2$. Von den SiC-Körnern wurden sowohl die jeweils eingenommene Fläche als auch der Orientierungswinkel gemessen. Aus der ermittelten Fläche wurde mit der Formel

$$\text{Kreisdurchmesser} = 2 \sqrt{(\text{Fläche}/\pi)} \quad (12)$$

ein theoretischer Kreis gleichen Flächeninhaltes berechnet. Die Diskrepanz der tatsächlich vorliegenden Form zu einem idealen Kreis wurde durch den Formfaktor F beschrieben.

$$F = \frac{\text{minimale Kornbreite}}{\text{maximale Kornbreite}} \quad (13)$$

Dieser ist 1, wenn keine Abweichung besteht, und geht gegen 0 für sehr unregelmäßige Formen. Um eine bevorzugte Orientierung der Körner festzustellen, wurde der Winkel zwischen der Richtung der minimalen Kornbreite und der Längsrichtung bei der Oberfläche ($\equiv$ parallel zum Rohr) bzw. der breiteren Seite des Querschliffes ($\equiv$ senkrecht zum Rohr) bestimmt.

Die Bildanalyse der Oberfläche zeigt, daß die Fläche der einzelnen SiC-Körner zwischen $0,6 \mu\text{m}^2$ und $14.000 \mu\text{m}^2$ variiert. Anhand der Häufigkeitsverteilung dieser SiC-Körner läßt sich eine Bimodale Verteilung feststellen, eine Anhäufung mit der mittleren Korngröße von $7 \mu\text{m}^2$ und eine weitere bei $2250 \mu\text{m}^2$. Da für die Korrosionsbetrachtungen zusammenhängende Flächen zunächst besonders interessant sind, wurde die Anhäufung der größeren Körner für die weitere Quantifizierung gewählt. Daraus ergab sich, daß für die weiteren Untersuchungen SiC-Körner erfaßt wurden, deren Oberfläche mindestens $100 \mu\text{m}^2$ aufwiesen. Der Medianwert der ermittelten Kreisdurchmesser dieser SiC-Körner liegt bei $40 \mu\text{m}$. Der Formfaktor F wurde zu 0.5 bestimmt, somit läßt sich sagen, daß die SiC-Körner doppelt so lang wie breit sind. Aus Abbildung 16 ist zu entnehmen, daß die Körner bevorzugt parallel zum Rohr ausgerichtet sind. Die Si-Phase nimmt eine

mittlere Fläche von 34 % ein.

Im Querschliff hingegen reicht die Größe der Fläche der SiC-Körner von $0,4 \mu\text{m}^2$ bis zu $22.400 \mu\text{m}^2$. Auch hier werden die Körner größer $100 \mu\text{m}^2$ genauer betrachtet. Der Medianwert der ermittelten Kreisdurchmesser beträgt ebenfalls $40 \mu\text{m}$, jedoch wurde der Formfaktor zu 0.6 bestimmt. Eine bevorzugte Orientierung senkrecht zur Bezugsfläche ($\equiv$ senkrecht zum Rohr) ist wenig ausgeprägt (Abb. 17). Die Si-Phase nimmt eine Fläche von durchschnittlich 27 % ein.

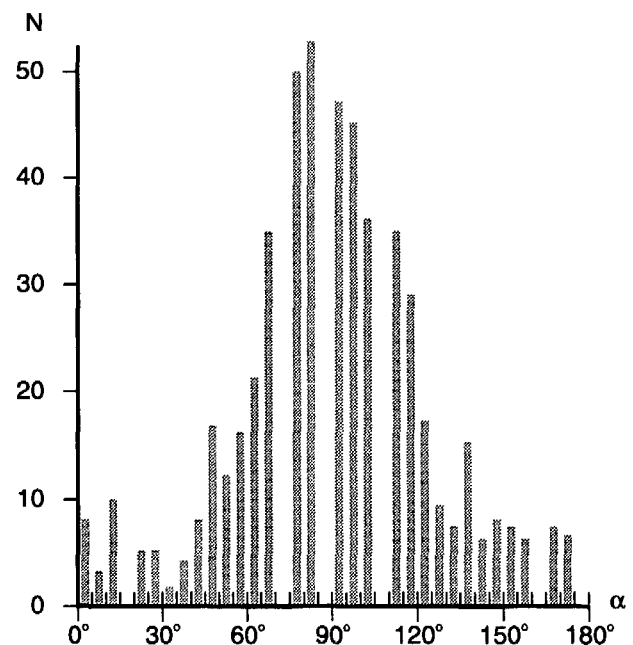


Abb. 16: Verteilung des gemessenen Orientierungswinkels α zwischen dem minimalen SiC-Korndurchmesser und der Längsrichtung des Rohres.

Aus den Flächenanteilen der Si-Phase an der Oberfläche und am Querschliff läßt sich der Volumenanteil von Si zu 30,5 Vol % bestimmen. Wird der in der chemischen Analyse ermittelte Gewichtsanteil des freien Si in Volumenprozenten umgerechnet, so ergibt sich dieser zu 34%. Beide Volumenanteile sind korrelierbar. Mögliche Einflüsse, die den Unterschied ausmachen können, sind: Bei der Probenpräparation für die Bildanalyse können Stücke herausgebrochen sein, Meßtoleranzen bei beiden Bestimmungsmethoden auftreten sowie bei der Dichtebestimmung außerdem Ungenauigkeiten aufgrund der Verunreinigungen.

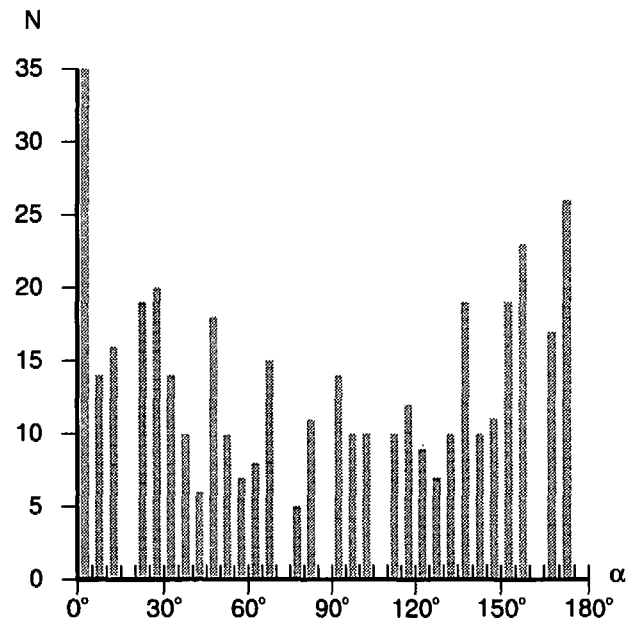


Abb. 17: Verteilung des gemessenen Orientierungswinkels α zwischen dem minimalen SiC-Korndurchmesser und der Querrichtung des Rohres.

Die kristallinen Phasen an der Probenoberfläche wurden röntgenographisch bestimmt. Die SiC-Modifikationen Moissanit 4-H, 6-H und 15-H sowie Si wurden identifiziert.

Die Festigkeit der SiSiC-Biegebruchstäbe wurde mit Hilfe der 4-Punkt-Biegemethode (Kap. 5.3.4) gemessen. Aus der Weibull-Statistik (Abb. 18) ergibt sich eine Festigkeit für den verwendeten Werkstoff zu 239 MPa und stimmt überein mit der von Keetman et al. [168] ermittelten Festigkeit von 236 MPa. Der Weibullparameter m ist ein Maß für die Streubreite der Meßwerte, wobei hohe Werte eine enge, niedrige m -Werte eine breite Festigkeitsverteilung bedeuten. Bei diesem Werkstoff ist $m = 9$, somit hat die gemessene Festigkeit eine hohe Streubreite.

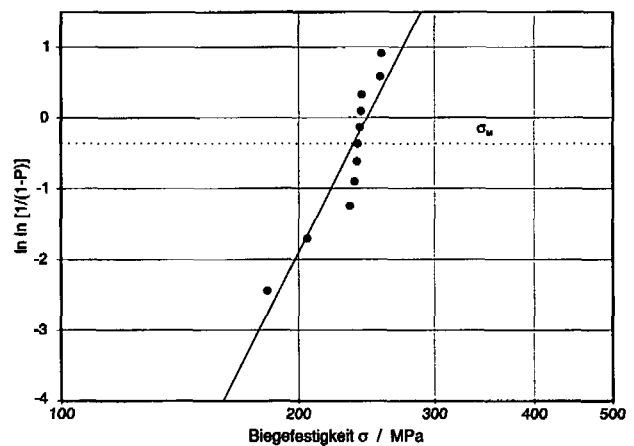


Abb. 18: Weibull-Diagramm gemessener Biegebruchfestigkeiten des Ausgangs-SiSiC.

5.2 Versuchsbeschreibungen

5.2.1 Isotherme Oxidationsversuche

Für die Oxidation von SiSiC-Proben wurde der in Abbildung 19 dargestellte Versuchsaufbau verwendet.

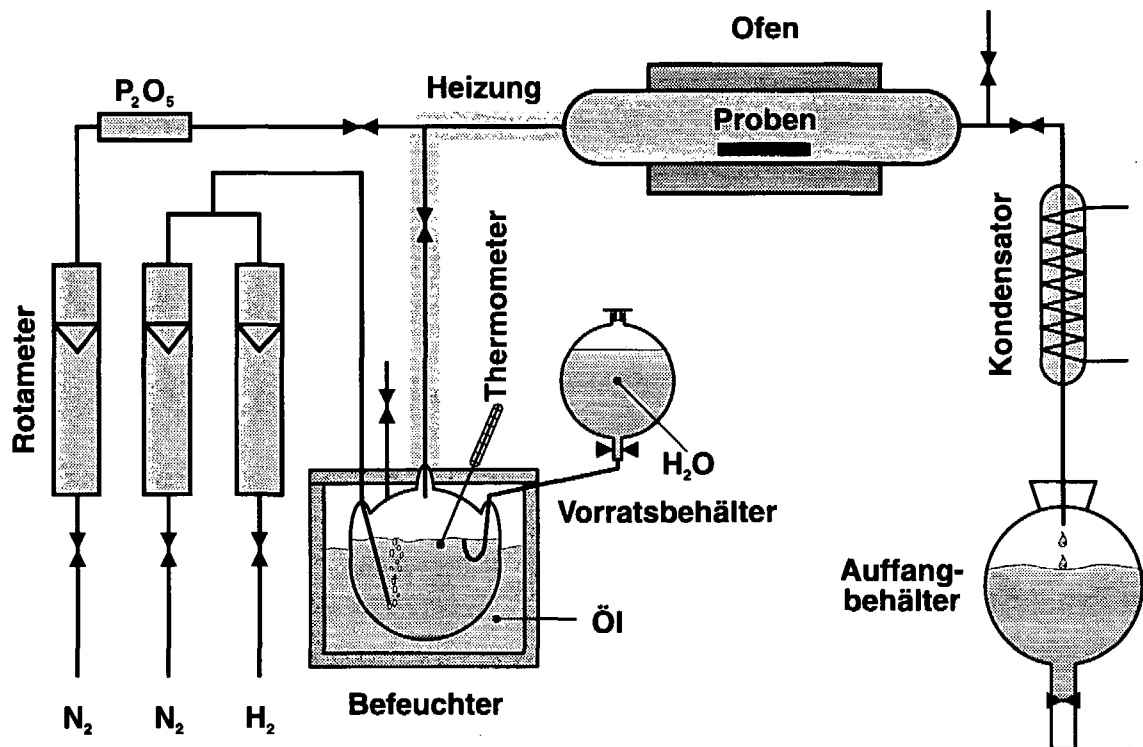


Abb. 19: Versuchsaufbau zur Oxidation

Der Ofen ist mit Silitstäben in drei separat geregelten Zonen beheizbar. Somit ist bei strömendem Gas eine Heißzone von 500 mm mit einer Genauigkeit von $\pm 5^\circ\text{C}$ bei 1370°C gegeben. Das Arbeitsrohr mit einem Durchmesser von 80 mm ist aus Phytagoras ($\equiv$ Aluminiumsilikate mit 3% Kaliumoxid) gefertigt und wird nach dem Beladen gasdicht mit den Gasleitungen verbunden. Als Probenträger dient ein durchgesägtes Aluminiumdioxidrohr, in dessen Seiten Löcher gebohrt sind. Mittels dieser Bohrungen können die SiSiC Biegebruchstäbe mit geringer Auflagefläche horizontal plaziert werden (Abb. 20). Der beladene und verschlossene Ofen wurde vor dem Aufheizen mindestens 24 Stunden mit Stickstoff gespült. Zur Beladung des Reaktionsgases mit Wasserdampf dient eine Befeuchtungsvorrichtung, die im wesentlichen aus einem mit Wasser gefüllten Glasgefäß

besteht, das wiederum mit einem Thermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht wird. Das über Rotameter eingestellte Gas (N_2 , H_2) wird zusammengeführt und vor Eintritt in den Ofen durch das Wasser geleitet. Dabei wird das Gasgemisch mit einem definierten Wasserdampfanteil beladen. Um ein Kondensieren des Wasserdampfes in der Zu-

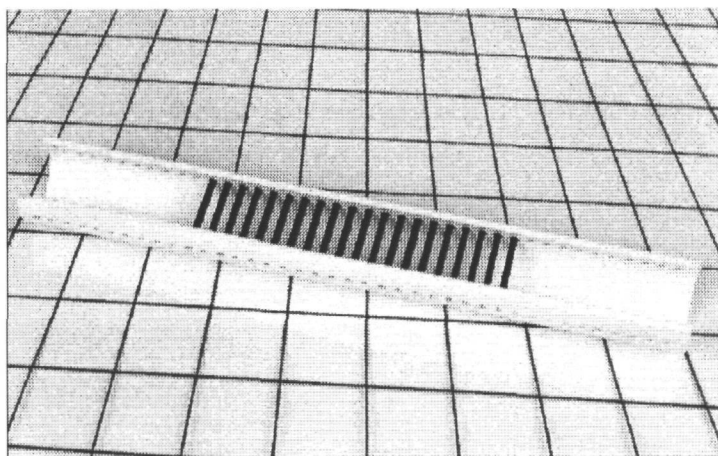


Abb. 20: Probenlagerung bei der Oxidation (Probenlänge: 50 mm).

leitung zu vermeiden, wird diese mittels einer Heizung über 110°C gehalten. Das befeuchtete Gas wurde nur dann durch den Ofen geleitet, wenn sich dieser auf seiner Solltemperatur befand. Das Wasser wird am anderen Ende des Ofens mittels wassergekühlten Glaskühlern kondensiert, aufgefangen und abgemessen. Der Wasserdampfpartialdruck im Reaktionsgas wird rechnerisch ermittelt. Zur ständigen Kontrolle wird während der Versuche die Ofentemperatur aufgezeichnet.

In dieser Apparatur wurden SiSiC Biegebruchstäbe zwischen 1370°C und 1200°C in Atmosphären aus 400-700 mbar H_2O , 3-10 mbar H_2 und dem Trägergas N_2 oxidiert. Die Oxidationsdauer lag je nach Versuch zwischen 90 und 1800 Stunden.

5.2.2 Isotherme Korrosionsversuche

Der Versuchsaufbau für die Korrosionsversuche mit HCl-Gas ist schematisch bis auf die Befeuchtungsvorrichtung wie in Abbildung 19 dargestellt. Die Hauptbestandteile sind neben den Gasleitungen und Calciumchlorid-Trocknern, ein Rohrofen mit einer Heißzone von 70 mm bei 1000°C bis 1300°C mit $\pm 3^\circ\text{C}$ und ein Neutralisator für das HCl. Für den Ofen wurde ein Pythagorasofenrohr mit Glasschliffen als Übergang zu den Gasleitungen verwendet. Die mittels Rotameter kontrollierte Gasströmung von N_2 und H_2 wird zunächst durch den jeweiligen Trockenturm ($CaCl_2$) getrocknet. Kurz vor dem Ofen wird HCl-haltiger Stickstoff diesem Gasgemisch definiert zugefügt. Über die im Ofen

befindlichen Proben erreicht das Gasgemisch eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit von $60 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Zum Schluß wird das Gas in eine NaOH-Lauge geleitet und dort neutralisiert. Die Biegebruchproben werden mit Hilfe eines Quarzglasschiffes horizontal mit geringer Auflagefläche in der Ofenrohrmitte plaziert (Abb. 21).

Nichtoxidierte und voroxidierte gewogene SiSiC-Proben wurden in Gasatmosphären mit 40 mbar H_2 , 1 mbar H_2O , 1-40 mbar HCl (Rest: N_2) bei Temperaturen zwischen 1100 und 1300°C ausgelagert.

Um festzustellen, ob die Proben aufgrund der Aufheizphase des Ofens beeinflußt werden, wurde folgender Versuch gefahren. Der

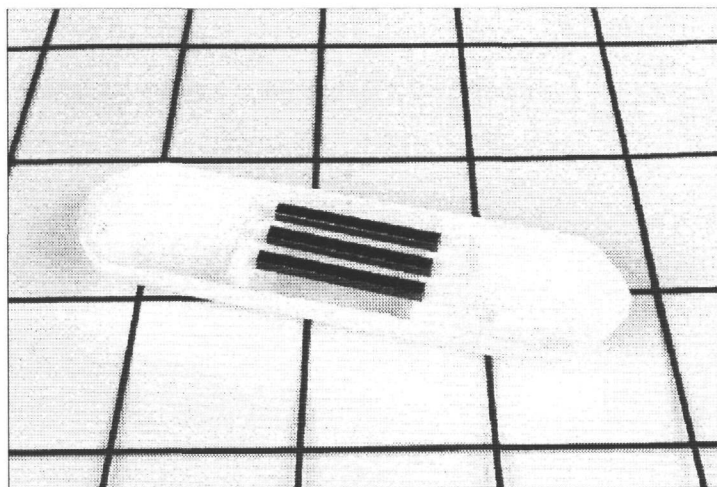


Abb. 21: Probenlagerung bei isothermer Korrosion (Probenlänge: 50 mm).

Ofen wurde, wie bei allen Versuchen, mit Proben beladen und 24 Stunden mit Argon gespült. Dann wurde das Gasgemisch 40 mbar H_2 , 0 mbar HCl, 960 mbar N_2 (mit einer Restfeuchte von 1 mbar H_2O) eingestellt und der Ofen auf 1100°C geheizt. Diese Ofentemperatur wurde bei strömendem Gasgemisch 4 Stunden gehalten. Nach dem Abkühlen wurden die Proben herausgenommen und untersucht. Hinsichtlich der Oberflächenstruktur, des Gewichtes, der Biegebruchfestigkeit, der Bruchflächen sowie der Röntgenanalyse zeigten diese Proben keinen Unterschied gegenüber den Ausgangsproben. Somit ist gezeigt, daß die Aufheizphase bei der Auswertung der Versuche vernachlässigbar ist.

5.2.3 Thermozyklische Korrosionsversuche

Die Temperaturwechselbeständigkeit charakterisiert als eines der wichtigsten Gebrauchsmerkmale das Verhalten eines feuerfesten Stoffes gegen schroffen Temperaturwechsel, wie er besonders beim periodischen Betrieb der Öfen auftritt. Typisch für alle Prüfmethode zur Temperaturwechselbeständigkeit ist die Beanspruchung von Abschreckung und schnellem Aufheizen [169]. Bei der Abschreckung führen die

Temperaturgradienten senkrecht zur Prüfkörperoberfläche zu Zugspannungen an der Oberfläche, während beim Aufheizen, bei dem die Wärmedehnung der Oberfläche zum Tragen kommt, Druckspannungen entstehen. Die im Keramikkörper durch Temperaturwechselbeanspruchung hervorgerufenen Änderungen werden ermittelt und zu einem Temperaturwechselbeständigkeits-Wert (TWB-Wert) konstruiert. Je nach Prüfmethode werden hierbei angegeben: a) die Anzahl der Temperaturzyklen bis zum Eintritt von Rißbildung, b) die Differenz zwischen Prüfkörpertemperatur und Abschreckmedium c) die verbleibende mechanische Festigkeit.

Bei thermozyklischen Versuchen sollen die Proben einem möglichst schnellen Temperaturwechsel in bestimmten Rhythmen ausgesetzt werden. Dazu ist der in Abbildung 22 gezeigte Versuchsaufbau gewählt worden. Zwei aufklappbare Rohröfen umschließen je ein senkrecht aufgestelltes Quarzglasrohr und können, elektronisch gesteuert, ihre Position parallel zum Glasrohr - also in vertikaler Richtung - verändern. Ein mittels Rotameter eingestelltes Gasgemisch strömt von unten nach oben durch die Glasrohre. Um eine Überhitzung der Glasenden zu verhindern, werden diese mit Wasser gekühlt. Die Proben sind in diesem Fall mit Hilfe eines Quarzglasständers parallel zur Gasströmung gelagert.

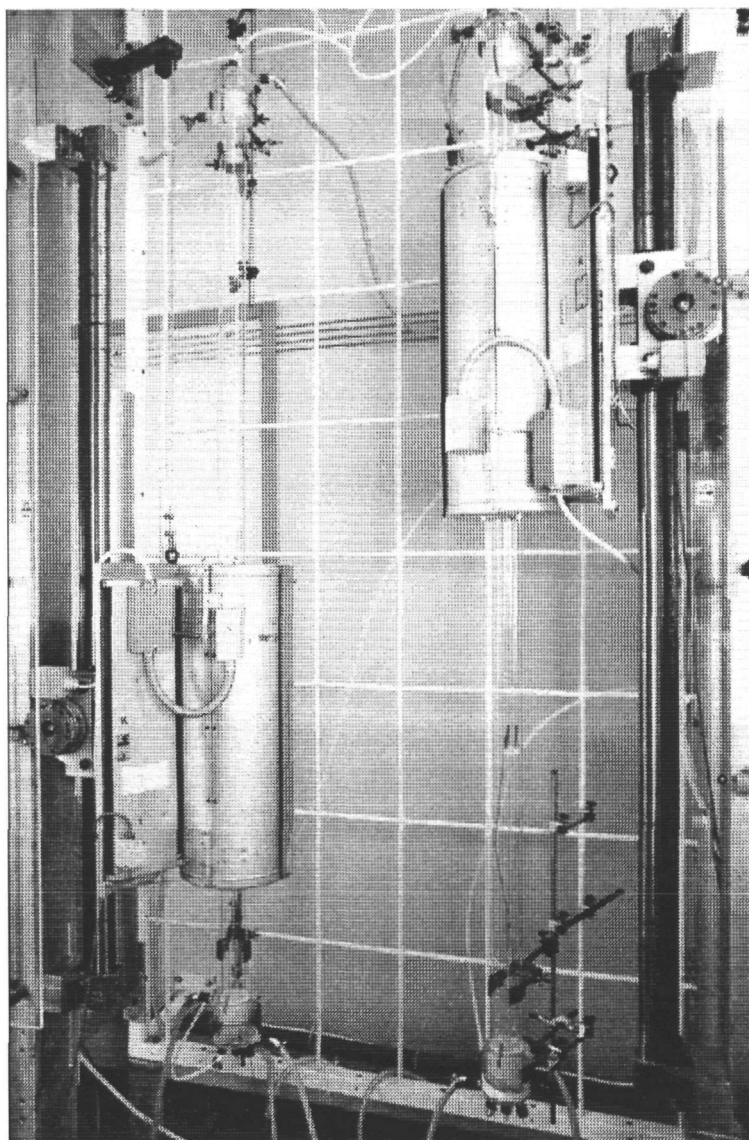


Abb. 22: Versuchsaufbau zur thermozyklischen Korrosion.

Die mittlere Stömungsgeschwindigkeit bei den Proben wird mit $45 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ abgeschätzt. Auch bei diesen Versuchen wurde vor dem Heizen mindestens 24 Stunden lang mit Argon gespült.

Die Proben erfahren während des Versuches Temperaturwechsel zwischen Raumtemperatur und 1000°C . Die an den Proben gemessene Aufheizgeschwindigkeit, bzw. Abkühlgeschwindigkeit, ist in Abbildung 23 gezeigt und für alle gefahrenen Versuche identisch. Je nach Versuch sind die Rampenzeiten (Probe wird auf 1000°C bzw. Raumtemperatur gehalten) und die Anzahl der Zyklen (Abb. 24) variiert worden.

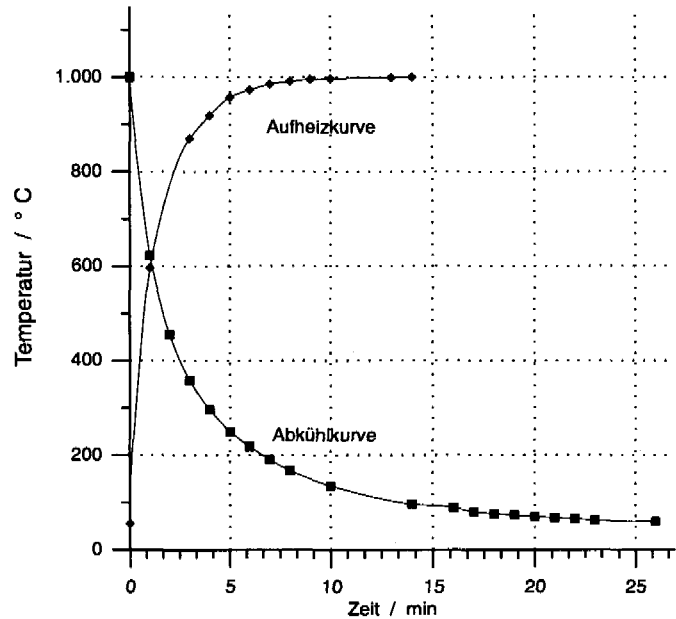


Abb. 23: Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit der Proben bei thermozyklischer Belastung.

Da in dieser Apparatur Quarzglas als Ofenrohrmaterial verwendet wurde, können unerwünschte Reaktionen zwischen Gas und Ofenrohrmaterial (z. B. Aluminium und Kalium bei Phytgorasmaterial) nahezu ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund wurde diese Apparatur, neben den thermozyklischen Versuchen, für alle bei 1000°C durchgeführten isothermen Experimente eingesetzt. Für die isothermen Oxidationsversuche wurde die Anlage um eine Befeuchtungseinrichtung (Kap. 5.2.1) erweitert.

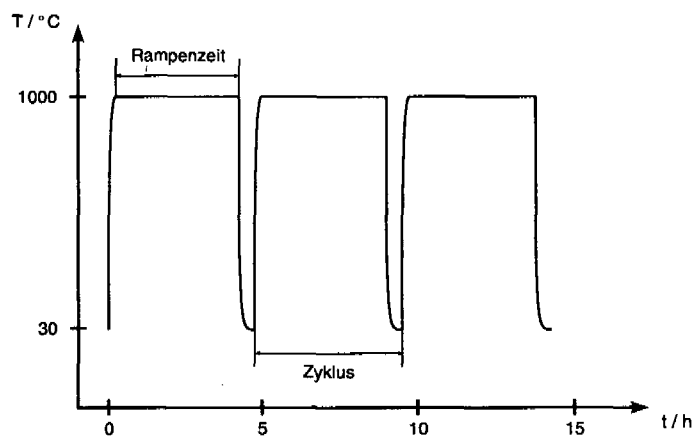


Abb. 24: Thermozyklische Belastung.

5.3 Untersuchungsmethoden

5.3.1 Lichtoptische und elektronenoptische Untersuchungsmethoden

Die Proben wurden zunächst makroskopisch betrachtet, um auf diese Weise die Bildung einer Oxidschicht festzustellen. Auftretende Interferenzfarben lassen auf eine dünne Schichtdicke schließen und Glasglanz deutet auf eine dickere amorphe Schicht hin. Wegen der an der Oberfläche auftretenden Farbvarianten der Interferenzfarben ist es nicht möglich diese zur halbquantitativen optischen Messung der Schichtdicke zu verwenden [36], wie es bei der Oxidation von Metallen gemacht wird [170].

Um bei der mikroskopischen Untersuchung nicht nur auf die Probenoberfläche beschränkt zu sein, wurden Querschliffe der Biegebruchstäbe erstellt. Dazu wurde ein Stück des Biegebruchstäbchens senkrecht zur Längsachse abgesägt. Zum Schutz der Probenoberfläche vor Einflüssen der Probenpräparation bei der Erstellung des Querschliffs und um einen besseren Kontrast zur Einbettmasse beim Fotografieren zu erhalten, wurde die Probe vor dem Einbetten elektrolytisch vernickelt.

Mittels der Querschliffe konnte eine mikroskopische Untersuchung über die gesamte Schnittfläche erfolgen (Abb. 25). Eine Verflüchtigung der Si-Phase hat das Auftreten von Poren zur Folge. Diese Poren erscheinen bei der mikroskopischen Betrachtung der Anschliffe schwarz, die Si-Phase weiß-beige und die SiC-Phase grau. Die SiO₂-Schicht erscheint etwas dunkler grau als das SiC, doch da die Schicht nur in der Randphase auftritt, ist sie gut von SiC zu unterscheiden. Jedoch ist die Schicht oft so dünn, daß sie mikroskopisch im Querschliff nicht erkennbar ist. Die Nickelschicht ist leuchtend weiß.

Zur Ergänzung der Lichtmikroskopie stand ein Rasterelektronenmikroskop (REM) des Typs Leitz AMT 1600 zur Verfügung. Bei dieser Untersuchungsmethode werden zur Darstellung der Oberflächentopographie Sekundärelektronen (=Elektronen mit niedriger Energie, $E = 1$ bis 100 eV) aus oberflächennahen Bereichen (Eindringtiefe 5-50 nm), zur Bilderzeugung genutzt. Die Oberfläche wirkt plastisch und eine Vergrößerung bis zu 15.000 fach wurde erreicht, so daß auch Siliciumoxid-Schichten von 1 µm Dicke gut erkennbar wurden. Mit dem REM wurden sowohl die Probenoberflächen als auch die Bruchflächen und einzelne Querschliffe untersucht.

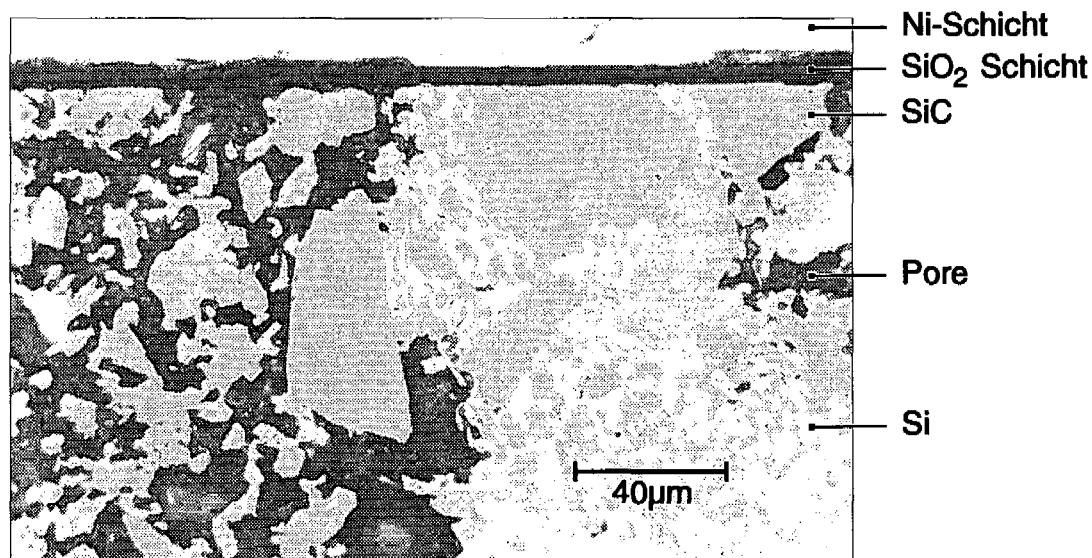


Abb. 25: Querschliff einer durch HCl korrodierten Probe aus SiSiC ($p_{\text{HCl}} = 37$ mbar, $p_{\text{H}_2} = 40$ mbar, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ mbar, N_2 , $t = 168$ Stunden, $T = 1200^\circ\text{C}$). Die Probe wurde nicht voroxidiert.

Strukturuntersuchungen der Siliciumoxidschicht wurden mit der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) durchgeführt. Diese Methode basiert darauf, daß Elektronen hoher Energie (< 120 keV) bei der Transmission der Materie an den Atomen elastisch und inelastisch gestreut werden. Für die Untersuchungen mit dem TEM des Typs JEOL JEM 200CX, wurde senkrecht zur aufgewachsenen Oxidschicht eine Probenscheibe so präpariert, daß lokale Bereiche eine Dicke von ≤ 100 nm aufweisen.

5.3.2 Elementanalyse

Instrumente für die analytische Elektronenmikroskopie waren sowohl an dem Rasterelektronenmikroskop als auch an dem Transmissionselektronenmikroskop angeschlossen. In beiden Fällen konnten Energie-dispersive Röntgenanalysen (EDS) durchgeführt werden. Diese Methode benutzt den Nachweis charakteristischer, bei Anregung der Elektronen entstehender, elementspezifischer Röntgenstrahlung zur chemischen Mikroanalyse. Der EDS-Detektor zeigt Signale von Elementen mit Ordnungszahlen $Z \geq 15$ an. Somit ist mit EDS eine halbqualitative Analyse von Bereichen möglich, die bei TEM und REM-Untersuchungen ausgewählt wurden.

Als Methode zum Nachweis lokaler Elementverteilung wurde die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) eingesetzt. Dabei werden Ionen (z. B. Cs^+ , O_2^+), mit genügend hoher Energie (< 100 eV bis 20 keV) auf Festkörper geschossen. Das Primärion dringt in Abhängigkeit seiner Energie und dem Massenverhältnis - Primärionen/Gitteratom - in den Festkörper ein (10 - 100 Å). Weiterhin kommt es zu Wechselwirkungen zwischen Primärion und Gitteratom. Dies führt einerseits zu Veränderungen der Festkörperoberfläche, - und andererseits zur Emission verschiedener Teilchen (z. B. Cl^+ , Si^+ , K^+) dieser Oberfläche. Die Emission von allen Teilchen bewirkt eine kontinuierliche Abtragung der Probenoberfläche. Der Anteil von Ionen aus der gesamten abgetragenen Masse liefert nach ihrer Massenbestimmung den analytischen Nachweis über die Elemente der beschossenen Festkörperoberfläche. Zur Untersuchung der Oxidschicht und des Grenzgebietes zwischen Material und Schicht wurden an einigen Probenquerschliffen mit SIMS Elementverteilungsbilder zur Bestimmung der lateralen Elementverteilung aufgenommen. Um eine bessere Auflösung der Schicht zu erhalten, wurde teilweise statt eines Querschliffes ein Schrägschliff ($\Delta \sim 8^\circ$) verwendet. Innerhalb der Elementverteilungsbilder wurden "Gatescan"-Messungen durchgeführt. Dabei wurde ein schmales Fenster in Richtung des zu messenden Gradienten über die Probe geführt und jeweils die innerhalb des Fensters gemessenen Ionenintensitäten über den Weg (= Tiefe) aufgezeichnet. In sauerstoffreichen Oberflächenzonen wird die Sekundärionenausbeute allgemein erhöht und damit Anreicherungen überbetont. Um diesen Effekt zu reduzieren, erfolgt eine Normierung auf das Sauerstoffsignal. Zusätzlich wurden von der Schichtoberfläche Massenspektren erstellt. Ergänzend wurde die Massenspektroskopie zerstäubter Neutralteilchen (SNMS) mit O_2^+ -Ionenbeschuss eingesetzt.

5.3.3 Phasenanalyse

Die Oberseite der Proben wurde röntgendiffraktometrisch untersucht. Dazu stand ein Diffraktometer der Firma Siemens (Typ 5000) mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung (30 mA, 40 kV) zur Verfügung. Diese Untersuchungsmethode diente hauptsächlich der qualitativen Auswertung der Proben hinsichtlich ihres Phasenbestandes im Oberflächenbereich. Die Auswertung des Röntgendiagramms erweist sich als quantitativ schwierig, da die in der JCPDS-Kartei aufgeführten Reflexe von Pulvern stammen und in dieser Arbeit meist

Schichten analysiert wurden. Bei den Schichten kann eine bevorzugte Orientierung einer Phase auftreten, was zu einer Veränderung der relativen Reflexintensitäten führt. Weiterhin zu berücksichtigen ist, daß der zur Analyse verwendete Röntgenstrahl meistens durch die SiO_2 -Schicht hindurch in das Grundmaterial eindringt und deshalb zusätzliche Reflexe aus diesem Bereich auftreten. Die Bewertung von Reflexen der Schicht kann durch Koexistenz mit den Reflexen des Grundmaterials erschwert oder auch unmöglich werden.

Eine weitere Aussage über die Kristallinität der Schichten und über Orientierungsbeziehungen zwischen Kristalliten liefern Elektronenbeugungs-Diagramme. Diese Beugungsdiagramme konnten während der TEM Untersuchungen angefertigt werden, so daß eine direkte Zuordnung von Mikrostruktur und Elektronenbeugung für Probenbereiche mit Durchmessern $\geq 1 \mu\text{m}$ möglich ist.

5.3.4 Mechanische Prüfung

Für die Festigkeitsprüfung keramischer Werkstoffe liegt seit 1990 ein Entwurf des Deutschen Instituts für Normgebung (DIN) vor, der vom 4-Punkt-Biegeversuch ausgeht [171]. Nach dieser Norm dient der 4-Punkt-Biegeversuch zur Bestimmung der Biegefestigkeit von Probekörpern aus keramischen Hochleistungswerkstoffen mit linear elastischem Verhalten bei Raumtemperatur. Dabei sind Stäbe mit rechteckigem Querschnitt und mit den Abmessungen $(\text{Höhe}) \cdot (\text{Breite}) \cdot (\text{Länge}) = (3 \pm 0,1) \cdot (4 \pm 0,1) \cdot (\geq 45) \text{ mm}^3$ zu verwenden.

Der 4-Punkt-Biegebruchversuch erfolgte für die SiSiC-Proben mit einer Biegebruchapparatur der Firma Zwick & Co. KG., die mit einer Belastungseinrichtung gemäß Abbildung 26 versehen ist. Das auf zwei in Abstand L von einander befindlichen Stützrollen frei aufliegende Biegebruchstäbchen wird über zwei Lastrollen senkrecht belastet. Dabei wurde beachtet, daß immer die Oberfläche des Biegebruchstabes der Zugbeanspruchung ausgesetzt war. Das Biegemoment und damit die maximale Spannung ist innerhalb der Lastrollen konstant, wenn keine Störeinflüsse wie, z. B. Reibung und unsymmetrische Krafteinleitung vorhanden sind. Um diese Störeinflüsse zu minimieren, werden drei der vier Auflagerrollen beweglich gelagert. Diese konstruktiven Maßnahmen und eine zu-

sätzliche bewegliche Lagerung des oberen Auflagerjochs um die zentrale Krafteinleitungslinie garantieren eine unverfälschte Belastung.

Mit der apparaturspezifischen Formel:

$$\text{Festigkeit} = \frac{30 \cdot \text{Kraft}}{h^2 \cdot b}$$

wurde - aus der zum Bruch der Probe benötigten Kraft - die Biegebruchfestigkeit berechnet.

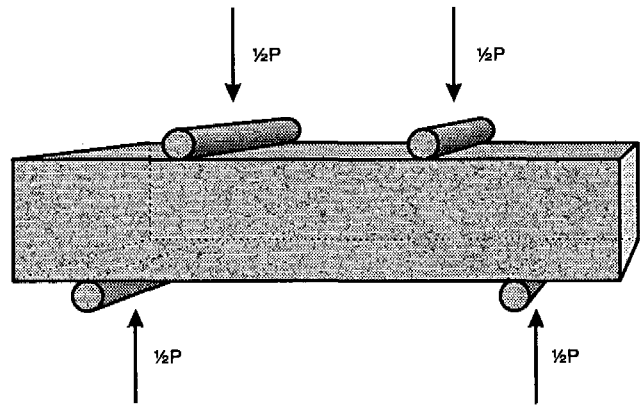


Abb. 26: Belastung bei 4-Punkt-Biegebruch.

Bei der Auswertung des 4-Punkt-Biegeversuchs geht man davon aus, daß die Probe ein homogener Werkstoff ist. Die Annahme der Homogenität - hier Verteilung der Si-Phase - trifft aber nicht immer zu. Bei den Korrosionsexperimenten konnten aufgrund der Platzverhältnisse des Ofens nicht mehr als drei Proben gleichzeitig in der Heißzone gelagert werden, so daß folglich die Voraussetzung für eine Auswertung mittels Weibull-Statistik nicht vorhanden war.

Als Härte bezeichnet man den Widerstand eines Materials gegen bruchlose plastische Verformung. Sie entspricht bei Zug- oder Stauchversuch der kritischen Schubspannung, bei welcher die plastische Verformung einsetzt [172]. Die Härte wird gewöhnlich als Widerstand gegen das Eindringen eines Prüfkörpers gemessen (Eindringhärte) und ist abhängig vom Meßverfahren [173]. In der vorliegenden Arbeit wurde die Mikrohärte nach der Eindringhärteprüfung von Vickers gemessen. Dabei wird ein Diamantprüfkörper mit einer konstanten Kraft in das zu untersuchende Material gedrückt. Der Diamantprüfer ist eine tetragonale Pyramide, deren Seitenflächen jeweils einen Winkel von 136° einschließen. In der ebenen Oberfläche werden die Diagonalen des bleibenden Eindrucks gemessen. Mit dem Mittelwert d [μm] der Eindrucksdiagonalen ergibt sich die Vickershärte H aus dem Quotienten Last pro Eindrucksfläche (Gl. 14).

$$H = \frac{P}{\frac{D^2}{2} \cdot \cos 22^\circ} \quad (14)$$

6 Ergebnisse

6.1 Isotherme Oxidationsversuche

Die Versuche zur Oxidation von SiSiC wurden in zwei unterschiedlichen Apparaturen durchgeführt. Bei Versuchen ab 1200°C wurde der in Abbildung 19 (S. 39) dargestellte Aufbau mit einem Ofenrohr aus Pythagoras verwendet. Für die Versuche bei 1000°C bestanden Ofenrohr und Probenhalter aus Quarzglas. Dazu wurde der Aufbau in Abbildung 22 (S. 41) um eine Befeuchtungsanlage erweitert.

Versuch	Gas [mbar]			Temperatur [°C]	Dauer [Stunden]	Schichtdicke [µm]	Bemerkungen zur Schicht kristalline Phasen a: Oberfläche b: Grenzbereich zu SiSiC
	H ₂ O	N ₂	H ₂				
O _{1370/91}	720	270	10	1370	91	6	Cristobalit, Tridymit a: glatt, rißfrei, keine Blasen b: 3µm kristallin
O _{1370/168}	700	290	10	1370	168	10 - 15	Cristobalit, Tridymit a: glatt, rißfrei, keine Blasen b: 2-3µm kristallin
O _{1370/172}	"	"	"	1370	172	10 - 12	Cristobalit, Tridymit a: rißfrei, Blasen b: 3µm kristallin
O _{1375/348}	"	"	"	1375	348	14 - 18	Cristobalit, Tridymit a: glatt, rißfrei, Blasen b: 3µm kristallin
O _{1355/600}	"	"	"	1355	600	20 - 34	Cristobalit, Tridymit a: glatt, rißfrei, Blasen b: 3µm kristallin
O _{1300/170}	390	607	3	1300	170	7-11	a: glatt, rißfrei, blasenfrei b: 5µm kristallin
O _{1200/1800}	700	290	10	1200	1800	15 - 20	Cristobalit, viel Tridymit, Siliciumoxid? a: glatt, rißfrei, fast blasenfrei b: 10µm kristallin
Q _{1000/600/2}	200	760	40	1000	600	2 - 4	Cristobalit, Quarz a: rißfrei, keine Blasen, uneben
Q _{1000/600/7}	700	260	40	1000	600	10-14	Cristobalit, Quarz a: rißfrei, keine Blasen, uneben

Tabelle 4: Versuche zur Oxidation von SiSiC.

Bei Temperaturen zwischen 1200 und 1370°C und Gasatmosphären von 400 - 700 mbar H_2O bildeten sich nach Auslagerungszeiten von 90 bis 1800 Stunden Oxid-Schichten von 6-30 μm Dicke (Tab. 4). Auf den glatten Schichtoberflächen konnten in keinem Fall Risse nachgewiesen werden. Alle Schichten hafteten so gut an dem SiSiC , daß sie weder beim Bruch abplatzten noch mechanisch vom Grundmaterial zu lösen waren. Die Vickers-Härte der Oxid-Schichten lag durchschnittlich bei 7600 N mm^{-2} .

Röntgenographisch konnte bei allen Schichten, die sich ab einer Temperatur von 1200°C bildeten, als kristalline Phasen Cristobalit und Tridymit nachgewiesen werden. Da die gemessenen Intensitäten der einzelnen Reflexe mit den in der JCPDS-Kartei angegebenen Reflexintensitäten korrelierbar waren, ist davon auszugehen, daß die Kristallite in der Schicht keine bevorzugte Orientierung besitzen. Ein Reflex bei $2\theta=28,0^\circ$ ($d=2.68$) stimmt überein mit einem in der JCPDS-Kartei angegebenen Reflex für SiO . Diese Zuordnung ist nicht eindeutig, da aufgrund der großen Anzahl von Reflexen der SiC - und SiO_2 -Phasen kein weiterer dazu gehöriger Reflex eindeutig zu identifizieren war. Dieser Reflex trat mit seiner höchsten Intensität bei der Schicht auf, die sich bei 1200°C bildete. Bei höheren Temperaturen war diese Reflexintensität kaum stärker als der Untergrund. EDS-Analysen der Oxidoberflächen zeigten, daß neben Si und O immer Al und auch K in geringen Mengen vorhanden waren.

Bei einer Temperatur von 1370°C und einer Gasatmosphäre von 700 mbar H_2O , 10 mbar H_2 , N_2 nahm die Dicke der Oxidschicht mit zunehmender Dauer nahezu linear zu und erreichte nach 600 Stunden eine Dicke von 30 μm (Abb. 34). Dabei war zu beobachten, daß nach Oxidationszeiten (<168 Stunden)

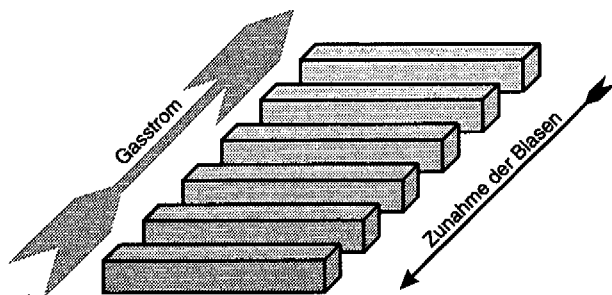


Abb. 27: Abhängigkeit der Blasen von der Position im Gasstrom.

die Schichten blasenfrei waren, jedoch waren nach längeren Zeiten (600 Stunden) und somit dickeren Schichten in der Oxidschicht zahlreiche Blasen vorhanden. Die Anzahl und Größe der Blasen ist weiterhin abhängig von der Position der Probe (in der Heißzone des Ofens) hinsichtlich des Gasstromes. Eine Abnahme der Blasen in Richtung der Gasströmung ist festzustellen (Abb. 27). Abbildung 28 zeigt eine Probe, die als erste Probe dem Gasstrom ausgesetzt war, während die Probe in der Abbildung 29 als letzte Probe

dem Gasstrom ausgesetzt war. Beide Proben wurden in demselben Versuch 600 Stunden der oxidativen Atmosphäre (Tab. 4: $O_{1355/600}$) ausgesetzt.

Nach 1800 Stunden bei 1200°C (Tab. 4: $O_{1200/1800}$) wurden in der 15-20 μm dicken Schicht keine Blasen beobachtet.

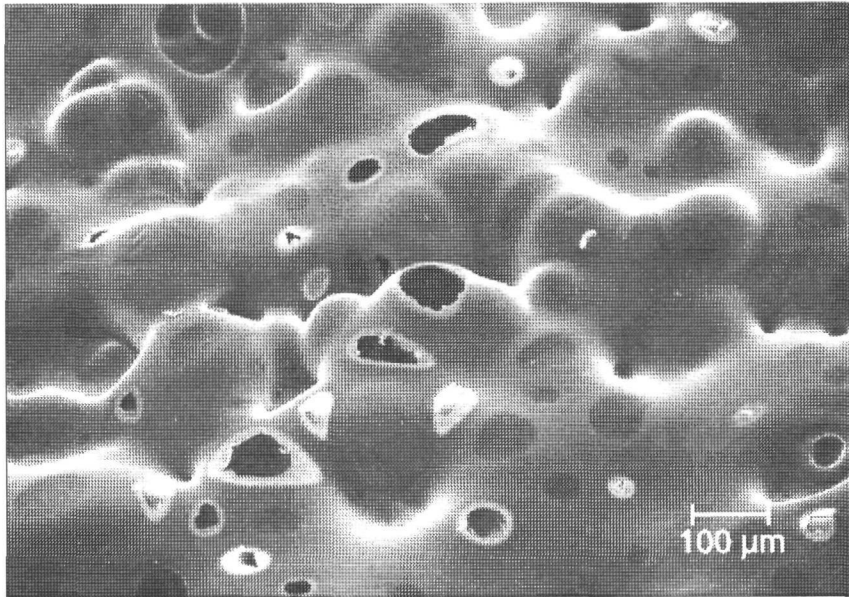


Abb. 28: Oxidierten Probe, Tab 4: $O_{1355/600}$, die als erste Probe dem Gasstrom ausgesetzt war (vgl. Abb. 27).

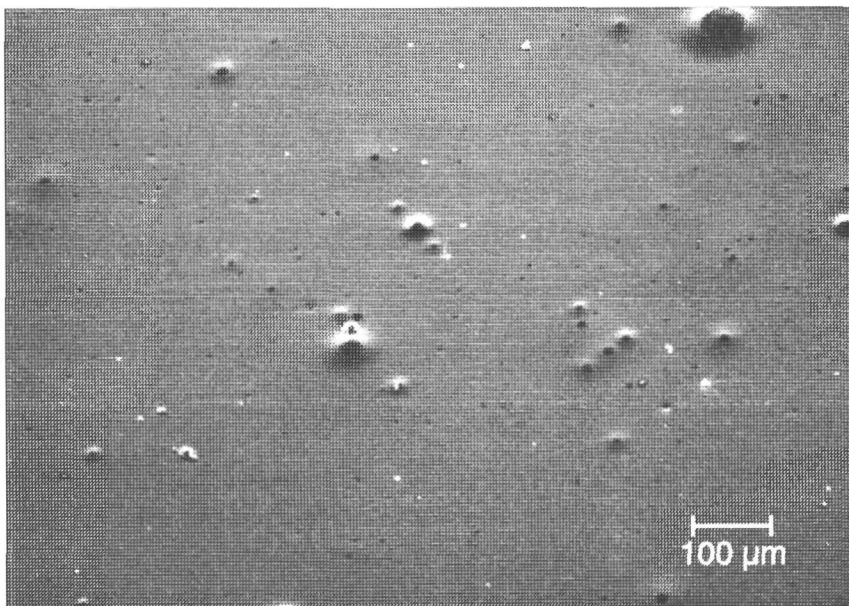


Abb. 29: Oxidierte Probe, Tab. 4: $O_{1355/600}$, die als letzte Probe dem Gasstrom ausgesetzt war (vgl. Abb. 27).

Am Bruchbild der Proben sind mittels des Rasterelektronenmikroskops zwei unterschiedliche Schichtbereiche festzustellen (Abb. 30). Ein Bereich an der Grenze zu SiSiC scheint einen transkristallinen Bruch zu haben, der auf eine zumindest teilweise kristalline Struktur hinweist. Weiterhin sind in dieser Struktur Poren und andeutungsweise Risse vorhanden. Der äußere Bereich der Schicht wirkt dicht, rißfrei, amorph und weist einen muschelförmigen Bruch auf, was auf eine glasförmige Struktur schließen läßt. In diesem Schichtbereich befinden sich Blasen unterschiedlicher Größe. Die Blasen sind inhomogen verteilt und sowohl nahe der Grenze zum kristallinen Bereich als auch an der Außenseite zu finden.

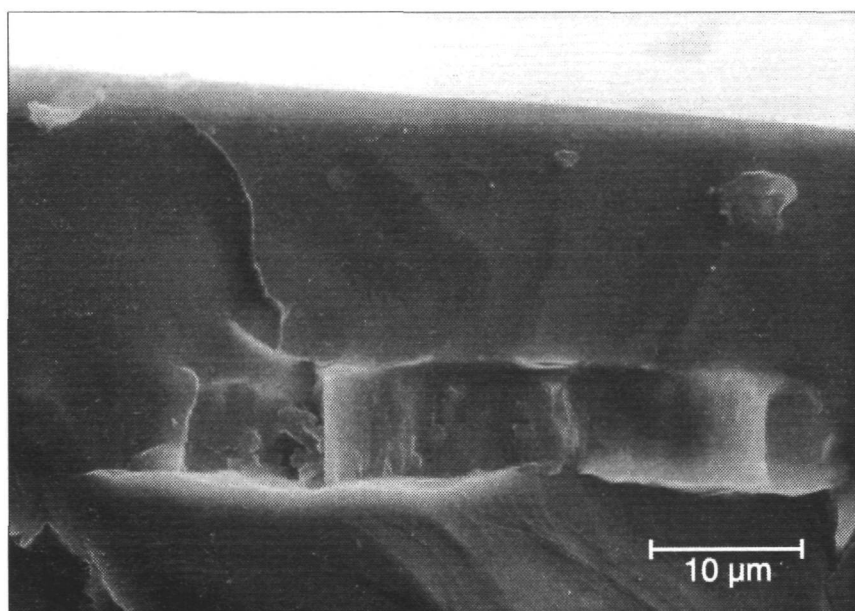


Abb. 30: Bruchfläche nach Tab 4: O_{1200/1800}. Zwei in der Struktur unterschiedliche Oxidschichtbereiche sind erkennbar.

Die EDS und SIMS Untersuchungen der beiden Schichtbereiche zeigen ebenfalls einen deutlichen Unterschied. Im Schichtbereich an der Grenze zu SiSiC konnte weder Al noch K nachgewiesen werden, wohingegen in der äußeren Schicht Al als auch K nachgewiesen wurde. Ein auf das Sauerstoffsignal normierter "Gatescan" (Kap. 5.3.2) von einem Schrägschliff einer Probe nach der Oxidation (Tab. 4: O_{1300/170} und anschließend 168 Stunden bei 1300°C in trockener Atmosphäre) ist in Abbildung 31 zu sehen. Aufgrund des präparationsbedingten Schnittwinkels beträgt der Schichtbereich 75 µm (statt 11 µm im Querschliff). Die Al und K Konzentration im äußeren Schichtbereich ist deutlich höher als im inneren Schichtbereich. Weiterhin ist ein Anstieg der Al und K Konzentration im SiSiC an der Grenze zur Schicht erkennbar.

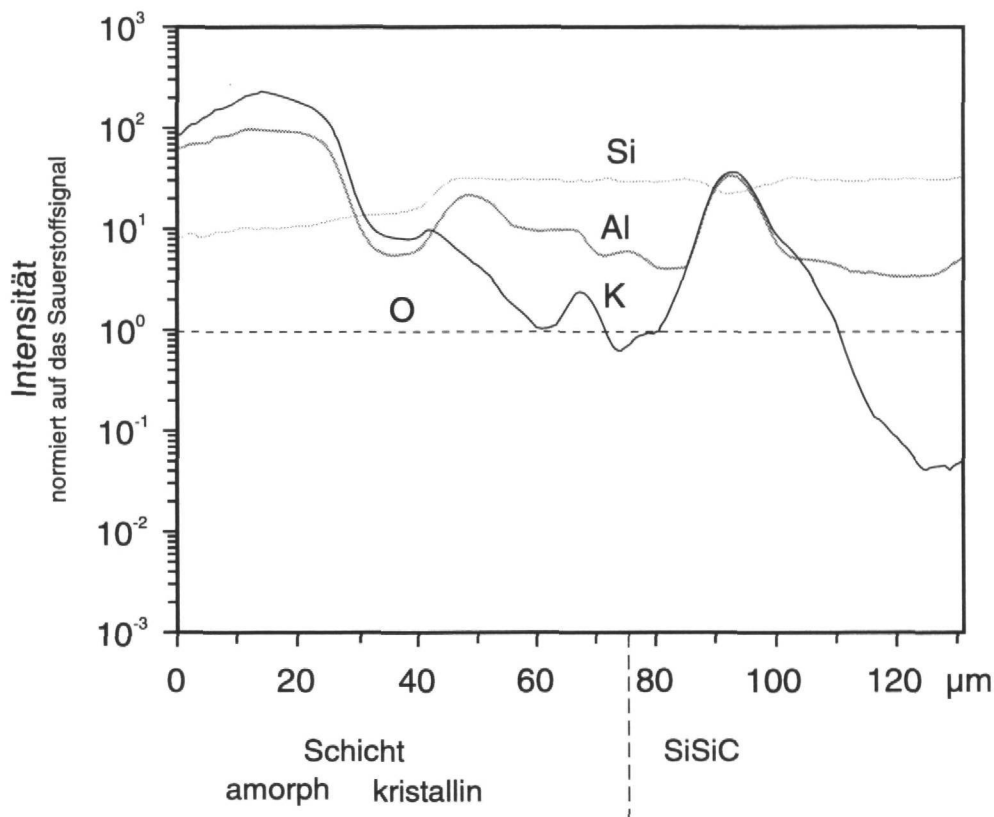


Abb. 31: Ein auf das Sauerstoffsignal normierter "Gatescan" von einem Schrägschliff einer Probe nach Tab. 4: $O_{1300/170}$ und anschließend 168 h bei 1300°C in Luft.

Das Vorhandensein eines kristallinen rissigen Schichtbereiches und eines amorphen Al und K enthaltenen Schichtbereiches konnte mit TEM bestätigt werden. Das bei den Untersuchungen angefertigte Elektronenbeugungsbild des kristallinen Schichtbereiches (Abb. 32) entspricht einem Beugungsbild mehrerer Kristallite mit unterschiedlichen Orientierungen. Eine Zuordnung dieses Beugungsbildes zur Cristobalitstruktur ist möglich. Die Struktur dieser Schicht ist in Abbildung 33 zu sehen. Die stengeligen Kristallite sind nahezu senkrecht zur Oberfläche des Ausgangsmaterials ausgerichtet und weisen Zwillingsbildung auf. In einigen Bereichen sind Kristallite (600-900 nm) eingelagert (Abb. 33).

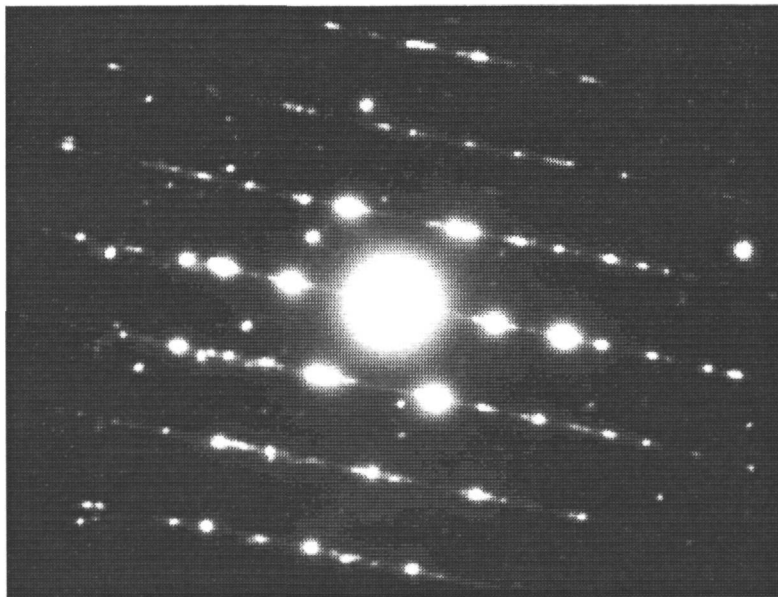


Abb. 32: Beugungsbild des kristallinen Schichtbereiches, Tab. 4: O_{1300/170}

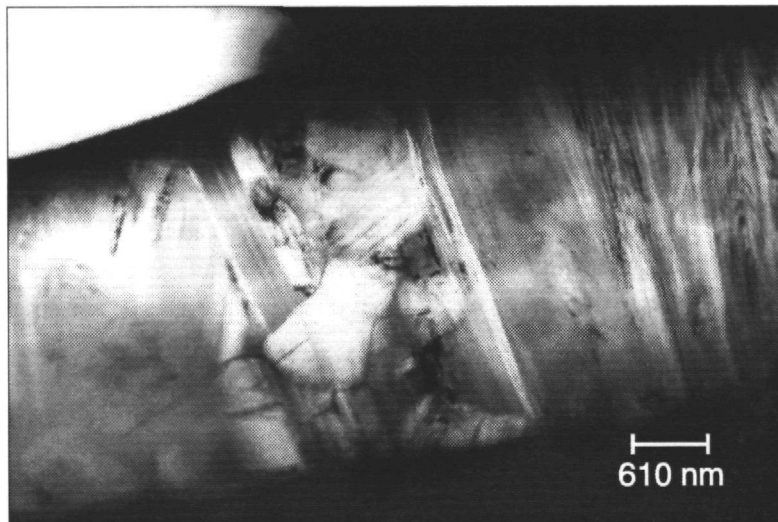


Abb. 33: TEM-Aufnahme des kristallinen Schichtbereiches, Tab. 4: O_{1300/170}

Bei den Proben, die bei 1370°C oxidiert wurden, nimmt die Schicht mit der kristallinen Struktur, unabhängig von der Versuchsdauer, einen Bereich von 2-3 µm der Gesamtschicht ein (Abb. 34). Bei der Probe, die bei 1200°C 1800 Stunden oxidiert (Tab. 4: O_{1200/1800}) wurde, macht die kristalline Schicht etwa zweidrittel (10 µm) der gesamten Schichtdicke aus.

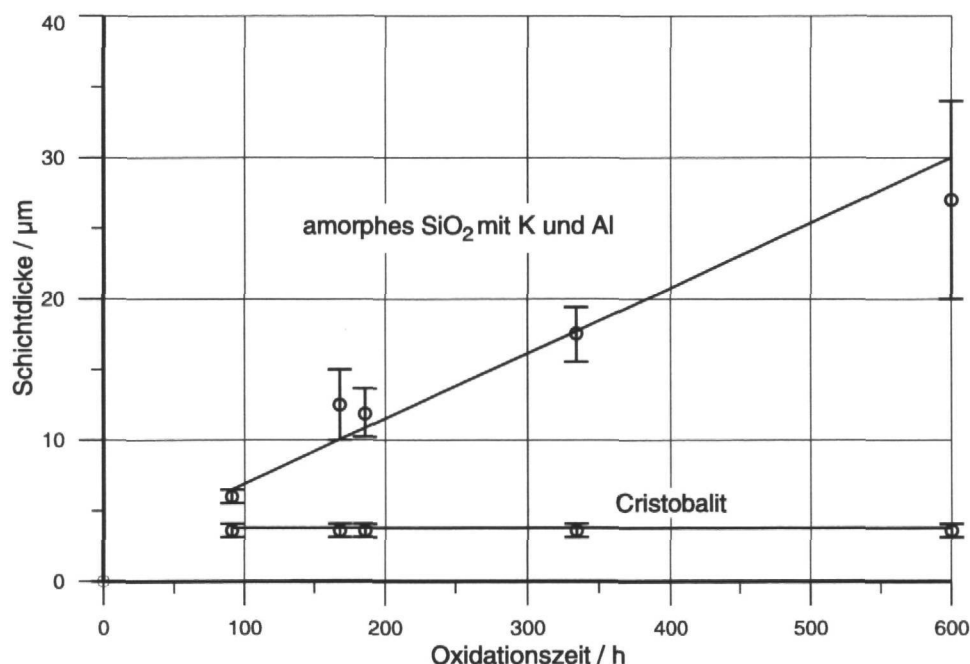


Abb. 34: Schichtdicke in Abhängigkeit der Oxidationszeit bei:
700 mbar H₂O, 10 mbar H₂, N₂, 1370°C.

Um Aussagen über die Herkunft des in der Schicht gefundenen Aluminiums und Kaliums zu ermöglichen, wurden weitere Oxidationsversuche unter Verwendung eines Quarzglasofenrohres durchgeführt. Aufgrund der Erweichungstemperatur von Quarzglas und der Apparatur (Kap. 5.2.3) wurden diese Experimente bei einer Temperatur von 1000°C durchgeführt. Die Proben wurden dabei für 600 Stunden Stickstoffgas mit einem Wasserdampfpartialdruck von 400 bzw. 700 mbar und einem Wasserstoffpartialdruck von 40 mbar ausgesetzt (Tab. 4).

Nach den Versuchen bei 1000°C (Tab. 4: $Q_{1000/600/2}$, $Q_{1000/600/7}$) konnte auf der Probenoberfläche die Bildung von Siliciumdioxid nachgewiesen werden. Bei REM-Untersuchungen der Probenoberflächen erwies sich diese als uneben und blasenfrei. Risse konnten nicht festgestellt werden. Die Oberfläche war nach beiden Versuchen über den SiC-Körnern glatter und dünner als über dem übrigen Material (Abb. 35). Auch EDS-Analysen der Oberfläche der beiden unterschiedlichen Bereiche zeigten einen Unterschied. In der Siliciumdioxidschicht über den SiC-Körnern konnte kein Aluminium nachgewiesen werden, jedoch wurden in dem anderen Bereich geringe Mengen ($\sim 0,2$ Gew.%) Aluminium gemessen (Tab 4: $Q_{1000/600/7}$).

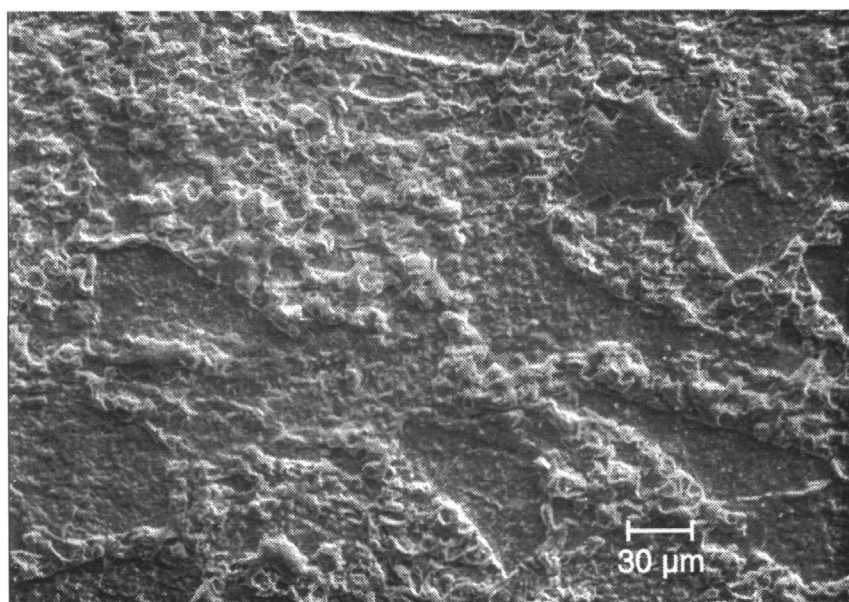


Abb. 35: Oberfläche einer in einem Quarzglasofenrohr oxidierten Probe, Tab. 4: $Q_{1000/600/7}$.

Die bei 700 mbar H_2O (Tab. 4: $Q_{1000/600/7}$) gebildete Oxidschicht hatte eine Dicke von 12-14 μm . In dieser Schicht konnten bei der Bruchflächenuntersuchung mit dem REM zwei unterschiedliche Schichtbereiche festgestellt werden. In einem Bereich an der Grenze zu SiSiC mit einer Dicke von 10 μm konnte mit EDS kein Aluminium nachgewiesen werden. Der äußere Bereich der Schicht hat eine Morphologie (Abb. 36), die auf eine amorphe Struktur schließen läßt, und sie enthält Aluminium (<1 Gew.%). Die Dicke dieses Bereiches beträgt zwischen 2 und 4 μm , wobei sie über den SiC Körnern dünner erscheint, was mit der Betrachtung der Probenoberfläche korrelierbar ist. Da die Al-haltige Schicht teilweise von der Al-freien Schicht abgehoben ist, kann von einer schlechten Haftung ausgegangen werden. In keinem Schichtbereich konnten Risse festgestellt werden. An Bruchflächenuntersuchungen der in 200 mbar H_2O oxidierten Probe (Tab. 4: $Q_{1000/600/2}$) konnte mit REM eine maximale Gesamtschichtdicke von 4 μm festgestellt werden. Auch in diesem Fall wurde im dem äußeren Bereich Aluminium mit EDS identifiziert. Dieser Schichtbereich betrug etwa 1,5 μm und war nicht durchgängig mit dem darunter befindlichen Al-freien Schichtbereich verbunden.

Bei diesen Schichten konnten röntgenographisch die kristallinen Phasen Cristobalit und Quarz identifiziert werden.

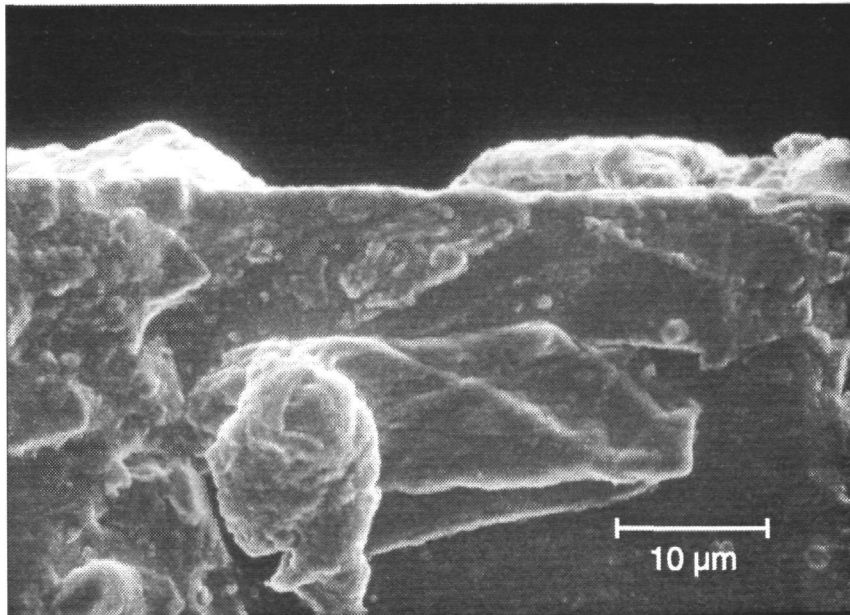


Abb. 36: Bruchfläche einer in einem Quarzglasofenrohr oxidierten Probe, Tab. 4: $Q_{1000/600/7}$.

6.2 Isotherme Korrosionsversuche

6.2.1 Unbehandelte Proben

6.2.1.1 Konstante Korrosionszeit (168 Stunden)

Die Versuche wurden durchgeführt in einem Temperaturbereich zwischen 1000°C und 1300°C mit Gaszusammensetzungen von 40 mbar H_2 , 1 bis 60 mbar HCl (Rest N_2) und einer Restfeuchte des Gases von 1 mbar H_2O . Die Versuchsdauer betrug jeweils 168 Stunden und während eines Versuchs war sowohl die Temperatur als auch die Gaszusammensetzung konstant (Tab. 5). Die Versuchsergebnisse der nicht voroxidierten SiSiC-Proben werden im folgenden beschrieben. Dabei wird unterteilt in Proben, bei denen keine aktive Korrosion nachzuweisen war, und in Proben, bei denen eine aktive Korrosion erkennbar war.

In allen Fällen, bei denen *kein* korrosiver Angriff erfolgte, hat sich auf der Probenoberfläche eine Oxidschicht gebildet. Diese war in allen Fällen anhand der auftretenden

Interferenz-Farben an der Oberfläche sowie des Sauerstoff Nachweises mittels EDS zu identifizieren. Bei der Probe, die nach einer Auslagerung bei 1100°C und 15 mbar HCl eine ca. 1 µm dicke Oxidschicht hatte, wurden SIMS- und SNMS-Analysen durchgeführt. Diese Analysen sollten zeigen, ob Chlor in der Schicht eingebaut wurde, wie es, z. B. von Monkowski et al. [111] festgestellt wurde. Im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial zeigten sich bei SIMS keine nennenswerten Unterschiede für Cl und die anderen Spurenelemente. Aus den SNMS-Massenspektren dieser Probe geht hervor, daß der Cl-Gehalt in der Schicht unterhalb der Nachweisgrenze (hier < 1 at%) liegt.

Versuch	HCl(g) [mbar]	T [°C]	Korrosion	mittlere Massenänderung [mg · cm ⁻²]	Festig- keit [MPa]	Bemerkungen a: Schichtdicke [µm] b: Tiefe des Angriffs [µm]
K _{10/35}	35	1000	nein	0,08	259	
K _{11/10}	10	1120	nein	0,03	228	
K _{11/15}	15	1100	nein	0,09	252	a: 1 - 2
K _{11/20}	20	1100	nein	0,04	243	a: 1
K _{11/25}	25	1100	nein	0,07	224	a: 3,5
K _{11/30}	30	1100	ja	-1,47	148	a: 8 b: 200
K _{12/1}	1	1200	nein	0,06	278	
K _{12/5}	5	1200	nein	0,04	210	
K _{12/8}	8	1200	nein	0,01	312	
K _{12/10}	10	1200	nein	0,04	242	
K _{12/13}	13	1200	ja	-17,13	88	Schichtstücke b: 450
K _{12/15a}	15	1200	ja	-17,49	91	Schichtstücke b: 650
K _{12/15b}	15	1200	ja	4,57	141	a: 13, rissig, 2 Bereiche, Nadeln
K _{12/20}	20	1200	ja	0,03	245	an einer Stelle: b: 33
K _{12/30}	30	1200	ja	-57,55	63	Kugelagglomerate b: vollständig
K _{12/35}	35	1200	ja	-51,35	49	Nadeln
K _{12/37}	37	1200	ja	-	122	a: 5, rissig b: 260
K _{13/1}	1	1300	nein	0,12	251	-
K _{13/5}	5	1300	ja	-17,47	79	a: 40, Nadeln b: 1500
K _{13/10}	10	1300	ja	-30,23	89	b: 800

Tabelle 5: Versuche zur isothermen Korrosion mit konstanter Versuchsdauer von 168 Stunden, $p_{H_2} = 40$ mbar, $p_{H_2O} = 1$ mbar, Trägergas N₂.

Röntgenographisch konnte keine, durch die Behandlung neu auftretende kristalline Phase oder SiO_2 -Modifikation festgestellt werden. REM-Untersuchungen der Oberfläche zeigten, daß aufgrund der Struktur der dünnen Oxidschicht die SiC-Körner des Ausgangsmaterials erkennbar sind. In diesem Bereich sind die Schichtoberflächen glatter als in den übrigen Bereichen des Ausgangsmaterials (Abb. 37). Die Schichtbildung führte auch zu einer geringen Gewichtszunahme der Proben (Tab. 5 und Abb. 49).

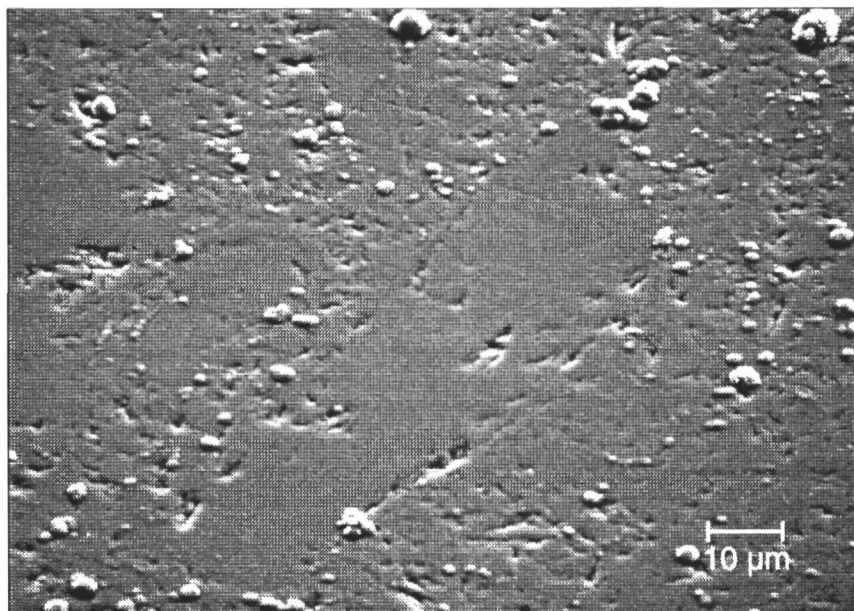


Abb. 37: Oberfläche einer nicht korrosiv angegriffenen Probe, Tab. 5: $\text{K}_{11/10}$.

Auf drei Probenoberflächen wurden einige kleine Erhebungen gefunden, die mit EDS nachweisbare Verunreinigungen enthalten (Tab 5: $\text{K}_{12/1}$: Al, Cl, K, C; $\text{K}_{12/10}$: Al; $\text{K}_{13/1}$: Al, Ca).

Bei 1100°C konnte die Schicht ab einem HCl-Partialdruck von 15 mbar auch an den Bruchflächen der Proben mittels REM festgestellt werden. Die Schicht wirkt dicht und aufgrund ihres muschelförmigen Bruches amorph. Bei dieser Temperatur ist feststellbar, daß die Schichtdicke mit zunehmendem HCl-Partialdruck zunimmt. Sie erreicht bei 25 mbar HCl eine Dicke von $3,5\text{ }\mu\text{m}$. Dieses ist die maximale Schichtdicke, die bei den nicht korrosiv angegriffenen Proben in HCl-haltiger Gasatmosphäre nach 168 Stunden erreicht wurde.

Die Biegebruchfestigkeiten der Proben, bei denen kein korrosiver Angriff stattfand, haben sich im Vergleich zum Ausgangsmaterial nicht signifikant geändert (Abb. 48).

Aktive Korrosion wurde an Probenquerschliffen festgestellt. Bei der Reaktion von HCl mit Si bilden sich flüchtige Chloride, so daß die Si-Phase verflüchtigt wird. Dies hat das Auftreten von Poren zur Folge, die bei der mikroskopischen Betrachtung des Probenquerschliffes gut erkennbar sind (Abb. 25, S. 45).

Für den Bereich, bei dem eine Verflüchtigung der Si-Phase durch Chloridbildung erfolgte, konnte auf allen Probenoberflächen - zumindest in Teilbereichen - reines Siliciumdioxid nachgewiesen werden. Jedoch war in diesem Bereich in keinem Fall eine die Probe vollständig überziehende dichte und gut haftende Schicht nachweisbar.

Die Aufwachsungen von Siliciumdioxid auf der Probenoberfläche zeigten sich sehr unterschiedlich. Zu beobachten waren: partielle unregelmäßige Oxidbildung in Form von unebenen Platten (Abb. 38), Kugelagglomeraten (Abb. 39), Nadeln ausgerichtet in Richtung des Gasstromes und Nadeln ohne bevorzugte Orientierung (Abb. 40) wie auch Schichtfragmente (Abb. 41) und rissige Schichten (Abb. 42).

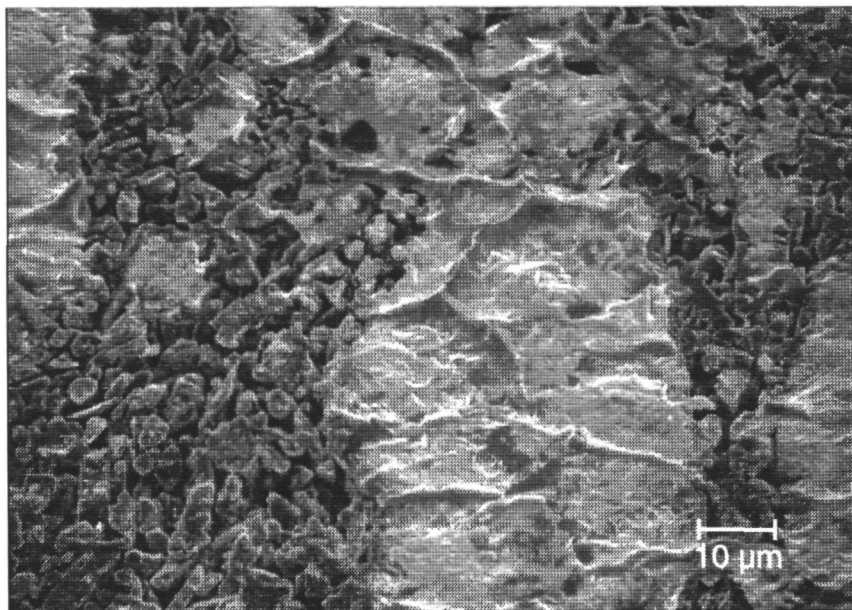


Abb. 38: Oxidaufwachsung auf der Oberfläche, Tab 5: K_{12/13}.

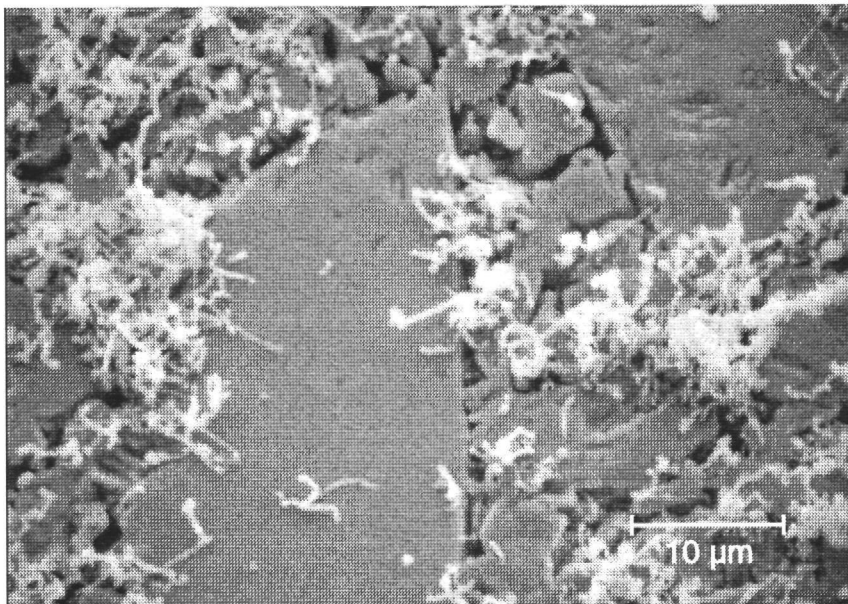


Abb. 39: Oberfläche mit Kugelagglomeraten, Tab 5: K_{12/30}.

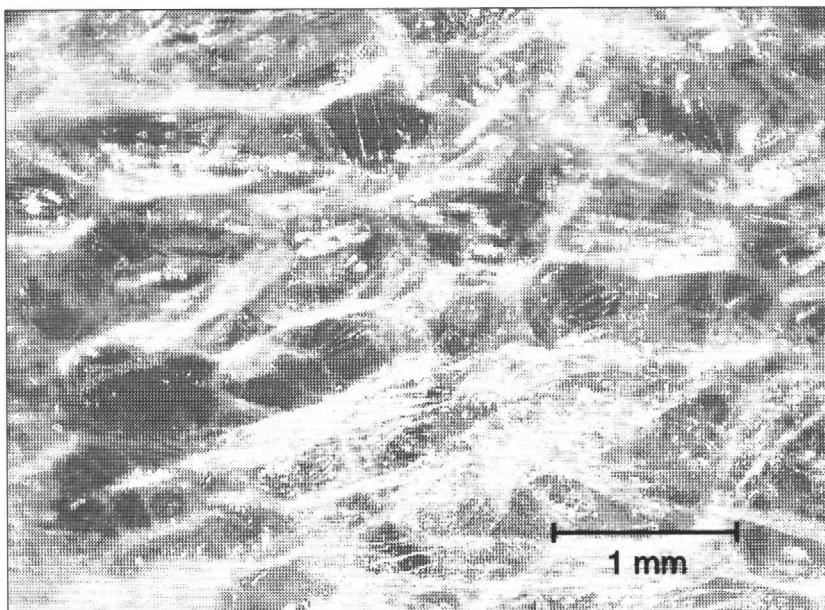


Abb. 40: Oberfläche einer korrosiv angegriffenen Probe mit Belag aus Cristobalitnadeln, Tab. 5: K_{12/37}.

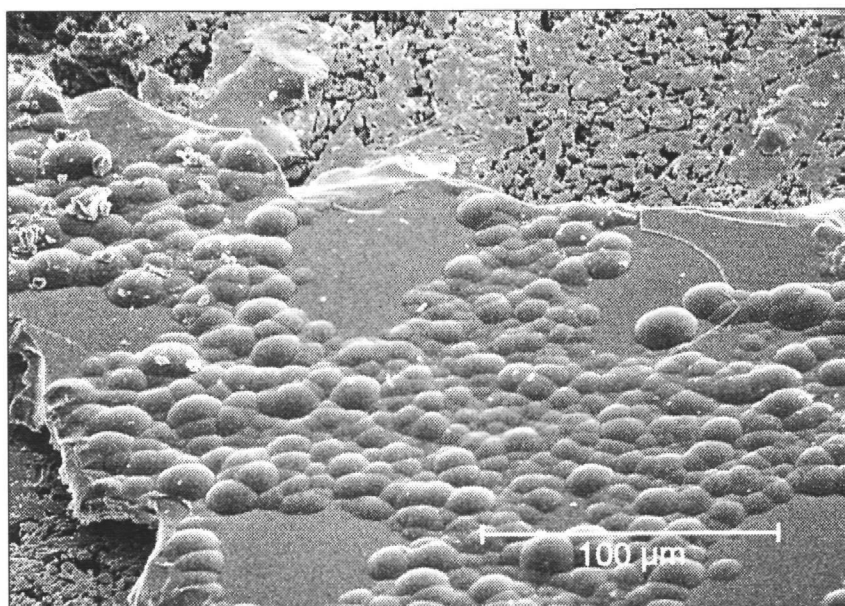


Abb. 41: Angegriffene Probenoberfläche mit Oxidschichtfragment, Tab 5: $K_{12/35}$.

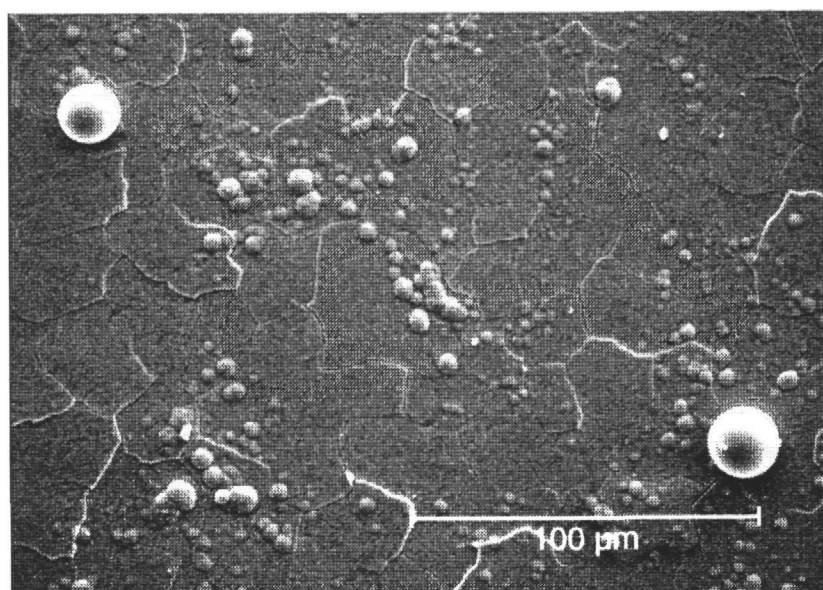


Abb. 42: Rissige SiO_2 -Schicht, Tab. 5: $K_{12/37}$.

Bei 1200°C und 1300°C wiesen die Oxidschichten einen hohen Cristobalit-Anteil auf. In der Schicht auftretende Risse bildeten eine Art Wabenmuster auf der Oberfläche (Abb. 42). Beobachtete Spalten zwischen der Schicht und dem SiSiC Ausgangsmaterial (Abb. 41) sind das Indiz für eine schlechte Haftung der Schicht. Die Schichtdicke

variierte und wurde scheinbar mit der Spaltgröße derart ausgeglichen, daß die Oberfläche der Oxidschicht in Richtung Gas, bis auf Blasen, eben war. Vermehrte Blasenbildung in der Schichtoberfläche konnten den Bereichen zwischen den α -SiC-Körnern des Ausgangsmaterials zugeordnet werden. In einigen Fällen bildeten sich über der Schicht ein Belag aus Cristobalit-Nadeln (Abb. 40).

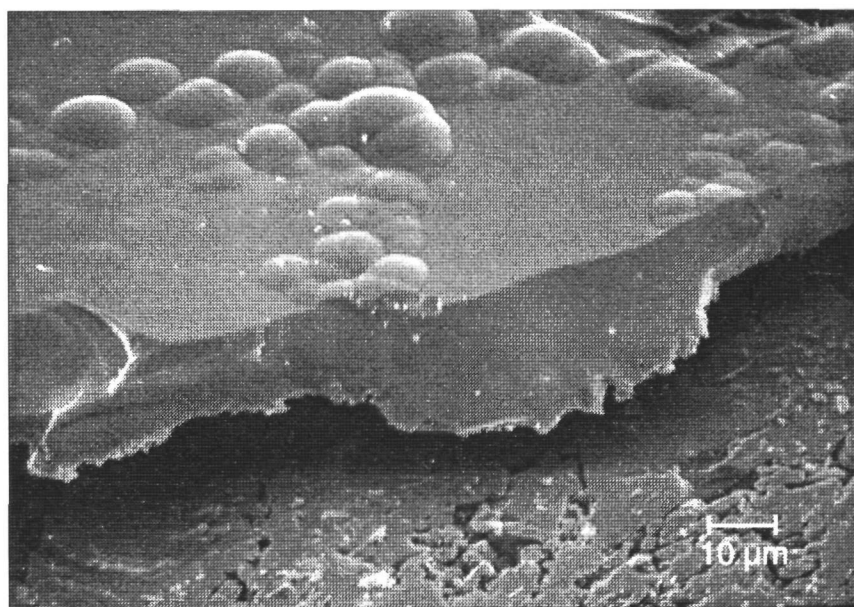


Abb. 43: Angegriffener Probenbereich mit Oxidschichtfragment, Tab. 5: $K_{12/35}$.

Bei 1200°C und einem HCl-Partialdruck von 15 mbar hat sich eine Schicht mit zwei Strukturbereichen gebildet (Abb. 44). An der Grenze zum angegriffenen SiSiC wirkt die Schichtstruktur kristallin und im äußeren Bereich amorph. Solch ein Schichtaufbau wurde auch bei den Oxidationsversuchen gefunden (Kapitel 6.1). Aber im Gegensatz zu den in wasserdampfhaltigen HCl-freien Gasen gebildeten Schichten, konnte bei diesem Korrosionsversuch in der Schicht mit EDS kein Al nachgewiesen werden.

Eine Ausnahme hinsichtlich der Kristallinität bildet die 8 µm dicke Schicht, die sich bei 1100°C und 30 mbar HCl (Tab. 5: $K_{11/30}$) bildete. Dies war die einzige Schicht, bei der röntgenographisch keine neue kristalline Phase nachweisbar war. Bei dem Röntgendiagramm wurde bei niedrigen 2θ -Werten kontinuierlich eine hohe Intensität angegeben, die dann ab einem Wert von $2\theta=23^\circ$ sank. Dieses Verhalten der Intensitäten ist typisch für eine amorphe Phase.

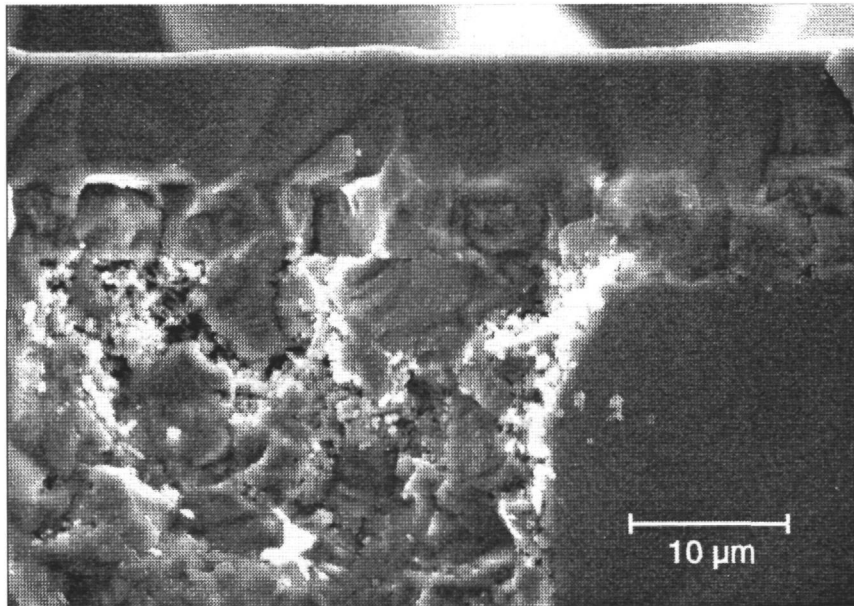


Abb. 44: Bruchfläche einer angegriffenen Probe, Tab. 5: $K_{12/15}$. Zwei in der Struktur unterschiedliche Oxidschichtbereiche sind erkennbar.

Röntgenographisch wurden bei den SiSiC Proben nach den Versuchen: Tab. 5: $K_{12/15}$, $K_{12/15b}$, $K_{12/37}$ und $K_{13/5}$ nicht eindeutig identifizierbare Reflexe bei 2 θ -Werten von 21° und 27,5° festgestellt, die möglicherweise Tridymit zuzuordnen sind.

Bei 1200°C ergab die Betrachtung der Oberflächenveränderung hinsichtlich des HCl-Partialdruckes folgendes: Bei 13 mbar waren Schichtfragmente vorhanden. Bei höherem Partialdruck war eine Schicht erkennbar, die bei 30 mbar nicht mehr vorhanden war. Statt dessen wurde herausquillendes Siliciumoxid (Kugelagglomerat) festgestellt, und bei weiter ansteigendem HCl-Partialdruck bildete sich eine schlecht haftende rissige Schicht.

Wird die Bruchfläche einer angegriffenen Zone des SiSiC Materials betrachtet (Abb. 46), so ist zu erkennen, daß die kleinen SiC-Körner im Vergleich zur nicht angegriffenen Zone (Abb. 45) abgerundet sind. In den Hohlräumen zwischen den Körnern sind feine dendritisch gewachsene Nadeln (vermutlich SiO_2). Der Bruch erfolgt zwischen den großen SiC-Körnern, die unverändert im Vergleich zum Ausgangsmaterial erscheinen (Abb. 47).

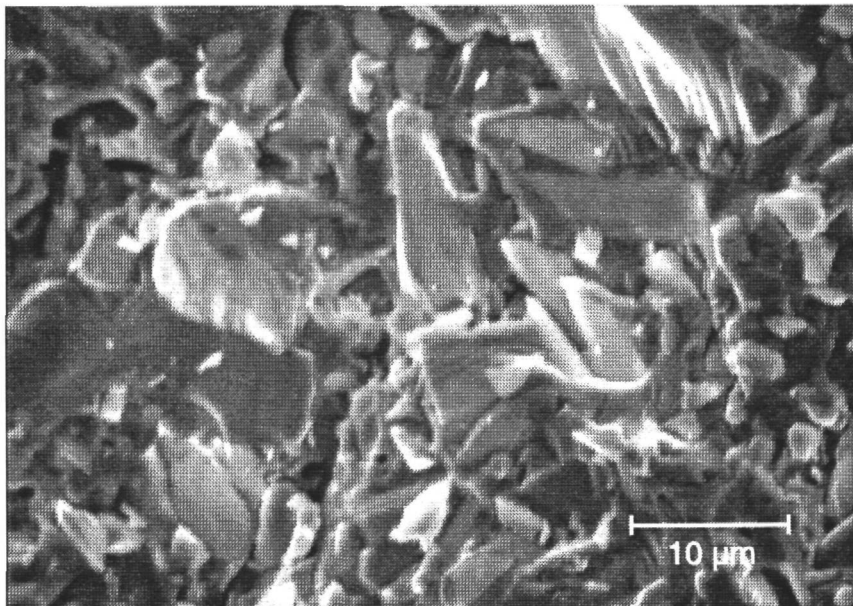


Abb. 45: Bruchfläche einer nicht korrosiv angegriffenen Zone, Tab 5: $K_{12/13}$.

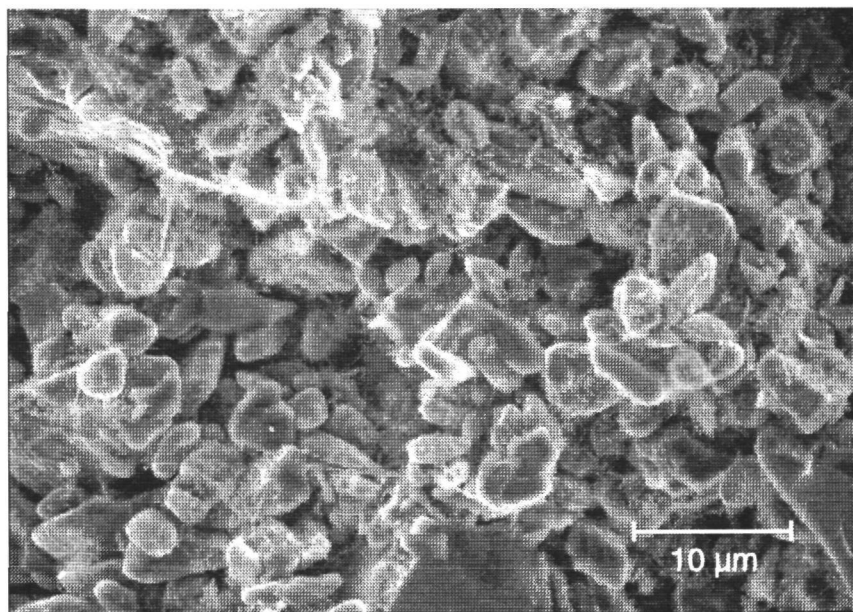


Abb. 46: Bruchfläche einer korrosiv angegriffenen Zone, Tab. 5: $K_{12/13}$.

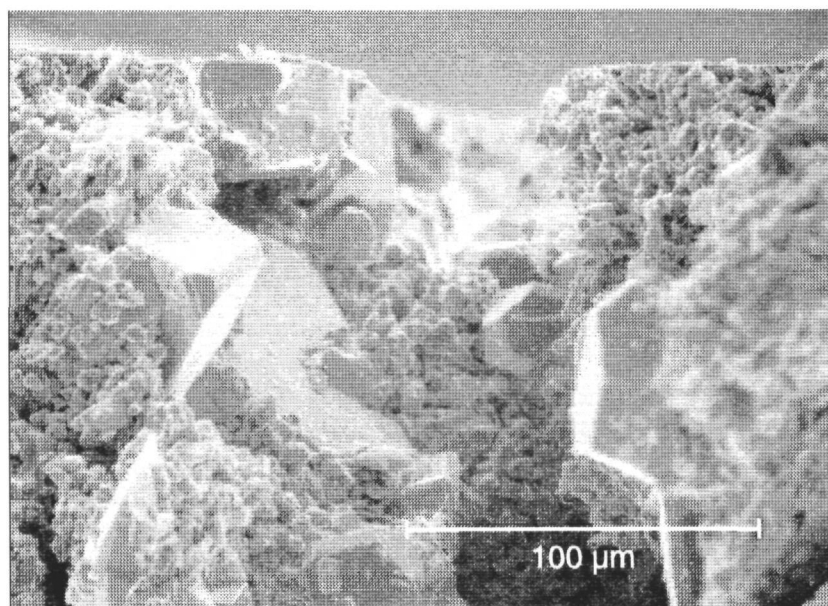


Abb. 47: Bruchfläche einer angegriffenen Probe, Tab. 5: $K_{12/35}$.

Die lichtmikroskopische Betrachtung der Querschliffe zeigt, daß bei korrodierten Proben, nahe der Grenzlinie zwischen aktiver Korrosion und keiner aktiven Korrosion, nicht die gesamte Fläche angegriffen wurde, sondern nur einige Stellen. Bei einer Probe wurde, z. B. von der Probenoberfläche ausgehend stellenweise eine Korrosionstiefe von 250 μm beobachtet und bei derselben Probe war daneben keine aktive Korrosion feststellbar (Abb. 25, S. 45). Dabei scheinen die Bereiche, in denen keine aktive Korrosion erfolgte durch eine dichte, gut haftende SiO_2 -Schicht an der Oberfläche geschützt zu sein. Werden neben diesem geschützten Bereich Risse in der Schicht und etwas weiter davon entfernt nur Schichtstücke an der Oberfläche festgestellt, so ist dies mit dem Auftreten von aktiver Korrosion von SiSiC korrelierbar.

Bei stärker korrosiven Bedingungen entsteht eine ungleichmäßige Korrosionsfront. Die Tiefe, bis zu der die Si-Phase verflüchtigt wird, kann nicht mit dem HCl-Partialdruck korreliert werde.

In Abhängigkeit von Temperatur und HCl-Partialdruck wurde eine Verflüchtigung der Si-Phase beobachtet. Die Grenzwerte, bei denen ein solcher korrosiver Angriff des Grundmaterials erfolgt, sind aus Abbildung 48 zu entnehmen. Der HCl-Gehalt, bei dem eine Korrosion beginnt, nimmt mit zunehmender Temperatur ab.

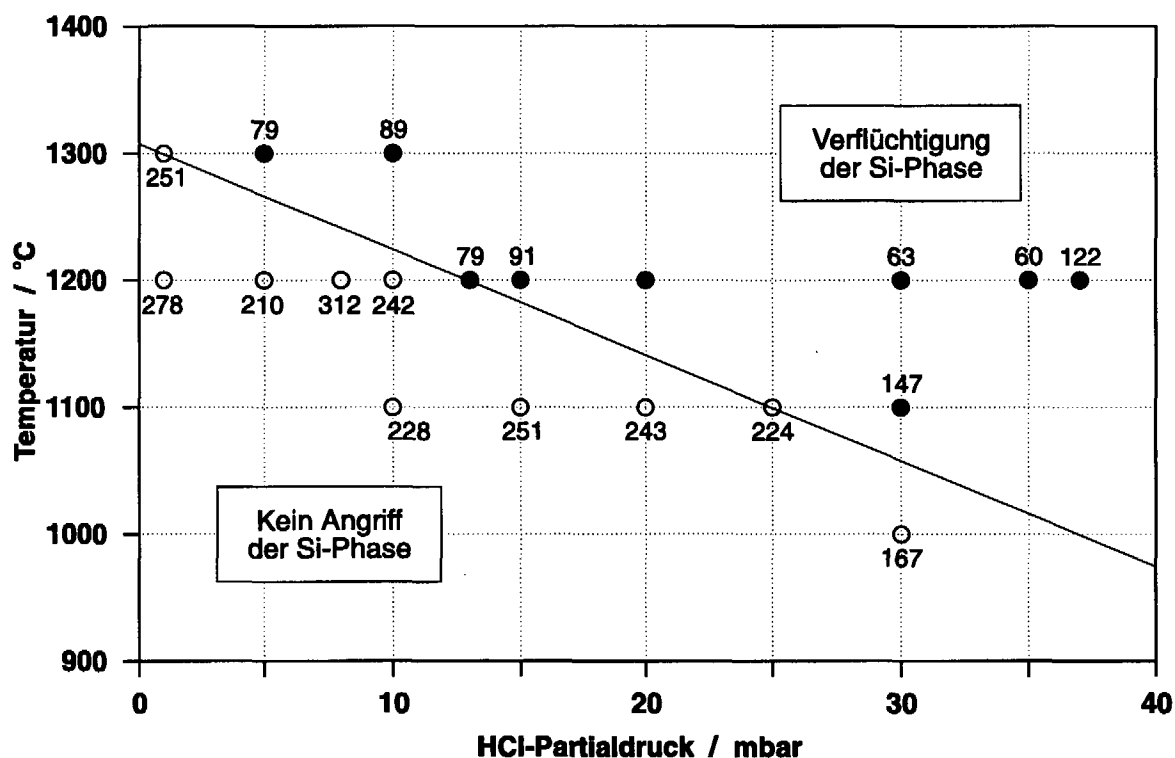


Abb. 48: SiSiC Korrosion nach 168 Stunden in Abhängigkeit vom HCl-Partialdruck ($p_{H_2} = 40$ mbar, $p_{H_2O} = 1$ mbar, Rest N_2). Für jede Versuchsbedingung wird der gemessene Biegebruchfestigkeitswert (in MPa) angegeben.

Aufgrund der Verflüchtigung der Si-Phase sind Hohlräume im SiSiC-Gefüge entstanden, die sowohl zu einem Gewichtsverlust (Abb. 49) als auch zur Herabsetzung der Biegefestigkeit (Abb. 48) führen. Dabei ist anzumerken, daß die im selben Versuch ausgesetzten Proben unterschiedlich stark angegriffen waren. Waren drei Proben nebeneinander im Versuch gelagert (Abb. 21), so war der Angriff an den Seiten zwischen den Proben geringer. Somit war die Massenänderung der mittleren Probe niedriger und die Festigkeit höher als bei den außen liegenden Proben. In Tabelle 5 ist der jeweilige Mittelwert der Massenänderung angegeben. Untersuchungen hinsichtlich der Angriffstiefe, der Schichtdicke und der Struktur beziehen sich immer auf die Oberflächen der Proben.

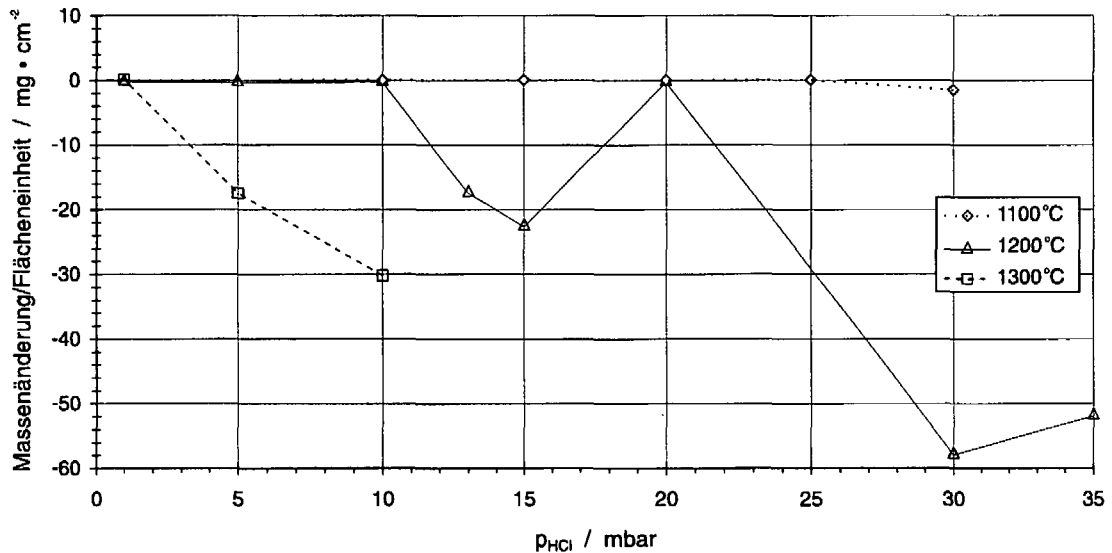


Abb. 49: Massenänderung (Mittelwerte) in Abhängigkeit von dem HCl-Partialdruck und der Temperatur nach 168 Stunden.

6.2.1.2 Konstante HCl-Gehalte - Variation der Korrosionszeit

In Kapitel 6.2.1.1 wurde der Grenzwert für die Korrosion in Abhängigkeit des HCl-Partialdruckes und der Temperatur bei Versuchen von 168 Stunden ermittelt. In diesem Abschnitt soll geklärt werden, ob es eine Zeitabhängigkeit zwischen inertem Verhalten und Korrosion gibt. Außerdem sollte unter den beobachteten korrosiven Bedingungen festgestellt werden, wann die Korrosion beginnt und wie sie über die Zeit verläuft.

Versuche unter Bedingungen, bei denen nach 168 Stunden keine Korrosion beobachtet wurde (Kapitel 6.2.1.1), wurden für Zeiten von bis zu 336 Stunden durchgeführt (Tab. 6: $K_{11/15/336}$, $K_{11/20/271}$). In keinem Fall wurde ein Angriff der Si-Phase festgestellt. Das Verhalten der Proben bezüglich des Gewichts als auch der Festigkeit entsprach dem Verhalten bei 168 Stunden: geringe Gewichtszunahme, keine signifikante Festigkeitsänderung.

Versuch	HCl(g) [mbar]	T [°C]	Dauer [h]	Korrosion	Massenänderung (mittlere Probe) [mg · cm ⁻²]	Festigkeit [MPa]	Bemerkung
K _{12/13/9}	13	1200	9	nein	0,06	198	
K _{12/13/24}	13	1200	24	ja	3,34	195	
K _{12/13/48}	13	1200	48	ja	-29,78	50	
K _{12/13/48f}	13	1200	48f	ja	0,36	201	Regler defekt
K _{12/13/72}	13	1200	72	ja	-11,84	67	
K _{12/13/96}	13	1200	96	ja	-36,24	71	
K _{12/13/168}	13	1200	168	ja	-15,70	875	
K _{12/13/336}	13	1200	336	ja	-7,35	108	
K _{12/13/597}	13	1200	597	ja	1,33	188	
K _{12/20/7}	20	1200	7	ja	-17,05	73	
K _{12/20/24}	20	1200	24	ja	-38,01	46	
K _{12/20/27}	20	1200	27	ja	0,10	176	
K _{12/20/42}	20	1200	42	ja	-37,64	42	
K _{12/20/96}	20	1200	96	ja	-19,15	54	
K _{12/20/168}	20	1200	168	ja	0,03	245	
K _{11/15/169}	15	1100	169	nein	0,10	252	
K _{11/15/336}	15	1100	336	nein	0,03	210	
K _{11/20/168}	20	1100	168	nein	0,03	243	
K _{11/20/271}	20	1100	272	nein	0,04	250	

Tabelle 6: Versuche zur isothermen Korrosion mit Variation der Korrosionszeiten, $p_{H_2} = 40$ mbar, $p_{H_2O} = 1$ mbar, Trägergas N₂.

Um Aussagen über den Verlauf der Korrosion in Abhängigkeit von der Korrosionszeit zu erhalten, wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Dabei wurden bei allen Versuchen nicht vorbehandelte SiSiC Proben für eine bestimmte Zeit korrodiert, der Ofen abgekühlt und die Proben untersucht. Die Bedingungen wurden so gewählt, daß bei einer Auslagerung von 168 Stunden in einem Fall soeben die Verflüchtigung der Si-Phase beginnt und im anderen Fall sich die korrosiven Bedingungen intensiver auswirken. Bei 1200°C wurden Proben einem Gasgemisch mit folgenden Partialdrücken: HCl: 13 und 20 mbar,

H_2 : 40 mbar, H_2O : 1 mbar und N_2 für Zeiten zwischen 7 und 600 Stunden ausgesetzt (Tab. 6). In jedem Versuch wurden drei Proben gleichzeitig ausgelagert. Aus den auf Seite 67 beschriebenen Gründen wurde nur die mittlere Probe für die Darstellung der Ergebnisse verwendet. Die beiden anderen Proben wurden ebenfalls untersucht und wiesen die selben Tendenzen wie die mittlere Probe auf.

Die Massenänderung pro Flächeneinheit (Abb. 50) zeigt für HCl-Partialdrücke von 13 mbar und 20 mbar einen ähnlichen Verlauf. In Abhängigkeit der Korrosionszeit erfolgt zunächst eine steile Gewichtsabnahme gefolgt von einem Sprung, bei dem das Ausgangsgewicht wieder erreicht wird, wonach wieder eine Gewichtsabnahme erfolgt und daran anschließend eine etwas langsamere Gewichtszunahme. Dieselben Tendenzen sind bei der Betrachtung von der Festigkeit pro Korrosionszeit festzustellen (Abb. 51).

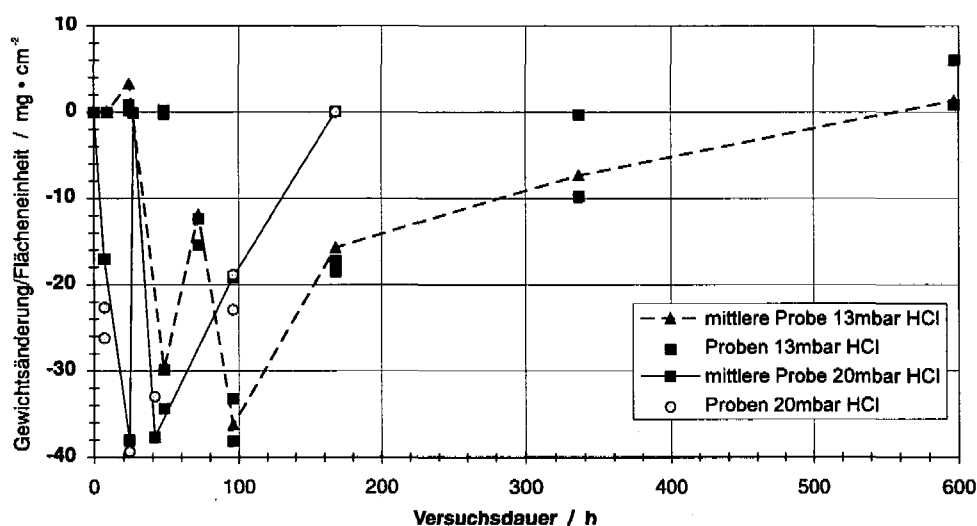


Abb. 50: Massenänderung in Abhängigkeit der Versuchsdauer bei 1200°C.

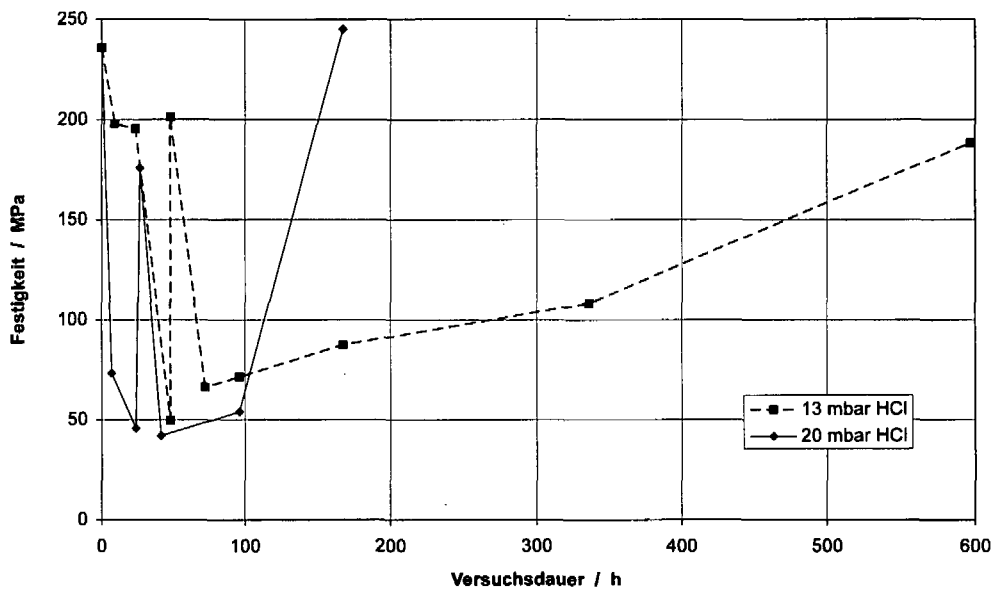


Abb. 51: Biegebruchfestigkeit in Abhängigkeit der Versuchsdauer bei 1200°C.

6.2.2 Voroxidierte Proben

Zur Untersuchung der Schutzwirkung der Oxidschicht bei isothermer Belastung wurden voroxidierte Proben korrosiven Bedingungen (Kap. 6.2.1.1) ausgesetzt. Als Versuchsbedingungen wurden gewählt: eine Temperatur von 1200°C, verschiedene Gasgemische mit HCl-Gehalten von 15, 30 und 35 mbar (Tab: 5: $K_{12/15}$, $K_{12/30}$, $K_{12/35}$). Die Dauer der Versuche betrug jeweils 168 Stunden. Das verwendete Probenmaterial war mit einer dichten Oxidschicht umgebenes ($\equiv$ voroxidiertes) SiSiC (Kap. 6.1). Die Oxidschicht des voroxidierten SiSiC hatte an der Grenze zum SiSiC eine kristalline Phase von 3 μm Dicke, darüber eine amorphe Phase von 7 μm (Tab. 4: $O_{172/1370}$) bzw. 12 μm (Tab. 4: $O_{348/1375}$). Bei einer Probe betrug der kristalline Teil 10 μm und der amorphe 7 μm (Tab. 4: $O_{1800/1200/7}$). In den amorphen Bereichen waren Anteile von Al und K enthalten. Die Oberfläche dieser voroxidierten Proben war glatt und rißfrei.

Um sicherzustellen, daß bei jedem Versuch korrosive Bedingungen herrschten, befand sich jeweils mindestens eine unbehandelte Probe als Referenzprobe neben den voroxidierten Proben im Ofen.

Nach allen Versuchen zeigten die Referenzproben deutlich Korrosion auf. Die Oxidschicht der voroxidierten Proben veränderte sich, wie im folgenden beschrieben wird, aber das SiSiC wurde in keinem Fall angegriffen.

Nach Auslagerung der voroxidierten Proben bei 15 und 30 mbar HCl wiesen die Oberflächen Risse auf. Die lichtmikroskopische Untersuchung dieser Probenoberflächen zeigte eine dünne, durchsichtige, glasige Schicht auf der Probe. Diese Schicht konnte bei der Untersuchung der Bruchflächen mittels des REM ebenfalls festgestellt werden (Abb. 52).

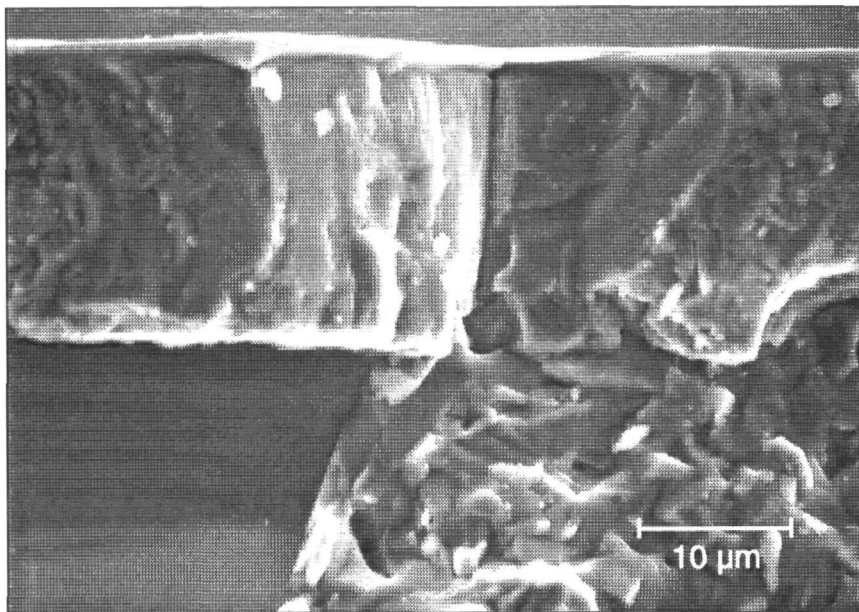


Abb. 52: Bruchfläche einer voroxidierten Probe (Tab. 4: O_{348/1375}) nach isothermer Korrosion, Tab. 5: K_{12/30}.

Bei EDS-Analysen dieser ca. 1 µm dicken Oberflächenschicht konnte kein Al und K gefunden werden. Ausschließlich Si und O wurden identifiziert. Anhand der SNMS-Massenspektren dieser Oberflächenschicht läßt sich sagen, daß der Cl-Gehalt in dieser Schicht unterhalb der Nachweisgrenze (hier < 1 at%) liegt. Vergleichend zu unbehandeltem SiSiC zeigen SIMS-Massenspektren ebenfalls keinen Unterschied der Spurenelemente in der Oberflächenschicht.

In der Schicht zwischen dieser Oberflächenschicht und dem SiSiC konnte neben Si und O eindeutig Al nachgewiesen werden. Die Oxidschicht unter der Oberflächenschicht konnte nicht in einen kristallinen und amorphen Bereich unterteilt werden, wie es bei der voroxidierten Ausgangsprobe der Fall war. Die gesamte Schicht wirkt kristallin (Abb. 52) und rissig. Die auftretenden Risse gehen vom SiSiC bis zu der Oberflächenschicht, wo sie teilweise aufhören. Im Vergleich zu der Oberflächenschicht weist diese Schicht deutlich mehr Risse auf.

Bei der voroxidierten Probe, die einem HCl-Partialdruck von 35 mbar ausgesetzt wurde, waren Fragmente einer dünnen Oberflächenschicht erkennbar (Abb. 53). Aufgrund der Form dieser rißfreien Fragmente wirkt die Oberfläche der Probe, als wäre sie von einer amorphen Oberflächenschicht überdeckt gewesen, die dann aufgrund von Blasenbildung zerstört wurde. Bei EDS-Analysen an diesen Fragmenten konnte nur Si und O identifiziert werden wie bei den oben beschriebenen Versuchen mit niedrigeren HCl-Gehalten. An den Stellen, an denen die Oberfläche nicht mit Fragmenten dieser Oberflächenschicht überdeckt war, konnten deutlich Risse festgestellt werden (Abb. 54). Weiterhin konnten Bereiche mit scheinbar unterschiedlicher Rauigkeit festgestellt werden. In Abbildung 54 erscheinen die rauhen Bereiche heller als die glatten Bereiche. EDS-Analysen der rauhen Bereiche geben neben Si deutlich mehr (nahezu das doppelte) Al und O an als bei den glatten Bereichen. Kalium wurde in keinem Fall gefunden. Die ohne Oberflächenschichtfragmente zu sehende Oberfläche kann der vor dem Versuch aufgetragenen Oxidschicht zugeordnet werden. Der Vergleich der vorher aufgetragenen Oxidschicht, bei der Al und K scheinbar gleichmäßig verteilt waren, mit derselben Schicht nach dem Korrosionsversuch ergibt, daß das Kalium entfernt wurde, das Aluminium konglomerierte und Rißbildung stattfand.

Mittels röntgenographischer Untersuchungen konnten im Vergleich zu den voroxidierten Proben immer höhere Intensitäten der Cristobalitreflexe festgestellt werden. Zusätzlich sind schwach ausgeprägte Mullit-Reflexe vorhanden.

Die Biegebruchfestigkeit der Proben ist mit der des Ausgangsmaterials vergleichbar.

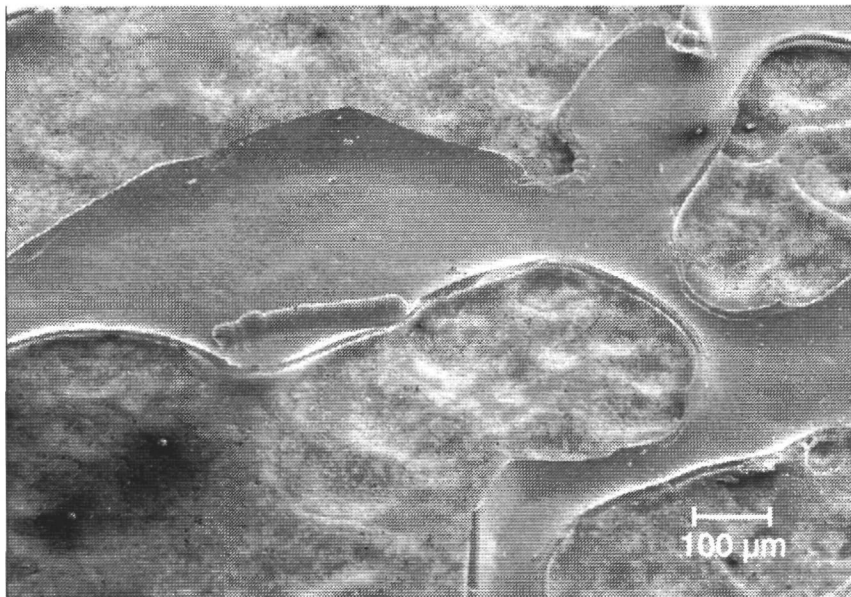


Abb. 53: Oberfläche einer voroxidierten Probe (Tab. 4: $O_{348/1375}$) nach isothermer Korrosion, Tab. 5: $K_{12/35}$.

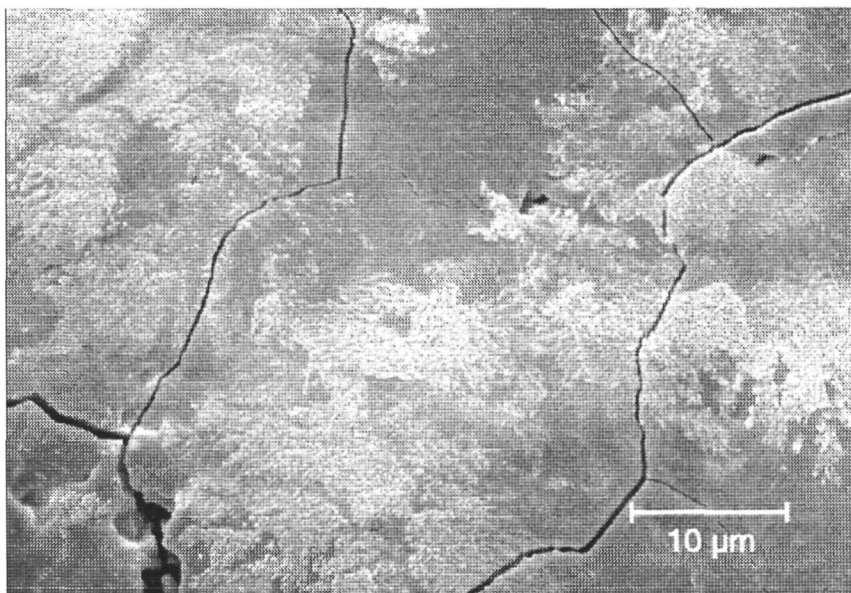


Abb. 54: Oberfläche einer voroxidierten Probe nach isothermer Korrosion, Ausschnitt aus Abb. 53.

Ebenfalls korrosiven Versuchsbedingungen (15, 35 mbar HCl bei 1200°C, Tab. 5: $K_{12/15}$, $K_{12/35}$) wurden Proben ausgesetzt, deren Oxidschicht beschädigt war. Diese Beschädigung wurde mittels Vickers-Härte-Eindrücken hervorgerufen. Festgestellt werden sollte, bis zu welcher Beschädigungstiefe die Schicht ihre Schutzfunktion behält. Aus diesem Grund

wurde auf jeder Probe Eindrücke mit Tiefen von 3 μm bis hin zur Schichtdicke von 20 μm erzeugt. Diese Eindrücke wurden vor dem jeweiligen Versuch fotografiert.

Bei der Probe, die einer Atmosphäre mit 15 mbar HCl ausgesetzt wurde, konnten die Härteeindrücke ab einer Tiefe von 5 μm nach dem Versuch wieder identifiziert werden. Dabei ergab sich nur eine geringfügige Veränderung des Härteeindrucks. Über den Eindrücken konnte eine durchsichtige Schicht festgestellt werden. Die kleineren Härteeindrücke konnten nicht mehr eindeutig identifiziert werden.

Bei der Probe, die dem Gasgemisch mit 35 mbar HCl ausgesetzt wurde, erfolgte eine so starke Veränderung der Oberfläche (s. o.), daß kein Härteeindruck auffindbar war.

Um festzustellen, ob aufgrund der Schichtbeschädigung ein Angriff der Si-Phase des SiSiC erfolgte, wurden die Proben senkrecht zu den Härteeindrücken abgeschliffen. Dabei wurde in μm Schritten die Probe hinsichtlich der Porenbildung, hervorgerufen durch die Reaktion von Si zu flüchtigen Chloriden (Kap. 6.2.1.1), untersucht. Kein Angriff war feststellbar.

6.3 Thermozyklische Korrosionsversuche

Werden durch thermozyklische Belastung in stark korrosiven Bedingungen Defekte in der vor dem Versuch auf SiSiC aufgetragenen dichten SiO_2 -Schicht erzeugt, kann das anwesende HCl aufgrund der Defekte durch die Schicht diffundieren und mit dem Grundmaterial reagieren. Das freie Si wird unter Bildung flüchtiger Chloride angegriffen und hinterläßt Poren (Kap. 6.2.1.1). Auf diese Weise kann nachgewiesen werden, ob die SiO_2 -Schutzschicht bei thermozyklischen Beanspruchungen ihre Schutzwirkung verliert.

Bei diesen Versuchen wurden SiSiC Proben mit unterschiedlicher Vorbehandlung und Si-Proben thermozyklischen Versuchsbedingungen ausgesetzt (Tab. 7). Die Zyklisierung erfolgte zwischen Raumtemperatur und 1000°C in Atmosphären mit 35 und 60 mbar HCl. Die Rampenzeit variierte zwischen 1 und 4 Stunden und die maximale Anzahl der Zyklen war 168. Die SiSiC Proben wurden vor den thermozyklischen Versuchen in wasserdampfhaltigen Atmosphären oxidiert (Kap. 6.1, Tab. 4: $\text{O}_{348/1375}$, $\text{O}_{600/1355}$) oder in

HCl-haltigen Atmosphären korrodiert (Kap. 6.2.1.1, Tab. 5: $K_{x/x}$), so daß sie von einer Oxidschicht umgeben waren. Um sicherzustellen, daß während des jeweiligen Versuches korrosive Bedingungen herrschten, befand sich jeweils mindestens eine unbehandelte SiSiC-Probe als Referenzprobe im Probenhalter. An unbehandelten Si-Proben sollte das Verhalten von reinem Si untersucht werden.

Versuch	Probenmaterial	HCl(g) [mbar]	Rampen- zeit [h]	Anzahl der Zyklen	Kor- rosion	mittlere Massenänderung [mg · cm ⁻²]	Festig- keit [MPa]
T _{35/4/42}	SiSiC	35	4	42	nein	0,07	227
	SiSiC-O _{1355/600}	35	4	42	nein	-0,40	302
	SiSiC-O _{1375/348}	35	4	42	nein	-0,40	254
	SiSiC-K _{12/8}	35	4	42	nein	0,04	262
	SiSiC-K _{11/20}	35	4	42	nein	0,04	275
T _{60/4/42}	SiSiC	60	4	42	ja	-27,77	47
	SiSiC-O _{1355/600}	60	4	42	nein	1,02	229
	SiSiC-O _{1375/348}	60	4	42	nein	1,42	213
	SiSiC-K _{10/35}	60	4	42	ja	-6,57	127
	SiSiC-K _{11/15/336}	60	4	42	ja	-2,97	149
	Si	60	4	42	ja	-190,57	
T _{60/1/42}	SiSiC	60	1	42	ja	-3,72	215
	SiSiC-O _{1355/600}	60	1	42	nein	-0,15	218
	SiSiC-O _{1375/348}	60	1	42	nein	-0,78	
	SiSiC-K _{12/13/9}	60	1	42		-0,79	
	Si	60	1	42	ja	-16,17	
T _{60/4/126}	SiSiC	60	1	126	ja	0,04	239
	SiSiC-O _{1355/600}	60	1	126	nein	-0,47	206
T _{60/1/168}	SiSiC	60	1	168	ja	-3,01	192
	SiSiC-O _{1375/348}	60	1	168	nein	-0,83	186
	SiSiC-K _{12/13/9}	60	1	168	ja	-0,74	210
	Si	60	1	168	ja	-15,37	123

Tabelle 7: Versuche zur thermozyklischen Korrosion von SiSiC, Si und SiSiC, umgeben von einer Oxidschicht, $p_{H_2} = 40$ mbar, $p_{H_2O} = 1$ mbar, Trägergas N_2 .

Bei einem HCl-Gehalt von 35 mbar fand bei keiner Probe ein sichtbarer Angriff der Si-Phase statt. Auf den Referenzproben (unbehandeltes SiSiC) bildete sich eine dünne ($< 1 \mu\text{m}$) Oxidschicht. Bei der Oberflächenbetrachtung konnte die Topographie der Schicht mit den SiC-Körnern des Ausgangsmaterials korreliert werden. In diesen Bereichen war die Schicht glatter als über dem restlichen Material. Somit war das Verhalten identisch mit dem der isothermen Korrosion. Bei den Proben, die vor der Thermozyklisierung der isothermen Korrosion, z. B. Tab. 5: K_{12/13}, ausgesetzt waren, wurde keine signifikante Veränderung der Oberfläche beobachtet. Die Topographie konnte weiterhin mit den SiC-Körnern korreliert werden. Röntgenographisch zeigten sich weder bei den Referenzproben noch bei der vorkorrodierten Probe eine Veränderung nach dieser thermozyklischen Belastung bei 35 mbar HCl.

Die Oberflächen der in Wasserdampf voroxidierten Proben wiesen nach der thermozyklischen Belastung bei 35 mbar HCl keine Risse auf. Untersuchungen der Bruchfläche ergaben, daß die Schicht weiterhin zweigeteilt war, und zwar in einen kristallinen Teilbereich aus Si und O an der Grenze zu SiSiC und in einen amorphen Siliciumoxid Bereich mit Al und K darüber. Die Dicke beider Schichtbereiche war unverändert. Röntgenographisch konnten neben Cristobalit noch Reflexe, die Mullit zugeordnet werden können, festgestellt werden.

Bei einer Erhöhung des HCl-Gehaltes auf 60 mbar erfolgte - unabhängig von der Rampenzeit und der Anzahl der Zyklen - bei den Referenzproben ein Angriff der Si-Phase. Die vor der thermozyklischen Korrosion in wasserdampfhaltiger Atmosphäre gebildete Oxidschicht schützte immer das SiSiC vor einem korrosiven Angriff.

Die Oberflächenuntersuchungen der in Wasserdampf voroxidierten Probe wies bei einem HCl-Partialdruck von 60 mbar unabhängig von der Rampenzeit und der Anzahl der Zyklen (max. 168) keine Risse auf. Nach der Zyklisierung mit einer Rampenzeit von 4 Stunden sind mittels REM anhand der Bruchflächen drei Schichtbereiche deutlich voneinander abgrenzbar (Abb. 55). Wie bei den voroxidierten Proben folgt auf einen kristallinen Schichtbereich (vermutlich wie in den anderen Versuchen Cristobalit) an der Grenze zu SiSiC ein amorph wirkender Schichtbereich. Die Dicke des kristallinen Schichtbereiches hat um ca. 50% auf ca. $6 \mu\text{m}$ nach der Zyklisierung zugenommen. Die Dicke des amorphen Schichtbereiches ist nahezu unverändert im Vergleich vor und nach

der Zyklisierung einer voroxidierten Probe. Neu nach der Zyklisierung ist die ca. 2 μm dicke, amorph wirkende Schicht nach außen zur Gasphase hin. Diese Beobachtungen an der Bruchfläche werden durch TEM-Untersuchungen unterstützt. Ein kristalliner Bereich an der Grenze zu SiSiC ist in Abbildung 56 gezeigt. Auf dem Foto sind senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtete Kristallite mit Zwillingsbildung zu sehen. Nach außen folgt der amorphe Bereich. In Abbildung 57 ist ein anderer Ausschnitt des kristallinen Bereiches zu sehen. Die ca. 450 nm großen rundlichen Kristallite haben Zwillingslamellen. Die Winkel zwischen den Lamellen betragen 90 bzw. 120°C. Dies läßt auf die Umwandlung vom kubischen zum tetragonalen Cristobalit schließen. Bei dieser Umwandlung fallen vierzählige Achsen des kubischen Systems weg, und deshalb erfolgt eine Verzwillingung. Eine beobachtete Texturveränderung in der amorphen Schicht konnte aufgrund der langen Ionenätzzeit bei der Präparation nicht eindeutig dem Versuch zugeordnet werden. Aufgrund von technischen Einschränkungen war es nicht möglich, die Probe so zu präparieren, daß der mit dem REM festgestellte dritte Schichtbereich mit dem TEM sichtbar wurde. Wird die Struktur der Schicht vor und nach der Zyklisierung miteinander verglichen (Abb. 33 mit Abb. 56), so scheint diese bis auf den dritten Schichtbereich unverändert zu sein. Doch ist bei diesem Vergleich zu beachten, daß mit dem TEM nur sehr kleine Bereiche untersucht werden und die Struktur durchaus, z. B. hinsichtlich Einschlüssen an anderen Stellen unterschiedlich sein kann.

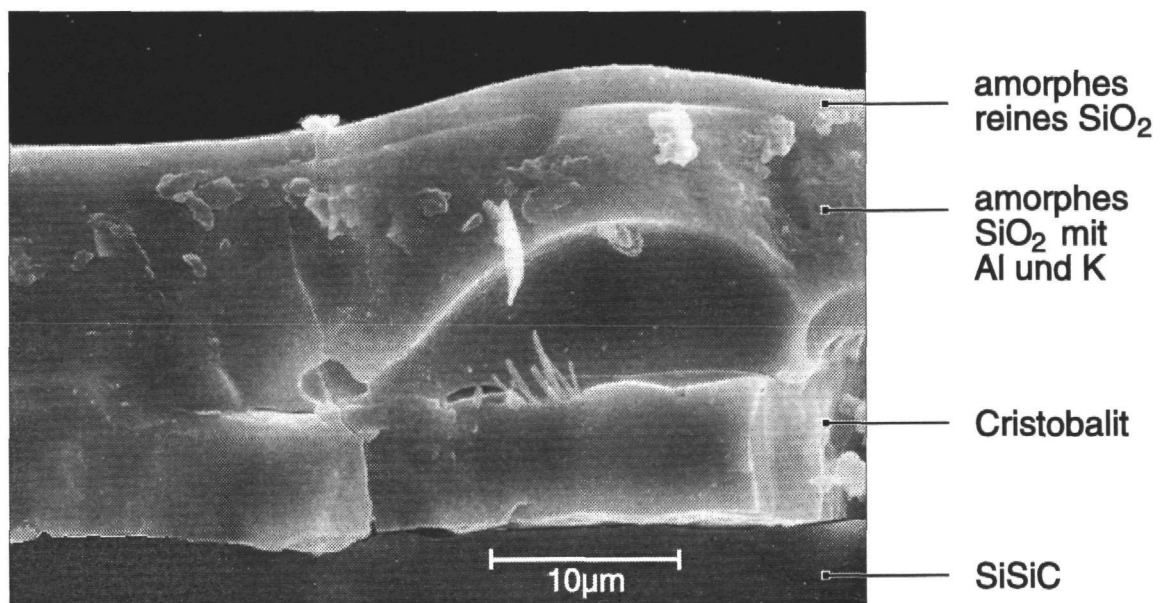


Abb. 55: Bruchfläche einer voroxidierten Probe (Tab. 4: $\text{O}_{600/1355}$) nach thermozyklischer Korrosion, Tab. 7: $\text{T}_{60/4/42}$.

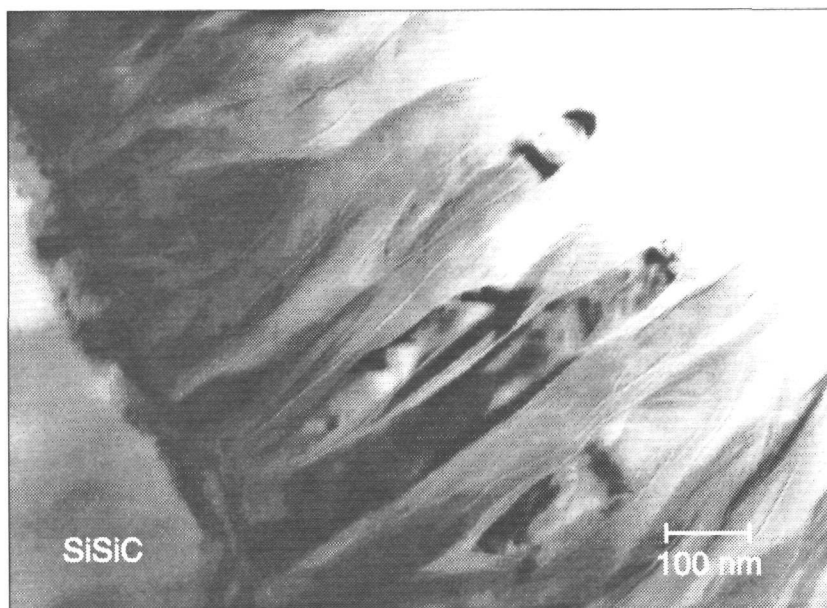


Abb. 56: TEM-Aufnahme des kristallinen Schichtbereiches (Tab. 4: $O_{600/1355}$) nach thermozyklischer Korrosion, Tab. 7: $T_{60/4/42}$, faserige Kristallite senkrecht zur SiSiC-Oberfläche.

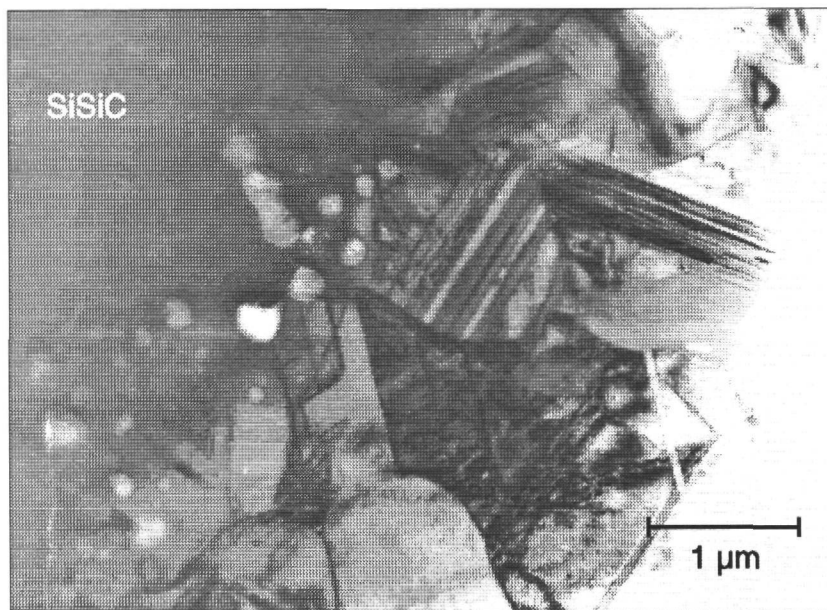


Abb. 57: TEM-Aufnahme des kristallinen Schichtbereiches (Tab. 4: $O_{600/1355}$) nach thermozyklischer Korrosion, Tab. 7: $T_{60/4/42}$, rundliche Kristallite mit Zwillingslamellen.

Mit EDS konnte nur in dem mittleren Schichtbereich Al und K nachgewiesen werden. Beide anderen Schichtbereiche wiesen keine Verunreinigungen auf. Ausschließlich Si und O konnten nachgewiesen werden.

Röntgenographisch konnte bei allen voroxidierten Proben nach der thermozyklischen Korrosion Cristobalit und Mullit ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$) identifiziert werden. Die Röntgenreflexintensitäten der Cristobalit Phase und auch der Mullit-Phase waren mit zunehmenden HCl-Gehalten höher. Bei keiner kristallinen Phase konnte röntgenographisch eine bevorzugte Orientierung festgestellt werden.

Unter den thermozyklischen Korrosionsbedingungen erfolgte bei der Referenzprobe ein Angriff der Si-Phase. Nach dem Versuch $T_{60/4/42}$ (Tab. 7) konnte auf der Probenoberfläche eine rissige Schicht mit Anhäufungen von Kugeln an der Oberfläche festgestellt werden (Abb. 58). Die REM-Untersuchungen der Bruchflächen zeigen, daß die Kugeln mit der Schicht verwachsen sind (Abb. 58). Wie auch bei den unter isothermen Korrosionsbedingungen aufgetretenen Angriffszonen (Kap. 6.2.1.1) sind aufgrund der Reaktion des freien Siliciums zu flüchtigen Spezies Poren entstanden, in denen sich feine Nadeln (vermutlich aus SiO_2) gebildet haben. Mittels EDS wurde sowohl in der Schicht als auch bei den Kugeln nur Si und O nachgewiesen. Röntgenographisch wurde bei diesem Versuch Si_3N_4 als neue Phase nachgewiesen. Eine Siliciumdioxidphase konnte nicht identifiziert werden. Reflexe von kristallinem Si traten ebenfalls nicht auf.

Auch bei der Reduzierung der Rampenzeit auf 1 Stunde (Tab. 7) wurde bei den nicht vorbehandelten SiSiC-Proben das Si angegriffen und eine Schicht gebildet. Röntgenographisch wurde nach diesen Versuchen Si, jedoch kein Siliciumnitrid oder Siliciumdioxid nachgewiesen.

Nach den thermozyklischen Versuchen mit einem HCl-Partialdruck von 60 mbar brachen bei der Si-Probe bereits beim Herausnehmen aus dem Probenhalter aufgrund des Angriffs teilweise Stücke ab. Daher kommt es zu den hohen, in Tabelle 7 angegebenen, Massenverlusten pro Oberfläche. REM Untersuchungen zeigten, daß sich auch auf der Si-Probe eine Schicht gebildet hat. Im Vergleich zu den SiSiC-Proben nach der Zyklisierung ist in diesem Fall die Schicht dicker. Die Oberfläche der Schicht ist in

Abbildung 59 zu sehen. Erkennbar ist eine kugelförmige Wachstumsstruktur. In der Schicht wurde mit EDS nur Si und O identifiziert.

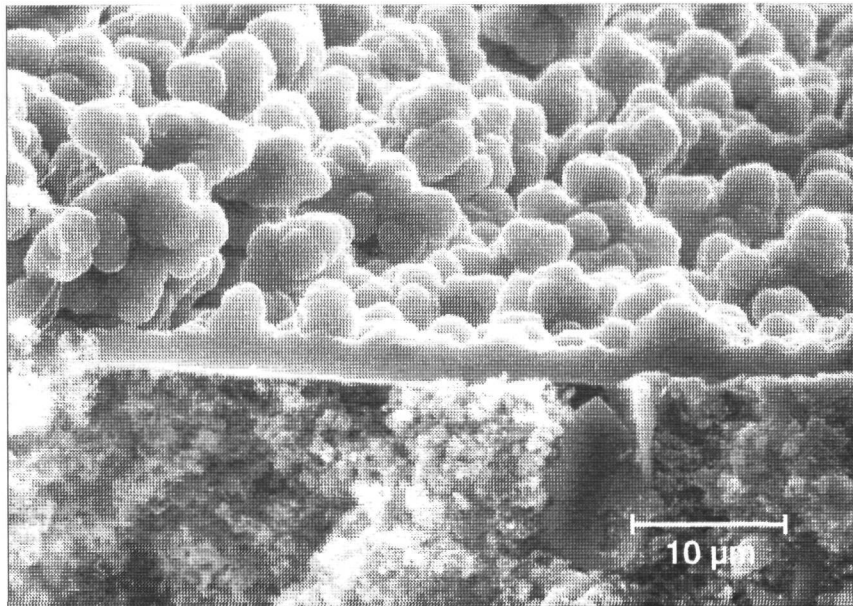


Abb. 58: Bruchfläche einer SiSiC-Probe nach thermozyklischer Korrosion, Tab. 7: $T_{60/4/42}$.

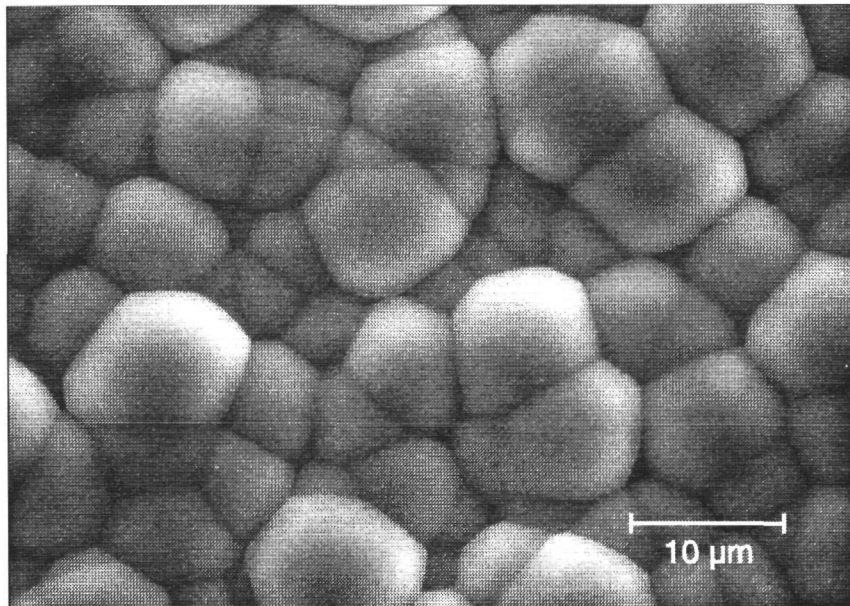


Abb. 59: Oberfläche einer Si-Probe nach thermozyklischer Korrosion, Tab. 7: $T_{60/4/42}$.

7 Diskussion

7.1 Oxidschichten

Bei der Oxidation von SiSiC in wasserdampfhaltigen Atmosphären bildet sich bei Temperaturen ab 1200°C eine zweilagige Oxidschicht. Diese Oxidschicht besteht aus einer kristallinen Teilschicht an der Grenze zu SiSiC und einem amorphen Bereich mit Al- und K-Kontaminationen an der Oberfläche.

Eine zweilagige Oxidschicht wurde bereits beobachtet [91, 105], konnte jedoch nicht erklärt werden. Mit den Ergebnissen dieser Arbeit (Kap. 5.2.1) unter Einbeziehung der Literatur wird das folgende Modell (Abb. 60) zur Entstehung einer solchen Schicht entwickelt. Die Aktivität der Komponenten K und Al ist dabei von besonderer Bedeutung. Der Verlauf dieser Aktivität wird für die jeweiligen Phasen in Abbildung 60 tendenziell angegeben.

Bei der Oxidation von SiSiC bildet sich zunächst eine sehr dünne amorphe Oxidschicht [62]. In einer kontaminationsfreien wasserdampfhaltigen Atmosphäre wurde bei 1000°C experimentell festgestellt, daß aus dem Grundmaterial stammendes Aluminium in die sich bildenden Oxidschicht eingebaut wird. Dabei findet eine Anreicherung zwischen den SiC-Körnern im äußeren Bereich der Schicht statt (Abb. 60, a), welches die Annahmen von Suzuki et al. [91] bestätigt. Daraus läßt sich unter Zuhilfenahme der Ergebnisse von Singhal und Lange [90] schließen, daß das Aluminium im Grundmaterial zwischen den SiC-Körnern vorliegt. An diesen Stellen bildet die Verunreinigung gemeinsam mit dem vorliegenden Si ein Art Glas, dessen Oberflächenspannung niedriger ist als die der Umgebung und aus diesem Grund an der Oberfläche angereichert wird. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff durch ein Al- und K-haltiges Glas ist höher als durch reines SiO₂, und eine dickere Schicht an den kontaminierten Stellen kann erwartet werden (Abb. 60, b), was mit Beobachtungen übereinstimmt [90]. Tatsächlich zeigten die eigenen Untersuchungen (Kap. 5.2.1), daß die gebildete Oxidschicht über den SiC-Körnern dünner und glatter ist, als über dem Rest der Probe. Da davon ausgegangen werden kann, daß nur die Verunreinigungen aus dem oberflächennahen Bereich reagieren und die Gesamtmenge aller Verunreinigungen im SiSiC nur 0,6 Gew.% beträgt, kann nur ein kleiner oberflächennaher Bereich der Schicht so stark

kontaminiert sein, daß die Glasphase stabil ist. Geringe Mengen von Verunreinigungen und auch Wasserdampf fördern die Bildung von Quarz und bei entsprechender Temperatur Cristobalit. In diese SiO_2 -Modifikationen werden die Verunreinigungen nahezu nicht eingebaut. Aus diesem Grund kristallisiert die SiO_2 -Phase, wohingegen die mit Al angereicherte Phase amorph bleibt (Abb. 60, b). Bezüglich der Al- und K-Aktivitäten bedeutet dies, daß diese bei SiSiC und der kristallinen Phase sehr niedrig sind und dann über der amorphen Phase ansteigen. Die Annahme der Kristallisation kann korreliert werden mit der in der Schicht nachgewiesenen Quarz und Cristobalit-Modifikation als auch mit Daten von Sharma et al. [62]. Die Sauerstoffdiffusion in kristallinen SiO_2 Phasen ist um etwa 4 Größenordnungen kleiner als in amorphem SiO_2 [38].

Die Versuche oberhalb 1000°C wurden unter Verwendung eines Pythagorasofenrohrs durchgeführt. Wasserdampf kann Al und K aus dem Ofenrohr lösen. Die entstehenden Hydroxide erreichen die sich bildende Schicht und werden eingebaut [174]. Bis zu einem Molverhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{K}_2\text{O}=1$ wird die Viskosität des Glases erhöht. Bei weiterem Einbau von Al nimmt die Viskosität ab und somit die Sauerstoffdiffusionsgeschwindigkeit zu. So lange der K und Al Anteil in der amorphen Schicht noch nicht gesättigt ist, werden die Kationen in die amorphe Phase eingebaut. Im Verlauf der Al- und K- Aktivität zeigt sich dies in einem Anstieg in der amorphen Phase im Grenzbereich zwischen kristallin und amorph, der dann wieder abflacht. (Abb. 60). Eine Abnahme der Kationenkonzentration von der Oberfläche bis zur kristallinen Phase ist möglich (Abb. 60, c), wird sich jedoch in Abhängigkeit von der Zeit und Kationenmenge ausgleichen (Abb. 60, d). Bei erfolgtem Ausgleich ist die Steigung des Aktivitätsverlaufes am Übergang von kristallin zu amorph maximal (Abb. 60, d), und die Aktivität ist in der gesamten amorphen Phase wesentlich höher als über dem kristallinen SiO_2 . Da die Sauerstoffdiffusion in der kristallinen Phase langsamer geht, erfolgt ein Stau von Sauerstoff an der Phasengrenze zwischen amorph und kristallin. Ein Teil des Sauerstoffs diffundiert bis zum SiSiC, reagiert dort zu SiO (und geringfügig zu CO) und diffundiert wieder nach außen. SiO ist bestrebt weiter mit Sauerstoff zu reagieren. Spätestens an der Phasengrenze zwischen amorph und kristallin ist ausreichend Sauerstoff vorhanden, um SiO_2 zu bilden. Ob sich eine kristalline Phase oder ein Glas an dieser Grenze bildet, hängt von der vorliegenden Kationenkonzentration ab. Der geschwindigkeitsbestimmende Faktor der Oxidation in diesem Stadium ist die

Diffusion durch die kristalline Phase. Da die Kationen kontinuierlich mit dem Gas angeliefert werden, wird ab einer bestimmten Zeit die Kationenkonzentration an der Phasengrenze zwischen amorph und kristallin immer so hoch sein, daß die amorphe Phase bevorzugt gebildet wird und stabil ist. Für das Schichtwachstum bedeutet dies, daß sich bei einer definierten Atmosphäre und konstanter Temperatur eine Schichtdicke der kristallinen Phase einstellt, die dann unabhängig von der Zeit ihre Dicke behält. Der amorphe Schichtteil hingegen wächst mit zunehmender Zeit. Zu bemerken bleibt, daß die zu diesem Zeitpunkt im SiSiC freigesetzten Verunreinigungen nahezu nicht durch die kristalline Schicht diffundieren und im Grenzbereich zwischen SiSiC und kristallines SiO₂ könnte aufgrund der Verunreinigungen eine weitere Phase entstehen oder die Umwandlung von Cristobalit in Tridymit beschleunigen und im Tridymit eingebaut werden. Mit TEM wurde zwar im Grenzbereich zwischen SiSiC und kristallines SiO₂ eine andere Textur festgestellt (Abb. 56), konnte aber nicht als neue Phase identifiziert werden.

Die experimentellen Ergebnisse unterstützen die These von der Zeitunabhängigkeit der kristallinen SiO₂-Schicht. Bei der Oxidation von SiSiC bei 1370°C in wasserdampfhaltigen Atmosphären wurde unabhängig der Versuchsdauer eine ca. 3 µm dicke Cristobalitschicht festgestellt. Die darüber befindliche amorphe Schicht wuchs linear in Abhängigkeit der Zeit (91 bis 600 Stunden) (Abb. 34). Aus dem linearen Wachstum kann man schließen, daß das Wachstum des amorphen Schichtbereiches bestimmt wird durch die Diffusion durch die kristalline Schicht [34]. Auch Madea et al. und Suzuki et al. [105, 91] fanden die Doppelschichtstruktur unabhängig von zyklischen oder isothermen Bedingungen.

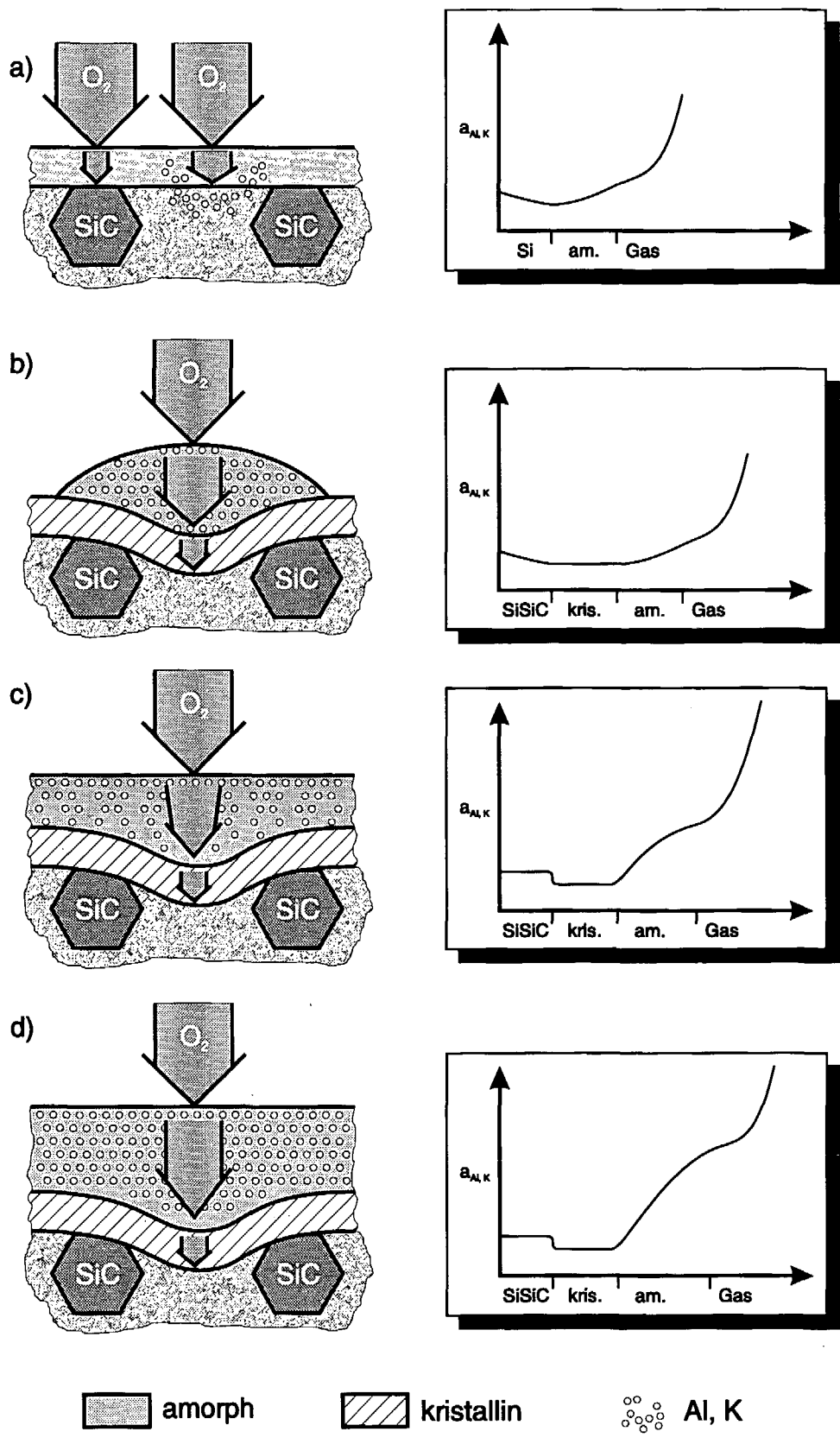


Abb. 60: Modell zur zweilagigen Schichtbildung auf SiSiC in wasserdampf-haltigen Atmosphären.

Bei der Oxidation in derselben Atmosphäre bei 1200°C und einer Dauer von 1800 Stunden machte die Cristobalitschicht eine Dicke von 10 µm und der amorphe Teil ca. 5 µm aus. Die gesamte Schichtdicke entspricht in etwa der Schichtdicke, die bei 1370°C nach 600 Stunden vorhanden war. Aufgrund der niedrigeren Temperatur erniedrigt sich sowohl das Al und K-Angebot an der Schichtoberfläche als auch die Sauerstoffdiffusion durch die Schicht. Bezogen auf das entwickelte Modell bedeutet dies, daß das Kationenangebot an der SiO₂-Phasengrenze zwischen amorph und kristallin erst zu einem späteren Zeitpunkt als bei 1370°C hoch genug ist, um Glas zu bilden. Folglich kann der kristalline SiO₂-Bereich länger wachsen. Experimentelle Bestätigung liefert der Vergleich der beobachteten kristallinen Schichtdicken. Bei 1370°C (91-600 h) beträgt die kristalline Schichtdicke 3 µm und bei 1200°C (1800 h) 10 µm. Wie bereits erwähnt, hemmt der kristalline Bereich die Diffusion um etwa 4 Größenordnungen, womit sich die verhältnismäßig geringe gesamte Schichtdicke erklärt. Der in der bei 1200°C gebildeten Schicht festgestellte relativ hohe Tridymitanteil bestätigt ebenfalls das Modell. Unter Mitwirkung von Fremdionen bildet sich Tridymit aus Cristobalit. Diese Umwandlung ist stark abhängig von der Zeit, und somit bildet sich, wie festgestellt, nach längerer Versuchsdauer mehr Cristobalit.

Vergleicht man die Schichtbildung in HCl-haltigen Atmosphären (Kap. 6.2.1.1) hinsichtlich dieses Modells so läßt sich die Bildung von kristallinem SiO₂ bei stark korrosiven Umgebungen (hoher HCl-Anteil) wie folgt erklären: Der in der Atmosphäre vorhandene Wasserdampf kann zunächst ebenfalls mit dem Aluminiumoxid (Kaliumoxid) des Ofenrohres ein AlOOH_(g) (K₂(OH)_{2(g)}) Zwischenprodukt bilden. Aufgrund des vorhandenen HCl_(g) erfolgt die Reaktion zu AlCl_{3(g)} bzw. KCl_(g). Diese Moleküle sind nicht so reaktiv wie die Hydroxide und werden nicht in die sich bildende Schicht eingebaut. Somit liefert die Gasatmosphäre keine Kationen zur Glasbildung. Die Verunreinigungen im SiSiC werden so wie auch das Si flüchtige Chloride bilden. Bildet sich SiO₂, so liegt dieses amorph vor und schützt das Si und auch die Verunreinigungen vor der Reaktion mit HCl zu flüchtigen Produkten. Das SiO₂ wächst, und aufgrund der Zeit bildet sich Cristobalit, wobei die Kleinstmengen von Verunreinigungen im Grundmaterial mit der Zeit an die Grenzfläche zwischen SiSiC und SiO₂ gelangen und dann die Kristallisation beschleunigen.

7.2 Isotherme Korrosion

Experimentell wurde festgestellt (Kap. 6.2.1.1), daß in einer strömenden Stickstoff Atmosphäre mit einem Wasserstoffpartialdruck von 0,04 bar bei hinreichend hohen HCl-Partialdrücken die Si-Phase des SiSiC-Werkstoffes zu flüchtigen Chloriden reagiert, was zur Porenbildung führt. Der Grenzwert wurde in Abhängigkeit vom HCl-Partialdruck für Temperaturen zwischen 1100°C und 1300°C und Korrosionszeiten von 168 Stunden bestimmt (Abb. 48).

Thermodynamische Berechnungen zur Korrosion wurden in Kapitel 4 erläutert. Dabei wurden in Abbildung 14 die Ergebnisse der Berechnungen für 1200°C, einem Wasserstoffpartialdruck von 0,04 bar und einem HCl-Partialdruck von 0,03 bar graphisch dargestellt. Bei den Experimenten betrug der Wasserdampfpartialdruck im Gas etwa 0,001 bar. Dieser Wert ist in Abbildung 14 durch eine senkrechte Linie bei $\log p_{H_2O} = -3$ markiert. Vergleicht man bei dieser Gaszusammensetzung und Temperatur die freie Reaktionsenthalpie ΔG für die Reaktion von Si zu SiO_2 mit ΔG für die Reaktion von Si zu $SiCl_2$, so gibt die thermodynamische Berechnung der Bildung von SiO_2 den Vorzug. Jedoch darf dabei nicht vergessen werden, daß thermodynamische Berechnungen immer chemische Gleichgewichte in geschlossenen Systemen beschreiben und kinetische Effekte in offenen Systemen nicht berücksichtigen.

Die Gegenüberstellung der thermodynamischen Berechnung mit den experimentellen Ergebnissen zeigt, daß das für die Berechnung vorausgesetzte Gleichgewicht während des Versuches offenbar nicht gegeben ist. Daraus folgt, daß die Koexistenz der SiO_2 -Schicht und einer Verflüchtigung der Si-Phase als Chlorid aufgrund kinetischer Effekte erklärbar ist. Die Konkurrenz zwischen den oxidierenden Molekülen, d. h. der Partialdrücke des Wassers, und den korrodierenden Molekülen, d. h. der Partialdrücke des Chlorwasserstoffs, beeinflußt die Reaktionskinetik mit dem SiSiC.

Unter korrosiven Bedingungen bildeten sich auf dem angegriffenen Material blasige SiO_2 -Schichten, die nach dem Abkühlen mit Rissen durchsetzt waren. Blasen bilden sich nur dann, wenn während des Versuches die Schicht viskos gewesen ist. Aufgrund dieser Viskosität können sich in diesem Stadium keine Risse bilden. Die auf der Schichtoberfläche zu sehenden Risse zeigen bei genauerer Betrachtung, daß diese teilweise durch die

Blasen gehen. Somit entsteht die Rißbildung eindeutig nach der Blasenbildung. Beim Abkühlen der Probe nimmt die Viskosität ab, und die entstehenden Spannungen sind als Rißursache anzusehen.

Die Massenänderung pro Flächeneinheit bei HCl-Gehalten von 13 und 20 mbar in Abhängigkeit der Korrosionszeit (7 bis 600 Stunden) wurde für 1200°C in Abbildung 50 dargestellt. Bei zunehmender Korrosionszeit zeigt sich zunächst eine Massenabnahme, gefolgt von einer Massenzunahme und erneuter Gewichtsabnahme. Daran schließt sich eine langsame Gewichtszunahme an. Bei der Interpretation dieser Ergebnisse muß der Versuchsablauf berücksichtigt werden. Da die Massenänderung nicht kontinuierlich gemessen wurde, repräsentiert jeder Wert die Gewichtsänderung einer anderen Probe. Somit ist nicht eindeutig bestimmt, ob die erste Gewichtsabnahme, gefolgt von einer Gewichtszunahme, ein tatsächliches Verhalten aufgrund der Versuchsdauer ist oder aufgrund äußerer Einflüsse (z. B. die ersten Sekunden des Versuchs, Inhomogenität innerhalb des SiSiC-Rohrmaterials) entsteht. Ergebnisse der Thermogravimetrie [118, 13] zeigen in Chlor-haltigen Gasen ebenfalls unregelmäßige Massenänderungen. In diesen Fällen wird die Unregelmäßigkeit mit Änderungen des SiO₂-Struktur und der Spaltung des Filmes erklärt. Diese Interpretation könnte auch auf die hier vorliegenden Ergebnisse übertragen werden.

In Abbildung 50 wurde die Massenabnahme pro Flächeneinheit dargestellt. Die Massenabnahme der SiSiC Probe in bezug auf entferntes freies Si wird im folgenden betrachtet. Da der Angriff auf das SiC im Vergleich zum Angriff auf das Si wesentlich geringer ist - und somit auch der Einfluß auf die Massenänderung - bleibt dies unberücksichtigt. Bei den maximalen Massenabnahmen wird ca. die Hälfte des freien Si entfernt. Das Ausgangsgewicht der SiSiC Probe kann dann wieder erreicht werden, wenn die Hälfte des noch vorhanden freien Si zu SiO₂ reagiert. Zur Veranschaulichung sei hier erwähnt, daß sich eine SiO₂-Schicht mit einer Dicke bis zu 27 µm theoretisch bilden könnte, wenn das gesamte noch vorhandene freie Si zu SiO₂ reagiert, um eine Schicht zu bilden. Die maximal beobachteten Schichtdicken bei den Proben, die einen korrosiven Angriff zeigten, waren 5 µm. Die Poren, die aufgrund der Verflüchtigung des freien Si entstanden sind, wurden nicht vollständig mit SiO₂ aufgefüllt. Die Biegebruchfestigkeit verhält sich parallel zur Massenänderung pro Flächeneinheit (Abb. 50, Abb. 51). Die Abnahme der Biegebruchfestigkeit ist mittels der entstandenen Poren und Oberflächen-

defekte aufgrund des HCl-Angriffs zu erklären. Eine Verbesserung der Biegebruchfestigkeit bei der Massenzunahme ist die Folge von Ausheilungsprozessen durch die SiO_2 -Bildung. Ohne vollständige Ausheilung der Defekte, also Schließung der Poren und Bildung einer defektfreien Oberfläche, ist die beobachtete Erhöhung der Biegebruchfestigkeit bis zu der Biegebruchfestigkeit des Ausgangsmaterials nicht erklärbar. Da die Schicht rissig ist, kann sie die Festigkeit der Proben nicht erhöhen. Zum Vergleich sei erwähnt, daß nach der Oxidation von SiSiC die Biegebruchfestigkeit nicht signifikant bezüglich der Ausgangsproben erhöht wurde.

Unabhängig davon, ob die erste Massenzunahme erfolgt oder ob die in Abbildung 50 gezeichnete Kurve auszugleichen ist, ist festzuhalten, daß zunächst eine Massenabnahme und daran anschließend eine Massenzunahme erfolgt. Bei der ersten Gewichtsabnahme reagiert das korrosive Gas mit der Oberfläche des SiSiC, an der sich neben SiC freies Si und Verunreinigungen befinden. Bei den in diesem Fall ablaufenden Reaktionen haben die Verunreinigungen keine besondere Bedeutung und werden zur einfacheren Darstellung des Vorgangs weggelassen. Das freie Silicium geht mit dem HCl flüchtige Verbindungen ein und hinterläßt eine unregelmäßige Oberfläche. Bei weiterem Angriff ist die dem HCl-Gas ausgesetzte Oberfläche größer und Pits können gebildet werden. Die Gewichtszunahme durch SiO_2 -Bildung ist in diesem Stadium vernachlässigbar gering.

Für die weitere Reaktion von Si mit dem HCl ist eine Gasdiffusion durch die entstandene Oberflächenporosität notwendig. Die zu Reaktionen zur Verfügung stehende Oberfläche ist deutlich gewachsen. Zu diesem Zeitpunkt erfolgt die SiO_2 -Bildung schneller als die Verflüchtigung, und es kommt zu einer Gewichtszunahme. Das sich bildende SiO_2 schützt das darunter liegende Material vor dem Angriff durch HCl. Sobald sich eine durchgängige Schicht auf dem SiSiC gebildet hat, ist die Sauerstoffdiffusion durch die entstandene Schicht der geschwindigkeitsbestimmende Faktor für das weitere Wachstum. Experimentell bestätigt wird dies durch die geringere Massenzunahme mit steigender Versuchsdauer, was besonders durch die Versuche $K_{12/13/336}$ und $K_{12/13/597}$ (Tab. 6) deutlich wird.

7.3 Verhalten der Oxidschicht unter isothermen und thermozyklischen Korrosionsbedingungen

SiSiC-Proben, die von einer zweischichtigen Oxidschicht umhüllt waren, wurden sowohl isothermen korrosiven Bedingungen als auch thermozyklischen Belastungen in stark korrosiven Bedingungen ausgesetzt (Kap. 6.2.2, 6.3). Die Oxidschicht bestand vor den Versuchen aus einer kristallinen Teilschicht an der Grenze zu SiSiC und einer amorphen Al- und K-haltigen Teilschicht nach außen. Die HCl-haltige Atmosphäre wurde in Abhängigkeit von der Temperatur so gewählt, daß ungeschütztes SiSiC angegriffen werden sollte.

Das wichtigste Ergebnis dieser Versuche ist: Diese Oxidschicht schützt das SiSiC vor einem Angriff durch das HCl-haltige Gas. Die Schutzfunktion ist selbst dann gewährleistet, wenn die Schicht vor den isothermen Versuchen mechanisch beschädigt wird. Die Schutzfunktion versagt auch nicht bei den untersuchten thermozyklischen Belastungen.

Beobachtet wurden Veränderungen der Schicht hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Struktur. Bei der thermischen Auslagerung in HCl-haltigen Atmosphären wurde festgestellt, daß die Schicht nicht inert ist gegen das HCl-haltige Gas. Das in der amorphen Schicht enthaltene schwach gebundene Kalium reagierte mit dem HCl zu flüchtigen Chloriden. Dies zeigte sich darin, daß nach den Versuchen in der Schicht mit EDS und SIMS kein Kalium identifiziert werden konnte. Weiterhin in der Schicht enthalten war Aluminium. Das Kalium in der Glasschicht hat zwei Funktionen: 1. als Netzwerkwandler erniedrigt K die Viskosität und 2. erbringt K den erforderlichen Ladungsausgleich, so daß Al bis zum Molverhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{K}_2\text{O}=1$ mit der Koordinationszahl 4 eingebaut werden konnte, das Si also ersetzen konnte. Wird das Kalium entfernt, kommt es zu einer Umordnung in der Phase. Unterhalb einer bestimmten Kaliumkonzentration wird das Aluminium zum Netzwerkwandler und erreicht die KZ von 6. Dabei wird die Viskosität erniedrigt. Die Nahordnung des Glases besteht nun aus $[\text{AlO}_4]$ -, $[\text{SiO}_4]$ - Tetraedern und $[\text{AlO}_6]$ -Oktaedern. Diese Tetraeder und Oktaeder sind bestrebt, von der metastabilen Phase in eine stabile Phase überzugehen. Eine der Nahordnung entsprechende Struktur und bei über 1000°C stabile Phase ist Mullit ($\text{Al}_8[\text{O}_3(\text{O}_{0,5}\text{OH})/\text{Si}_3\text{AlO}_{16}]$). Aus dem Phasendiagramm $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [175] ist zu entnehmen, daß bei Abnahme der K_2O -Phase Mullit stabil wird. Dieses streßverträgliche Mineral [176] ist das einzige stabile

Aluminiumsilikat im Beisein von wasserfreier Schmelze [177]. Bei allen Proben wurde nach thermischer Behandlung in HCl-haltigen Gasen Mullit identifiziert. Daß diese Phasenbildung in Zusammenhang mit dem HCl-haltigen Gas steht, bestätigt der Versuch, bei dem eine oxidierte Probe nochmals bei 1300°C eine Woche lang in Luft getempert wurde. Nach diesem Versuch konnte kein Mullit nachgewiesen werden.

Ein weiterer Effekt, den das Herauslösen von Kationen mit sich bringt, ist eine Absenkung der Kationenkonzentration an der Grenze zwischen kristallinem SiO_2 und Glas. Wenn an dieser Grenze nicht genug Kationen zur Stabilisierung des Glases vorliegen, erfolgt ein Wachstum der kristallinen Phase (Kap. 7.1). Nach den isothermen Korrosionsversuchen bei 1200°C konnten nach einer Versuchsdauer von 168 Stunden mit REM-Untersuchungen keine fraktographischen Unterschiede wie zwischen den bei der Voroxidation gebildeten Teilschichten festgestellt werden. Nach den thermozyklischen Korrosionsversuchen zwischen Raumtemperatur und 1000°C war weiterhin anhand des Bruchbildes eine Unterscheidung zwischen den Teilschichten möglich. Mit TEM-Untersuchungen wurde festgestellt, daß die äußere Schicht weiterhin amorph ist. Vorstellbar ist, daß aufgrund der höheren Temperatur bei den isothermen Korrosionsversuchen das Kristallwachstum schnell vor sich geht oder daß die Abkühlung ein Kristallwachstum bewirkt, so daß nur wenig von der amorphen Phase nach den isothermen Korrosionsversuchen vorhanden ist. Mit einer Kristallisation der Schicht ist auch die beobachtete Rißbildung in der Schicht nach diesen Versuchen erklärbar.

Nach isothermen und nach thermozyklischen Korrosionsversuchen wurde eine neue SiO_2 -Schicht an der Probenoberfläche beobachtet. Bei den isothermen Versuchen wurde nachgewiesen, daß diese Schicht von außen aufgewachsen ist. Die Entstehung von Oxidschichten wurde in Kapitel 7.1 diskutiert. Dabei wurde darauf hingewiesen, daß die Stelle, an der SiO weiter oxidiert, von dem Sauerstoffpartialdruck abhängig ist. Aufgrund der fortschreitenden Kristallisation sinkt die Diffusionsgeschwindigkeit, und die Reaktionsgrenze SiO zu SiO_2 wird weiter zur Oberfläche hin verschoben, bis daß das Wachstum nur noch im oberflächennahen Bereich stattfindet. Da das Aluminium der ehemals glasigen Teilschicht in diesem Bereich gebunden ist, bildet sich an der Oberfläche zunächst eine amorphe, reine SiO_2 -Schicht. Das weitere Schichtwachstum erfolgt, wie oben diskutiert.

Den thermozyklischen Bedingungen wurden ebenfalls Proben, die von einer Al- und K-freien, sehr dünnen Oxidschicht umgeben waren, ausgesetzt. Diese Schichten verringerten den korrosiven Angriff des SiSiC-Materials im Vergleich zu ungeschütztem Material (Kap. 6.3), konnten aber diesen Angriff nicht vollständig verhindern. Die Separation zwischen HCl und Grundmaterial war somit nicht vollkommen. Aufgrund der thermozyklischen Belastung waren diese Schichten möglicherweise kristallisiert. In dem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 1000°C finden in kristallinem SiO₂ Modifikationsumwandlungen statt. Diese Umwandlungen führen zu Volumenänderungen und folglich zu Spannungen [158]. Aufgrund dieser Spannungen können Risse entstehen, durch die das HCl-Gas zum SiSiC diffundiert. Beim Erwärmen schließen sich diese Risse bzw. heilen aus. Daher erfolgt kein kontinuierlicher Angriff durch das HCl-Gas, womit der geringere Angriff gegenüber ungeschütztem Material erklärt werden kann.

Bei isothermer Belastung bildet sich in Abhängigkeit von p_{HCl} und p_{H_2O} auf SiSiC eine Oxidschicht, die bei fortgeführter isothermer Belastung vor einem weiteren korrosiven Angriff schützt. Wird das SiSiC vor der thermozyklischen Belastung (RT-1000°C) unter korrosiven Gasen (bis 60 mbar HCl) von einer Kationen (Al und K) enthaltenen Oxidschicht umgeben, erfolgt kein korrosiver Angriff des SiSiC. Aufgrund dieser passivierenden Wirkung der Oxidschicht kann das Einsatzgebiet von SiSiC erweitert werden. Bei einigen Anwendungsgebieten, z. B. Müllverbrennungsanlagen könnte vor Prozeßbeginn eine wasserdampfhaltige Atmosphäre in den Reaktionsraum eingeleitet werden, die dort zur Bildung einer schützenden SiO₂-Schicht führt. Durch Anreicherung der wasserdampfhaltigen Atmosphäre oder des SiSiC mit glasbildenden Kationen kann erreicht werden, daß sich eine Glasschicht bildet, die vor korrosivem Angriff bei thermozyklischer Belastung schützt. Die Art und Menge der einzubauenden Kationen ist der korrosiven Atmosphäre anzupassen und muß in Abhängigkeit der Anwendungsbedingungen optimiert werden.

8 Zusammenfassung

Das Oxidationsverhalten von SiSiC wurde in wasserdampfhaltiger Atmosphäre (700 mbar H_2O) bei 1200°C und 1370°C in Abhängigkeit der Zeit (91-1800 h) untersucht. Ebenfalls untersucht wurde das Korrosionsverhalten von SiSiC ohne und mit umgebender Oxidschicht in HCl-haltigen Gasen ($p_{\text{HCl}} = 0\text{-}60$ mbar, $p_{\text{H}_2} = 40$ mbar, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ mbar, $p_{\text{N}_2} = 900\text{-}1000$ mbar) sowohl unter isothermer Belastung (1000-1300°C) als auch unter thermozyklischer Belastung (RT-1000°C, 1-4 h Rampenzeit, 42-168 Zyklen).

Oxidschichten können als Korrosionsbarriere für aggressive Medien wirken. In oxidativen Atmosphären bildeten sich auf SiSiC zweilagige Oxidschichten. Diese Schicht besteht an der Grenze zu SiSiC aus kristallinem SiO_2 , und im Oberflächenbereich aus amorphem K- und Al- enthaltenen Siliciumoxid. Mit Hilfe weiterer Oxidationsversuche wurde ein Modell zur Schichtbildung einer zweilagigen Oxidschicht entwickelt.

In reduzierender Atmosphäre kann HCl-Gas die Si-Phase von SiSiC-Werkstoffen als Chlorid verflüchtigen und damit die Biegebruchfestigkeit senken. An ungeschützten SiSiC Proben wurden die Grenzwerte (z. B. T : 1200°C, p_{HCl} : 13 mbar), bei denen ein Angriff erfolgt, experimentell bestimmt. Festgestellt wurde, daß die Bildung und Morphologie von SiO_2 abhängig von p_{HCl} und der Zeit ist.

Eine Schlüsselrolle bei der Schutzfunktion der Oxidschicht kommt der Struktur und der Zusammensetzung der Schicht zu. Untersuchungen der Schutzfunktion haben gezeigt, daß die Stabilität und Integrität der amorphen Schicht mit K- und Al-Kontaminationen unter den untersuchten isothermen und thermozyklischen Bedingungen gewährleistet ist. Jedoch eingeschränkt ist der Schutz durch reine SiO_2 -Schichten, die sich in HCl-haltiger Atmosphäre bilden, denn diese Schichten schützen zwar bei fortgeführter isothermer Korrosion vor weiterem Angriff, doch versagen sie unter thermozyklischer Belastung. Die Schutzfunktion der Oxidschicht ist abhängig von der Schichtstruktur und läßt sich durch Optimierung auf spezielle Anwendungsbedingungen anpassen. Daraus resultiert ein erweitertes Anwendungsgebiet von SiSiC.

9 Literatur

- [1] T. Haase: *Keramik*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 2. Auflage, 1968
- [2] H. W. Hennicke: Zum Begriff Keramik und zur Einteilung keramischer Werkstoffe. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* **44**, 1967, S. 209-211
- [3] W. Böcker: Siliciumnitrid als Hochleistungswerkstoff - Entwicklung und Anwendungen, Vortrag IWE Kolloquium 9. Feb. 1994, Forschungszentrum Jülich GmbH
- [4] R. Danzer: Properties of Ceramics during High Temperature Applications, (Part One). *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* **70**, [6], 1993, S. 280-286; (Part Two). *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* **79**, [7], 1993, S. 350-356
- [5] R. Röttenbacher, G. Willmann: SiSiC - Ein Material für Hochtemperatur-Wärmetauscher. *Sprechsaal* **116**, 1983, S. 163-167
- [6] W. Heider, R. Förthmann, A. Naoumidis: Corrosion Resistance of SiSiC Tube Material under the Specific Conditions of a Solar Heated Sulfuric Acid-Iodine Process Plant. In: M. Becker, K.-H. Funken, G. Schneider (Ed.): *Solar Thermal Energy Utilization, Final Reports 1990*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **6**, 1992, S. 193-215
- [7] J. Heinrich, J. Huber, H. Schelter, R. Ganz, O. Heinz: Design, Production and Application of Ceramic Heat Exchangers. In: P. Vincenzini (Ed.): *Ceramics Today - Tomorrow's Ceramics*, Elsevier Science Publishers B.V., 1991
- [8] H. Richter, G. Willmann, W. Heider: Ermüdungsverhalten von SiSiC. *Z. Werkstofftech.* **13**, 1982, S. 355-360
- [9] W. Hermel: Stand und Entwicklungstendenzen bei keramischen HL-Werkstoffen. Vortrag Würzburg, November 1994, Bericht: *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* **72**, [1-2], 1995, S. 63-64
- [10] W. T. Reid: Diskussion der Veröffentlichung: A. J. B. Cutler, W. D. Halstead, J. W. Laxton, C. G. Stevens: The Role of Chloride in the Corrosion Caused by Flue Gases and Their Deposits, Transactions of the AME, *Journal of Engineering for Power* **93**, Serie A, [3], 1971, S. 312
- [11] J. E. Marra, E. R. Kreidler, N. S. Jacobson, D. S. Fox: Reactions of Silicon-Based Ceramics in Mixed Oxidation Chlorination Environments. *Journal of the American Ceramic Society* **71**, [12], 1988, S. 1067-1073
- [12] H. Nickel, R. Förthmann: Hot gas corrosion of structural ceramics. *High Temp. Chem. Processes* **2**, 1993, S. 265-275
- [13] M. J. McNallan, S. Y. Ip, S. Y. Lee, C. Park: Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Mixed Oxygen-Chlorine Environments. In: R. E. Tressler, M. J. McNallan (Ed.): *Ceramic Transactions*. **10**, 1990, S. 309-333

-
- [14] C. W. Forrest, P. Kennedy, J. V. Shennan: The Fabrication of self-bonded Silicon Carbide Bodies. In: Proceedings of the 5th Symposium on Special Ceramics, *The British Ceramic Research Association, Special Ceramics* **51**, 1979, S. 99-123
- [15] C. W. Forrest, P. Kennedy: The Fabrication of Refel Silicon Carbide Components by Isostatic Pressing. In: Proceedings of the 6th Symposium on Special Ceramics, *The British Ceramic Research Association, Special Ceramics* **6**, 1974, S. 183-184
- [16] J. N. Ness: Microstructural Evolution in Reaction-Bonded SiC. *J. Mat. Sci.*, **21** [4], 1986, S. 1377-1397
- [17] M. Hahne, M. Rödiger, F. Schubert, H. Nickel: Ermüdungs- und Bauteilversuche an SiSiC-Profilen. *Berichte des Forschungszentrum Jülich*, **2890**, D 82 (Diss. RWTH Aachen), 1994
- [18] J. V. Naidich: The Wettability of Solids by Liquid Metals. *Progress in Surface and Membran Science*, **14**, 1981, S. 353-484
- [19] T. J. Whalen, A. T. Anderson: Wetting of SiC, Si₃N₄ and Carbon by Si and Binary Alloys. *Journal of the American Ceramic Society* **58**, No. 9-10, 1975, S. 396-399
- [20] W. P. Minnear: Interfacial Energies in the Si/SiC System and the Si+C-Reaction. *Com. Am. Ceram. Soc.* C10-11, 1982
- [21] R. Röttenbacher, W. Heider: Siliciuminfiltriertes Siliciumcarbid - ein Siliciumcarbid-Verbundwerkstoff, In: *Technische Keramik Handbuch*, 1. Ausgabe, Vulkan Verlag, Essen, 1988, S. 203-211
- [22] J. C. Brice: Melting Point of Si, Pressure Dependence. In: *Properties of Silicon*. EMIS Datareviews Series No. 4, publ. INSPEC, London-New York, 1988, S. 55-56
- [23] A. Hess: Fügen von SiSiC mit dünnen keramischen Zwischenschichten auf der Basis von YsiAlON. *Fortschritt-Berichte VDI*, Reihe 5, Nr. 283, Düsseldorf: VDI-Verlag, 1992
- [24] U. R. Evans: The Corrosion and Oxidation of Metals: Scientific Principles and practical Application, Edward Arnold Ltd, London
- [25] A. Rahmel, W. Schwenk: *Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen*. Verlag Chemie, Weinheim, New York 1977, S. 1-5
- [26] DIN 50900, Blatt 1, Beuth-Verlag, Berlin 1975
- [27] G. H. Frischat: Korrosion, Handbuch der Keramik. **Gr. III P**, Verlag Schmid GmbH, Freiburg i. Brg., 1974, S. 1-8
- [28] K. G. Nickel: Multiple Law Modelling for the Oxidation of Advanced Ceramics and a Model-Independent Figure of Merit. In: K. G. Nickel (Ed.): *Corrosion of Advanced Ceramics* Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1994, S. 59-71
- [29] E. A. Gulbransen, S. A. Jansson: The High Temperature Oxidation, Reduction, and Volatilization Reactions of Silicon and Silicon Carbide. *Oxidation of Metals* **4** [3], 1972, S. 181-201

- [30] J. E. Antill, J. B. Warburton: Active to passive transition in the oxidation of SiC. *Corrosion Science* **11**, 1971, S. 337-342
- [31] J. W. Hinze, H. C. Graham: The Active Oxidation of Si and SiC in the Viscous Gas-Flow Regime. *Journal of the Electrochemical Society* **123** [7], 1976, S. 1066-1073
- [32] H. Kaufmann, L. Jecklin: *Grundlagen der anorganischen Chemie*. 9. Aufl. Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, Stuttgart, 1982, S. 126-128
- [33] J. M. Blocher, Jr.: Structure/property/process relationships in chemical vapor. *J. Vacuum Sci. Technol.* **11** [4], 1974, S. 680-686
- [34] K. G. Nickel, P. Quirmbach: Gaskorrosion nichtoxidkeramischer Werkstoffe. In: J. Kriegesmann (Ed.): *Technische Werkstoffe*. Deutscher Wirtschaftsdienst Köln 1991
- [35] J. A. Costello, R. E. Tressler: Oxidation Kinetics of Silicon Carbide Crystals and Ceramics: I, In Dry Oxygen. *Journal of the American Ceramic Society* **69** [9], 1986, S. 674-681
- [36] G. Ervin, Jr.: Oxidation behavior of Silicon Carbide. *Journal of the American Ceramic Society*. **41**, 1958, S. 347-352
- [37] J. Schlichting: Siliciumcarbid als oxidationsbeständiger Hochtemperaturwerkstoff. Oxidations- und Heißkorrosionsverhalten, I. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* **56** [8], 1979, S. 196-200
- [38] E. Fitzer, R. Ebi: Kinetic Studies in the Oxidation of Silicon Carbide. In: R. C. Marshall, J. W. Faust, C. E. Ryan (Ed.): *Silicon Carbide*. 1973, S. 320-328, Univ. of South Carolina Press 1974, Columbia
- [39] R. Ebi: *Hochtemperaturoxidation von Siliciumcarbid und Siliciumnitrid in technischen Ofenatmosphären*. Karlsruhe, Diss., 1973
- [40] H. Kim, A. J. Moorhead: Effect of Hydrogen-Water Atmospheres on Corrosion and Flexural Strength of Sintered α -Silicon Carbide. *Journal of the American Ceramic Society* **73** [3], 1990, S. 694-699
- [41] H.-E. Kim, A. J. Moorhead: Effects of Gaseous Corrosion on the Strength of SiC and Si₃N₄. In: R. T. Tressler, M. McNallan (Ed.): *Ceramic Transactions*. **10**, 1990, S. 81-96
- [42] C. Wagner: Passivation during the Oxidation of Silicon at Elevated Temperature. *Journal of Applied Physics* **29** [9], 1958, S. 1295-1297
- [43] P. J. Jorgensen: Effect of an Electric Field on Silicon Oxidation. *Journal of Chemical Physics* **37** [4], 1962, S. 874-878
- [44] J. R. Ligenza, W. G. Spitzer: The mechanisms for Silicon Oxidation in Steam and Oxygen. *Journal Phys. Chem. Solids* **14**, 1960, S. 131-136
- [45] G. Wiebke: Die Oxydation von Siliziumcarbid. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* **37**, 1960, S. 219-226

-
- [46] E. Gugel, H. W. Hennicke, P. Schuster: Zur Bildung der SiO_2 -Schicht auf SiC. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* **46** [9], 1969, S. 481-485
- [47] K. E. Spear, R. E. Tressler, Z. Zheng, D. Du: Oxidation of Silicon Carbide Single Crystals and CVD Silicon Nitride. In: R. E. Tressler, M. McNallan (Ed.): *Ceramic Transactions*. **10**, 1990, S. 1-18
- [48] P. J. Jorgensen, M. E. Wadsworth, I. B. Cutler: Effects of Oxygen Partial Pressure on the Oxidation of Silicon Carbide. *Journal of the American Ceramic Society* **43** [4], 1960, S. 209-212
- [49] D. W. McKee, D. Chatterji: Corrosion of Silicon Carbide in Gases and Alkaline Melts. *Journal of the American Ceramic Society* **59**, 1976, S. 441-444
- [50] B. H. Claussen, M. Flower: An Investigation of the Optical Properties and the Growth of Oxide Films on Silicon. *Journal of the Electrochemical Society* **110** [9], 1963, S. 983-987
- [51] B. E. Deal, A. S. Grove: General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. *Journal of Applied Physics* **36** [12], 1965, S. 3370-3378
- [52] S. C. Singhal: Oxidation kinetics of hot-pressed silicon carbide. *Journal of Materials Science* **11**, 1976, S. 1246-1253
- [53] R. F. Adamsky: Oxidation of Silicon Carbide in the Temperature Range 1200 to 1500°. *Journal Phys. Chem.* **63**, 1959, S. 305-307
- [54] J. E. Antill, J. B. Warburton: Oxidation of Silicon and Silicon Carbide in Gaseous Atmospheres at 1000°C-3000°C. AGARD Conf. Proc., No. 52, NTIS No. AD-702657, 1970, S. 10
- [55] H. Cappelen, K. H. Johansen, K. Motzfeld: The oxidation of silicon carbide in oxygen and in water vapor. Inst. of Inorganic Chemistry, Technical University Trondheim, Norwegen 1963
- [56] R. C. A. Harris: Oxidation of 6H- α Silicon Carbide Platelets. In: R. C. Marshall, J. W. Faust, C. E. Ryan (Ed.): *Silicon Carbide* 1973. Univ. of South Carolina Press 1974. Columbia, S. 329-336; *Journal of the American Ceramic Society* **58** [1], 1975, S. 7-9
- [57] P. J. Jorgensen, M. E. Wadsworth, I. B. Cutler: Oxidation of Silicon Carbide. *Journal of the American Ceramic Society* **42** [12], 1959, S. 613-616
- [58] T. J. Nakatogawa: 160. *Journal of the society of chemical industry Japan*, 1954, S. 348-350
- [59] R. W. Bartlett: Oxide films on betha-silicon carbide. *Journal of the Electrochemical Society* **118** 1971, S. 397-399
- [60] J. A. Costello, R. E. Tressler: Oxidation Kinetics of Hot-Pressed and Sintered α -SiC. *Journal of the American Ceramic Society* **64** [6], 1981, S. 327-331

- [61] M. J. Bennett, G. H. Chaffey: The effect of fissionfragment irradiation upon the oxidation of silicon carbide by oxygen at 950°C, *J. Nucl. Mater.* **39**, 1971, S. 253-257
- [62] K. K. Sharma, O. W. Flörke, E. Gugel, K. Sahl: Verhalten von Siliziumcarbid unter thermisch-oxidativen und hydrothermalen Bedingungen. *Sprechsaal Coburg*, **107**, 1974, S. 418-424
- [63] P. Schuster, E. Gugel: Formation of cristobalite from silicon carbide, *Mat. Res. Bull. SiC-Issue* **4**, 1969, S. S311-S320
- [64] P. Michel, R. Riwan: Etude par diffraction électronique de l'oxidation superficielle des cristaux de carbure de silicium. *Compt. Rend.* **246**, 1958, S. 1542-1544
- [65] P. J. Jorgensen, M. E. Wadsworth, I. B. Cutler: Effects of Water Vapor on Oxidation of Silicon Carbide. *Journal of the American Ceramic Society* **44** [6], 1961, S. 258-261
- [66] J. A. Dillon: The interaction of oxygen with silicon carbide surfaces. In: J. R. O'Connor, J. Smiltens: *Silicon carbide, a high temperature semiconductor*. Pergamon Press, 1959, S. 235-240
- [67] L. U. Ogbuji: Development of oxide scale microstructure on single-crystal SiC. *Journal of Materials Science* **16**, 1981, S. 2753-2759
- [68] K. Konopicky, I. Patzak, H. Dohr: Studien über die chemischen und mineralogischen Verschiebungen der Begleitkomponenten des SiC (Einfluß des Temperaturgefälles im hergestellten Block). *Glas-Email-Keramo-Technik* **23** [3], 1972
- [69] K. Motzfeldt: On the Rates of Oxidation of Silicon and of Silicon Carbide in Oxygen, and Correlation with Permeability of Silica Glass. *Acta Chemica Scandinavica* **18**, 1964, S. 1596-1606
- [70] M. M. Atalla: Properties of Elemental and Compound Semiconductors. In: H. C. Gatos: *Interscience* 1960, S. 164
- [71] B. E. Deal: The Oxidation of Silicon in Dry Oxygen, Wet Oxygen, and Steam. *Journal of the Electrochemical Society* **110**, 1963, S. 527-533
- [72] F. J. Norton, 1961 Transactions of the 8th Vacuum Symposium and 2nd International Congress, Pergamon Press 1962, S. 8-16
- [73] F. J. Norton: Permeation of Gaseous Oxygen through Vitreous Silica. *Nature* **191**, [4789], 1961, S. 701
- [74] H. A. Schaeffer, K. Mühlenbachs: Correlation between oxygen transport in non-crystalline silica. *Journal of Materials Science* **13**, 1978, S. 1146-1148
- [75] H. J. Engell, K. Hauffe: Influence of Adsorption Phenomena on Oxidation of Metals at High Temperatures. *Metall* **6** [11/12], 1952, S. 285-291
- [76] J. Schlichting, J. Kriegsmann: Oxidationsverhalten von heißgepreßtem Siliciumcarbid. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* **56** [3-4], 1979, S. 72-75

-
- [77] S. C. Singhal: Corrosion-resistant structural ceramic materials for gas turbines. In: J. W. Fairbanks, I. MacLkia, Metals and Ceramics Information Center (Ed.): Proceedings of the 1974 Gas Turbine Materials in the Marine Environment Conference; Sci. Paper 74-9D-FORAM-P6, Battelle Columbus Laboratories, Columbus, Ohio, 1975, S. 311-334
- [78] J. W. Fergus, W. L. Worrell: The Oxidation of Chemically Vapor Deposited Silicon Carbide. In: R.E. Tressler, M. McNallan (Ed.): *Ceramic Transactions* **10**, 1990, S. 43-51
- [79] J. Li, P. Evans, A. M. Huntz: Oxidation of SiSiC. *Werkstoffe und Korrosion* **41**, 1990, S. 716-725
- [80] D. M. Mieskowski, T. E. Mitchell, A. H. Heuer: Bubble Formation in Oxide Scales on SiC. *Journal of the American Ceramic Society* **67**, 1984, S. C-17-C18
- [81] K. L. Luthra: Theoretical Aspects of the Oxidation of Silica-Forming Ceramics. In: K. G. Nickel (Ed.): *Corrosion of Advanced Ceramics*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1994, S. 21-34
- [82] J. E. Marra, E. R. Kreidler, N. S. Jacobson, D. S. Fox: Direkt Mass Spectrometric Identification of Silicon Oxychloride Compounds. *Journal of the Electrochemical Society* **135** [6], 1988, S. 1571-1574
- [83] J. L. Smialek, N. S. Jacobson: Mechanism of Strength Degradation for Hot Corrosion of α -SiC. *Journal of the American Ceramic Society* **69**, 1986, S. 741-752
- [84] N. S. Jacobson, J. L. Smialek: Corrosion Pitting of SiC by Molten Salts. *Journal of the Electrochemical Society* **133** [12], 1986, S. 2615-2621
- [85] E. Buchner, O. Rubisch: In: R. C. Marshall, J. W. Faust, C. W. Ryan (Ed.): *Silicon Carbide-1973*. University of South Carolina Press, Columbia, S.C., 1974, S. 428-434
- [86] P. F. Becher: Strenght Retention in SiC Ceramics after Long-Term Oxidation. *Journal of the American Ceramic Society* **66** [8], 1983, S. C-120-C-121
- [87] F. F. Lange: Healing of Surface Cracks in SiC by Oxidation. *Journal of the American Ceramic Society* **53** [5], 1970, S. 290
- [88] T. E. Easler, R. C. Bradt, R. E. Tressler: Strength Distributions of SiC Ceramics After Oxidation and Oxidation Under Load. *Journal of the American Ceramic Society* **64** [12], 1981, S. 731-734
- [89] J. A. Costello, R. E. Tressler: Oxygen Penetration into Silicon Carbide Ceramics during Oxidation. *Ceramics International* **11** [2], 1985, S. 39-44
- [90] S. C. Singhal, F. F. Lange: Effect of Alumina Content on the Oxidation of Hot-Pressed Silicon Carbide. *Journal of the American Ceramic Society* **58**, 1975, S. 433-435

- [91] K. Suzuki, N. Kageyama, K. Furukawa, T. Kanno: Oxidation of Sintered Silicon Carbide with addition of Aluminum Oxide. 2nd International Symposium *Ceramic Materials and Components for Engines* Lübeck-Travemünde, Fed. Rep. of Germany, 14.-17. April 1986
- [92] J. Schlichting: Oxygen transport through silica surface layers on silicon-containing ceramic materials. *High Temperatures-High Pressures* **14**, 1982, S. 717-724
- [93] J. Schlichting: Siliciumcarbid als oxidationsbeständiger Hochtemperaturwerkstoff Oxidations- und Heißkorrosionsverhalten, II. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* **56** [9], 1979, S. 256-261
- [94] H. Suzuki: The Role of Steam, and the Effect of Colour and Polytype of the Crystal on the Oxidation of Silicon Carbide Powders, II. *Journal of the Ceramic Association of Japan* **67** [5], 1959, S. 157-164
- [95] M. Madea, K. Nakamura, T. Ohkubo: Oxidation of Silicon Carbide in Wet Atmosphere. *J. Mater. Sci.* **23**, 1988, S. 81-82
- [96] R. E. Tressler, J. A. Costello, Z. Zheng: Oxidation of Silicon Carbide Ceramics. *Am. Soc. Met.*, Metals Park, Ohio, Conference: Industrial Heat Exchangers, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 6-8- Nov. 1985, S. 307-314
- [97] V. I. Elchin, B. V. Lukin, A. E. Rautbort, A. I. Rekov, V. E. Serebrennikova, I. A. Yavorskii, G. E. Val'yanov, M. D. Malanov: Behaviour of a structural material with a high silicon carbide content in various gaseous media above 2000°K. *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater.* **7**, [8], 1971, S. 1195-1198
- [98] H. Suzuki: Effects of Impurities on the Oxidation of Silicon-Carbide Powders, Studies on the Oxidation of Silicon-Carbide Powders, III. *Journal of the Ceramic Association of Japan* **67** [6], 1959, S. 189-195
- [99] W. von Münch, I. Pfaffeneder: Thermal Oxidation and Electrolytic Etching of Silicon Carbide. *Journal of the Electrochemical Society* **122**, 1975, S. 642-643
- [100] W. von Münch, I. Pfaffeneder: Epitaxial deposition of silicon carbide from silicon tetrachloride and hexane. *Thin Solid Films* **31**, 1976, S. 39-51
- [101] T. H. Elmer: An investigation of the the oxidation of SiC. NEPA-1768, März 1951, *Ref. Nuclear Soc. Abr.* **5**, 1951, S. 547
- [102] W. Völker: Passive Oxidation feuerfester SiC-Werkstoffe, Passive oxidation of refractory SiC materials. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* **63** [7-8], 1986, S. 385-391
- [103] C. J. Clark, G. C. Padgett, J. F. Clements: The oxidation of silicon carbide refractories by the products of combustion of gas. *The British Ceramic Research Association Techn. Note No.* 169, 1971
- [104] P. Schuster, E. Gugel, H. W. Hennike: Zusammenhang zwischen der temperaturabhängigen Änderung des dynamischen Elastizitätsmoduls und dem Gefüge keramischer Mehrphasenwerkstoffe. *Science of Ceramics* **6**, 1973, S. XV 1-20

-
- [105] M. Maeda, K. Nakamura, T. Ohkubo, T. Ishizuka: Oxidation Behaviour of Silicon Carbide under Cyclic and Static Condition. *Ceramics International* **15**, 1989, S. 1-6
- [106] S.-S. Lin: Mass Spectrometric Studies on High Temperature Reaction Between Hydrogen Chloride and Silica/Silicon. *Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology* **123** [4], 1976, S. 512-514
- [107] Y. J. van der Meulen, J. G. Cahill: Effects of HCl and Cl₂ Additions on Silicon Oxidation Kinetics. *Journal of Electronic Materials* **3** [2], 1974, S. 371-389
- [108] Y. J. van der Meulen, C. M. Osburn, J. F. Ziegler: Properties of SiO₂ Grown in the Presence of HCl or Cl₂. *Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology* **122** [2], 1975, S. 284-290
- [109] J. Monkowski, R. E. Tressler, J. Stach: The Structure and Composition of Silicon Oxides Grown in HCl/O₂ Ambients. *Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology* **125** [11], 1978, S. 1867-1873
- [110] J. Monkowski, J. Stach, R. E. Tressler: Phase Separation and Sodium Passivation in Silicon Oxides Grown in HCl/O₂ Ambientes. *Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology* **126** [7], 1979, S. 1129-1134
- [111] M. D. Monkowski, J. R. Monkowski, I. S. T. Tsong, J. Stach, R. E. Tressler: Microstructure Development During the Thermal Oxidation of Silicon in Chlorine Containing Ambients. *Journal of Non-Crystalline Solids* **49**, 1982, S. 201-207
- [112] R. J. Kriegler: The Uses of HCl and Cl₂ for the Preparation of Electrically Stable SiO₂. In: H. R. Huff R. R. Burgen (Ed.): *Semiconductor Silicon*. The Electrochemical Society, New York, 1973, S. 363-384
- [113] R. L. Meek: Residual Chlorine in O₂:HCl Grown SiO₂. *Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology* **120** [2], 1973, S. 308-311
- [114] A. Rohatgi, S. R. Butler, F. J. Feige, H. W. Kraner, K. W. Jones: Chlorine Incorporation in HCl Oxides. *Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology* **126** [1], 1979, S.143-149
- [115] R. J. Kriegler: The Passivating Effect of Chlorine in SiO₂. *Denki Kagaku* **41** [7], 1973, S. 466-475
- [116] K. Hirabayashi, J. Iwamura: Kinetics of Thermal Growth of HCl-O₂ Oxides on Silicon. *Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology* **120** [11], 1973, S. 1595-1602
- [117] D. W. Hess, R. C. McDonald: Investigation of Silicon Etching and Silicon Dioxide Bubble Formation During Silicon Oxidation in HCl-Oxygen Atmospheres. *Thin Solid Films* **42**, 1977, S. 127-131

- [118] S. Y. Ip, M. J. McNallan und M. E. Schreiner: Oxidation of SiC Ceramic Heat Exchanger Materials in the Presence of Chlorine at 1300°C, In: *Ceramic Transactions*. 2, Silicon Carbide '87, The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1989, S. 289-299
- [119] R. Förthmann, H. Naoumidis: Hot-gas Corrosion of Silicon Carbide Materials at Temperatures between 1200 and 1400°C. *Materials Sci. Engin. A* 121, 1989, S. 457-460
- [120] U. Ernstberger, H. Cohrt, F. Porz, F. Thümmel: Oxidation von Silicium-infiltriertem Siliciumcarbid. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* 60, 1983, S. 167-173
- [121] Z. Zheng, R. E. Tressler, K. E. Spear: Carbon Transport Behavior during Oxidation of SiC. 91st Annual Meeting of the American Ceramic Society, April 23-27, 1989, Ceramic engineering and science proceed., Indianapolis, Indiana: 1989 Paper 3-JII, S. 216
- [122] K. L. Luthra: Oxidation of Ceramic Composites. In: R. E. Tressler, M. McNallan (Ed.): *Ceramic Transactions* 10, 1990, S. 183-195
- [123] Y. Shigegaki, T. Sasa, M. Yamawaki: Effect of Grain Boundaries on the Heterogeneous Kinetics in Silicon-Base Ceramics. In: J. Nowotny (Ed.): *Science of Ceramic Interfaces*. Elsevier Science Publishers B. V., 1991, S. 507-524
- [124] E. Minford, J. A. Costello, I. S. T. Tsong, R. E. Tressler: Oxidation Effects on Crack Growth and Blunting in SiC Ceramics. In: R. C. Bradt, A. G. Evans, D. P. H. Hasselmann, F. F. Lange (Ed.): *Fracture Mechanics of Ceramics* Vol.6: Measurements, Transformations, and High-Temperature Fracture, Plenum Press. New York-London, 1981, S. 511-522
- [125] Takayuki Narushima, Takashi Goto, Toshio Hirai: High-Temperature Passive Oxidation of Chemically Vapor Deposited Silicon Carbide. *Journal of the American Ceramic Society* 72 [8], 1989, S. 1386-1390
- [126] R. Förthmann, A. Naoumidis: Influence of the high temperature corrosion by different gaseous environments on the bending strength of silicon carbide materials. *Werkstoffe und Korrosion* 41, 1990, S. 728-733
- [127] T. E. Easler, R. C. Bradt, R. E. Tressler: Effects of Oxidation and Oxidation Under Load and Strength Distributions of Si₃N₄. *Journal of the American Ceramic Society* 65 [6], 1982, S. 317-320
- [128] R. E. Tressler: Environmental Effects on Long Term Reliability of SiC and Si₃N₄ Ceramics. In: R.E. Tressler, M. McNallan (Ed.): *Ceramic Transactions*. 10, 1990, S. 99-124
- [129] S. Y. Ip, M. J. McNallan, D. S. Park: Active Oxidation of SiC-Based Ceramics in Ar-2%Cl₂-O₂ Gas Mixtures at 1000°C. *Journal of the American Ceramic Society* 75 [7], 1992, S. 1942-1948

-
- [130] M. J. McNallan, S. Y. Lee, P. P. Hsu: Oxidation of Silicon Based Ceramics in the Presence of Alkali Haides, In: K. G. Nickel (Ed.): *Corrosion of Advanced Ceramics*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1994, S. 189-202
- [131] D. W. Hess, B. E. Deal: Kinetics of the Thermal Oxidation of Silicon in O_2/HCl Mixtures. *Journal of the Electrochemical Society* **124**, 1977, S. 735-739
- [132] R. C. Evans: *Einführung in die Kristallchemie*. New York, de Gruyter, 1976
- [133] H. v. Wartenberg: Über die Reduktion der Kieselsäure. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **79**, 1913, S. 71-87
- [134] O. W. Flörke: Die Modifikationen von SiO_2 . *Fortschritte der Mineralogie* **44**, 1967, S. 181-230
- [135] Al. Weiss, Ar. Weiss: Über eine neue Siliziumdioxid-Modifikation mit Faserstruktur und Kettenmolekeln. *Naturwiss.* **43**, 1954, S. 12
- [136] Al. Weiss, Ar. Weiss: Zur Kenntnis der faserigen Siliziumdioxid-Modifikation. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **276**, 1954, S. 95-112
- [137] R. B. Sosman: New and Old Phases of Silicon. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **54**, 1955, S. 655-670
- [138] V. G. Hill, R. Roy: 29.-Silica Structure Studies, VI. On Tridymites. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **57**, 1958, S. 496-510
- [139] O. W. Flörke: Die Kristallarten des SiO_2 und ihr Umwandlungsverhalten. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* **38**, 1961, S. 89-132
- [140] J. T. Randall et al. *Zeitschrift Krist. Miner. Petrogr.* **86**, 1930, S. 196
- [141] W. H. Zachariasen: The Atomic Arrangement in Glass. *Journal American Chem. Soc.* **54**, [10], 1932, S. 3841-51; *Ceram. Abs.* **12** [4], 1933, S. 145
- [142] B. E. Warren, H. Krutter, O. Morningstar: Fourier Analysis of X-Ray Patterns of Vitreous SiO_2 and B_2O_3 . *Journal of the American Ceramic Society* **19** [7], 1936, S. 202-206; reprinted *ibid.* **75** [1], 1992, S. 11-15
- [143] F. Oberlies, A. Dietzel: Über die Struktur des Quarzglases. *Glastechnische Berichte* **30** [2], 1957, S. 37-42
- [144] A. Dietzel: Glasstruktur und Glaseigenschaften. *Glastechnische Berichte* **22**, 1948, S. 41-86 und S. 212-224
- [145] H. A. Schaeffer: *Sauerstoff- und Siliciumdiffusion in silicatischen Gläsern*. Erlangen 1980, Habilitationsschrift
- [146] A. Smekal: Ueber den Zerreißvorgang der Gläser. *Glastechnische Berichte* **13** [5], 1935, S. 141-151; *Erg. d. exakt Naturw.* **15**, 1936, S. 112
- [147] A. Smekal: Ueber die Natur der mechanischen Festigkeitseigenschaften der Gläser. *Glastechnische Berichte* **15** [7], 1937, S. 259-270

-
- [148] C. Hirayama, F. E. Camp: The effect of fluorine and chlorine substitution on the viscosity and fining of soda-lime and potassium-barium silicate glass. *Glass Technology* **10** [4], 1969, S. 123-127
- [149] J. A. Costello, R. E. Tressler: Isotope Labeling Studies of the Oxidation on Silicon at 1000° and 1300°C. *Journal Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology* **131** [8], 1984, S. 1944-1947
- [150] E. L. Williams: Diffusion of Oxygen in Fused Silica. *Journal of the American Ceramic Society* **48** [4], 1965, S. 190-194
- [151] E. W. Sucov: Diffusion of Oxygen in Vitreous Silica. *Journal of the American Ceramic Society* **46** [1], 1963, S. 14-20
- [152] R. Haul und G. Dümbgen: Untersuchung der Sauerstoffbeweglichkeit in Titandioxyd, Quarz und Quarzglas mit Hilfe des heterogenen Isotopenaustausches. *Zeitschrift für Elektrochemie* **66** [8/9], 1962, S. 636-641
- [153] J. D. Cawley: Oxygen Diffusion in Silica and Corrosion of Ceramics. In: K. G. Nickel (Ed.): *Corrosion of Advanced Ceramics* Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1994, S. 35-46
- [154] H. Du, C. A. Houser, R. E. Tressler, K. E. Spear, C. G. Pantano: Isotope Studies of the Oxidation of Si_3N_4 and Si using SIMS. *Journal of The Electrochemical Society* **137** [2], 1990, S. 741-742
- [155] R. Schachtner und H. G. Sockel: Study of oxygen diffusion in quartz by activation analysis. Proc. 8th Int. Symp. Reactivity Solids, Göteborg, 1976, S. 605-609
- [156] H. Shiraki: Silicon Device Consideration on Grown-in and Process Induced Defect and Fault Annihilation. In: H. R. Huff und E. Sirtl (Ed.): *Semiconductor Silicon 1977*. The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, PV77-2, Princeton, New York 1977, S. 546-558
- [157] O. W. Flörke: Der Einfluß der Alkali-Ionen auf die Kristallisation des SiO_2 . *Fortschritte der Mineralogie* **32**, 1953, S. 33-35
- [158] H. Salmang, H. Scholze: *Keramik*, Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1982
- [159] W. L. DeKeyser, R. Cyprès: Beitrag zum Studium der Bildung des Tridymits. Mineralisatorwirkung von Feldspat und Kaolin auf die Umwandlung des Quarzes. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* **38**, 1961, S. 303-308
- [160] W. Baumgart: Refractories. In: W. Baumgart, A. C. Dunham, G. Ch. Amstutz (Ed.) With the collab. of J. Estel, U. Keppler, D. Knöfel, H.-J. Krause, K.-H. Schüller, E. Wege: *Process Mineralogy of Ceramic Materials* Ferdinand Enke Publishers Stuttgart 1984, S. 81-103
- [161] D. R. Uhlmann: A Kinetic Treatment of Glass Formation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **7**, 1972, S. 337-348

-
- [162] W. Baumgart: Glass. In: W. Baumgart, A. C. Dunham, G. Ch. Amstutz (Ed.) With the collab. of J. Estel, U. Keppler, D. Knöfel, H.-J. Krause, K.-H. Schüller, E. Wege: *Process Mineralogy of Ceramic Materials* Ferdinand Enke Publishers Stuttgart 1984, S. 28-50
- [163] A. R. West: *Solid State Chemistry and its applications*. John Wiley & Sons Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1989
- [164] G. H. Frischat: *Ionic Diffusion in Oxide Glasses*. Trans Tech Publications, 1976
- [165] P. W. McMillan: *Glass-Ceramics*. Academic Press, London, New York, San Francisco 1979
- [166] O. Kubaschewski, C.B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press New York 5, 1979
- [167] K. G. Nickel, H. Nickel, R. Förthmann, F. Porz: Recommendations for the Conduction of Corrosion Tests on Ceramic Materials. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* **71** [10], 1994, S. 624-631
- [168] F. T. J. Keetman, Y. J. Stockmann, R. W. Steinbrech, H. Nickel, M. Van de Voorde: *Influence of Temperature and Oxidation on the Fracture Strength of SiSiC-Ceramics*. Interner Bericht, KFA-IWE-IB-4/95, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1995
- [169] P. P. Bock: Temperaturwechselbeanspruchung keramischer Werkstoffe durch Luftabschreckung. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* **51**, 1974
- [170] J. T. Waber, G. E. Sturdy, E. M. Wise, C. T. Tipton, Jr.: Spectrophotometric Study of Oxidation of Tantalum. *Journal Electrochemical Society* **99** [3], 1952, S. 121-129
- [171] DIN 51 110 Teil 1 und 2: Entwurf für die Prüfung von keramischen Hochleistungskeramiken, 4-Punkt-Biegeversuch bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen
- [172] W. v. Engelhardt, S. Haussühl: Festigkeit und Härte von Kristallen. *Fortschritte der Mineralogie* **42**, [1], 1965, S. 5-49
- [173] H. Klapper: Mikrohärte von Kristallen, Umdruck Kristallographisches Fortgeschrittenenpraktikum, Inst. f. Kristallographie, RWTH Aachen 1987
- [174] Y. J. Stockmann, S. Ullmann-Papst, G. Kleist, R. W. Steinbrech, H. Nickel, Mechanische Eigenschaften von SiO₂-Schichten auf SiSiC. In: R. Telle, P. Quirnbach (Ed.): *Korrosion und Verschleiß von keramischen Werkstoffen*. Deutsche Keramische Gesellschaft 1994, S. 77-84
- [175] E. F. Osborn, A. Muan: Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems, Plate 5, American Ceramic Society und E. Orton, Jr., Ceramic Foundation, 1960
- [176] H. Schröcke, K. L. Weiner: *Mineralogie*. Walter de Gruyter, Berlin New York, 1981
- [177] M. Matthes: *Mineralogie*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1983

10 Anhang

10.1 Bestimmung des H_2O -Partialdruckes

Mit einer Lambda-Sonde wird bei verschiedenen Temperaturen mit dem angeschlossenen Meßgerät die Elektromotorische Kraft (EMK) gemessen. Diese Werte werden den Temperaturen zugeordnet, bei denen sie gemessen wurden.

Die Elektromotorische Kraft (EMK) der Meßkette

$$(O_2)_{gas} / Pt / (Zr, Y) O_{2-x} / Pt / (O_2)_{gas} = Luft \quad (15)$$

ergibt sich mittels der Nernst-Gleichung zu:

$$EMK = \frac{Rt}{4F} [\ln p_{O_2(Luft)} - \ln p_{O_2(Gas)}] \quad (16)$$

Durch Umformen ergibt sich:

$$\ln p_{O_2(Gas)} = \ln p_{O_2(Luft)} - \frac{EMK \cdot 4F}{RT} \quad (17)$$

Unter Verwendung der folgenden Konstanten: R = universelle Gaskonstante, F = Faraday'sche Konstante

$$p_{O_2(Luft)} = 0.0209 \text{ bar}$$

$$R = 8.3144 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$F = 96.2846 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Volt}^{-1}$$

sowie der folgenden gemessenen Werte:

$$T = (700 + 273.15) \text{ K}$$

$$EMK = 1.09 \text{ Volt}$$

ergibt sich:

$$p_{O_2(Gas)} = 7,4 \cdot 10^{-25} \text{ bar}$$

Die freie Reaktionsenthalpie der Reaktion $(\text{H}_2\text{O})_g = (\text{H}_2)_g + \frac{1}{2} (\text{O}_2)_g$ ist:

$$\Delta G_R = RT \ln \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (18)$$

Mit:

$$\Delta G = A + BT \log T + CT \quad (19)$$

unter Verwendung der Konstanten:

$$A = 58900 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$B = 0$$

$$C = -13.1 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

sowie der gemessenen Temperatur, 973,15 K, ergibt sich:

$$\Delta G_R = 193,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Weiterhin gilt die Gleichung:

$$\Delta \overline{G}_{\text{O}_2} = RT \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{ges}}} \quad (20)$$

mit den Werten:

$$p_{\text{O}_2} = 7,4 \cdot 10^{-25} \text{ bar}$$

$$p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$$

ergibt sich:

$$\Delta G_{\text{O}_2} = -449,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Weiterhin gilt:

$$\Delta \overline{G}_{O_2} = 2RT \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} - 2\Delta G_R \quad (21)$$

Mittels Einsetzen der bisher berechneten Werte und $p_{H_2} = 40 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$ ergibt sich der gesuchte Wert zu:

$$p_{H_2O} = 0.8 \cdot 10^{-3} \text{ bar.}$$

Bei diesem, aus Messungen ermittelte Wasserdampfpartialdrucke, ist zu berücksichtigen, daß aufgrund der Aggressivität des HCl-Gases gegenüber der Sonde dieses Gas während der Messung abgedreht bleiben mußte. Somit somit strömte nur N_2 und H_2 während der Messung, und eine Datenaufnahme während des Versuches nicht möglich.

Als Ergebnis der Messungen und Auswertung ist festzuhalten, daß während der Versuche $p_{H_2O} \approx 1 \text{ mbar}$ ist.

Von der Firma Merck wird bei der Verwendung von Calciumchlorid als Trocknungsmittel ein Restwassergehalt von 0,2 mg H_2O -Dampf pro Liter getrockneter Luft angegeben. Dies entspricht einem Wasserdampfpartialdruck von 2,31 mbar (bei Raumtemperatur) und zeigt, daß die gemessene Größenordnung richtig ist und das verwendete Gas weniger Wasser enthält als mit diesem Trocknungsmittel maximal aufgenommen werden kann.

10.2 Thermodynamische Berechnungen

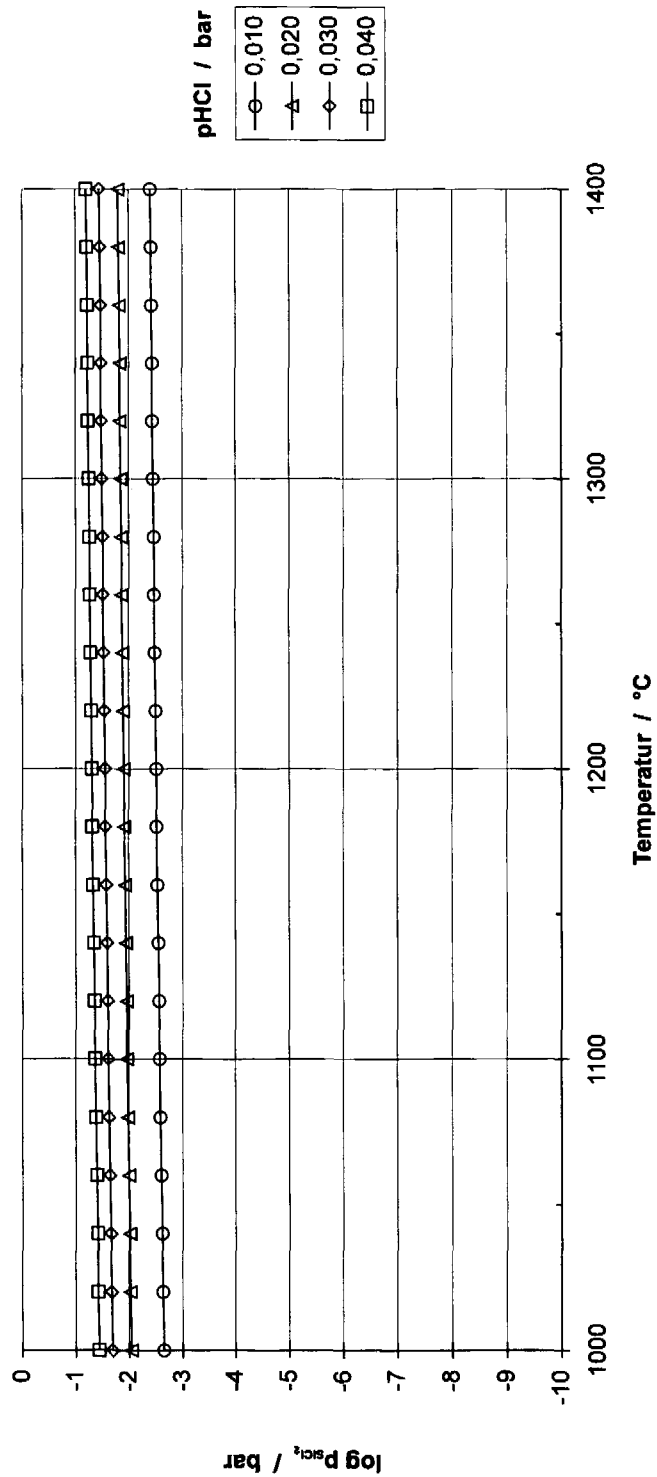


Abb. 61: Thermodynamische Berechnung zu
 $[\text{Si}] + 2(\text{HCl}) = (\text{SiCl}_2) + \text{H}_2$, mit $p_{\text{H}_2} = 40 \text{ mbar}$.

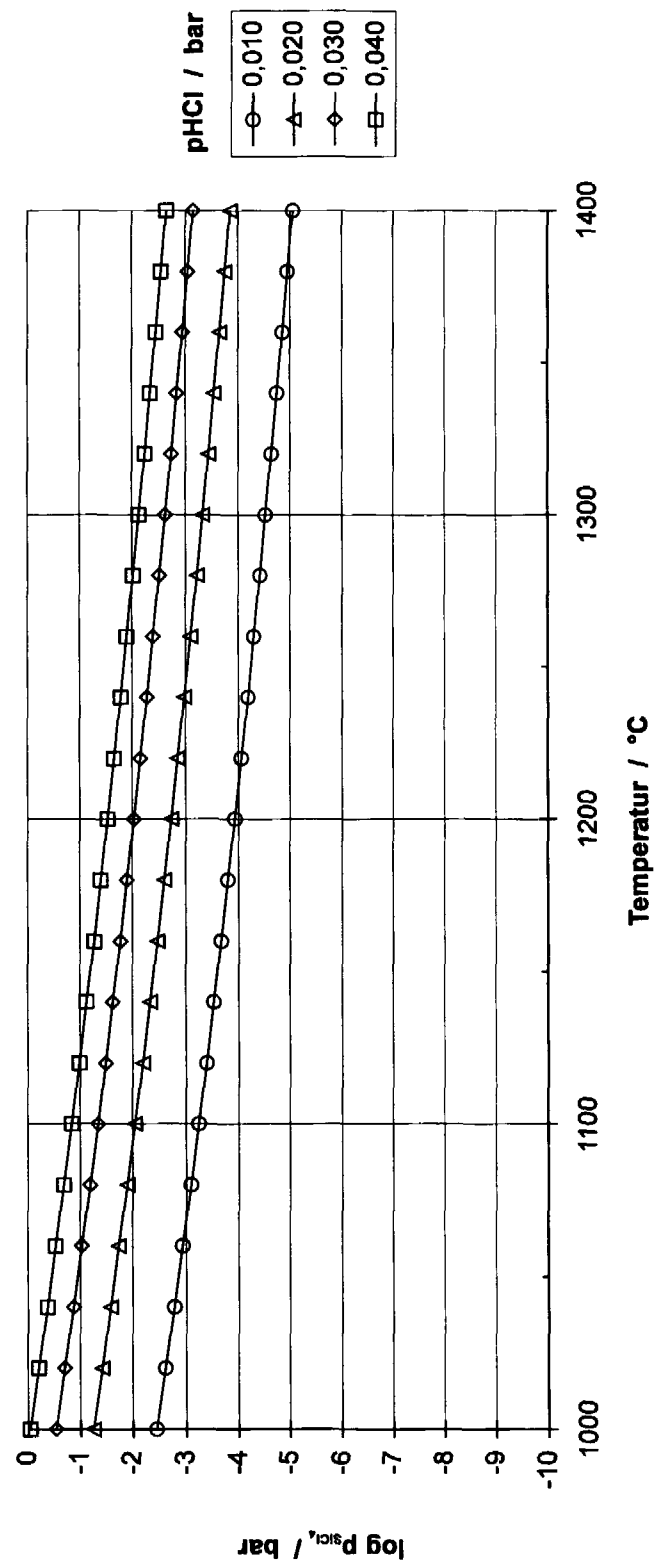


Abb. 62: Thermodynamische Berechnung zu $[\text{Si}] + 4(\text{HCl}) = (\text{SiCl}_4) + 2\text{H}_2$, mit $p_{\text{H}_2} = 40 \text{ mbar}$.

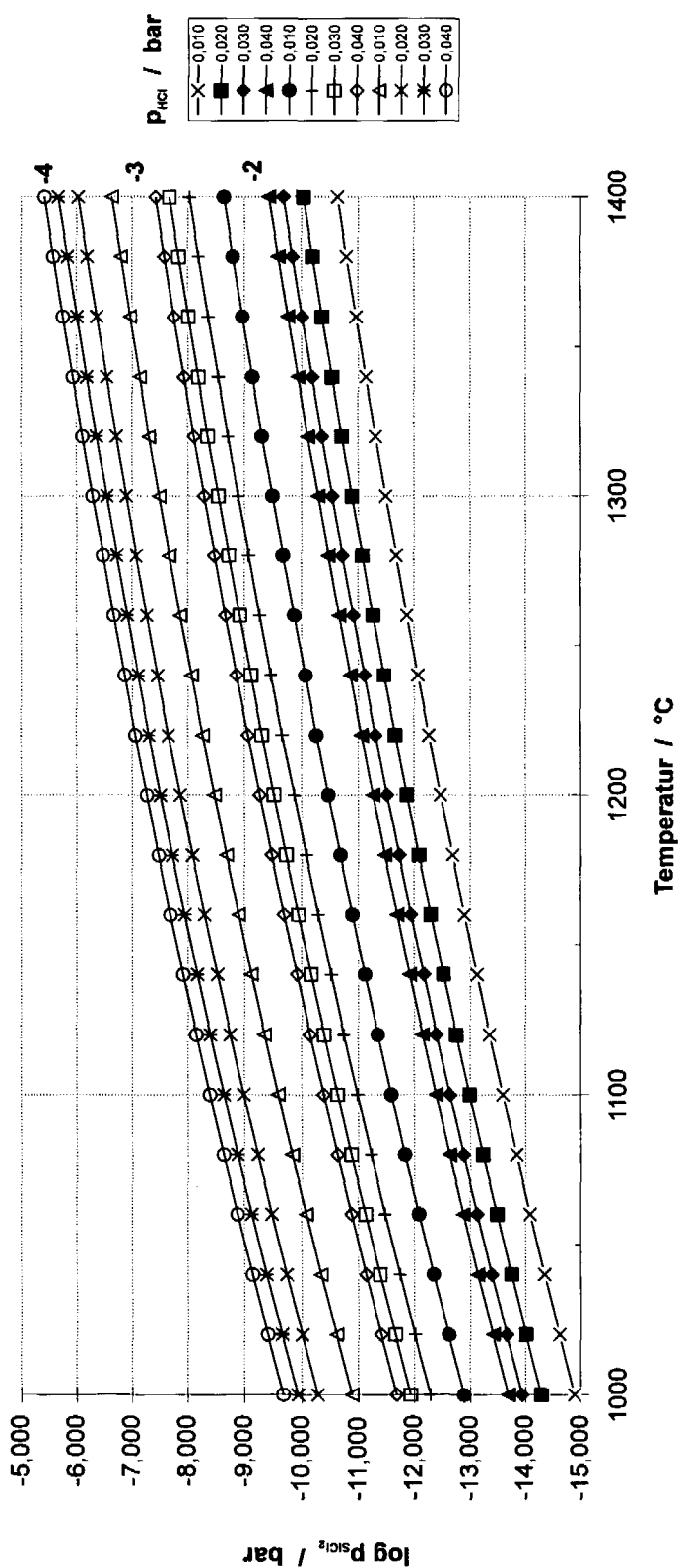


Abb. 63: Thermodynamische Berechnung zu $[\text{SiO}_2] + 2(\text{HCl}) + (\text{H}_2) = (\text{SiCl}_2) + 2(\text{H}_2\text{O})$, mit $p_{\text{H}_2} = 40 \text{ mbar}$ und $\log p_{\text{H}_2\text{O}}$: -4, -3, -2.

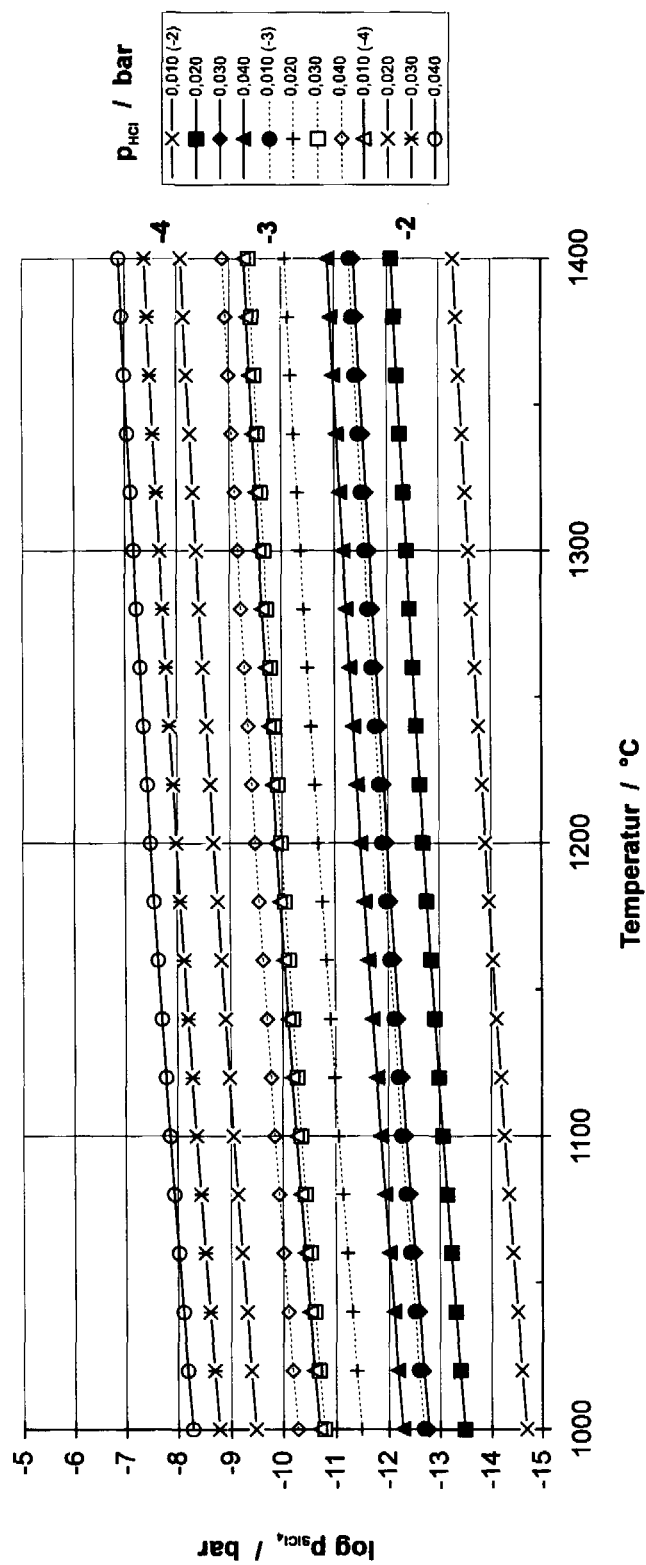


Abb. 64: Thermodynamische Berechnung zu $[\text{SiO}_2] + 4(\text{HCl}) = (\text{SiCl}_4) + 2(\text{H}_2\text{O})$, mit $\log p_{\text{H}_2\text{O}} = -4, -3, -2$.

10.3 Verzeichniss der Abbildungen

Abb. 1:	Festigkeit verschiedener Werkstoffe für Wärmetauscher in Abhängigkeit von der Temperatur, nach [5].	2
Abb. 2:	Schematische Darstellung der Faktoren, die die Korrosion beeinflussen, nach [28].	9
Abb. 3:	Modell zur Materialabscheidung durch chemische Reaktionen der Gasphase, nach [33].	10
Abb. 4:	Totale Chlorkonzentration von Oxiden, die sich in 6%HCl-O ₂ auf Si gebildet haben (SIMS), nach [111].	20
Abb. 5:	Vergleich der parabolischen Ratenkonstanten, von amorphen Siliciumdioxid-Schichten, nach [78].	21
Abb. 6:	Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf thermogravimetrische Ergebnisse für gesintertes α -SiC in Ar-2%O ₂ -2%Cl ₂ bei 1000°C, nach [13].	23
Abb. 7:	Einfluß von Wasserdampfgehalt und Temperatur auf die Massenzunahme von Si nach 5 h in Ar-20%O ₂ -0,1%HCl-0.105%KCl(g)-H ₂ O, nach [130].	24
Abb. 8:	Einfluß von HCl-Gehalt und Temperatur auf die Massenabnahme von Si nach 5 h in Ar-20%O ₂ -3%H ₂ O-0.105%KCl(g)-HCl, nach [130].	24
Abb. 9:	Klassifizierung der Si-Phasen bei einem Druck von 1 Atm, nach [137].	25
Abb. 10:	Räumliche Darstellung der Elementarzelle der kubischen β -Cristobalit-Struktur.	26
Abb. 11:	Zweidimensionale Darstellung eines Glas-Netzwerkes, nach [141].	26
Abb. 12:	Einfluß von Zusätzen auf die Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Quarzumwandlung, nach [159].	30
Abb. 13:	Berechnete Gleichgewichtspartialdrücke bei 1200°C, $p_{H_2} = 40$ mbar und $p_{HCl} = 30$ mbar.	34
Abb. 14:	Probenmaterial.	35
Abb. 15:	Oberfläche des Probenmaterials.	36
Abb. 16:	Verteilung des gemessenen Orientierungswinkels zwischen dem minimalen SiC-Korndurchmesser und der Längsrichtung des Rohres.	37
Abb. 17:	Verteilung des gemessenen Orientierungswinkels zwischen dem minimalen SiC-Korndurchmesser und der Querrichtung des Rohres.	38

Abb. 18: Weibull-Diagramm gemessener Biegebruchfestigkeiten des Ausgangs-SiSiC.	38
Abb. 19: Versuchsaufbau zur Oxidation	39
Abb. 20: Probenlagerung bei der Oxidation.	40
Abb. 21: Probenlagerung bei isothermer Korrosion.	41
Abb. 22: Versuchsaufbau zur thermozyklischen Korrosion.	42
Abb. 23: Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit der Proben bei thermozyklischer Belastung.	43
Abb. 24: Thermozyklische Belastung.	43
Abb. 25: Querschliff einer durch HCl korrodierten Probe aus SiSiC ($p_{\text{HCl}} = 37$ mbar, $p_{\text{H}_2} = 40$ mbar, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ mbar, N_2 , $t = 168$ Stunden, $T = 1200^\circ\text{C}$). Die Probe wurde nicht voroxidiert.	45
Abb. 26: Belastung bei 4-Punkt-Biegebruch.	48
Abb. 27: Abhängigkeit der Blasen von der Position im Gasstrom.	50
Abb. 28: Oxidierten Probe, Tab 4: $\text{O}_{1355/600}$, die als erste Probe dem Gasstrom ausgesetzt war (vgl. Abb. 27).	51
Abb. 29: Oxidierte Probe, Tab. 4: $\text{O}_{1355/600}$, die als letzte Probe dem Gasstrom ausgesetzt war (vgl. Abb. 27).	51
Abb. 30: Bruchfläche nach Tab 4: $\text{O}_{1200/1800}$. Zwei in der Struktur unterschiedliche Oxidschichtbereiche sind erkennbar.	52
Abb. 31: Ein auf das Sauerstoffsignal normierter "Gatescan" von einem Schrägschliff einer Probe nach Tab. 4: $\text{O}_{1300/170}$ und anschließend 168 h bei 1300°C in Luft.	53
Abb. 32: Beugungsbild des kristallinen Schichtbereiches, Tab. 4: $\text{O}_{1300/170}$	54
Abb. 33: TEM-Aufnahme des kristallinen Schichtbereiches, Tab. 4: $\text{O}_{1300/170}$	54
Abb. 34: Schichtdicke in Abhängigkeit der Oxidationszeit bei: 700 mbar H_2O , 10 mbar H_2 , N_2 , 1370°C	55
Abb. 35: Oberfläche einer in einem Quarzglasofenrohr oxidierten Probe, Tab. 4: $\text{Q}_{1000/600/7}$	56
Abb. 36: Bruchfläche einer in einem Quarzglasofenrohr oxidierten Probe, Tab. 4: $\text{Q}_{1000/600/7}$	57
Abb. 37: Oberfläche einer nicht korrosiv angegriffenen Probe, Tab. 5: $\text{K}_{11/10}$	59
Abb. 38: Oxidaufwachsung auf der Oberfläche, Tab 5: $\text{K}_{12/13}$	60
Abb. 39: Oberfläche mit Kugelagglomeraten, Tab 5: $\text{K}_{12/30}$	61

Abb. 40:	Oberfläche einer korrosiv angegriffenen Probe mit Belag aus Cristobalitnadeln, Tab. 5: $K_{12/37}$.	61
Abb. 41:	Angegriffene Probenoberfläche mit Oxidschichtfragment, Tab 5: $K_{12/35}$.	62
Abb. 42:	Rissige SiO_2 -Schicht, Tab. 5: $K_{12/37}$.	62
Abb. 43:	Angegriffener Probenbereich mit Oxidschichtfragment, Tab. 5: $K_{12/35}$.	63
Abb. 44:	Bruchfläche einer angegriffenen Probe, Tab. 5: $K_{12/15}$. Zwei in der Struktur unterschiedliche Oxidschichtbereiche sind erkennbar.	64
Abb. 45:	Bruchfläche einer nicht korrosiv angegriffenen Zone, Tab 5: $K_{12/13}$.	65
Abb. 46:	Bruchfläche einer korrosiv angegriffenen Zone, Tab. 5: $K_{12/13}$.	65
Abb. 47:	Bruchfläche einer angegriffenen Probe, Tab. 5: $K_{12/35}$.	66
Abb. 48:	SiSiC Korrosion nach 168 Stunden in Abhängigkeit vom HCl-Partialdruck ($p_{\text{H}_2} = 40$ mbar, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ mbar, Rest N_2). Für jede Versuchsbedingung wird der gemessene Biegebruchfestigkeitswert (in MPa) angegeben.	67
Abb. 49:	Massenänderung (Mittelwerte) in Abhängigkeit von dem HCl-Partialdruck und der Temperatur nach 168 Stunden.	68
Abb. 50:	Massenänderung in Abhängigkeit der Versuchsdauer bei 1200°C .	70
Abb. 51:	Biegebruchfestigkeit in Abhängigkeit der Versuchsdauer bei 1200°C .	71
Abb. 52:	Bruchfläche einer voroxidierten Probe (Tab. 4: $\text{O}_{348/1375}$) nach isothermer Korrosion, Tab. 5: $K_{12/30}$.	72
Abb. 53:	Oberfläche einer voroxidierten Probe (Tab. 4: $\text{O}_{348/1375}$) nach isothermer Korrosion, Tab. 5: $K_{12/35}$.	74
Abb. 54:	Oberfläche einer voroxidierten Probe nach isothermer Korrosion, Ausschnitt aus Abb. 53.	74
Abb. 55:	Bruchfläche einer voroxidierten Probe (Tab. 4: $\text{O}_{600/1355}$) nach thermozyklischer Korrosion, Tab. 7: $T_{60/4/42}$.	78
Abb. 56:	TEM-Aufnahme des kristallinen Schichtbereiches (Tab. 4: $\text{O}_{600/1355}$) nach thermozyklischer Korrosion, Tab. 7: $T_{60/4/42}$, faserige Kristallite senkrecht zur SiSiC-Oberfläche.	79
Abb. 57:	TEM-Aufnahme des kristallinen Schichtbereiches (Tab. 4: $\text{O}_{600/1355}$) nach thermozyklischer Korrosion, Tab. 7: $T_{60/4/42}$, rundliche Kristallite mit Zwillingslamellen.	79
Abb. 58:	Bruchfläche einer SiSiC-Probe nach thermozyklischer Korrosion, Tab. 7: $T_{60/4/42}$.	81

Abb. 59: Oberfläche einer Si-Probe nach thermozyklischer Korrosion, Tab. 7: $T_{60/4/42}$	81
Abb. 60: Modell zur zweilagigen Schichtbildung auf SiSiC in wasserdampf- haltigen Atmosphären.	85
Abb. 61: Thermodynamische Berechnung zu $[\text{Si}] + 2(\text{HCl}) = (\text{SiCl}_2) + \text{H}_2$, mit $p_{\text{H}_2} = 40$ mbar.	109
Abb. 62: Thermodynamische Berechnung zu $[\text{Si}] + 4(\text{HCl}) = (\text{SiCl}_4) + 2\text{H}_2$, mit $p_{\text{H}_2} = 40$ mbar.	110
Abb. 63: Thermodynamische Berechnung zu $[\text{SiO}_2] + 2(\text{HCl}) + (\text{H}_2) = (\text{SiCl}_2) + 2(\text{H}_2\text{O})$, mit $p_{\text{H}_2} = 40$ mbar und $\log p_{\text{H}_2\text{O}}$: -4, -3, -2.	111
Abb. 64: Thermodynamische Berechnung zu $[\text{SiO}_2] + 4(\text{HCl}) = (\text{SiCl}_4) + 2(\text{H}_2\text{O})$, mit $\log p_{\text{H}_2\text{O}}$: -4, -3, -2.	112

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei Herrn Dr. rer. nat. R. Förthmann für die ständige Diskussionsbereitschaft, den Herren G. Blaß und A. Schirbach für Ihre freundliche Unterstützung bei dem Aufbau der experimentellen Vorrichtungen und bei Herrn Dr. rer. nat. E. Wallura für die Hilfe bei den rasterelektronischen Untersuchungen.