

Korrosion von gasdruckgesinterten Si_3N_4 -Keramiken in Säuren

**Der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrenstechnik- und Energietechnik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg**

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

Dr.-Ing.

vorgelegt von

Jochen Schilm

geboren am 20.09.1969 in Vechta

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Waldemar Hermel, Dresden

Prof. Dr.-Ing. Heiko Hessenkemper, Freiberg

Prof. Klaus G. Nickel, Ph. D., Tübingen

Tag der Verleihung: 22. Dezember 2004

Diese Arbeit ist in Liebe und Dankbarkeit meinen Eltern gewidmet

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2000 bis Juni 2004 am Fraunhofer Insitut für Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe in Dresden durchgeführt. Innerhalb dieses Zeitraums wurde die Arbeit von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell gefördert.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. W. Hermel möchte ich für die Bereitstellung der Thematik und die Förderung dieser Arbeit danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. rer. nat. M. Herrmann für die Betreuung während der gesamten Dauer der Arbeit, die vielfältigen richtungsweisenden Anregungen und die stetige Diskussionsbereitschaft.

Danken möchte ich auch meinen Kollegen der Abteilung Nitridkeramik vom Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe für eine sehr gute und freundschaftliche Zusammenarbeit. Für die Unterstützung im experimentellen Bereich gilt ein besonderer Dank Frau Dipl.-Ing. (FH) G. Michael.

Weiterhin möchte ich mich bei den Technikern und Mitarbeitern der Werkstätten und Laboratorien dieses Insitutes bedanken, die mit ihrer engagierten und tatkräftigen Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung	5
2. Grundlagen und Literaturübersicht	7
2.1 Korrosion von Keramiken in wässrigen Medien	7
2.2 Struktur von Si_3N_4 -Keramiken	13
2.3 Korrosionsverhalten von Si_3N_4 -Keramiken in wässrigen Medien	15
2.4 Korrosion von silikatischen Gläsern in wässrigen Medien	31
2.5 Motivation und Zielstellung der Arbeit	41
3. Material und Methoden	43
3.1 Präparation der Werkstoffe	43
3.1.1 Siliciumnitridkeramiken	43
3.1.2 Oxidnitridgläser	46
3.2 Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit	47
3.3 Auswertung der Versuche und Charakterisierung der Materialien	49
3.3.1 Dichte und Porositäten	49
3.3.2 Bestimmung der mechanischen Eigenschaften	49
3.3.3 XRD-Messungen	49
3.3.4 Sauerstoffgehalte der Si_3N_4 -Werkstoffe	50
3.3.5 Größenverteilung der Korngrenzenzwickel in der Bindephase	50
3.3.6 Massenverluste korrodierter Proben	51
3.3.7 Dicke der Korrosionsschichten korrodierter Proben	51
3.3.8 ICP-/ AES-Analysen der Korrosionsmedien	53
3.3.9 BET-Messungen an korrodierten Proben	53
3.3.10 Elektronenmikroskopie	54
4. Ergebnisdarstellung und Wertung	55
4.1 Charakterisierung der Werkstoffe	55
4.1.1 Siliciumnitrid-Werkstoffe	55
4.1.2 Gläser im System Y-Si-Al-O-N	64

4.2	Korrosion von Si ₃ N ₄ -Keramiken und Oxidnitridgläsern in sauren Medien	66
4.2.1	Korrosionsverhalten von Oxidnitridgläsern	66
4.2.2	Einfluss von Zusammensetzung und Mikrostruktur der Si ₃ N ₄ -Werkstoffe auf das Korrosionsverhalten	72
4.2.2.1	Einfluss des SiO ₂ -Gehaltes der Korngrenzenphase	72
4.2.2.2	Einfluss von Mengenanteil und Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -Verhältnis der Korngrenzenphase	75
4.2.2.3	Einfluss der Größenverteilung der Korngrenzenzwickel	77
4.2.3	Einfluss des Mediums auf die Korrosion	79
4.2.3.1	Temperaturabhängigkeit der Korrosion	79
4.2.3.2	Konzentrationsabhängigkeit des Korrosionsverhaltens	83
4.2.3.3	Variation der Säureart	85
4.2.3.4	Einfluss von Fluorid-Zusätzen	87
4.2.4	Einfluss der Korrosion auf die Festigkeit der Si ₃ N ₄ -Werkstoffe	96
4.2.5	Struktur der Korrosionsschicht und kinetische Analysen	101
4.2.5.1	Struktur und Morphologie der Korrosionsschicht	101
4.2.5.2	Lösungsverhalten der Korngrenzenphase (Eluatanalyse)	110
4.2.5.3	Kinetik und Formalismen	113
4.2.5.4	Einfluss der Probengeometrie auf den Korrosionsverlauf	119
4.2.5.5	Einfluss der Säurekonzentration auf das Korrosionsverhalten	123
5.	Diskussion und Interpretation der Ergebnisse	127
5.1	Morphologie der Korrosionsschicht und Korrosionsmechanismen	127
5.1.1	Einfluss mehrdimensionaler Probengeometrien auf den Korrosionsmechanismus	133
5.1.2	Korrosionsmechanismen unter dem Einfluss von Fluoridionen	134
5.2	Einfluss der Werkstoffparameter auf die Korrosion	135
5.3	Einfluss des Mediums auf die Korrosion	139
5.4	Festigkeiten	140
6.	Zusammenfassung	141
7.	Literaturverzeichnis	146
8.	Anhang	151

Abkürzungsverzeichnis

α	Umsatz
α_P	Korrosionsumsatz bei ausgebildeter Passivierung
a	1. Parameter für Festkörperreaktionsmodelle mit „mixed reaction control“
A_0	Äußere geometrische Oberfläche der Probe
[Al]	Molanteil an Aluminium
b	2. Parameter für Festkörperreaktionsmodelle mit „mixed reaction control“
C	Konstante
d_{korrr}	Dicke der Korrosionsschicht
E_a	Aktivierungsenergie
Eq	Equivalent
FESEM	Field emission scanning electron microscope
HV	Härte nach Vickers
j	Stofffluss
k_D	Diffusionskoeffizient
KG	Korngrenze
K_{IC}	Bruchzähigkeit
k_m	Lineare Korrosionsrate bezogen auf den Massenverlust
k_d	Lineare Korrosionsrate bezogen auf die Korrosionsschichtdicke oder die Änderung der Probendicke
k_R	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 1. Ordnung
k_{KS}	Geschwindigkeitskonstante des Auflösungsprozesses der Korrosionsschicht
m	Molarität einer wässrigen Lösung
m_A	Oberflächenbezogener Massenverlust
Δm_{Oxid}	Oberflächenbezogener Massenverlust des jeweiligen Oxids
m_0	Ausgangsmasse der Probe
M	Molmasse
Ma	Masse
n	Normalität einer wässrigen Lösung
[N]	Molanteil an Stickstoff
[O]	Molanteil an Sauerstoff
R^2	Korrelationskoeffizient
REM	Rasterelektronenmikroskop
[Si]	Molanteil an Silicium
σ	Biegebruchfestigkeit
t	Zeit

TEM	Transmissionselektronenmikroskop
V_0	Ausgangsvolumen
V_{korr}	Korrodiertes Volumen
$V_{\text{korr.max}}$	Maximales korrodiertes Volumen
w	Massenanteil
w_{Oxid}	Massenanteil des Oxids in der Korngrenzenphase bezogen auf die Zusammensetzung der Keramik
x	Molanteil allgemein
X	Anzahl an brückenbildenden Anionen pro Netzwerktetraeder
z	Stöchiometrischer Anteil von Aluminium und Sauerstoff in der β -SiAlON-Phase

1. Einleitung

Siliciumnitridkeramiken gelten im Vergleich mit metallischen Werkstoffen als außerordentlich korrosionsstabil. Sie zeichnen sich durch Eigenschaften wie hohe Festigkeiten und sehr gute Verschleißwiderstände aus, durch die sich diese Werkstoffe in Verbindung mit ihrer hohen Temperaturbeständigkeit für Einsätze unter extremen Bedingungen eignen. In Bereichen mit entsprechenden Anforderungen können daher Metalle durch diese keramischen Werkstoffe ersetzt werden.

Neben den Einsatzbereichen bei hohen Temperaturen im Motoren- und Turbinenbau werden Si_3N_4 -Keramiken auch als Kugellager und für verschiedene Anwendungen im chemischen Anlagenbau eingesetzt, um solche Aggregate mit sehr aggressiven Medien wie Säuren und Laugen betreiben zu können. Ausführungen in rein metallischer Art würden derartigen Beanspruchungen nicht standhalten. Ständig steigende Anforderungen führen allerdings auch diese keramischen Hochleistungswerkstoffe an ihre Belastungsgrenzen. Unter entsprechend aggressiven Bedingungen führen korrosive Reaktionen auch bei Siliciumnitridkeramiken zu einer erheblichen Schädigung des Gefüges. Dies hat eine drastische Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften und eine verkürzte Lebensdauer der Aggregate zur Folge. Diese Beobachtungen machen eine Aufklärung dieser Korrosionsprozesse notwendig.

In der Literatur sind eine Vielzahl von Ergebnissen über die Entwicklung korrosiver Schädigungen verschiedener Si_3N_4 -Keramiken beschrieben worden. In der Regel wird die Korngrenzenphase als Schwachstelle im Gefüge angeführt und die Intensität der Materialschädigung direkt mit dem Degradationsverhalten der Korngrenzenphase korreliert. Dieser prinzipielle Korrosionsmechanismus kann in wässrigen Medien unabhängig von pH-Wert, Temperatur sowie ionischen Zusätzen nachgewiesen werden. Nur in wenigen Ausnahmefällen erfährt auch die aus Si_3N_4 -Körnern und intergranularem Korngrenzenfilm bestehende Matrix einen korrosiven Angriff.

Erklärungen zu den jeweils konkret ablaufenden Korrosionsprozessen und den Beziehungen zwischen Schädigungsbild und Zusammensetzung der Werkstoffe, insbesondere der Korngrenzenphase, sind dagegen oft nur im Ansatz vorhanden. Damit kann die Identifikation von Korrosionsmechanismen über die Methode der Anpassung geeigneter Reaktionsmodelle an kinetische Daten ohne Hintergrundkenntnisse über die ablaufenden Prozesse nur unvollständige Ergebnisse hervorbringen. In der Literatur werden etablierte Festkörperreaktionsmodelle auf Korrosionskinetiken angewendet, die ausschließlich auf einer Kenngröße wie beispielsweise dem Massenverlust oder der Dicke von Korrosionsschichten oder der Konzentration gelöster Korrosionsprodukte beruhen. Diese Methode verleitet in vielen Fällen dazu, die tatsächlich ablaufenden Vorgänge aus einer zu sehr vereinfachten Sichtweise zu interpretieren.

Herrmann hat in mehreren Publikationen beschrieben [Her1, Her2], dass für Si_3N_4 -Keramiken keine Korngrenzenphase existiert, die unter allen Bedingungen (pH-Wert, Temperatur) eine einheitliche Stabilität aufweist. Es hat sich vielmehr mehr als notwendig erwiesen, die Korngrenzenphase auf entsprechende Anforderungen hin zu optimieren.

Im Rahmen dieser Dissertation sollen Korrelationen zwischen dem Korrosionsverhalten und dem Gefüge von gasdruckgesinterten Siliciumnitridkeramiken mit amorphen Korngrenzenphasen in Säuren aufgezeigt und die entsprechenden Korrosionsmechanismen aufgeklärt werden. Die Beschränkung auf saure Medien erklärt sich aus der Tatsache, dass Si_3N_4 -Keramiken in Säuren in der Regel eine um Größenordnungen intensivere Schädigungen erfahren als in basischen Medien oder unter hydrothermalen Bedingungen. Des Weiteren haben Untersuchungen in basischen Medien gezeigt, dass sich die ablaufenden Prozesse bzw. Korrosionsmechanismen mit Hilfe bekannter Reaktionsmodelle gut erklären lassen. Analoges gilt für das Korrosionsverhalten unter hydrothermalen Bedingungen. Allerdings sind die Zusammenhänge zwischen den Materialzusammensetzungen und Korrosionsraten auch für diese Medien noch nicht vollständig geklärt.

Die Ziele dieser Arbeit liegen demzufolge in der Quantifizierung der Zusammenhänge zwischen Werkstoffzusammensetzung und Gefügebeschaffenheit einerseits und den Korrosionsprozessen andererseits. Über eine phänomenologische Interpretation von Korrosionskinetiken hinausgehend, werden Möglichkeiten und Grenzen von Festkörperreaktionsmodellen zur Aufklärung der Korrosionsmechanismen dargestellt.

Vor dem Hintergrund der vielfältigen Variationsmöglichkeiten von Werkstoff und Korrosionsmedium ist eine Reihe von Einschränkungen notwendig, die den experimentellen Rahmen der Arbeit auf ein realistisches Maß reduzieren aber gleichzeitig noch einen umfangreichen Einblick in das Korrosionsverhalten des Systems Si_3N_4 -Keramik und Säure gewährleisten.

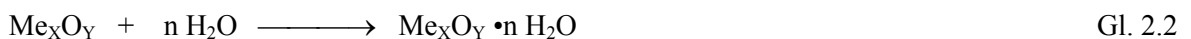
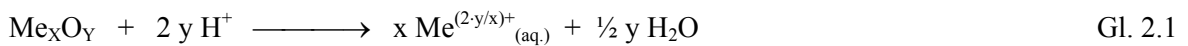
2. Grundlagen und Literaturübersicht

Neben einer allgemeinen Einführung zum Korrosionsverhalten von technischen Keramiken und Erläuterungen zum Gefügeaufbau und zur Struktur der untersuchten Si_3N_4 -Keramiken soll schwerpunktmäßig ein Überblick zum Kenntnisstand des Korrosionsverhaltens dieser Materialien in wässrigen Medien, insbesondere in Säuren, vermittelt werden.

2.1 Korrosion von Keramiken in wässrigen Medien

Allgemein betrachtet, definiert sich der Begriff „Korrosion“ für Keramiken genauso wie für metallische oder polymere Werkstoffe: Lokale oder großflächige Reaktion eines Werkstoffes mit einem umgebenden Medium, welche zur Degradation des Werkstoffes oder Bauteils und darüberhinaus bis zur Zerstörung führen kann.

An Metallen läuft die Korrosion in wässrigen Medien über Redoxreaktionen mit zum Teil örtlich getrennten katodischen und anodischen Teilreaktionen ab, bei denen lokale elektrische Ströme fließen. Im Gegensatz dazu ist die Korrosion bei Keramiken in der Regel durch keine Änderung des Oxidationszustandes der beteiligten Komponenten gekennzeichnet (Ausnahme z.B. SiC). Die ablaufenden Reaktionen sind Säure-Base-Reaktionen (Gl. 2.1), Hydratisierung von Metalloxiden (Gl. 2.2) oder die Hydrolyse von kovalenten Bindungen (Gl. 2.3).



Ausgehend von der Vielzahl an industriell eingesetzten Keramiken in Verbindung mit den unterschiedlichsten Medien und Bedingungen muss zur Beurteilung des Korrosionsverhaltens eine möglichst vollständige Systembetrachtung von Material und korrosivem Medium durchgeführt werden. Es ist sinnvoll, die keramischen Materialien hierfür in zwei große Gruppen einzuteilen. **Abbildung 2.1-1** zeigt eine für das Korrosionsverhalten geeignete Unterteilung der Keramiken hinsichtlich ihres Gefügeaufbaus.

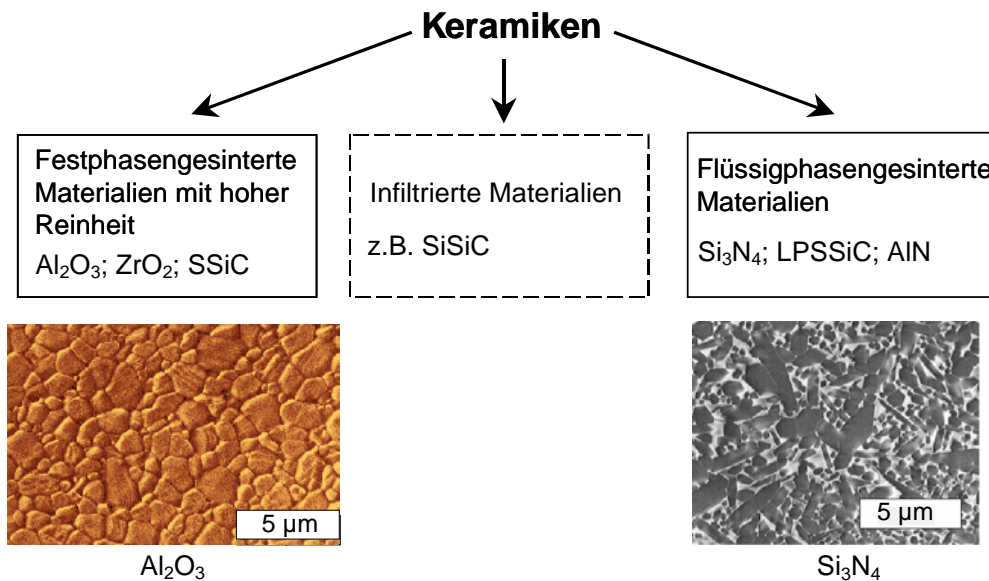


Abb. 2.1-1: Unterteilung der Keramiken nach ihrem Gefügebau

Festphasengesinterte Keramiken sind nur zu einem geringen Anteil mit Additiven dotiert, die an den Korngrenzen segregieren. Sie können daher als einphasige Werkstoffe betrachtet werden, bei denen sich die Stabilität von Körnern und Korngrenzenphase nur wenig unterscheiden. Im Gegensatz dazu weisen die flüssigphasengesinterten Keramiken hohe Anteile an amorpher oder kristalliner Korngrenzenphase auf, die sich in der Regel in Form eines durchgängigen Skelettes durch das Gefüge zieht. Die Korngrenzenphase besitzt oft eine geringere Stabilität als die Körner und wird bei Korrosionsprozessen tief bis ins Innere des Gefüges ausgelöst, während die Körner stabil bleiben. Daher bestimmt in der Regel die Korngrenzenphase die Korrosionsstabilität dieser Keramiken.

Infiltrierte Materialien stellen eine weitere Gruppe dar, deren Korrosionsverhalten aber prinzipiell mit dem der flüssigphasengesinterten Keramiken verglichen werden kann.

Bei der Korrosion von Keramiken spielen hauptsächlich Säuren, Laugen und hydrothermale Bedingungen eine Rolle. Organische Verbindungen, die keine ausreichend sauren oder basischen funktionellen Gruppen besitzen, können keramische Gefüge nur in sehr geringem Maße schädigen. Um das Korrosionsverhalten einer Keramik unter bestimmten Bedingungen einschätzen zu können, ist es notwendig, deren Stabilität gegenüber wässrigen Medien sowohl von thermodynamischen als auch von kinetischen Gesichtspunkten aus zu beurteilen. Für eine hohe Korrosionsresistenz ist eine möglichst geringe Löslichkeit der Keramik bzw. ihrer instabilsten Komponente erforderlich. Grundsätzlich ist eine Korrosionsreaktion nur dann möglich, wenn die Freie Enthalpie entsprechender Auflösungs- bzw. Säure-Base-Reaktionen kleiner Null ist, wodurch eine endliche Löslichkeit in dem umgebenden Medium erreicht wird. Eine qualitative Abschätzung dieser Größen kann über die pH-abhängigen Aktivitäten der Metallionen in Lösung über ihren festen Verbindungen, z.B. der Oxide, erfolgen wie in **Abbildung 2.1-2** dargestellt ist.

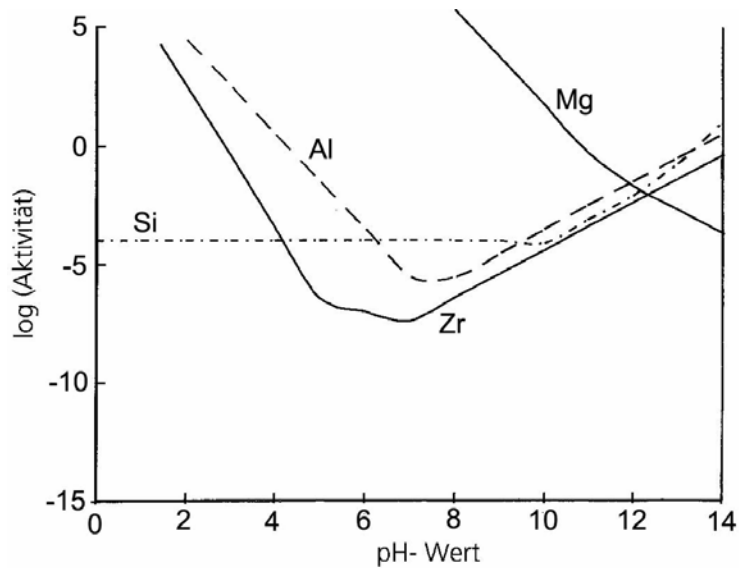


Abb. 2.1-2: pH-Wert abhängige Aktivitäten verschiedener Ionen über ihren festen Oxiden [Nic2]

Im Falle glasiger Korngrenzenphasen geben umfangreiche Studien aus dem Bereich der Glaskorrosion Informationen über die Stabilität von Gläsern in wässrigen Medien, die zumindest partiell auf keramische Werkstoffe angewendet werden können (Abschnitt 2.4). Als Beispiel wäre hier die geringe Löslichkeit von hoch SiO_2 -haltigen Verbindungen bei niedrigen pH-Werten zu nennen (**Abbildung 2.1-3**) [Ile1].

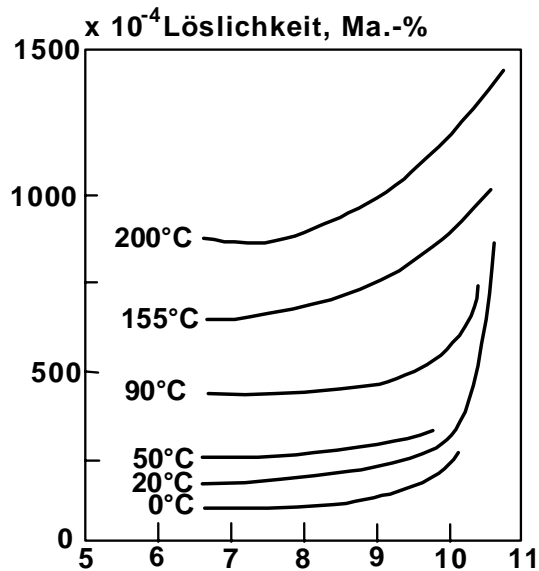


Abb. 2.1-3: Temperatur- und pH-Abhängigkeit von SiO_2 [Ile1]

Werden während eines Korrosionsprozesses durch in Lösung gehenden Metallionen Löslichkeitsprodukte bestimmter Verbindungen im Medium überschritten, kommt es zur Ausfällung von festen Phasen. Diese lagern sich auf der Oberfläche der korrodierten Keramik ab,

was zur Ausbildung von Schutzschichten führen kann. Ähnliches kann die direkte Bildung schwer löslicher Verbindungen durch den korrosiven Angriff bewirken. Während die Thermodynamik grundsätzliche Aussagen über die Möglichkeit bzw. Unmöglichkeit eines korrosiven Angriffes liefert, geben kinetische Betrachtungen Informationen über die Geschwindigkeit ablaufender Reaktionen. So steht beispielsweise der grundsätzlichen Instabilität von Al_2O_3 -Keramiken in Säuren eine hohe Aktivierungsenergie der Auflösungsreaktion entgegen, die für einen langsamen korrosiven Angriff verantwortlich ist. In der Regel sind an einem korrosiven Angriff mehrere Reaktionen bzw. Stofftransportvorgänge beteiligt, die in unterschiedlicher Weise von den umgebenden Einflussgrößen abhängen. Derartige Umgebungsparameter können z.B. die Temperatur oder die Konzentrationsverhältnisse im korrosiven Medium oder die Zusammensetzung und die Menge der Korngrenzenphase sein.

Abbildung 2.1-4 zeigt einen Überblick über mögliche Kinetiken, die im Zusammenhang mit der Korrosion von Keramiken beobachtet worden sind [Whi1]. Anhand des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationen von gelösten Glasbestandteilen wird dabei der Korrosionsfortschritt charakterisiert.

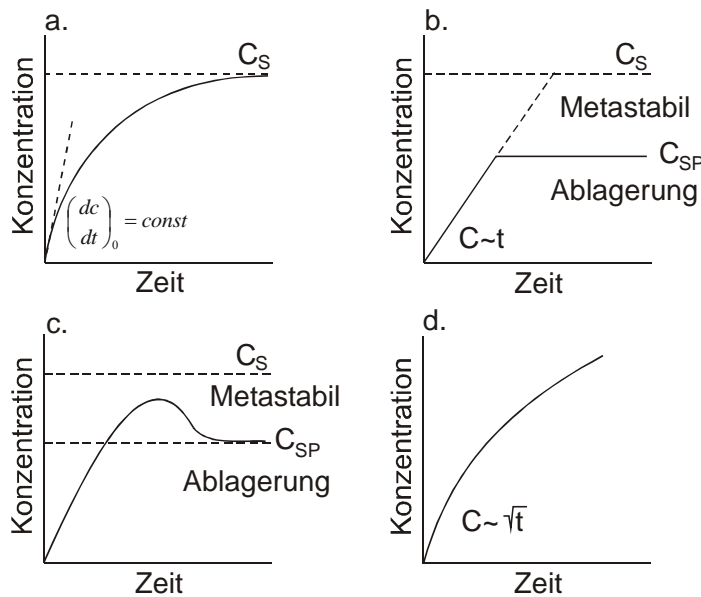


Abb. 2.1-4: Überblick über Korrosionskinetiken von Gläsern in wässrigen Medien [Whi1]

Die Kinetiken in **Abb. 2.1-4a** und **Abb.2.1-4b** charakterisieren in ihrer linearen Anfangsphase ein typisches grenzflächenkontrolliertes Korrosionsverhalten, bei dem eine chemische Reaktion wie die Auflösung des Gefüges den geschwindigkeitsbestimmenden Prozess darstellt. Im Falle von a) geht die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses, bedingt durch das Erreichen eines Gleichgewichtszustandes von Feststoff und gelösten Substanzen im Korrosionsmedium (C_S), langsam gegen Null. Bei Kinetik b) führt das Erreichen einer Produktkonzentration C_{SP} zur raschen Bildung fester Korrosionsprodukte auf der Probenoberfläche und zur Ausbildung einer passivierend wirkenden Schutzschicht. Die Korrosion kommt zum Erliegen, bevor die eigentliche

Sättigungskonzentration (C_S) der Produkte in der Lösung erreicht wird. Eine ähnliche Situation beschreibt Kinetik c). Bedingt durch eine langsame Kristallisationskinetik kommt es zu einer temporären Übersättigung ($C > C_{SP}$) in Lösung, bevor die Gleichgewichtskonzentration durch die festen Korrosionsprodukte bestimmt wird. In bestimmten Fällen kann auch der Stofftransport durch eine poröse Korrosionsschicht hindurch geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtprozess sein. Wie in **Abbildung 2.1-4** mit der Kinetik d) gezeigt, kommt es dann zu einer dem $t^{0.5}$ -Gesetz zur Beschreibung diffusionskontrollierte Prozesse gehorchenden Korrosionskinetik.

Neben dem rein chemisch bedingten korrosiven Angriff können Erscheinungen wie subkritisches Risswachstum und Pitting-Bildung eine zusätzliche Schädigung der Gefügestruktur bewirken. Die Bildung von Pittings im Oberflächenbereich des Materials kann entweder durch korrosionsbedingte Materialausbrüche oder durch die Vergrößerung bereits vorhandener Defekte (Poren, chemische Verunreinigungen, Risse) verursacht werden. Das subkritische Risswachstum hingegen stellt eine mechanisch bedingte Gefügeschädigung dar, die durch den korrosiven Angriff verstärkt werden kann [Hol1]. Findet ein korrosiver Angriff in Suspensionen mit überlagertem abrasiven Verschleiß statt, kann es zur intensiven Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit kommen [Her5].

Eine schematische Zusammenfassung der möglichen Schädigungen, die bei Korrosionsprozessen an Keramiken auftreten können, ist in **Abbildung 2.1-5** wiedergegeben. Die Vielzahl der zum Teil gleichzeitig ablaufenden Prozesse gibt einen Einblick in die Komplexität des Gesamtprozesses.

Diese Ausführungen machen deutlich, dass es sich bei der Korrosion von Keramiken in wässrigen Umgebungen ähnlich kompliziert verhält wie bei metallischen Werkstoffen. Um Korrosionsmechanismen mit ausreichender Detailgenauigkeit aufzuklären und relevante Einflussparameter festzulegen, werden im folgenden ausgewählte Gesichtspunkte betrachtet, sowohl was die Wahl der Materialien als auch der Medien und der Bedingungen anbetrifft.

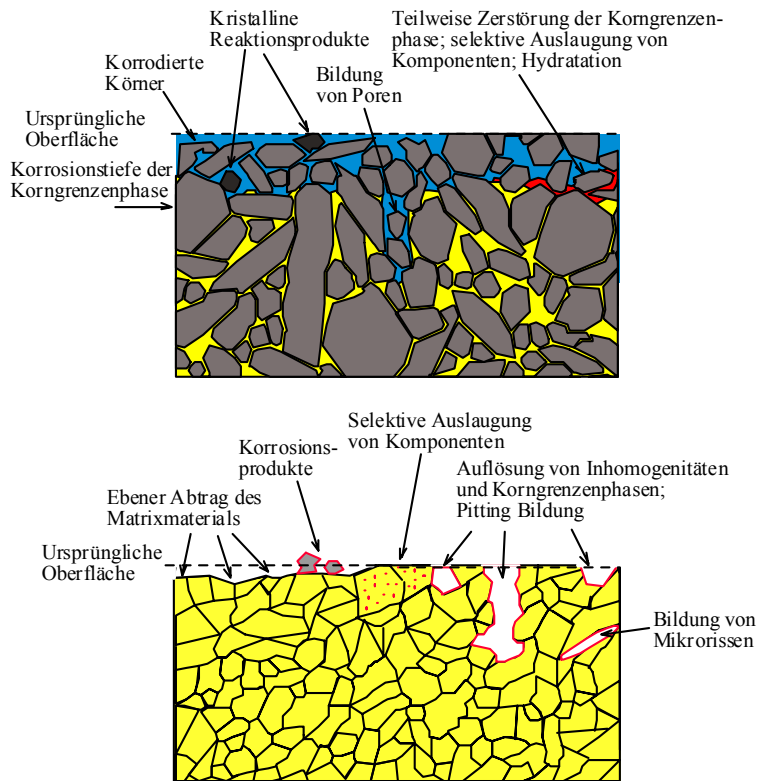


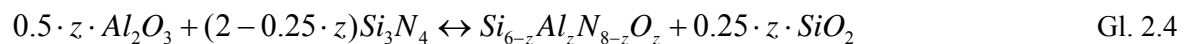
Abb. 2.1-5: Mögliche Schadensbilder bei der Korrosion von flüssig- und festphasengesinterten Keramiken in wässrigen Umgebungen [Her8]

2.2 Struktur von Si₃N₄-Keramiken

Si₃N₄ kommt in zwei technisch relevanten Modifikationen vor. Die α-Phase ist unter Sinterbedingungen metastabil und stellt die Hauptmodifikation in den Si₃N₄-Ausgangspulvern dar. Die β-Phase bildet sich vorwiegend während des Sinterprozesses durch Kristallisation aus der Schmelzphase. Struktur und Eigenschaften beider Modifikationen werden ausführlich in [Pet1, Kai1] diskutiert.

Aufgrund ihres stark kovalenten Charakters, können reine Si₃N₄-Pulver nicht ohne den Zusatz von Additiven in einem Sinterprozess verdichtet werden. Geeignete Additive stellen Erdalkalioxide, Al₂O₃, Y₂O₃ sowie weitere Seltenerdoxide dar. Sie bilden unter Sinterbedingungen eine oxidnitridische Schmelze aus, in der über komplexe Auflösungs- und Wiederausscheidungsprozesse aus dem α-Si₃N₄ das β-Si₃N₄-Gefüge kristallisiert. Der SiO₂-Anteil der flüssigen Phase stammt aus dem Si₃N₄-Rohpulver, welches das SiO₂ in variierenden Anteilen auf der Oberfläche besitzt. SiO₂ kann aber auch als Additiv zugesetzt werden. Außerdem besitzt Si₃N₄ selbst eine endliche Löslichkeit in der flüssigen Phase.

Durch die Löslichkeit der Elemente Al und O im Si₃N₄-Gitter, wird im Falle der Verwendung von Al₂O₃ ein Teil des Sinteradditivs nach folgender Reaktion in die β-Si₃N₄ Körner eingebaut:



Die Löslichkeitsgrenze für diesen Typ Mischkristall liegt entsprechend der Formel Si_{6-z}A_zO_zN_{8-z} bei z=4,5. Nach dieser Reaktion verändern sich während des Sinterprozesses Menge und Zusammensetzung der Korngrenzenphase, wodurch ebenfalls die Eigenschaften der gesinterten Keramik, wie z.B. das Korrosionsverhalten, beeinflusst werden können.

In der Keramik bleibt die Korngrenzenphase nach dem Sinterprozess in amorpher oder kristalliner bzw. teilkristalliner Form erhalten. Dichte Siliciumnitridkeramiken sind daher mehrphasige Werkstoffe, deren Eigenschaften in hohem Maße von den verwendeten Additiven und den Sinterbedingungen abhängen. Eine Übersicht über die wichtigsten Werkstofftypen ist bei Petzow et al. wiedergegeben [Pet1]. Es existieren demzufolge keine Siliciumnitridkeramiken mit definierter Zusammensetzung von Korngrenzenphase und Matrix und bestimmten Eigenschaften.

Die Korngrenzenphase bildet im Gefüge eine durchgehende und zusammenhängende Phase. Nach German bildet eine Korngrenzenphase dann ein dreidimensionales Netzwerk, wenn die Dihedralwinkel der Kornflächen in den Zwickeln einen Wert kleiner als 60° besitzen (**Abb. 2.1-6**) [Ger1], Dieses konnte auch anhand von Gefügebildern bei Si₃N₄-Keramiken nachgewiesen werden [Her6]. **Abbildung 2.1-7** zeigt eine typische Verteilung von Dihedralwinkelklassen. In Verbindung mit Additivgehalten von mehr als 6 Ma.-% in den Keramiken kann mit ausreichender Sicherheit eine Zwickelform des Typs III oder IV nach **Abbildung 2.1-6** angenommen werden. Diese Charakteristik ist dafür verantwortlich, dass bei der Korrosion von Si₃N₄-Keramiken in

wässrigen Medien durch die Auslaugung der Korngrenzenphase eine Schicht mit offener Porosität ausgebildet wird. Zusätzlich existieren ebene, nur 1-2 nm dicke Korngrenzenfilme, die jeweils zwei benachbarte Siliciumnitridkörner miteinander verbinden [Pet1].

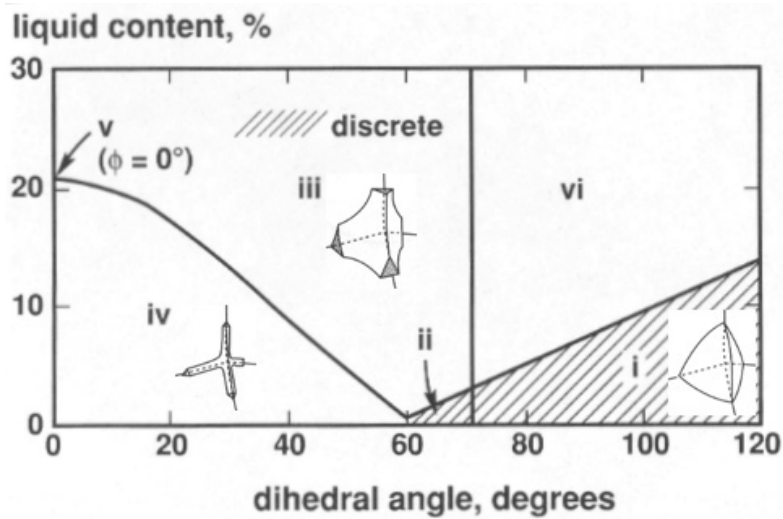


Abb. 2.1-6: Allgemeine Abhängigkeit der Zwickelform von Dihedralwinkel und Additivgehalt (liquid content, %), [Ger1, Wra1]

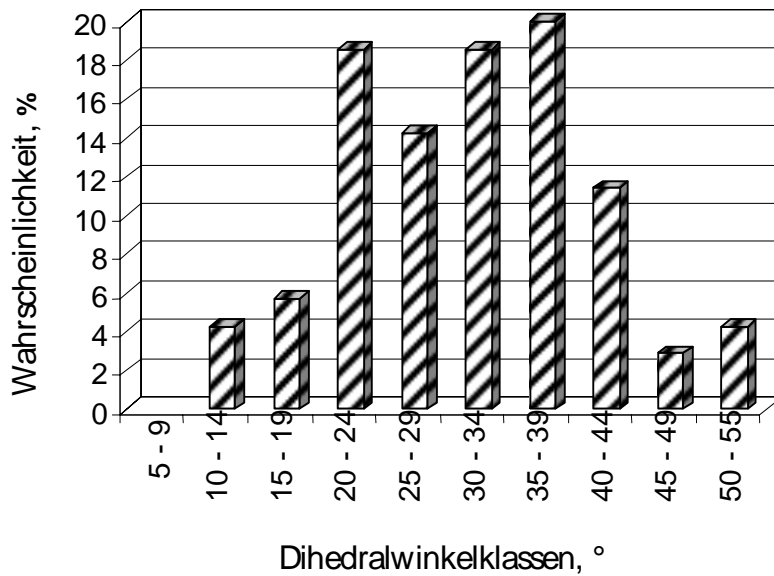


Abb. 2.1-7: Verteilung der Dihedralwinkel der Korngrenzenphase einer gasdruckgesinterten Si_3N_4 -Keramik [Her6]

2.3 Korrosionsverhalten von Si_3N_4 -Keramiken in wässrigen Medien

Die verschiedenen Komponenten der mehrphasigen Si_3N_4 -Keramiken weisen unterschiedliche Reaktivitäten gegenüber wässrigen Medien auf. In der Regel stellt die in den Zwickeln lokalisierte Korngrenzenphase die labilste Komponente des Gefüges dar. Ein korrosiver Angriff erfolgt daher zunächst entlang der amorphen oder kristallinen Korngrenzenphasen in den Tripelpunkten. Nur unter hydrothermalen Bedingungen und in Lösungen mit Fluoridionen werden auch die intergranularen Korngrenzenphasenfilme angegriffen und ganze Si_3N_4 -Körner aus dem Gefüge herausgelöst. Dies ist zum einen auf die stark erhöhte Löslichkeit von SiO_2 bei Temperaturen oberhalb von 150°C zurückzuführen und zum anderen auf die Fähigkeit des Fluorid-Ions Si -Ionenbindungen zu komplexieren. In **Abbildung 2.1-8** ist die FESEM Aufnahme einer in 90°C heißer 1n H_2SO_4 korrodierten Si_3N_4 -Keramik zu sehen. Auch nach 200 Stunden korrosiven Angriffs sind die Schleifspuren der Probenpräparation auf den Körnern zu erkennen, die vor der Korrosion erfolgt ist. Die Korngrenzenphase an den Zwickeln fehlt dagegen vollständig. Als Resultat verbleibt ein stabiles Gerüst, bestehend aus Si_3N_4 -Körnern und den ebenen Korngrenzenfilmen, das auch nach vollständiger Korrosion des Materials Restfestigkeiten von 400 – 500 MPa aufweisen kann [Her9, Pet1].

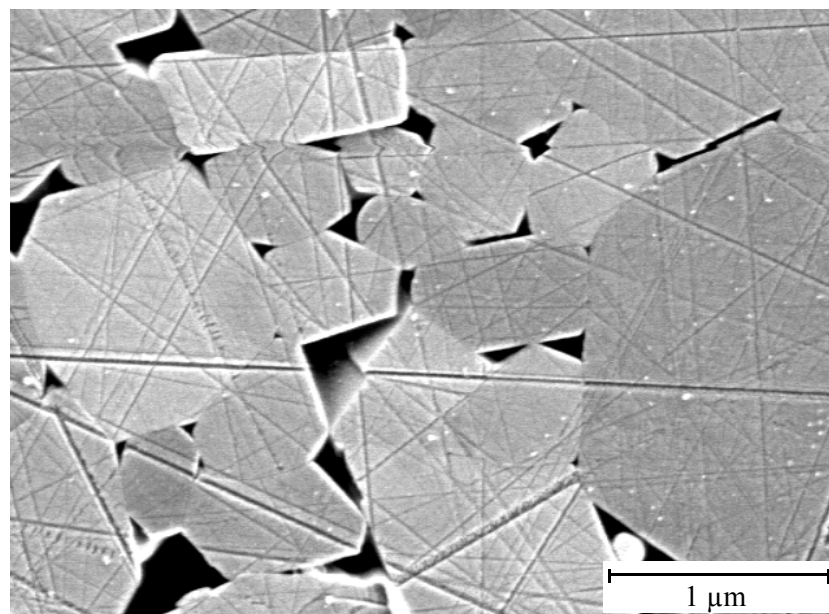


Abb. 2.1-8: FESEM Aufnahme der Oberfläche einer Si_3N_4 -Keramik mit 5 % Y_2O_3 und 3,3 % Al_2O_3 als Additiv nach 200 Stunden Korrosion in 1n H_2SO_4 bei 90°C [Her6]

Insbesondere die Zusammensetzung der Korngrenzenphase besitzt neben den grundsätzlichen Stabilitäten der Si_3N_4 -Körner und des intergranularen Korngrenzenfilms eine entscheidende Bedeutung für die Beständigkeit der Keramiken in wässrigen Medien.

In **Abbildung 2.1-9** sind exemplarisch die Massenverluste und Restfestigkeiten von vier Si_3N_4 -Keramiken mit unterschiedlichen Korngrenzenphasen nach korrosiven Angriffen in verschiedenen Medien dargestellt. Ein Vergleich der Daten zeigt zum einen, dass Massenverluste und Festigkeitsentwicklungen in den unterschiedlichen Medien nicht zwangsläufig miteinander korrelieren müssen, obwohl in vielen Fällen gleichläufige Tendenzen zu erkennen sind. Zum anderen wird deutlich, dass beispielsweise laugenstabile Si_3N_4 -Keramiken (SN-H1, SN-KOM 2) in sauren Medien sehr anfällig für korrosive Angriffe sein können. Auch für den umgekehrten Fall sind Beispiele bekannt [Her2, Her6]. Derartige Resultate geben Hinweise darauf, dass die Werkstoffe in Abhängigkeit von der korrosiven Umgebung durch unterschiedliche Korrosionsmechanismen geschädigt werden.

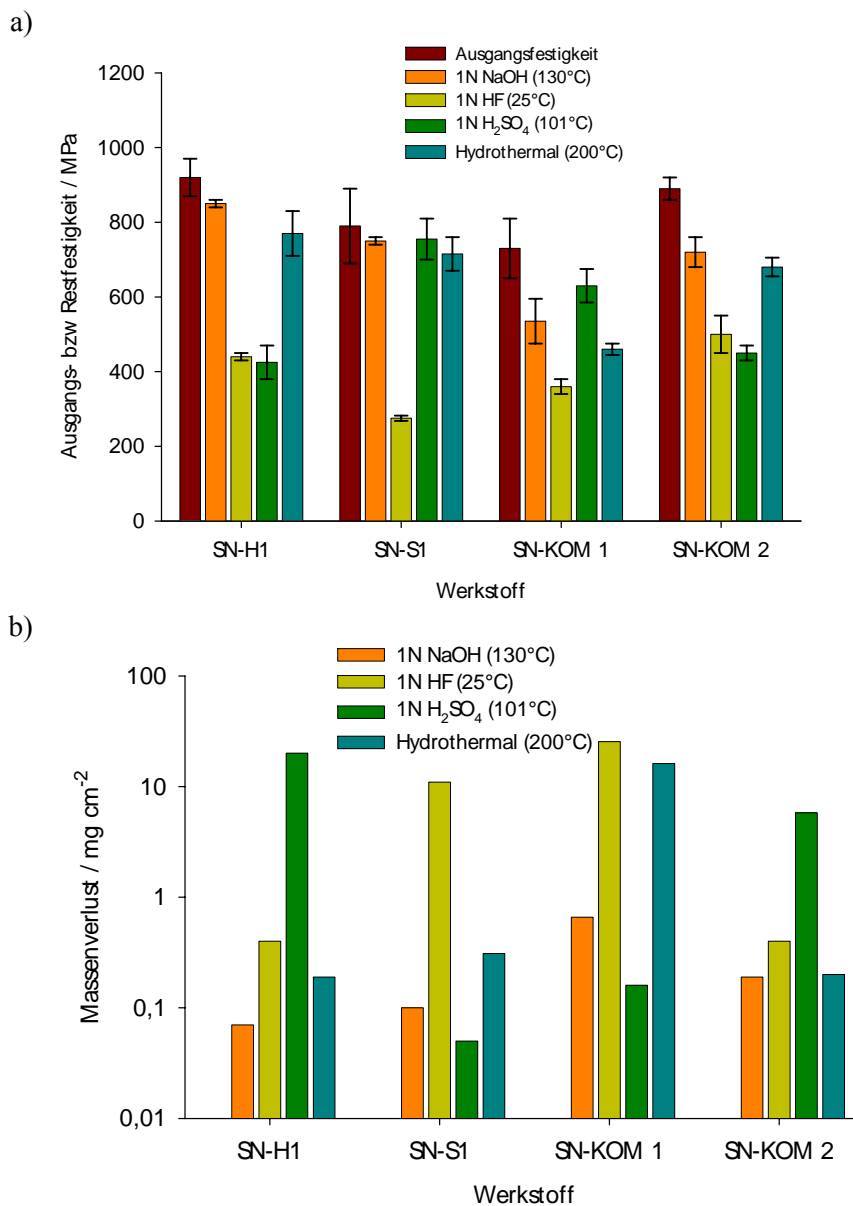


Abb. 2.1-9: Festigkeit (a) und Massenverluste (b) von Si_3N_4 -Keramiken mit verschiedenen Additivsystemen nach 100h in verschiedenen Medien [Her1]

In der Literatur liegen Ergebnisse zum Korrosionsverhalten von Si_3N_4 -Werkstoffen mit verschiedensten Additivsystemen sowohl in basischen und sauren Medien als auch unter hydrothermalen Bedingungen vor. Die größte Anzahl der Veröffentlichungen befasst sich allerdings mit der Korrosion in Säuren, da Si_3N_4 -Keramiken in diesen Medien die mit Abstand intensivste Schädigung erfahren. Dementsprechend soll das Korrosionsverhalten in basischen Medien und unter hydrothermalen Bedingungen hier nur in den Grundzügen behandelt werden, zumal diese Bedingungen nicht Gegenstand vorliegender Arbeit sind.

Die Korrosion von Si_3N_4 -Werkstoffen in wässrigen Umgebungen hängt in hohem Maße von folgenden Parametern ab:

- pH- Wert des Korrosionsmediums
- Temperatur dieses Mediums
- Zusammensetzung der Korngrenzenphase in den Tripelpunkten

Für eine sinnvolle Untergliederung der Literaturlauswertung bietet sich die pH-Abhängigkeit des Korrosionsverhaltens an, da der Korrosionsmechanismus vor allem von der Protonenkonzentration des wässrigen Mediums abhängt.

Den folgenden Ausführungen müssen einige Anmerkungen bezüglich der experimentellen Randbedingungen vorangestellt werden, unter denen die Literaturdaten gemessen worden sind. Dies betrifft sowohl die Charakterisierung der untersuchten Werkstoffe als auch die Versuchsbedingungen, unter denen die Korrosionstests durchgeführt wurden.

In vielen Quellen beschränkt man sich bei der Werkstoffcharakterisierung auf die Angabe von mechanischen Kennwerten sowie den Rohstoffanteilen der Sinteradditive. Diese Daten lassen nur unzureichende Rückschlüsse auf Zusammensetzung und Menge der Korngrenzenphase und damit auf ihre chemische Beständigkeit zu. Zum Teil bezeichnet man die verwendeten Proben nur als kommerziell erworben und enthält sich jeglichen Kommentars zur Zusammensetzung.

In der Ergebnisdarstellung vergleicht man Werkstoffe miteinander, die mit unterschiedlichen Additivsystemen oder Sintermethoden hergestellt wurden. Damit können vergleichende Bewertungen der Korrosionsergebnisse nur auf einer rein qualitativen Ebene stattfinden.

Ungenügende Berücksichtigung fand in vielen Fällen auch die Auswahl der Randbedingungen wie z.B. dem Volumen des Korrosionsmediums, die Temperatur oder die Durchmischung des Mediums. In zu geringen Volumina an wässrigen Medien kann es leicht zu Anreicherungen von gelösten Korrosionsprodukten kommen, welche die Korrosion entweder über Rückdiffusionsprozesse oder der Ausfällung von festen Reaktionsprodukten beeinflussen. Die gleichen Effekte können durch Anreicherungen an den Probenoberflächen auftreten, wenn sich weder Medium noch Probe in Bewegung finden. Damit ergeben sich Testbedingungen, deren Ergebnisse nicht das oft technisch relevante Korrosionsverhalten in offenen Systemen widerspiegeln.

Weiterhin muss erwähnt werden, dass zur Modellierung von zeitabhängigen Verläufen des Korrosionsfortschrittes (z.B. Massenverlust, Korrosionsschichtdicke oder Konzentrationen gelöster Reaktionsprodukte) in vielen Fällen nur drei oder vier Datenpunkte pro Messkurve zur Verfügung standen. Mit einer so geringen Zahl an Datenpunkten ist kaum eine eindeutige Zuordnung einer Modellvorstellung möglich. Dies gilt vor allem dann, wenn im Verlauf des korrosiven Angriffes noch ein Mechanismenwechsel stattfindet.

Aus diesen Anmerkungen wird deutlich, dass die Auswertung der Literaturdaten in vielen Fällen nur phänomenologisch erfolgen kann, da in der Regel mindestens eine der oben genannten Einschränkungen zutrifft. Quantitative Vergleiche der Ergebnisse untereinander sind demzufolge nicht möglich.

Bevor auf das Korrosionsverhalten der Keramiken in wässrigen Medien eingegangen wird, muss die Verwendung des Begriffes der Kinetik zur Beschreibung von korrosiven Prozessen verdeutlicht werden.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden Veränderungen des Korrosionsfortschrittes in Abhängigkeit von der Zeit als eine Kinetik bzw. als eine Korrosionskinetik bezeichnet. Es ist an dieser Stelle sinnvoll diese Ausdrücke gegenüber dem Begriff der Reaktionskinetik im Sinne der Mikrokinetik abzugrenzen. In der Mikrokinetik steht der Begriff der Kinetik für die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion, die über die zeitliche Veränderung einer Stoffmenge oder einer Konzentration gekennzeichnet wird.

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten zeitabhängigen Verläufe der Korrosionsprozesse von Si_3N_4 -Keramiken und Gläsern in wässrigen Medien gehören zum Bereich der Makrokinetik. Zu ihrer Beschreibung können allgemein gültige Festkörperreaktionsmodelle verwendet werden. Sie berücksichtigen neben den reinen chemischen Reaktionen auch Stofftransportprozesse und grenzflächenkontrollierte Vorgänge. So werden auch für diese Ansätze zur Kennzeichnung des Reaktionsfortschrittes Größen wie der Massenverlust, die Dicke einer Produktschicht oder der volumenbezogene Umsatz (Gl. 2.8) verwendet [Fra1, Fra2, Gin1]. Vor diesem Hintergrund können auch die Korrosionsprozesse als typische Festkörperreaktionen betrachtet werden. So ist auch die Verwendung des Begriffes der Kinetik bzw. Korrosionskinetik für diese Prozesse gerechtfertigt.

Korrosion in reinem Wasser unter hydrothermalen Bedingungen

Unter pH-neutralen Bedingungen in deionisiertem Wasser spielt die Temperatur des Mediums die entscheidende Rolle. Dies gilt sowohl für die Korngrenzenphasen als auch für die Si_3N_4 -Körner selbst. Ausführliche Informationen über die Basisreaktionen der Verbindung Si_3N_4 mit Wasser finden sich im Gmelin [Gme1]. Dort werden zwei grundsätzliche Reaktionen der eigentlichen Verbindung Si_3N_4 in den Vordergrund gestellt:



Die in Gl. 2.5 beschriebene Reaktion wird gegenüber der Reaktion in Gl. 2.6 bei geringeren Temperaturen und höheren Drücken bevorzugt. Datensätze über den Umsatz in reinem Wasser liegen in einem Temperaturbereich von 200°C bis 600°C bei unterschiedlichen Drücken vor [Gme1]. Bereits bei 200°C und einem Druck von 100bar zeigen Si_3N_4 -Körner eine beträchtliche Löslichkeit in reinem Wasser. Nach Somiya setzen sich innerhalb von 24h bei 200°C in Abhängigkeit des angewendeten Druckes (10 bzw. 100MPa) 25 bis 30 % eines nicht näher beschriebenen Si_3N_4 -Pulvers um [Som1]. Mit steigender Temperatur findet eine starke Beschleunigung dieser Reaktion statt, die erst bei Erreichen des kritischen Punktes von Wasser wieder geringer wird. Der stattfindende Phasenwechsel des Korrosionsmediums führt zu einer Erniedrigung der Korrosionsgeschwindigkeit.

Signifikante Reaktionen von Si_3N_4 -Keramiken in reinem Wasser dagegen können schon bei Temperaturen oberhalb von 120°C beobachtet werden. Ab dieser Temperatur beginnt sich die Löslichkeit von SiO_2 , das in jeder Si_3N_4 Keramik zumindest in den ebenen Korngrenzenphasenfilmen als Sinteradditiv vorhanden ist, stark zu erhöhen [Ile1]. Man spricht unter diesen Bedingungen von der so genannten hydrothermalen Korrosion, die in der Literatur bis zu Temperaturen von 300°C untersucht worden ist. Die Temperatur des Mediums stellt, abgesehen von der Zusammensetzung des Werkstoffes, die einzige Variationsgröße dar. Damit lassen sich Ergebnisse aus verschiedenen Quellen zumindest qualitativ miteinander vergleichen.

Bei Kawakubo et al. wird berichtet, dass bei 290°C in reinem Wasser bevorzugt kristalline Phasen an den Oberflächen von drucklos gesintertem Si_3N_4 und von HIP- Si_3N_4 aufgelöst wurden, während die Korngrenzenphasen an der Oberfläche verblieben sind [Kaw1]. Demgegenüber sprechen Yoshio et al. von einer intergranularen Korrosion bei additivlos heißisostatisch gepresstem Si_3N_4 in Wasser bei 300°C und 8,6MPa [Yos1]. Die hauptsächlich aus SiO_2 bestehenden intergranularen Korngrenzenfilme werden durch die hohe Löslichkeit des SiO_2 bei 300°C aufgelöst, was den Ausbruch von Si_3N_4 -Körnern an der Oberfläche zur Folge hat. Es wird weder von der Bildung einer Korrosionsschicht noch von festen Korrosionsprodukten gesprochen. Auch eine direkte Auflösung der Si_3N_4 -Körner wird nicht erörtert. Demzufolge ist der Korrosionsmechanismus unter

diesen Bedingungen durch einen vollständigen und ebenen Materialabtrag gekennzeichnet. Zu analogen Ergebnissen kommen Oda et al. bei der Untersuchung von additivlosem HIP-Si₃N₄ bei 300°C und 86bar [Oda1]. Sie beschreiben den Korrosionsprozess unter Berücksichtigung des Materialabtrags mit einer linearen Kinetik, was für einen grenzflächen- bzw. reaktionskontrollierten Prozess als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt spricht.

Ein davon abweichendes Korrosionsverhalten findet sich bei Si₃N₄-Werkstoffen mit Korngrenzenphasen, die aus Kombinationen der Oxide SiO₂, Al₂O₃, Y₂O₃ und MgO bestehen. Yoshio hat Si₃N₄ mit verschiedenen Additivsystemen bei 300°C (86bar) untersucht [Yos1]. Hier werden die mit verschiedenen Additivsystemen gefundenen Korrosionsergebnisse unterschiedlichen Mechanismen zugeordnet. Die Aussagen zum Korrosionsmechanismus entnehmen die Autoren den zeitabhängigen Verläufen der Massenverluste und Korrosionsschichten im Anfangsstadium der korrosiven Prozesse. Allerdings weisen sie daraufhin, dass unter den gewählten experimentellen Bedingungen die Konzentrationen der gelösten Korrosionsprodukte erheblichen Einfluss auf den Korrosionsverlauf haben können. Ihre Aussagen sind demnach nicht ohne Einschränkungen auf das Verhalten unter realen bzw. technisch relevanten Bedingungen übertragbar.

Von Sato et al. ist das Korrosionsverhalten unter hydrothermalen Bedingungen in einem Temperaturbereich zwischen 200°C und 300°C an Si₃N₄-Werkstoffen mit variierenden Kristallinitäten der Korngrenzenphase im System Al₂O₃-Y₂O₃ untersucht worden [Sat1]. Bezüglich des Korrosionsmechanismus wird hier von der Auflösung der Si₃N₄-Matrix und der Ausbildung einer Korrosionsschicht in Form einer Anreicherung von Bestandteilen der Korngrenzenphase gesprochen. Es wird auch hier nicht zwischen der echten Auflösung von Si₃N₄-Körnern und einem Ausbruch ganzer Körner an den Probenoberflächen unterschieden. Steigende Kristallinität der Korngrenzenphase bei gleich bleibender Zusammensetzung bringt nach Aussage der Autoren eine erhöhte Korrosionsrate mit sich. Die zeitabhängigen Massenverluste gehorchen im Anfangsstadium der Korrosion einer parabolischen Gesetzmäßigkeit, wonach eine Diffusionskontrolle wahrscheinlich ist. Einschränkend muss angemerkt werden, dass man bei den Regressionsrechnungen anscheinend nur drei bzw. maximal vier Messpunkte verwendet hat. Zusätzlich finden sich Aussagen zur Korrelation von Restfestigkeiten mit Massenverlusten, wonach die Festigkeit um etwa 30% ihres Ausgangswertes auf ein annähernd konstantes Niveau abfällt. Petzow et al. stellen in einem Vergleich fest, dass sich Si₃N₄-Keramiken mit Y₂O₃ und Al₂O₃ als Additive unter hydrothermalen Bedingungen stabiler verhalten als additivarmes HIP-Si₃N₄ und MgO-haltige Keramiken [Pet1].

Mit diesen Ausführungen stellt sich die Zusammensetzung der Korngrenzenphase an Tripelpunkten als entscheidende Komponente für den Korrosionsmechanismus im System „Si₃N₄-Werkstoff – Wasser“ dar. Bei hohen Temperaturen bildet der hauptsächlich aus SiO₂ bestehende intergranulare

Korngrenzenphasenfilm durch seine Löslichkeit einen nicht zu beeinflussenden Schwachpunkt im Gefüge.

Korrosion in Basen

Der Korrosionsmechanismus von Si_3N_4 -Werkstoffen in basischen Medien unterscheidet sich deutlich von dem unter hydrothermalen Bedingungen. Zwar erfährt auch hier die in den Tripelpunkten lokalisierte Korngrenzenphase den stärksten Angriff, allerdings werden weder die intergranularen Korngrenzenfilme noch die Si_3N_4 -Körner in der Matrix in nennenswerter Weise angelöst. Hierin stimmen die Aussagen der Publikationen zum Mechanismus in Laugen überein [Sat2, Her5, Ara1, Shi1, Str1, Kom1]. Demnach bilden die Si_3N_4 -Keramiken stabile und offen poröse Korrosionsschichten aus, wobei die Si_3N_4 -Körner durch die intergranularen Korngrenzenphasen miteinander verbunden bleiben [Her1, Str1]. Diese Erkenntnisse werden durch die Entwicklung der Restfestigkeiten in Abhängigkeit des Korrosionsfortschrittes unterstützt. Nach Darstellung verschiedener Autoren fällt die Festigkeit bereits nach kurzen Auslagerungsdauern um einen bestimmten Wert ab und verbleibt dann unabhängig von der weiteren korrosiven Schädigung auf einem annähernd konstanten Niveau [Ara1, Pet1, Her9, Sat2]. Dieses kann zwischen 70 und 30% des Ausgangswertes betragen. Bei geringfügigen korrosiven Schädigungen, die nur im Oberflächenbereich angesiedelt sind, werden kaum nennenswerte Abnahmen der Festigkeit gemessen [Her1].

Unabhängig von Temperatur, Konzentration und Art der als Korrosionsmedium verwendeten Lauge werden in der Regel lineare Korrosionskinetiken gefunden, die mit Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzen 1. Ordnung beschrieben werden können [Sat2, Shi1, Her5]. Im Falle der Ausbildung genügend starker Korrosionsschichten muss der „shrinking core“ Effekt bei der Modellierung berücksichtigt werden [Sat2]. Wechsel von Korrosionsmechanismen, die beispielsweise Hinweise für eine Diffusionskontrolle oder eine Passivierung geben können, werden nicht beschrieben. Bei der Bewertung des Temperatureinflusses auf den Korrosionsprozess muss berücksichtigt werden, dass auch in basischen Medien bei Temperaturen oberhalb von 150°C zusätzlich ein Auflösen der Korngrenzenfilme und der Körner stattfindet, wie es für die hydrothermale Korrosion typisch ist. Da allerdings bei vielen Autoren hauptsächlich konzentrierte Laugen bei Temperaturen von 140°C und höher verwendet werden, können Aussagen zum Temperatureinfluss bzw. berechnete Aktivierungsenergien keinem eindeutigen Mechanismus zugeordnet werden [Shi1, Ara1, Str1, Sat2]. Dennoch zeigen die in Form von Arrhenius-Plots dargestellten Geschwindigkeitskonstanten lineare Abhängigkeiten [Shi1, Sat2]. Einschränkend muss angemerkt werden, dass in der Regel nur drei Messpunkte für die Berechnung einer Aktivierungsenergie verwendet wurden. Bei Sato wird eine Aktivierungsenergie von 164 kJ mol^{-1} gefunden [Sat2]. Shimada et al. dagegen geben einen Bereich zwischen 376 und 460 kJ mol^{-1} an [Shi1].

Zusammenfassend betrachtet stellt auch in basischen Medien die Korngrenzenphase in den Tripelpunkten die labilste Komponente des Si_3N_4 -Gefüges dar und erfährt somit den stärksten Angriff. Im Gegensatz zur hydrothermalen Korrosion bildet sich eine mechanisch stabile Korrosionsschicht aus. Die Korrosionskinetik gehorcht im Rahmen der experimentell untersuchten Parameter Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzen 1. Ordnung. Charakteristisch ist auch, dass Y_2O_3 - Al_2O_3 -reiche Korngrenzenphasen eine höhere Stabilität aufweisen als MgO - Al_2O_3 -haltige Werkstoffe, die in Säuren stabil sind.

Korrosion in Säuren

Das Korrosionsverhalten von Si_3N_4 -Keramiken in sauren Medien ist in der Literatur im Vergleich zum Verhalten unter hydrothermalen Konditionen und in Laugen wesentlich umfangreicher untersucht worden. Das Gliederungsprinzip der folgenden Literaturlauswertung passt sich im wesentlichen an die Struktur der Ergebnisdarstellung dieser Arbeit an, um die Motivation für die eigenen Untersuchungen hervorzuheben.

Hinsichtlich des grundsätzlichen Korrosionsablaufes decken sich die Beobachtungen aller Autoren, soweit entsprechende Untersuchungen an korrodierten Proben durchgeführt worden sind. In Analogie zum Verhalten in Basen wird die Korngrenzenphase durch die Säure aus den Tripelpunkten herausgelöst. Als Korrosionsprodukt verbleibt ein stabiles, räumliches Skelett aus Si_3N_4 -Körnern, die durch die intergranularen Korngrenzenphasenfilme miteinander verbunden sind. Im Fall von standardmäßig eingesetzten Y_2O_3 - Al_2O_3 -haltigen Versätzen findet bei gegebener Säurekonzentration im Unterschied zum Verhalten in Basen in Säuren ein um Größenordnungen stärkerer korrosiver Angriff statt. In Säuren entstehen daher in kürzerer Zeit sehr viel intensivere Schädigungsbilder an den Werkstoffen als in Laugen. Als gesondert zu behandelnde Ausnahmen sind Flusssäure und Phosphorsäure anzusehen, da auch ihr Säurerest eine deutliche korrosive Wirkung ausübt. Im Gegensatz dazu zeigen die verfügbaren Ergebnisse zu Si_3N_4 -Keramiken mit MgO - Al_2O_3 -haltigen Korngrenzenphasen weit weniger stark ausgeprägte Unterschiede im Korrosionsverhalten zwischen Säuren und Basen. Ähnliche Aussagen über andere Korngrenzenphasensysteme können aufgrund mangelnder veröffentlichter Daten nicht getätigt werden.

Zunächst sollen die Erkenntnisse zum Einfluss der Werkstoffzusammensetzung und insbesondere der Korngrenzenphase auf den Korrosionsprozess betrachtet werden. Aufgrund variierender experimenteller Korrosionsbedingungen können verständlicherweise nur Daten von Werkstoffen miteinander verglichen werden, die unter den gleichen Bedingungen korrodiert worden sind. In vielen Publikationen hat man sich leider darauf beschränkt, nur einen Typ Si_3N_4 -Keramik zu untersuchen. Sind im Rahmen von Publikationen mehrere Werkstoffe in ihrem Korrosionsverhalten miteinander verglichen worden, dann wurden bei ihrer Herstellung meist verschiedene Additivsysteme für die Korngrenzenphase verwendet. In Verbindung mit der eingeschränkten

Charakterisierung der Werkstoffe können die Ergebnisse nur mit Vorsicht verglichen und interpretiert werden.

Sato et al. haben die Kristallinität ihrer Korngrenzenphase bei Verwendung ähnlicher Rohstoffmengen variiert (0%, 50% und 100%) um entsprechende Aussagen ableiten zu können [Sat1, Sat2, Sat3]. Auf der Basis ihrer Ergebnisse in verschiedenen konzentrierten HCl-Lösungen kommen sie zu der Aussage, dass die Auflösungsgeschwindigkeit der Korngrenzenphase mit steigender Kristallinität abnimmt. Allerdings erfahren dennoch alle drei Werkstoffe unabhängig vom Kristallinitätsgrad ihrer Korngrenzenphase eine beträchtliche korrosive Schädigung.

In drei Veröffentlichungen wurde das Korrosionsverhalten von additivarmen HIP-Si₃N₄-Keramiken mit dem von additivreichen Werkstoffen (System SiO₂-Al₂O₃-Y₂O₃) in HCl und in HF verglichen [Sat3, Sat4, Sha1]. HIP-Si₃N₄-Keramiken zeigen im Vergleich zu additivreichen Werkstoffen in HCl unabhängig von Temperatur und Konzentration wesentlich geringere korrosive Schädigungen. Unter analogen Korrosionsbedingungen erfahren die HIP-Si₃N₄-Werkstoffe in Flusssäure eine stärkere Degradation als die additivreichen Werkstoffe. Die Autoren führen dies vor allem auf die Bildung von schwerlöslichem YF₃ in den Korrosionsschichten der Y₂O₃-haltigen Werkstoffe zurück. Bellosi et al. weisen nach der Korrosion von gasdruckgesinterten Si₃N₄-Werkstoffen mit Y₂O₃-haltigen Korngrenzenphasen in HF mittels XRD kristalline YOF-Phasen in den Korrosionsschichten nach [Bel1].

Herrmann hat den Einfluss des Mengenanteils an Korngrenzenphase von Si₃N₄-Keramiken mit variierenden Additivkombinationen aus dem System MgO-Al₂O₃-SiO₂ in 1n H₂SO₄ bei 90°C untersucht. Nach seiner Erkenntnis nimmt die Korrosionsrate mit sinkendem Anteil an Korngrenzenphase rapide ab [Her2]. In dem Zusammenhang wurde über die Dihedralwinkel der Zwickel gezeigt, dass selbst bei einem Korngrenzenphasenanteil von nur 2,7 Vol.-% nach dem korrosiven Angriff eine durchgängig poröse Korrosionsschicht ausgebildet wird.

Informationen über mögliche Einflüsse bezüglich der Größe der Korngrenzenzwickel auf den Korrosionsprozess in Säuren generell konnten in keiner der Veröffentlichungen gefunden werden.

Wendet man sich bei der Literaturlauswertung den möglichen Variationen im korrosiven Medium wie Temperatur, Konzentration oder Art der Säure zu, erhält man umfassendere und detailliertere Aussagen.

Die Beobachtung der Temperaturabhängigkeit von Korrosionsprozessen erlaubt die Berechnung von formalen Aktivierungsenergien. In drei Quellen wurden die Werte für die Korrosion in HCl und HF berechnet [Sha1, Sat3, Sat4]. Sharkawy et al. finden in 8,5 molarer HCl einen Wert von 47 kJ mol⁻¹ für HIP-Si₃N₄ und 30 kJ mol⁻¹ für additivhaltiges gesintertes Si₃N₄. Bei Sato werden Werte zwischen 70 und 110 kJ mol⁻¹ für die Korrosion in 1m HCl und 1m HF angegeben. Für die Korrosion in 5m HCl dagegen messen die Autoren nur Werte zwischen 10 und 13 kJ mol⁻¹. In diesen Quellen werden die Aktivierungsenergien dem Auflösungsprozess der kristallinen bzw.

amorphen Korngrenzenphase zugeordnet. Die geringe Anzahl an Messdaten erlaubt es allerdings nicht, Rückschlüsse auf mögliche Mechanismenwechsel in Abhängigkeit von der Konzentration des Korrosionsmediums zu ziehen. In den verbleibenden Literaturstellen wurde das Korrosionsverhalten bei maximal zwei Temperaturen untersucht, wodurch sich zuverlässige Berechnungen von Aktivierungsenergien ausschließen.

Aufschlussreichere Informationen über mögliche Korrosionsmechanismen können aus der Analyse von Korrosionskinetiken in unterschiedlich konzentrierten Säuren gewonnen werden. Generell muss beachtet werden, dass sich die Korrosionsmechanismen in Flusssäure von denen in anderen Mineralsäuren unterscheiden. Der Grund liegt in der hohen Komplexstabilität von $[\text{SiF}_6]^{2-}$ der Fluoridionen, wodurch die Si-O-Bindungen der intergranularen Korngrenzenphasen aufgelöst werden. Damit können sich bei der Korrosion in Flusssäure auf der Oberfläche von Si_3N_4 -Keramiken keine mechanisch stabilen Korrosionsschichten ausbilden. In vielen Fällen werden lineare Korrosionskinetiken gemessen, die von den Autoren über die grenzflächenkontrollierte Auflösung der Korngrenzenphase erklärt werden [Iio1, Sat4, Oka1, Shi2, Bel1]. Mit steigender Konzentration und Temperatur der Flusssäure nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit monoton zu. So geben Sharkawy et al. bei Raumtemperatur für HIP- Si_3N_4 eine 50-fache und für S- Si_3N_4 (Additivsystem: Al_2O_3 - Y_2O_3) eine 8-fache Erhöhung der Korrosionsgeschwindigkeit bei Übergang von 1m zu 25m HF an. Zusätzlich liegt die Intensität der korrosiven Schädigung beim HIP- Si_3N_4 um eine Größenordnung über der des S- Si_3N_4 . Für die verlangsamte Auflösung der Korngrenzenphase wird in verschiedenen Quellen die Bildung einer Schutzschicht aus unlöslichem YF_3 oder YOF auf der Oberfläche des Y_2O_3 -haltigen S- Si_3N_4 verantwortlich gemacht [Sha1]. So werden diese Verbindungen auch von Bellosi für parabolische Verläufe von Korrosionskinetiken (drei Messpunkte) als Erklärung angeführt.

Ein komplexeres Bild ergibt sich für das Korrosionsverhalten in Mineralsäuren, deren Säurereste nicht die Eigenschaft besitzen, die intergranulare Korngrenzenphase aufzulösen. In Abhängigkeit von Säurekonzentration, Temperatur und Art der Korngrenzenphase sind verschiedene Korrosionskinetiken bei Si_3N_4 -Keramiken bestimmt worden. Im einfachsten Fall ergeben sich in den Grenzen der untersuchten Parameter wie Auslagerungsdauer und Dicke der Korrosionsschicht lineare Verläufe. Als geschwindigkeitsbestimmender Prozess wird in diesem Fall die grenzflächenkontrollierte Auflösung der Korngrenzenphase verantwortlich gemacht [Sha1, Shi2]. Als zweckmäßiger Modellansatz wird von allen Autoren übereinstimmend ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung (Gleichung 2.7) angenommen. In dieser Form ist der Ansatz geeignet, um das Verhalten von ebenen, eindimensionale Proben zu beschreiben. Der Begriff der Dimensionalität bezieht sich in allen folgenden Erläuterungen auf die Richtungen des Stofftransportes, die bei den jeweiligen Probengeometrien möglich sind. Hierbei können verschiedene Größen zur Kennzeichnung des Korrosionsfortschrittes als abhängige Variable (α)

dienen (z.B. α : Massenverlust, Korrosionsschichtdicke, Ionenkonzentrationen in der Lösung). Der Ausdruck α kann demnach ganz allgemein den zeitabhängigen Verlauf des Korrosionsfortschrittes beschreiben. Seine Dimension ergibt sich im konkreten Fall aus dem gewählten abhängigen Parameter. Für eine einheitliche Anwendung der verschiedenen Modelle ist es sinnvoll, sich auf eine abhängige Variable zu beschränken. Eine geeignete Größe für Modellierung einer Korrosionskinetik stellt der dimensionslose Ausdruck des Korrosionsfortschrittes durch den Reaktionsumsatz dar. Der Umsatz α steht allgemein für Größen, die den Korrosionsfortschritt quantitativ erfassen können. Er besitzt einen Wertebereich zwischen null und eins und definiert sich allgemein aus dem Verhältnis des zu einem bestimmten Zeitpunkt korrodierten Volumens zu dem maximal korrodierbaren Volumen eines beliebigen Probenkörpers in Gl. 2.8.

$$\alpha(t) = k_R \cdot t + C \quad \text{Gl. 2.7}$$

- α : Korrosionsfortschritt -- Umsatz
- k_R : Proportionalitäts- oder Reaktionskonstante
- t : Zeit
- C : Konstante (Achsenabschnitt berücksichtigt mögliche Oberflächeneffekte am unmittelbaren Beginn der Korrosion)

$$\alpha(t) = \frac{V_{korr}(t)}{V_{korr.max}} \quad \text{Gl. 2.8}$$

Einige Autoren wenden diese Beziehung auch auf mehrdimensionale Probengeometrien (Biegebruchstäbe) an und vernachlässigen dabei den so genannten shrinking core Effekt [Sha1, Sat3, Oka1]. In anderen Fällen benutzt man die von Ginsthling und Brounshtein abgeleitete Beziehung in Gl. 2.9, um Korrosionskinetiken von quaderförmigen Geometrien zu beschreiben [Sat1, Sat2, Mon1]. Sie gilt für reaktionskontrollierte Prozesse bei idealen 3-dimensionalen Kugelgeometrien und berücksichtigt die mit zunehmendem Korrosionsfortschritt geringer werdende Reaktionsfläche [Gin1]:

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = k_R \cdot t \quad \text{Gl. 2.9}$$

Durch die Ausbildung einer Korrosionsschicht werden neben rein grenzflächenkontrollierten Kinetiken auch Verläufe beobachtet, die auf diffusionskontrollierte Prozesse schließen lassen. Für ebene Probengeometrien ohne shrinking core Effekt kann die aus dem 1. Fick'schen Gesetz (Gl. 2.10) abgeleitete parabolische Beziehung in Gleichung 2.11 angewendet werden [Nic1].

$$j(x, t) = k_D \cdot \frac{\partial \alpha(x, t)}{\partial x} \quad \text{Gl. 2.10}$$

- j : Stofffluss
- x : Ortskoordinate
- k_D : Diffusionskoeffizient (gültig in Zone 2)

$$\alpha(t) = k_D \cdot \sqrt{t} \quad \text{Gl. 2.11}$$

In Analogie zu Gleichung 2.7 ist von Ginstling und Brounshtein mit Gleichung 2.12 eine Beziehung zur Beschreibung von diffusionskontrollierten Prozessen abgeleitet worden [Gin1].

$$1 - \frac{2}{3} \cdot \alpha - \sqrt[3]{(1 - \alpha)^2} = k_D \cdot t \quad \text{Gl. 2.12}$$

Sato et al. haben eine Konzentrationsabhängigkeit des Korrosionsmechanismus einer Si₃N₄-Keramik mit einer Korngrenzenphase aus dem System Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂ in HCl bei 80°C aufgezeigt. Bis zu einer 1 molaren Säurekonzentration können die Korrosionskinetiken mit Gl. 2.9 beschrieben werden. Bei höheren Konzentrationen stellt nach Auffassung der Autoren Gl. 2.12 den geeigneten Ansatz zur Charakterisierung der experimentellen Daten dar [Sat1, Sat2]. Auch bei Sharkawy wird ein konzentrationsabhängiger Mechanismenwechsel mit Hilfe der Modelle in den Gleichungen 2.9 und 2.12 belegt [Sha1].

Entsprechend allgemeingültige Beziehungen existieren natürlich für eine ideale 2-dimensionale Zylindergeometrie [Fra2]:

$$1 - \sqrt{1 - \alpha} = k_R \cdot t \quad \text{Reaktionskontrolle Zylinder} \quad \text{Gl. 2.13}$$

$$(1 - \alpha) \cdot \ln(1 - \alpha) + \alpha = k_D \cdot t \quad \text{Diffusionskontrolle Zylinder} \quad \text{Gl. 2.14}$$

Diese sind allerdings nach derzeitigem Kenntnisstand noch nicht auf das Korrosionsverhalten von Keramiken bzw. insbesondere auf Si₃N₄-Werkstoffe angewendet worden.

Diese Einzelmodelle besitzen jeweils entweder für einen rein reaktions- oder diffusionskontrollierten Korrosionsmechanismus Gültigkeit. Frade und Cable haben zusätzlich für die drei Grundgeometrien allgemeingültige Festkörperreaktionsmodelle abgeleitet, die eine so genannte „mixed reaction control“ also die Überlagerung von Reaktions- und Diffusionskontrolle berücksichtigen [Fra3]:

„Mixed reaction control“ für :

$$\text{Plattengeometrie: } t = 0,5 \cdot b \cdot \alpha^2 + a \cdot \alpha \quad \text{Gl. 2.15}$$

$$\text{Zylindergeometrie: } t = (1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}) \cdot a + (\alpha + (1 - \alpha) \cdot \ln(1 - \alpha)) \cdot b \quad \text{Gl. 2.16}$$

$$\text{Kugelgeometrie: } t = (1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}) \cdot a - \left(\frac{\alpha}{3} - 1 + \sqrt[3]{(1 - \alpha)^2} \right) \cdot b \quad \text{Gl. 2.17}$$

Die Parameter „a“ und „b“ sind zusammengesetzte Größen, welche die Eigenschaften des Systems wie Reaktionsgeschwindigkeit, Stofftransport und Konzentrationsverhältnisse beschreiben. Im Normalfall sind die Einzelgrößen dieser Parameter nicht direkt zugänglich, so dass das Verhältnis von a zu b als Kriterium zur Beurteilung des dominierenden Prozesses verwendet wird.

Mit **Abbildung 2.1-10** lässt sich die Konzentrationsabhängigkeit der Korrosion von Si_3N_4 in sauren Umgebungen recht repräsentativ illustrieren. Bei beiden untersuchten Si_3N_4 -Keramiken sind bei einer etwa 1m bis 2m Protonenkonzentration die stärksten korrosiven Schädigungen über den gesamten Auslagerungszeitraum hinweg gemessen worden. Dabei unterscheiden sich die Massenverluste der Si_3N_4 -Keramiken um mehr als eine Größenordnung. Sowohl in höher als auch in geringer konzentrierten Säuren nimmt der Schädigungsgrad ab. Auch Sato und Shimada beobachten die intensivste Werkstoffschädigung in einer 1 molaren HCl-Lösung bei 80°C [Shi2, Sat4].

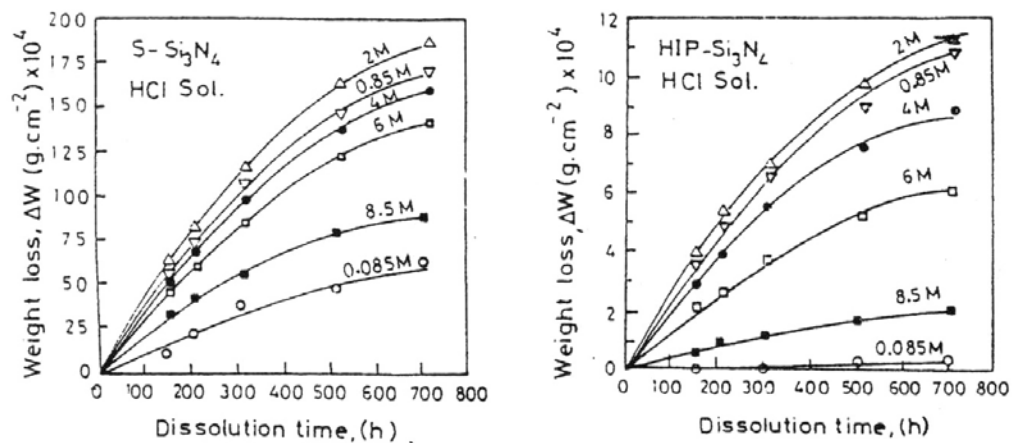


Abb. 2.1-10: Zeitabhängiges Korrosionsverhalten von zwei Si_3N_4 -Werkstoffen in HCl bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Säurekonzentration [Sha1]
 links : S- Si_3N_4 mit 12,5 Ma.-% Y_2O_3 ; 1,1 Ma.-% Al_2O_3 als Additive
 rechts: HIP- Si_3N_4 mit 2,7 Ma.-% Y_2O_3 als Additiv

Zu ähnlichen Ergebnissen kommen Kanbara et al. [Kan1], die das Korrosionsverhalten einer kommerziellen Siliciumnitridkeramik mit einer MgO-Al₂O₃-Fe₂O₃-Korngrenzenphase in siedender HNO₃ in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,5n und 13,4n untersucht haben (**Abb. 2.1-11**). Sie messen die höchsten Massenverluste in 0,5n und 1n HNO₃.

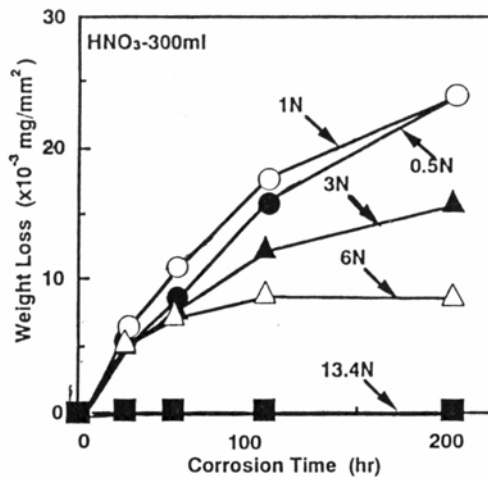


Abb. 2.1-11: Konzentrationsabhängiges Korrosionsverhalten einer Si₃N₄-Keramik in siedenden HNO₃-Lösungen mit variierenden Konzentrationen [Kan1]
Si₃N₄ : 12,5 Ma.-% Y₂O₃; 1,1 Ma.-% Al₂O₃ als Additive

Einschränkend muss angemerkt werden, dass der Siedepunkt von HNO₃ mit steigender Konzentration zunimmt. Die verglichenen Ergebnisse weisen damit nicht nur eine Konzentrations- sondern gleichzeitig auch eine Temperaturabhängigkeit auf. Dennoch lässt sich den Daten entnehmen, dass der Schädigungsgrad bei höheren Temperaturen in stärker konzentrierten Lösungen abnimmt. Zusätzlich zeigen die Ergebnisse deutlich, dass mit zunehmender Säurekonzentration eindeutig ein Mechanismenwechsel in Richtung eines Passivierungsverhaltens stattfinden muss. Während in gering konzentrierten Lösungen die Korrosionsrate vermutlich nur durch Diffusionsprozess und den shrinking core Effekt beeinflusst wird, kommt die Korrosion bereits in 6n HNO₃ nach etwa 110 Stunden fast vollständig zum Stillstand. In 13,4n HNO₃ wird von den Autoren kein signifikanter Massenverlust mehr nachgewiesen. Ein solches Verhalten konnte in dieser Eindeutigkeit nur noch bei Arai et al. gefunden werden, die allerdings nur einen einzelnen Versuch in kochender 35 % konzentrierter HCl durchgeführt haben [Ara1].

Einen weiteren möglichen Einflussfaktor stellt der anionische Teil der verwendeten Säureart dar. Im Falle der Flusssäure tritt dieser Effekt sehr ausgeprägt zutage und kann über die hohe Komplexstabilität von [SiF₆]²⁻ erklärt werden. Nur in wenigen Publikationen sind vergleichende Versuche mit unterschiedlichen Mineralsäuren durchgeführt worden [Oka2; Her1, Hol1, Mon1]. Die Ergebnisse in diesen Quellen zeigen, dass außer dem Phosphatrest keiner der verschiedenen Säurereste zu signifikant unterschiedlichen Schädigungen an den untersuchten Werkstoffen geführt hat. So ist der Phosphatrest in der Lage, mit Yttrium Ionen schwerlösliche Phosphatkomplexe zu

bilden. Diese Verbindungen führen nach Holstein zu signifikanten Reduktionen der Korrosionsintensität [Hol1].

Einschränkend muss in Bezug auf derartige Untersuchungen angemerkt werden, dass ein direkter Einfluss des Säurerestes nur dann festgestellt werden kann, wenn die Parameter Protonenkonzentration und Temperatur gleich sind. Dieses trifft nicht auf die Versuchsbedingungen von Okada et al. zu, die 6n HNO₃ und 6n H₃PO₄ jeweils im kochenden Zustand verwendet haben [Oka2]. So führt Monteverde die in 3,6n H₂SO₄, HNO₃ und HCl-Lösungen gemessenen Unterschiede im Korrosionsverhalten einer Si₃N₄-Keramik mit einer La₂O₃-Y₂O₃-Korngrenzenphase auf die unvollständige Dissoziation der Schwefelsäure zurück [Mon1]. Mögliche Effekte, die von Komplexbildungen herrühren, werden ausgeschlossen.

Neben den chemischen Aspekten und Abhängigkeiten der durch korrosive Prozesse hervorgerufenen Materialschädigung spielt die Restfestigkeit von geschädigten Bauteilen für ihr Einsatzverhalten eine entscheidende Rolle. In dem überwiegenden Teil der Veröffentlichungen finden sich daher Angaben und Darstellungen zur Entwicklung der Festigkeit in Abhängigkeit von Auslagerungsdauer, Massenverlust, Menge an ausgelösten Komponenten und auch der Korrosionsschichtdicke unter verschiedensten Bedingungen.

Eine nähere Betrachtung der zeitabhängigen Festigkeitsentwicklungen zeigt, dass einige Autoren abnehmende, aber gegen endliche Grenzwerte gehende Verläufe messen konnten [Oka2, Sat4, Kan1, Her3, Ara1, Iio1]. Die Lage dieses Grenzwerts kann bezogen auf die Ausgangsfestigkeit zwischen 20 und 50% betragen. Diese prinzipiell übereinstimmenden Verläufe deuten darauf hin, dass sich in Abhängigkeit von Ausgangsfestigkeit und Mikrostruktur der untersuchten Werkstoffe trotz fortschreitender Korrosion in Säuren eine endliche Restfestigkeit einstellt. In anderen Untersuchungen finden sich Festigkeitsentwicklungen, deren abnehmende Tendenz keinem Grenzwert entgegen geht, sondern sich direkt mit der korrosiven Schädigung korrelieren lässt [Hol1, Shi2, Oka1, Kom1].

Eine Ausnahme stellt auch hier wieder die Flußsäure dar. Shimada et al. haben die Festigkeitsentwicklung von Si₃N₄ Keramiken mit Al₂O₃-Y₂O₃-Korngrenzenphasen unterschiedlicher Kristallinität in 1m HCl und 1m HF miteinander verglichen [Shi2]. Nach ihren Angaben treten in HF bereits nach kurzen Auslagerungszeiten wesentlich drastischere Festigkeitsabfälle als in HCl auf, was auf eine entsprechend stärkere Zerstörung der Mikrostruktur durch die Fluoridionen zurückzuführen wird. Ähnliche Angaben machen Bellosi et al. und untermauern ihre Ergebnisse mit fraktographischen Analysen der korrodierten Mikrostruktur.

Ein weiterer Punkt, der zur Thematik mechanische Eigenschaften unter korrosivem Einfluss gehört, ist die sogenannte Pittingbildung. Dieses Phänomen ist zum ersten Mal von Herrmann et al. im Zusammenhang mit Si₃N₄ Keramiken in wässrigen Medien behandelt worden [Her3]. Eine lokal verstärkt auftretende Korrosion wird auf inhomogene Zusammensetzungen der Korngrenzenphase,

resultierend aus einer verstärkten Verdampfung von SiO im Bereich großer Poren beim Sinterprozess, zurückgeführt.

Detailliertere Untersuchungen zur Pittingbildung von Si₃N₄-Keramiken mit verschiedenen Korngrenzenphasen (Al₂O₃-Y₂O₃ und MgO) sowie einer additivlosen HIP-Qualität haben Yoshio und Oda bei 300°C und 86bar unter hydrothermalen Bedingungen durchgeführt [Yos1]. Nach ihren Angaben hängt auch die Art und Stärke der Ausbildung von Pits, die aber immer mit dem Ausbruch diskreter Si₃N₄-Körner verbunden ist, stark von der Korngrenzenphase ab.

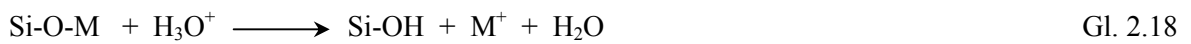
Über eine selektive Ausbildung von Pittings in sauren Medien konnten bisher keine Veröffentlichungen oder Angaben gefunden werden

Diese Ausführungen zeigen die Komplexität der Korrosionsthematik von Si₃N₄-Keramiken in wässrigen Medien auf. Fragestellungen, die sich mit der chemischen Beständigkeit befassen, können in vielen Fällen auf eine Betrachtung der Eigenschaften der zumeist amorphen Korngrenzenphase eingeschränkt werden. Demnach erscheint es sinnvoll, im Themenkomplex der Glaskorrosion nach Parallelen zu suchen, die unter Umständen Erklärungsansätze für die Korrosionsprozesse in den Keramiken liefern können. Hierzu werden im folgenden Kapitel Ausführungen gemacht.

2.4 Korrosion von silikatischen Gläsern in wässrigen Medien

Wie bereits in der Einleitung zur Korrosion von Keramiken in wässrigen Medien erwähnt, lassen sich grundsätzliche Abläufe zum Teil aus den Erkenntnissen der Glaskorrosion ableiten. Da diese Thematik ungleich intensiver untersucht worden ist, liegt eine entsprechend größere Menge an Informationen vor, die an dieser Stelle nur in den für diese Arbeit relevanten Grundzügen wiedergegeben werden können.

In wässrigen Medien kann die Glaskorrosion durch drei grundsätzliche Reaktionstypen charakterisiert werden. Zum einen werden die netzwerk wandelnden Bestandteile, in der Regel ein- und zweiwertige Metallionen, über Interdiffusionsprozesse durch Protonen oder andere in Lösung befindliche Kationen ausgetauscht (Gl. 2.18 und 2.19). Der zweite Reaktionstyp sind Hydrolysereaktionen, die das Wasser mit Metall-Sauerstoffbindungen eingeht (Gl. 2.20). Das Eindringen von Wasser als intaktes Molekül in ein Glasnetzwerk wird als Hydratisierung bezeichnet und stellt den dritten Reaktionstyp dar. Jede dieser Reaktionen beeinflusst die Kinetik und den Mechanismus der anderen Reaktionen [Bun1]. Das Resultat eines korrosiven Angriffes hängt demnach entscheidend von der Glaszusammensetzung und der Art des korrosiven Mediums ab.



In sauren Medien sowie in wässrigen Lösungen bis zu einem pH-Wert von 10 dominieren vor allem die Interdiffusionsprozesse sowie die Hydratisierung den Degradationsprozess von silikatischen Gläsern. In der Regel entsteht bei diesen Vorgängen eine Korrosionsschicht auf der Oberfläche des Glases, die sich hauptsächlich aus hydratisierten, netzwerkbildenden Bestandteilen des Glases zusammensetzt. **Abbildung 2.1-12** zeigt eine vielfach zitierte Übersicht von Hench und Clark, in der vier verschiedene Typen von Korrosionsschichten gezeigt werden, die bei der Reaktion von Gläsern mit wässrigen Medien auftreten können. Nach ihren Erkenntnissen hängt die Art der entstehenden Korrosionsschicht entscheidend von der Glaszusammensetzung und den Korrosionsbedingungen ab. Dies bezieht sich vor allem auf die Stabilität der Schicht und ihre Auswirkung auf den Verlauf der korrosiven Prozesse. Ein wichtiges Kriterium stellt der Gehalt an netzwerkbildenden Komponenten im Glas dar. Hohe Anteile führen zu einem entsprechend hohen Vernetzungsgrad. Das Glasnetzwerk weist dann einen dreidimensionalen Bindungscharakter auf und besitzt auch nach Auslaugung der Netzwerk wandler eine hohe Stabilität. Damit sind gute Voraussetzungen für die Ausbildung einer stabilen Korrosionsschicht geschaffen (Typ I und II). In jeden Fall aber besitzen auch diese Korrosionsschichten eine endliche Löslichkeit gegenüber dem umgebenden Medium und werden mit fortschreitendem Angriff abgebaut. Mit geringer werdenden

Anteilen an Netzwurkbildnern sinkt der Vernetzungsgrad in der Glasstruktur und damit auch die Fähigkeit des ausgelaugten Netzwerkes eine stabile Korrosionsschicht aufzubauen. Unter bestimmten Bedingungen können verschiedene Typen von Schichten ausgebildet werden, die das intakte Glas zumindest partiell vor weiteren Angriffen schützen können (Typ II und III). In der Regel führen geringere Anteile an netzwurkbildenden Komponenten im Glas zu instabileren Schichten mit höheren Löslichkeiten.

Eine weitere Verringerung des Anteils an Netzwurkbildnern kann dazu führen, dass ihr Bindungsgrad untereinander nach der Auslaugung zu gering für die Entstehung einer zusammenhängenden Schicht ist. In diesem Fall spricht man von einer kongruenten Auflösung des Glases (Typ IV und V).

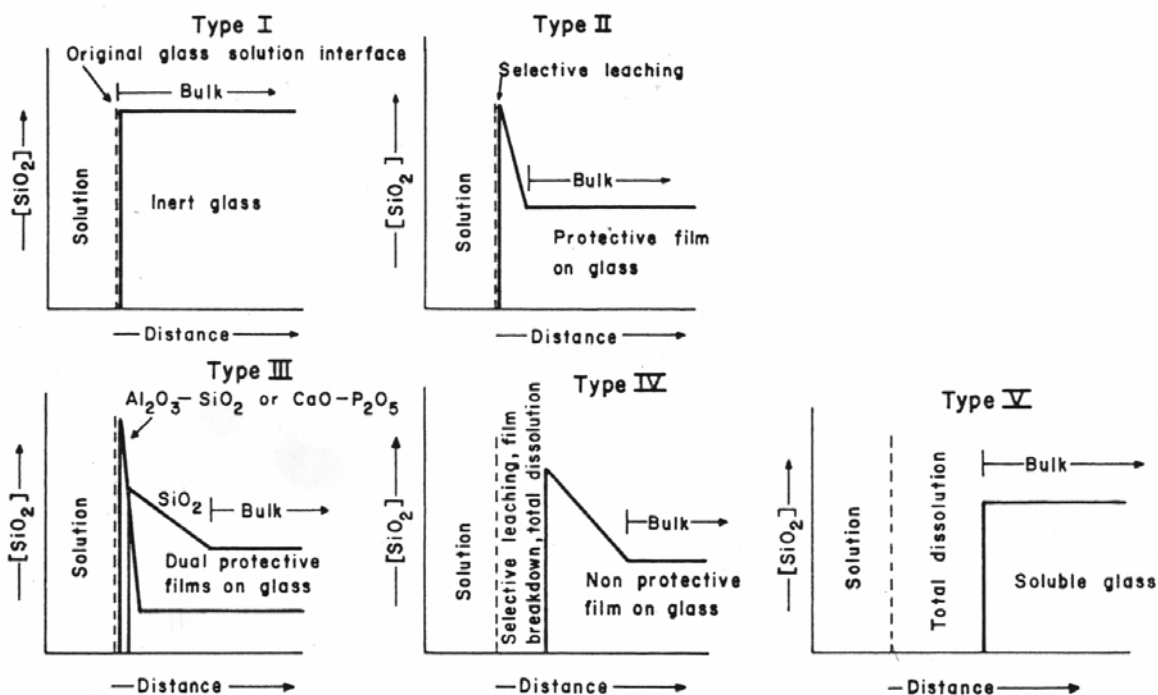
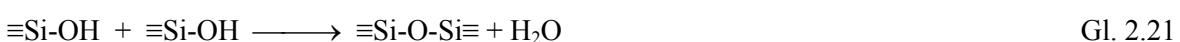


Abb. 2.1-12: Mögliche Typen von Korrosionsschichten die bei der Glaskorrosion in wässrigen Medien auftreten können [Hen1]

Die Auflösung der Korrosionsschichten läuft im Vergleich zu den Interdiffusionsprozessen um Größenordnungen langsamer ab und bekommt in der Regel erst in weit fortgeschrittenen Korrosionsstadien sowie entsprechend dicken Korrosionsschichten einen geschwindigkeitsbestimmenden Charakter [Con1, Sch1].

Neben den Auflösungsprozessen können in den ausgelaugten Schichten auch sogenannte Repolymerisationsreaktionen des hydratisierten Netzwerkes stattfinden. Vom Typ her entsprechen diese Reaktionen den Polykondensationen von Silanol-Gruppen unter Abspaltung von Wasser (Gl. 2.21) [Bun1, Dug1].



Die Repolymerisationen mindern den ionischen Charakter des korrodierten Netzwerkes und entfernen so mögliche Diffusionswege, die für den Ionenaustausch gebraucht werden.

Neben der direkten Ausbildung von Auslaugungsschichten auf Glasoberflächen existiert ein weiterer Mechanismus, bei dem Sekundärphasen infolge von Auflösungsprozessen entstehen. So ist beispielsweise in Verbindung mit der Alterung natürlicher Gläser mit geringen SiO_2 -Gehalten ($< 50 \text{ Ma.-%}$) in wässrigen Medien der Prozess der Palagonisierung bekannt. Hierbei fallen auf diesen Gläsern als Folge von korrosionsbedingten lokalen Übersättigungen im Oberflächenbereich schwach kristalline bis amorphe Palagonitstrukturen aus. Ihre Zusammensetzungen werden als ähnlich denen von Tonmineralen beschrieben [Jer1]. Da dieser Prozess auf allen korrodierten natürlichen Gläsern mit geringen SiO_2 -Gehalten beobachtet werden kann, gleich welchem wässrigen Medium sie ausgesetzt worden sind, muss die für die Palagonisierung notwendige Übersättigung an gelösten Glaskomponenten direkt auf der Glasoberfläche stattfinden. Sie hängt demnach in erster Linie von der Glaszusammensetzung, nicht aber von den Konzentrationsverhältnissen des umgebenden Mediums ab. Experimentelle Studien zu diesen Vorgängen zeigen, dass die Bildungsgeschwindigkeiten dieser Strukturen mit steigenden Temperaturen ($> 70^\circ\text{C}$) zunehmen [Fur1]. Nach Crovisier et al. kann diesen Schichten keine Barrierenwirkung bezüglich des Stofftransports zwischen Glasoberfläche und Korrosionsmedium beigemessen werden [Cro1].

In stark alkalischen Medien ($\text{pH} > 10$) sind insbesondere die netzwerkbildenden Komponenten einem korrosiven Angriff durch die Hydroxidionen ausgesetzt. Mit ihrer Auflösung geht in der Regel der Zusammenhalt des Glasnetzwerkes verloren. Die Folge ist eine gleichmäßige Auflösung der gesamten Glasstruktur inklusive der Netzwerkwandler, was mit einem entsprechenden Materialabtrag verbunden ist. Es kommt zu keiner Ausbildung von Korrosionsschichten in der Art wie er in Säuren auftritt. In bestimmten Fällen weisen gelöste Glasbestandteile in alkalischen Umgebungen eine sehr geringe Löslichkeit auf, wodurch auf der Glasoberfläche feste Korrosionsprodukte ausfallen können. Diese können im weiteren Sinne als eine Korrosionsschicht betrachtet werden [Sch1].

Bis zu diesem Punkt ist die Korrosion von Gläsern in wässrigen Medien ausschließlich vom mechanistischen Blickwinkel der ablaufenden Prozesse diskutiert worden. Diese Betrachtungen liefern Aussagen zum Zustand von Proben in einem bestimmten Korrosionsstadium. Es können daraus jedoch keine Informationen über die Geschwindigkeiten der korrosiven Reaktionen gewonnen werden. Wie bei den Keramiken ist dafür die Untersuchung der Korrosionskinetiken anhand von Kriterien wie Massenverluste, Dicken von Korrosionsschichten oder Konzentrationen an ausgelaugten Ionen notwendig. Die zu diesem Zweck geeigneten Typen von Experimenten

lassen sich sinnvollerweise in zwei Gruppen unterteilen, die sich in Bezug auf die angestrebten Konzentrationsverhältnisse der gelösten Glasbestandteile im korrosiven Medium voneinander unterscheiden.

Bei der ersten Methode wählt man das Verhältnis von Probenoberfläche zu Volumen an korrosivem Medium so groß, dass während des Experimentes die Gleichgewichtskonzentrationen der gelösten Glasbestandteile erreicht werden können. Dies führt zu drastischen Verringerungen von Konzentrationsgradienten zwischen Feststoff und flüssigem Medium und damit der Triebkräfte, die für ein Fortschreiten der korrosiven Prozesse verantwortlich sind. Man nimmt damit zusätzlich die Bildung sekundärer Festphasen aus gesättigten Lösungen auf den Glasoberflächen in Kauf, die ebenfalls die Kinetik beeinflussen können. Geeignete Modelle für solche Rahmenbedingungen berücksichtigen neben der reinen Kinetik wie der reaktionskontrollierte Auflösung des Glases oder diffusionsbestimmte Stofftransportvorgänge auch thermodynamische Größen, wie z.B. Löslichkeitsgleichgewichte und Sättigungskonzentrationen von gelösten Glasbestandteilen [Gra1, Gra2, Hel1, Hel2, Wal1, Ebe1].

Wählt man auf der anderen Seite das Verhältnis von Probenoberfläche zum Volumen an flüssigen Medium genügend klein, können die zuvor beschriebenen konzentrationsbedingten Effekte durch gelöste Glaskomponenten mit ausreichender Genauigkeit vernachlässigt werden. Unter diesen Versuchsbedingungen lassen sich kinetische Parameter messen, die ausschließlich das Degradationsverhalten des Glases charakterisieren. Neben einer definierten Probengeometrie müssen sich die Konzentrationen der im Korrosionsmedium gelösten Glaskomponenten genügend weit von den Gleichgewichtskonzentrationen entfernt befinden.

Aus der Literatur können für diese Bedingungen zwei grundlegende Einzelprozesse extrahiert werden, die sich in den Modellansätzen wieder finden. Gleichung 2.22 beschreibt die grenzflächenkontrollierte Degradation des Glasnetzwerkes als eine Reaktion erster Ordnung, wobei die Reaktionskonstante k_R auf die geometrische Oberfläche des Probenmaterials normiert ist.

$$\alpha(t) = k_R \cdot t \quad \text{Gl. 2.22}$$

k_R Geschwindigkeitskonstante für eine Reaktion 1. Ordnung

Bei Ausbildung einer genügend stabilen Schicht des hydratisierten Glasnetzwerkes kann der diffusionskontrollierte Stofftransport von gelösten Glasbestandteilen durch die Schicht als geschwindigkeitsbestimmender Schritt in den Vordergrund treten. In Analogie zu den Gleichungen 2.11 kommt dann wieder das erste Fick'sche Gesetz in Form von Gleichung 2.23 zur Anwendung.

$$\alpha(t) = k_D \cdot \sqrt{t} \quad \text{Gl. 2.23}$$

k_D Geschwindigkeitskonstante für den Diffusionsprozess (Diffusionskoeffizient)

In vielen Fällen ergeben sich aufgrund von Mechanismenwechsel Korrosionsverläufe, die sich nur mit Hilfe von komplexeren Beziehungen ausreichend genau beschreiben lassen. Von verschiedenen Autoren wird beispielsweise ein Modell nach Gleichung 2.24 angewendet, um ein Korrosionsverhalten zu beschreiben, bei dem in der Anfangsphase eine Diffusionskontrolle durch eine Korrosionsschicht vorherrscht ($k_D \cdot t^{0.5}$) und im weiteren Verlauf die Auflösung dieser Schicht selbst ($k_{KS} \cdot t$) den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt [Con1, Pau1, Kuh1].

$$\alpha(t) = k_D \cdot \sqrt{t} + k_{KS} \cdot t \quad \text{Gl. 2.24}$$

k_{KS} Geschwindigkeitskonstante für die Auflösung der Korrosionsschicht

Ein anderes Modell (Gl. 2.25) geht davon aus, dass die Degradation der primären Glasstruktur in der Anfangsphase einem linearen Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung gehorcht [Con1, Kuh1, Kuh2, Wal1]. Dabei werden die Netzwerkänderer im Oberflächenbereich reaktionskontrolliert herausgelöst. Innerhalb dieser Phase bildet sich eine aus hydratisierten Netzwerkbildnern bestehende Korrosionsschicht aus, die typischerweise eine Dicke von nur wenigen μm besitzt. Wenn diese Schicht ausreichend dick ist, dominiert nicht mehr die Zersetzung der primären Glasstruktur die Korrosion, sondern die Auflösung der hydratisierten der Korrosionsschicht. Nach Auffassung der Autoren kann dieser Prozess in Analogie zur bekannten Vorstellung der Diffusion von Teilchen durch eine Schicht einen parabolischen Verlauf besitzen. Entsprechend dieser Modellvorstellung muss eine Übergangsphase existieren, in der beide Prozesse miteinander konkurrieren. Formal betrachtet entspricht dieses Modell Gleichung 2.15, aufgelöst nach dem Umsatz α [Fra3].

$$\alpha(t) = \sqrt{a \cdot t + b^2} - b \quad \text{Gl. 2.25}$$

a, b Zusammengesetzte Konstanten (Systemeigenschaften) [Fra3]

Diese Beziehung wurde bereits in Abschnitt 2.4 in Gleichung 2.15 in umgestellter Form mit der Zeit (t) als abhängiger Variable vorgestellt.

Auch in komplexeren Modellbetrachtungen finden sich lineare Terme für eine Reaktionskontrolle und Wurzelterme für diffusionskontrollierte Prozesse wieder [Dor1, Will, Bel2]. Die Fähigkeit dieser Modelle, Korrosionskinetiken zu charakterisieren, entspricht daher in etwa den Beziehungen 2.21 und 2.22. Mit einer Ausnahme ist keines der in der Literatur recherchierten Modelle in der Lage, zusätzlich auftretende Prozesse zu berücksichtigen, deren Grundcharakteristik langsamer ist als ein Verhalten proportional zu $t^{0.5}$. In diese Kategorie fallen beispielsweise Passivierungsvorgänge auf der Glasoberfläche oder innerhalb einer Korrosionsschicht.

Nur bei Conradt konnte ein entsprechender Ansatz gefunden werden [Con1]. Er geht davon aus, dass gelöste Glaskomponenten wieder in einer Korrosionsschicht absorbiert werden und dies zu einer signifikanten Reduktion der Diffusionskanäle für den weiteren Transport von gelösten Ionen

führt. Für sehr lange Korrosionszeiten gilt in seinem Ansatz eine Proportionalität entsprechend Gleichung 2.26.

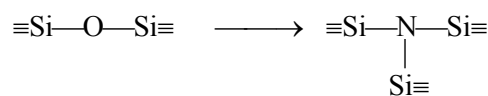
$$\alpha(t) \sim \sqrt[4]{t} \qquad \text{Gl. 2.26}$$

Lanthanid- und Yttrium-haltige Alumosilikatgläser und Oxidnitridgläser

Vor dem Hintergrund der in dieser Arbeit für Si₃N₄-Keramiken verwendeten Additivkombinationen aus dem YSiAlON-System sollen an dieser Stelle die wesentlichen recherchierten Strukturmerkmale sowie Ergebnisse zum Korrosionsverhalten dieses oxidnitridischen Glassystems als Bulk-Werkstoff diskutiert werden. Kenntnisse über die Struktur der Gläser ermöglichen das Auffinden von Korrelationen zu ihrem Korrosionsverhalten in wässrigen Medien.

Mit Stickstoff als zweitem Anion in einer oxidnitridischen Glasstruktur ist die bei alleiniger Anwesenheit von Sauerstoff vorhandene Eindeutigkeit der Bindungsverhältnisse nicht mehr gegeben. Im Gegensatz zum Sauerstoff gehen Stickstoffatome zur Wahrung der Elektroneutralität mit drei statt mit zwei Kationen Bindungen ein. So bleibt auch dem Stickstoff die Möglichkeit, sowohl netzwerkbildende wie auch netzwerkandelnde Bindungen einzugehen. Das Verhältnis dieser beiden Bindungsarten hat einen Einfluss auf den Vernetzungsgrad der Glasstruktur und wird damit zu einer in der Literatur behandelten Fragestellung.

Es ist generell nachgewiesen, dass die Substitution von Sauerstoff durch Stickstoff in einem Glasnetzwerk zu Veränderungen verschiedener Eigenschaften des Glases führt. So erhöhen sich beispielsweise Härte, Glasübergangstemperatur (T_G), Viskosität der Schmelzen, E-Modul und Bruchzähigkeit signifikant durch den Einbau von bis zu 20 Eq.-% Stickstoff in das Glasnetzwerk [Sun1, Ham1]. Spektroskopische Untersuchungen wie IR, Raman und MAS/NMR an ²⁷Al und ²⁹Si weisen auf eine stark bevorzugte bis ausschließliche Bindung des Stickstoffs an Siliciumatome hin. Die eindeutige Existenz von Al-N-Bindungen in YSiAlON-Gläsern konnte über einen Vergleich der bisher dazu durchgeführten Untersuchungen nicht nachgewiesen werden [Sak1]. Sakka selbst konnte mit Hilfe einschlägiger spektroskopischer Methoden wie IR und MAS/NMR keine Indizien auf das Vorhandensein von Al-N Bindungen auffinden. Im Vergleich zu rein oxidischen Gläsern führt dies zu einer höheren durchschnittlichen Koordination der Nichtmetallatome und damit zu einem höheren Vernetzungsgrad im Glasnetzwerk nach folgendem Muster [Ham1]:



Diese dreifache Koordination trifft nach neueren Erkenntnissen für den überwiegenden Anteil der ins Glasnetzwerk eingebauten Stickstoffatome zu. Mittels XPS- und ^{29}Si -NMR/MAS Untersuchungen kann auch einem geringen, nicht eindeutig quantifizierbaren Anteil des Stickstoffs ein nicht bindender Charakter zugeordnet werden [Ham2, Ham3]:



Eine weitere wichtige Größe stellt der absolute Stickstoffgehalt dar, der sich in YSiAlON-Gläsern realisieren lässt. Die zentralen Arbeiten hierzu sind von Hampshire et al. durchgeführt worden. Sie haben unter anderem für das System YSiAlON die glasbildenden Regionen für Stickstoffgehalte zwischen 0 und 22 Eq.-% bestimmt [Ham3]. Auf die Ergebnisse ihrer Arbeiten wird im Abschnitt 4.1 zum Thema Charakterisierung der Werkstoffe detaillierter eingegangen. Eine vergleichende Aufstellung verschiedener Quellen mit eigenen Ergebnissen bei Sun et al. gibt ähnliche Konzentrationsbereiche für Stickstoff in YSiAlON-Gläsern an [Sun1].

Aluminium besitzt in Abhängigkeit von seiner Koordination in der Glasstruktur sowohl netzwerkbildende $[\text{AlO}_4]$ als auch netzwerk wandelnde $[\text{AlO}_5]$, $[\text{AlO}_6]$ Eigenschaften [Sch1]. Dementsprechend wird Al_2O_3 nach den Vorstellungen der Glasstruktur auf molekularer Ebene als ein Netzwerkmitter betrachtet. Das Verhältnis der Koordinationstypen $[\text{AlO}_4]$, $[\text{AlO}_5]$ und $[\text{AlO}_6]$ in einer Glasstruktur hängt maßgeblich von dem absoluten Anteil an Al_2O_3 im Glas selbst sowie den Gehalten an netzwerk wandelnd wirkenden Oxiden der Typen Me_2O , MeO und Me_2O_3 ab. So sind auch in YSiAlON-Gläsern beide Spezies mittels ^{27}Al -MAS/NMR- und Raman-Spektroskopie qualitativ nachgewiesen worden. Genauere Aussagen, als dass in der Regel die 4-fach koordinierte Spezies überwiegt, können nicht getroffen werden [Koh1, Lem1, Sak1]. Aus den Ergebnissen lassen sich allerdings zwei generelle Tendenzen betreffend der Entwicklung des Verhältnisses von $[\text{AlO}_4]$ zu $[\text{AlO}_6]$ und $[\text{AlO}_5]$ ableiten:

1. Mit abnehmendem SiO_2 -Gehalt nimmt der Anteil an $[\text{AlO}_5]$ und $[\text{AlO}_6]$ zu [Koh1]
2. Mit steigendem Al : Y-Verhältnis nimmt der Anteil an $[\text{AlO}_5]$ und $[\text{AlO}_6]$ zu [Lem1]

Die gemessenen Veränderungen der jeweiligen Anteile werden jedoch nur als gering angegeben.

Die Elemente Silicium und Yttrium sind wie in rein oxidischen Gläsern auch in stickstoffhaltigen Gläsern 4-fach bzw. 6-fach koordiniert. So tritt Silicium als reiner Netzbildner und Yttrium wie auch alle Seltenerdelemente als netzwerk wandelnde Komponente in der Glasstruktur auf.

Eine gute Möglichkeit zur Korrelation von Glaseigenschaften mit ihrer Struktur bietet sich durch die von Zachariasen entwickelte Netzwerktheorie für silikatische Gläser. Aus seiner Theorie kann eine Beziehung abgeleitet werden, mit der sich ein Glasnetzwerk über die Anzahl an netzwerkbildenden Anionen pro netzwerkbildenden Tetraeder (X -Kennwert) charakterisieren lässt.

In einem einfachen Silicatglas, in dem Silicium als einziges netzwerkbildendes Kation und Sauerstoff als alleiniges Anion vorhanden ist, entspricht eine geeignete Beziehung Gleichung 2.27:

$$X = 8 - 2 \cdot \frac{[O]}{[Si]} \quad \text{Gl. 2.27}$$

[Element] : Konzentrationen des jeweiligen Elements in Atom-%

Basierend auf Zachariasens Theorie hat Risbud das Modell in Gleichung 2.27 für stickstoffhaltige Alumosilikatgläser erweitert [Ris1]. Nach seiner Aussage befinden sich in den YSiAlON-Gläsern etwa 2/3 des Aluminiums in einer 4-fachen, netzwerkbildenden Koordination. Damit erweitert sich Gleichung 2.27 unter Berücksichtigung des Aluminiums und des Stickstoffs entsprechend Gleichung 2.28:

$$X = 8 - 2 \cdot \frac{[O] + [N]}{[Si] + 0,66 \cdot [Al]} \quad \text{Gl. 2.28}$$

x: Anteil an Aluminium, der als Netzworkebildner fungiert

Allerdings vernachlässigt dieser Ansatz die veränderten Bindungsverhältnisse des Stickstoffs gegenüber dem Sauerstoff. Dieser Tatsache haben Lemercier et al. in einem Ansatz entsprechend Gleichung 2.29 Rechnung getragen [Lem1]. In ihrer Arbeit wird dagegen der netzwerkbildende Charakter des Aluminiums vollständig vernachlässigt.

$$X = 8 - 2 \cdot \frac{[O] + 1,5 \cdot [N]}{[Si]} \quad \text{Gl. 2.29}$$

In Summe ist eine Kombination beider Modelle besser geeignet, um die Bindungsverhältnisse in einem Oxidnitridglas zu charakterisieren (Gl. 2.30). So wird diese Beziehung im weiteren Verlauf der Arbeit verwendet, um sowohl die Strukturen der YSiAlON-Gläser als auch der amorphen Korngrenzenphasen der Si₃N₄-Keramiken hinsichtlich ihres Vernetzungsgrades zu beschreiben.

$$X = 8 - 2 \cdot \frac{[O] + 1,5[N]}{[Si] + 0,66 \cdot [Al]} \quad \text{Gl. 2.30}$$

In einem zu 100% aus SiO₂ bestehenden Glas nimmt X einen maximalen Wert von 4 an, was einem idealen dreidimensionalen Netzwerk entspricht. Das bedeutet, dass alle Sauerstoffatome eine netzwerkbildende Funktion besitzen. Andererseits besitzt X in einem Glas mit der theoretischen Zusammensetzung Mg₂SiO₄ einen Wert von 0. Damit ist keines der Sauerstoffatome in eine netzwerkbildende Bindung zwischen zwei Silicium-Atomen involviert und die Struktur besteht aus isolierten Tetraedern. Der dreidimensionale Charakter eines Glasnetzwerkes kann unter idealen Bedingungen bis zu einem X-Kennwert von 2 aufrechterhalten werden. Gläser mit einem X-Kennwert kleiner als 2 werden als Invertgläser bezeichnet. Unter diesen Bedingungen sind die

Anteile an Netzwerkbildnern zu gering, um ein zusammenhängendes Netzwerk auszubilden. Die Kohäsion des Netzwerkes wird dann durch die Wechselwirkungen zwischen den Netzwerkwandlern und den Anionen dominiert. In diesem Fall sind die Netzwerkwandler für viele Glaseigenschaften verantwortlich.

Es existieren eine Vielzahl von Arbeiten, in denen vor allem die mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften von YSiAlON-Modellgläsern als Bulkmaterial untersucht worden sind, da diese für das Einsatzverhalten von Si₃N₄-Keramiken von maßgeblicher Bedeutung sind. Allerdings beinhalten nur wenige der Veröffentlichungen Informationen über das Korrosions- bzw. Auflösungsverhalten dieser Gläser in wässrigen Medien. Oda et al. haben das Korrosionsverhalten von Gläsern aus dem System Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ unter hydrothermalen Bedingungen bei 300°C über einen Zeitraum von 10 Tagen untersucht [Oda2]. Nach ihren Ergebnissen führt ein steigendes Y₂O₃:Al₂O₃-Verhältnis bei konstantem SiO₂-Anteil einerseits zur verstärkten Auslaugung von SiO₂ und andererseits zur Abnahme der Auflösung sowohl von Y₂O₃ als auch von Al₂O₃. Sakka hat umfangreichere Untersuchungen mit einem CaSiAlON- und einem CaSiAlO-Glas durchgeführt (Abb. 2.1-13).

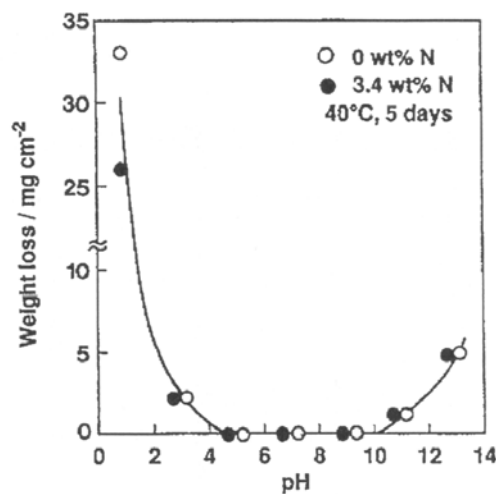


Abb. 2.1-13: Massenverluste eines CaSiAlO- (o) und eines CaSiAlON-Glases (●) nach 5 tägiger Korrosion bei 40°C in wässrigen Medien mit variierenden pH-Werten (Massenverluste bei pH 1 wurden nach einem Tag gemessen) [Sak1]

Nur in bei pH Werten unter fünf und über zehn können bei diesem Glas signifikante Degradationserscheinungen festgestellt werden, wobei der korrosive Angriff im sauren Medium um etwa eine Größenordnung intensiver ist als unter alkalischen Bedingungen. Nach seinen Ergebnissen führt der Einbau von Stickstoff ins Glasnetzwerk nur bei pH 1 zu einer deutlichen Erhöhung der Korrosionsresistenz.

Weitere Informationen zur chemischen Beständigkeit von seltenerdhaltigen Gläsern finden sich in Veröffentlichungen aus anderen Anwendungsgebieten. So haben beispielsweise Bois et al. das

Korrosionsverhalten verschiedener yttrium- und seltenerdhaltiger Alumosilikatgläser im Hinblick auf mögliche Anwendungen für die Immobilisierung von radioaktiven Abfällen untersucht. Über Zeiträume von mehreren Monaten hinweg wurden die Gläser in deionisiertem Wasser (pH 5,5) bei Raumtemperatur ausgelagert. Die Verhältnisse zwischen den Ionenkonzentrationen in den Korrosionsmedien und der Glaszusammensetzung weisen in der Regel auf eine um Größenordnungen reduzierte Auflösungs geschwindigkeit der Seltenerdelemente und des Yttriums gegenüber den übrigen Glasbestandteilen hin. Dafür finden sie auf der korrodierten Probenoberfläche Schichten, die hauptsächlich aus den Oxiden bzw. Hydroxiden der entsprechenden Seltenerdelemente bzw. des Yttriums bestehen. Nach ihren Erkenntnissen wird die Korrosion dieser Gläser durch einen Auflösungs- und Ausfällungsprozess bestimmt, der mit einer Elementumverteilung verbunden ist. Yttrium- und Lanthanidoxide bilden in wässriger Umgebung schwerlösliche Verbindungen, die auf der korrodierten Glasoberfläche ausfallen [Boi1, Boi2, Gav1, Boi3].

Untersuchungen in destilliertem Wasser (pH 7) und einer Salzlösung (pH 7,4) zwischen 37°C und 70°C erbrachten für ein Glas der Zusammensetzung 40Y₂O₃-20Al₂O₃-40SiO₂ (Ma.-%) über einen Zeitraum von 6 Wochen eine maximale Löslichkeitsgeschwindigkeit von weniger als 6·10⁻⁵ mg cm⁻² h⁻¹. Ähnliche Ergebnisse konnten auch für weitere Gläser mit Seltenerdgehalten (incl. Yttrium) zwischen 20 und 70 Ma.-% erhalten werden. Anschließende Oberflächenuntersuchungen der korrodierten Proben mittels SEM und EDS wiesen eindeutig auf eine kongruente Auflösung der Glasmatrix hin [Whi2].

Untersuchungen von Gläsern mit ähnlichen Zusammensetzungen in 1n HCl bei 37°C und 50°C erbrachten Auflösungs geschwindigkeiten zwischen 0,02 und 0,33 mg cm⁻² h⁻¹ und liegen damit um einen Faktor von etwa 2000 bis 30000 über denen, die bei pH 7 gemessen werden konnten [Erb1, Hye1].

Makishima et al. haben das Korrosionsverhalten verschiedener Y₂O₃-, La₂O₃- und TiO₂-haltiger Alumosilikatgläser unter alkalischen Bedingungen in 2n NaOH bei 95°C über einen Zeitraum von etwa 7 Tagen getestet [Mak1]. Nach ihren Erkenntnissen nimmt die Beständigkeit der Gläser mit sinkenden SiO₂- und Al₂O₃-Gehalten zu. Sie führen dies auf die Löslichkeitsunterschiede der Oxide der entsprechenden Glasbestandteile zurück. Seltenerdoxide und Yttriumoxid sind in alkalischen Medien praktisch unlöslich. Auch TiO₂ zeigt in diesen Umgebungen nur eine geringe Löslichkeit. SiO₂ und Al₂O₃ hingegen besitzen aufgrund ihres sauren Charakters in basischen Medien beträchtliche Löslichkeiten. Die gemessenen Korrosionsraten schwanken zwischen Werten von etwa 0,03 Ma.-% / d für Gläser mit hohen Gehalten an Y₂O₃, La₂O₃ und TiO₂ einerseits und 3 Ma.-% / d für Gläser mit hohen Anteilen an SiO₂ und Al₂O₃ andererseits.

2.5 Motivation und Zielstellungen der Arbeit

Aus den Ergebnissen der Literaturlauswertung wird deutlich, dass sowohl die Zusammensetzung der für die Korngrenzenphase verwendeten Additive als auch die gewählten Korrosionsbedingungen einen entscheidenden Einfluss auf das Korrosionsverhalten in wässrigen Medien haben. So werden die Keramiken in der Regel unter sauren Bedingungen wesentlich intensiver geschädigt als unter basischen oder pH-neutralen Bedingungen. Bisher sind Si_3N_4 -Keramiken mit verschiedensten Korngrenzenphasen in einzelnen Tests sozusagen nur punktuell auf ihre Korrosionsbeständigkeit hin untersucht worden. Versuchsreihen, in denen man sowohl die Korngrenzenphasen als auch die Korrosionsbedingungen systematisch variiert hat, sind dagegen nur im Ansatz vorhanden. In einigen Fällen sind den in Form einer Kinetik vorliegenden Versuchsergebnissen mit Hilfe etablierter Festkörperreaktionsmodelle Korrosionsmechanismen zugeordnet worden. Es finden sich allerdings keinerlei Korrelationen zwischen den gefundenen Mechanismen und den Werkstoffen oder den angewendeten Korrosionsbedingungen. In ähnlicher Weise sind Struktur und Morphologie der geschädigten Keramiken bzw. die Korrosionsschichten nur unzureichend charakterisiert worden.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, über systematische Variationen von Werkstoffen und Korrosionsbedingungen, Abhängigkeiten der Korrosionsmechanismen von diesen Parametern aufzuzeigen und zu quantifizieren. Kombinationen aus Al_2O_3 , Y_2O_3 sowie SiO_2 stellen ein technisch etabliertes und in der Industrie sehr häufig verwendetes Additivsystem für Si_3N_4 -Keramiken dar. Zudem zeigt dieses System gegenüber Säuren ein labiles Verhalten, wodurch sich korrosive Schädigungsprozesse innerhalb vertretbarer Auslagerungszeiten gut untersuchen lassen. Restriktionen in der Variation der Zusammensetzungen ergeben sich aus der Vorgabe, dass die Materialien dicht gesintert werden müssen. Zusätzlich gehören zwei Werkstoffe mit äußerst stabilen Korngrenzenphasen aus dem MgYSiAlON-System zum Versuchsprogramm.

Aufgrund des Lösens von Bestandteilen der Additive in den Si_3N_4 -Körnern während der Sinterung ist vor allem der Al_2O_3 -Anteil in den Korngrenzenphasen der gesinterten Keramiken nur sehr eingeschränkt kontrollierbar. Ähnliches gilt für den Anteil an Si_3N_4 , der sich in der Schmelze der Additive löst. Beeinflussbar innerhalb gewisser Grenzen sind die MgO-, Y_2O_3 - und SiO_2 -Anteile der Korngrenzenphase sowie die Größe der Korngrenzenzwickel und der Gesamtanteil an Korngrenzenphase. Diese Umstände lassen eine möglichst exakte Charakterisierung der Si_3N_4 -Keramiken bzw. der Korngrenzenphasen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung im gesinterten Zustand als notwendig erscheinen. Insgesamt wurde bei der Variation der Zusammensetzungen darauf geachtet, einen möglichst großen Stabilitätsbereich in Säuren abzudecken.

Zusätzlich lassen sich YSiAlON-Gläser als Bulkmaterialien präparieren, deren Struktur nicht von einer umgebenden Si_3N_4 -Matrix beeinflusst wird. Ihre Zusammensetzungen sollen in etwa denen der Korngrenzenphasen der Si_3N_4 -Keramiken entsprechen. Im Gegensatz zu den Keramiken ändert sich die Originalzusammensetzung der Gläser während des Processings nur vernachlässigbar

gering. Sie dienen als Modellwerkstoffe, mit deren Hilfe neben dem SiO_2 -Anteil auch die Einflüsse des Al_2O_3 - Y_2O_3 -Verhältnisses sowie des Stickstoffgehaltes auf die Korrosion untersucht werden können.

Bezüglich der Variationsmöglichkeiten des Korrosionsmediums stellen Temperatur und Konzentration die wichtigsten Parameter dar. Von der Vielzahl denkbarer Zusätze nimmt das Fluoridion eine Sonderstellung ein, dessen Einfluss auf den Korrosionsprozess über gezielte Dotierungen in Schwefelsäure untersucht wird. Die Wirkung reiner und hoch konzentrierter Flusssäure lässt nur wenige Rückschlüsse auf die Wechselwirkungen mit den einzelnen Komponenten dieses Mehrphasenwerkstoffes zu.

Über eine rein phänomenologische Betrachtung und Interpretation des Korrosionsprozesses hinausgehend wird in dieser Arbeit der Ansatz verfolgt, Korrosionsverläufe mit geeigneten Festkörperreaktionsmodellen auszuwerten und zu charakterisieren. Vervollständigende Informationen über die Korrosionsmechanismen geben Untersuchungen zur Morphologie und Eigenschaften des korrodierten Gefüges.

3. Material und Methoden

3.1 Präparation der Werkstoffe

Es wurden zwei Serien von Si_3N_4 -Werkstoffen für die Korrosionsuntersuchungen verwendet. Eine erste Serie von Werkstoffen wurde im kleintechnischen Maßstab von Batchgrößen um 10kg hergestellt. Die Keramiken fanden überwiegend Einsatz bei der Untersuchung der äußeren Einflüsse des Korrosionsmediums sowie der Probengeometrie. Eine zweite Serie von Si_3N_4 -Werkstoffen mit abgestuften Gehalten an Additiven wurde im Labormaßstab hergestellt. Ihre Verwendung zielte überwiegend auf die Evaluierung des Einflusses der Werkstoffzusammensetzung auf das Korrosionsverhalten ab. Mit dem gleichen Hintergrund sind 14 Oxidnitridgläser aus dem YSiAlON-System präpariert worden.

3.1.1 Siliciumnitridkeramiken

Die Werkstoffe SN0, SN1, SN2 und SN3 wurden im kleintechnischen Maßstab über die Verfahrensschritte Sprühtrocknen, kaltisostatischem Pressen von Platten ($60 \times 60 \times 6 \text{ mm}^3$) bei 200MPa und Sintern hergestellt. Das Sintern der Werkstoffe erfolgte für 3h bei 1800°C in einem grafitbeheizten Drucksinterofen unter einem Druck von 60bar. Nach der Sinterung lagen die Massenverluste unter 1% und die Dichte betrug 99,9% der Theorie. Die Proben wurden zerschnitten und mindestens 0,3 mm von jeder Seite abgeschliffen.

Tabelle 3-1 beinhaltet die für Keramiken und Gläser verwendeten Rohstoffe. Die Verwendung verschiedener Siliciumnitridpulver hat Auswirkungen auf die Ausbildung des Gefüges und den SiO_2 -Gehalt der Korngrenzenphase.

Tab. 3-1: Übersicht über die für Keramiken und Gläser eingesetzten Rohstoffe

Rohstoff	Typ
Si_3N_4	Baysinid ST (Bayer AG); SN-E10 (UBE)
Al_2O_3	Sumitomo AKP50
Y_2O_3	HCST grade fine
SiO_2	T2 125 Heraeus
MgAl_2O_4	Baykalox
AlN	HCST grade fine

Aus den Platten wurden Prüfkörper mit unterschiedlichen Dimensionen durch Sägen und anschließendem Schleifen hergestellt (**Tabelle 3-2**).

Tab. 3-2: Übersicht über die Probengeometrien, die zusätzlich zu den Biegebruchstäben aus SN3 präpariert wurden

Probengeometrie	Abmessungen	Werkstoffe
Platte	16mm x 16mm x 2,5mm	Alle KORSiN-Werkstoffe
Zylinder	45 mm x 2,5 mm (Ø)	SN3
Kugel	3,1705 mm (Durchmesser)	SN3
Biegebruchstab	3mm x 4mm x 45mm	SN0, SN1, SN2, SN3

Formgebung sowie Vorsinterung und endgültige mechanische Bearbeitung der Kugeln aus SN3-Granulat erfolgte bei der Firma HC Starck Ceramics. Im IKTS wurden die vorgesinterten Kugeln nach dem gleichen Programm wie die übrigen Probenkörper des Werkstoffes SN3 dichtgesintert.

Eine andere Herstellungsprozedur wurde für die im Labormaßstab hergestellten KORSiN-Werkstoffe angewendet. Batchgrößen von jeweils 1000g wurden in Isopropanol suspendiert und in einer Kugelmühle (Fa. Getzmann) für 4 Stunden homogenisiert. Für diese Keramiken wurden als Additive Y_2O_3 und Al_2O_3 mit einem konstanten Massenverhältnis von 1,5 in variierenden absoluten Mengen sowie SiO_2 in unterschiedlichen Anteilen verwendet. Als Si_3N_4 -Qualität wurde ausschließlich UBE SN-E10 verwendet. Die Suspensionen wurden in einem Rotationsverdampfer getrocknet und anschließend durch ein Sieb mit einer Maschenweite von $400\mu m$ granuliert. Aus diesen Granulaten wurden Probenkörper mit ungefähren Dimensionen von $20mm \times 20mm \times 70mm$ geformt und anschließend kaltisostatisch bei einem Druck von 250MPa verdichtet. Diese Probenkörper wurden bis zu einer theoretischen Dichte von mehr als 99,9% in einem grafitbeheizten Gasdrucksinterofen dicht gesintert. Von ausgewählten Werkstoffen wurden jeweils 3 Sinterkörper einer zusätzlichen Temperbehandlung unterworfen. Ziel war es, eine deutliche Vergrößerung der Si_3N_4 -Körner bzw. damit verbunden auch der Korngrenzenzwickel zu erreichen. Die Temperbedingungen wurden so gewählt, dass keine chemische Veränderung der Zusammensetzung der Korngrenzenphase, etwa durch Abdampfen von SiO in die Ofenatmosphäre, erfolgte. Aus den fertigen Sinterkörpern wurden die endgültigen Proben für die Korrosionsuntersuchungen mit den Abmessungen $16mm \times 16mm \times 2,5mm$ herausgesägt und geschliffen (**Tabelle 3-2**).

Tabelle 3-3 enthält die Zusammensetzungen aller keramischen Versätze bezogen auf die eingesetzten Rohstoffe sowie die Massenverluste der Sinterkörper und ihre Dichten. Bei allen KORSiN Werkstoffen sowie bei SN0 und SN3 wurde das Massenverhältnis der Additive Y_2O_3 zu Al_2O_3 mit 1,5 konstant gehalten. Für die Werkstoffe SN1 und SN2 wurde anstatt von Al_2O_3 $MgAl_2O_4$ als Additiv gewählt, da so ein hoher Anteil an SiO_2 in der Korngrenzenphase möglich ist.

Des Weiteren sind die Gesamtanteile an Korngrenzenphase bei SN1 und SN2 gegenüber den anderen Werkstoffen deutlich reduziert. Von allen untersuchten Werkstoffen sind die Dichten und der durch den Sinterprozess verursachte Massenverlust zur Beurteilung der Werkstoffqualität bestimmt worden. Die Werkstoffe besitzen mehr als 99,9 % ihrer theoretischen Dichte und sind damit nach dem Stand der Technik als dicht gesintert anzusehen. Die während des Sinterprozesses aufgetretenen Masseverluste sind auf das abdampfen von $\text{SiO}_{(\text{g})}$ in die umgebende Ofenatmosphäre zurückzuführen. Den Auswirkungen dieses Vorgangs auf die Zusammensetzung der Korngrenzenphase wird in Kapitel 4.1.1 Rechnung getragen.

Tab. 3-3: Rohstoffanteile, Massenverluste nach der Sinterung und innere Dichten der keramischen Versätze
*: SN1 und SN2 wurde anstatt Al_2O_3 MgAl_2O_4 zugefügt

Werkstoff	Mengen an eingesetzten Rohstoffen				Massenverlust der Sinterkörper Ma.-%	Dichte g cm^{-3}
	Si_3N_4 Ma.-%	Al_2O_3 Ma.-%	Y_2O_3 Ma.-%	SiO_2 Ma.-%		
KORSiN 1	93,3	2,7	4,0	---	0.79 ± 0.10	3,232
KORSiN 2	88,5	4,0	6,0	1,5	0.65 ± 0.05	3,242
KORSiN 3	83,2	5,3	8,0	3,5	1.07 ± 0.24	3,243
KORSiN 4	90,0	4,0	6,0	---	0.65 ± 0.18	3,251
KORSiN 4a	90,0	4,0	6,0	---	0.40 ± 0.11	3,248
KORSiN 5	83,7	5,3	8,0	3,0	0.82 ± 0.08	3,249
KORSiN 6	87,0	4,0	6,0	3,0	0.83 ± 0.07	3,228
KORSiN 7	91,0	2,7	4,0	2,0	0.80 ± 0.07	3,217
KORSiN 8	88,0	4,0	6,0	2,0	0.73 ± 0.12	3,236
KORSiN 9	87,5	4,0	6,0	2,5	0.97 ± 0.08	3,230
	MgAl_2O_4 *					
SN 0	90,0	4,0	6,0	---		
SN 3	90,0	4,0	6,0	---	0.59 ± 0.10	3,243
SN 1	96,3	2,4	1,3	---	0.77 ± 0.25	3,201
SN 2	97,9	1,3	1,0	---	0.95 ± 0.14	3,182

3.1.2 Oxidnitridgläser

Zusätzlich wurde einer Serie von Oxidnitridgläsern präpariert. Für ihre Herstellung wurden die gleichen Rohstoffe wie für Si₃N₄-Keramiken verwendet. Zur Einbringung von definierten Anteilen an Stickstoff in das Glasnetzwerk ist ein Teil des Al₂O₃ durch entsprechende Mengen an AlN ersetzt worden.

Die Proben wurden zum Sintern in BN-Pulver eingebettet und in BN-Tiegeln unter Stickstoffatmosphäre in einem Ofen mit Wolfram-Heizelementen (Fa. Thermal Technology) bei 1750°C mit einstündiger Haltezeit geschmolzen. Danach wurden Massenverluste und Dichten bestimmt. Oberflächlich anhaftende BN-Teilchen wurden mechanisch durch Schleifen entfernt. Aus den Sinterkörpern wurden Proben mit den Abmessungen 10mm x 10mm x 2mm durch Sägen und Schleifen hergestellt. **Tabelle 3-4** zeigt die Zusammensetzungen der Gläser sowie die Ergebnisse der röntgenographischen Überprüfungen, die Rohdichten und die Porositäten. Für die Korrosionsuntersuchungen wurden nur die vollständig amorphen Werkstoffe verwendet.

Tab. 3-4: Zusammensetzungen, Dichten und Ergebnisse der röntgenographischen Phasenanalyse der Glaswerkstoffe;
X: Anzahl an brückenbildenden Anionen pro Netzwerktetraeder nach Gleichung 2.30

Werkstoff	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	Dichte g cm ⁻³	Porosität %	Phasenzusammensetzung	X
	Mol-%							
GLAY 1	47	15	35	3	---		kristallisiert (Y ₅ (SiO ₄) ₃ N)	
GLAY 2	47	30	20	3	3,504	< 0,1	amorph	2,54
GLAY 3	37	30	30	3	3,844	< 0,1	amorph	1,67
GLAY 4	72	20	5	3	2,754	< 0,1	amorph	3,60
GLAY 5	55	25	20	0	3,480	< 0,1	amorph	2,45
GLAY 6	55	30	15	0	3,272	< 0,1	amorph	2,84
GLAY 7	55	34	11	0	---		kristallisiert (Mullit)	
GLAY 8	50	25	20	5	3,506	< 0,1	amorph	2,61
GLAY 9	45	25	20	10	3,504	< 0,1	amorph; 3,3 % β-Si ₃ N ₄	2,74
GLAY 10	43	25	20	12	---		β-Si ₃ N ₄ aus- kristallisiert	
GLAY 11	47	20	30	3	---		kristallisiert	
GLAY 12	57	20	20	3	3,468	< 0,2	amorph	2,56
GLAY 13	57	30	10	3	3,057	< 0,1	amorph	3,25
GLAY 14	57	35	5	3	---		kristallisiert (Mullit)	

3.2 Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit

Die Korrosionsuntersuchungen wurden in H_2SO_4 in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,0001n und 6n bei Temperaturen zwischen 60°C und 120°C durchgeführt. Nur bei einem Versuch wurde eine 1 molare Citronensäure bei 90°C verwendet. Für bestimmte Untersuchungen ist der Schwefelsäure Kaliumfluorid in Mengen zwischen 0,01 und 1,0 Ma.-% zugefügt worden.

Um korrosive Angriffe der Versuchsanordnung durch das Korrosionsmedium sowie dessen Kontamination durch ausgelöste Fremdionen (z.B. Glas) zu vermeiden, wurden die Versuche bis 100°C in einer aus Teflon bestehenden Apparatur der Firma Bohlender durchgeführt. Das Fassungsvermögen des Reaktors betrug 1,5 l. **Abbildung 3.2-1a** zeigt den gesamten Versuchsaufbau. Die Temperierung des Reaktors erfolgte über einen mit Wärmeträgeröl gefüllten Thermostaten der Firma Lauda. Die Temperatur wurde mit einem teflonummantelten PT100-Widerstandsthermometer (Roessel Messtechnik Dresden) kontrolliert, welches an den Thermostaten angeschlossen war. Mit dieser Anordnung ließ sich die Versuchstemperatur auf $\pm 0,5^\circ C$ konstant halten. Der Rührer ermöglichte eine ausreichende Umströmung der Proben mit dem Medium während der Versuche. **Abbildung 3.2-1b** zeigt die zugehörigen Probenhalterung für die Platten (max. 10 Proben) und die Biegebruchstäbe (max. 12 Proben).

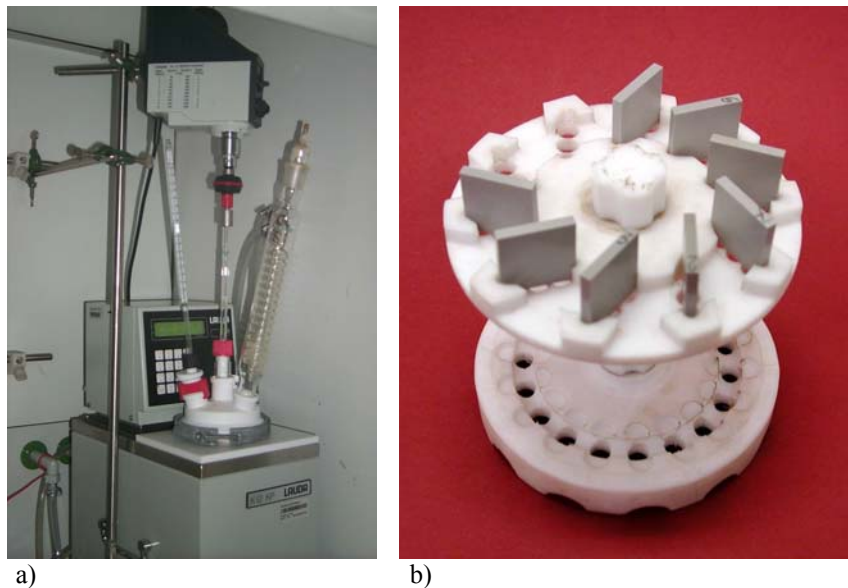


Abb. 3.2-1: Versuchsaufbau für Korrosionstest in wässrigen Medien bis 100°C (a) und zugehörige Probenhalterungen (b)

Für Versuche oberhalb einer Temperatur von 100°C wurde ein Autoklav mit Teflonauskleidung der Firma Berghoff (Modell H700) verwendet. Eine zusätzliche Relativbewegung von Proben und Korrosionsmedium war bei diesem Versuchsaufbau nicht möglich. Die Einstellung der Innentemperatur des Autoklaven erfolgte über die Regelung der Temperatur des umgebenden Heizers und konnte auf $\pm 2K$ konstant gehalten werden. **Abbildung 3.2-2** zeigt die Versuchsanordnung mit zugehöriger Probenhalterung

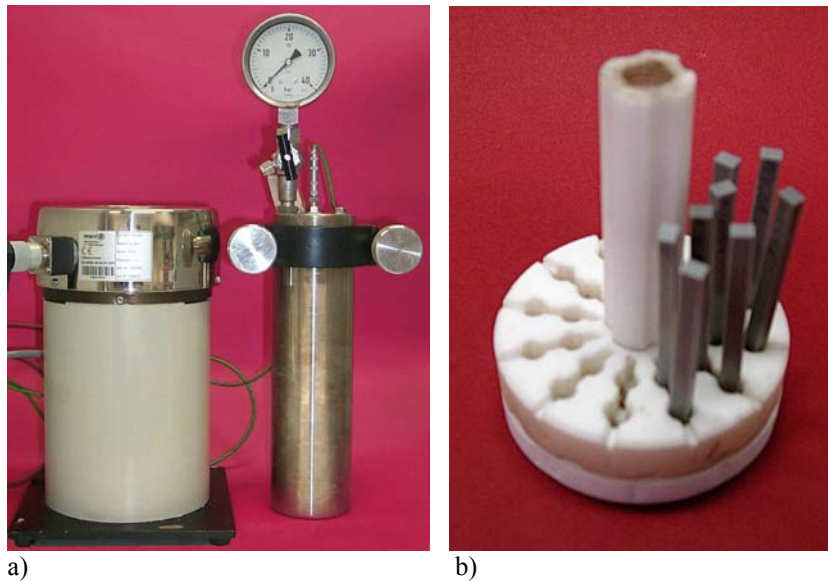


Abb. 3.2-2: Laborautoklav für Korrosionstest oberhalb von 100°C (a) und zugehörige Probenhalterungen (b)

Je nach Zielstellung der Korrosionsversuche wurden zwei Vorgehensweisen angewendet:

Bei Variante 1 wurde die Auslagerung einer bestimmten Anzahl an Proben nach vorgegebenen Zeiten unterbrochen, um die Massenänderungen der Proben zu erfassen. Danach wurden diese Proben erneut für einen bestimmten Zeitraum ausgelagert. Nach jeder Unterbrechung erfolgte ein vollständiger Austausch des Korrosionsmediums. Diese Prozedur wurde bis zum Erreichen der gesamten geplanten Auslagerungsdauer wiederholt.

Für die 2. Variante der Versuchsdurchführung wurden für jeden Messpunkt einer Korrosionskinetik jeweils zwei Proben ausgelagert. Bei Erreichen der Auslagerungsdauer wurden die Proben dem Korrosionsmedium entnommen und nach Bestimmung des Massenverlustes nicht wieder in das zurückgegeben worden. Mit dieser Methode lassen sich neben den zeitabhängigen Massenverlusten zusätzlich für jeden Messpunkt die Korrosionsschichtdicken ermitteln.

Der Vorteil der 2. Methode gegenüber der 1. besteht darin, dass sich aus der Kenntnis von Korrosionsschichtdicke und Probenabmessungen der Reaktionsumsatz (Gl. 2.8) als dimensionslose Kenngröße für den Korrosionsfortschritt genauer bestimmen läßt.

3.3 Auswertung der Versuche und Charakterisierung der Materialien

3.3.1 Dichte und Porositäten

Dichte und offene Porosität wurden mittels Auftriebsmethode in Wasser bestimmt. Der Fehler bei Wiederholungsmessungen lag unterhalb von $0,003 \text{ g cm}^{-3}$ absolut.

3.3.2 Bestimmung der mechanischen Eigenschaften

Neben der Bestimmung des Korrosionsfortschrittes mittels Massenverlusten und Korrosionsschichtdicken, sind die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften der untersuchten Materialien für ihren praktischen Einsatz relevante Größen. Die Ausgangs- und Restfestigkeiten der Si_3N_4 -Werkstoffe wurden über 4-Punkt-Biegung (Auflageabstand 40/20 mm) mit einer Querhauptgeschwindigkeit von $0,5 \text{ mm min}^{-1}$ bestimmt. Es wurden üblicherweise 5 und mehr Biegebruchstäbe pro Messwert verwendet.

3.3.3 XRD-Messungen

Für röntgenographische Analysen von Keramiken und Gläsern stand ein XRD7 der Fa. Richard Seifert & Co. Freiburger Präzisionsmechanik GmbH zur Verfügung. Es wurde Cu-Strahlung zur Messung verwendet. Die quantitative Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit Hilfe des Software Paketes Autoquant (Seifert FPM). Pulverproben wurden mit Korngrößen unter $100\mu\text{m}$ vermessen. Die Oberflächen kompakter Proben besaßen eine geschliffene Qualität. Standardmessungen an Keramiken und Gläsern erfolgten in einem Winkelbereich zwischen 10 und 65° mit einer Schrittweite von $0,05^\circ$ und einer Zählzeit von 5 – 10 Sekunden. XRD-Analysen der Keramiken ergaben weder Hinweise auf die Kristallisation der Korngrenzenphasen, noch auf das Vorhandensein von zusätzlichen kristallinen Phasen außer $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Bei der Bestimmung der Gitterkonstanten des $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$) wurde ein Bereich zwischen 20° und 90° mit einer Schrittweite von $0,02^\circ$ und Zählzeiten von 10 Sekunden vermessen. Als Standardsubstanz diente entsprechend ASTM 27-1402 Silicium. Die Berechnung der z-Werte erfolgte nach Ekström et al. [Eks1].

3.3.4 Sauerstoffgehalte der Si_3N_4 -Werkstoffe

Im Rahmen der Charakterisierung der Zusammensetzungen der Korngrenzenphasen sind über die Trägergas-Heißextraktion die integralen Sauerstoffgehalte der gesinterten Si_3N_4 -Keramiken gemessen worden. Die Messungen erfolgten am Leibnitz Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden nach einer dort entwickelten Methode, über die sich die Sauerstoffgehalte mit einem relativen Fehler von etwa 1,0% bestimmen lassen. Nähere Erläuterungen zu den Untersuchungen finden sich in dem zugehörigen Projektreport [Gru1]. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 4.1.1 dargestellt und im Rahmen der Werkstoffcharakterisierung erläutert.

3.3.5 Größenverteilung der Korngrenzenzwickel in der Bindephase

In ausgewählten Si_3N_4 -Keramiken wurden die Größenverteilungen der Korngrenzenzwickel bestimmt. Hierfür wurden von den Proben durch in der Keramographie übliche mehrstufige Schleif- und Polierverfahren mit Diamantsuspensionen Schliffe für die Untersuchung an einem FESEM präpariert. Um eine möglichst originalgetreue Abbildung der Korngrenzenphasen der Werkstoffe zu erzielen, musste auf jegliche durch Ätzprozesse hervorgerufenen Dekorationseffekte auf den Schliffoberflächen verzichtet werden. Von jeder Probe wurden 10 Aufnahmen mit einer 10000-fachen Vergrößerung aufgenommen und ausgewertet. **Abbildung 3.3-1** zeigt exemplarisch zwei Aufnahmen von KORSiN2 und KORSiN8. Die hell erscheinenden Flächen in **Abbildung 3.3-1** stellen die Korngrenzenphase dar. Die Vermessung der Korngrenzenzwickel auf Basis der Anzahl an Bildpunkten erfolgte mit Hilfe des Softwarepaketes Image Tool v3 zur digitalen Bildauswertung. Über einen in den Aufnahmen integrierten Maßstab konnten die reellen Größen der Zwickel berechnet werden.

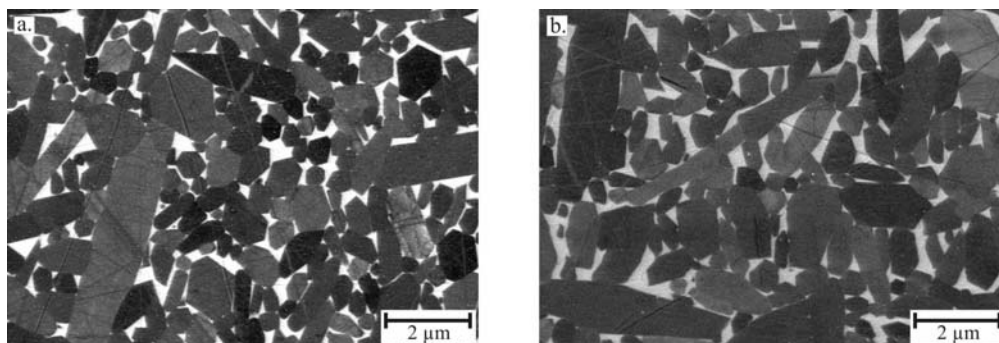


Abb. 3.3-1: FESEM-Aufnahmen von polierten Schliffen der Werkstoffe KORSiN2 (a) und KORSiN8 (b) zur Vermessung der Größenverteilung der Korngrenzenzwickel

3.3.6 Massenverluste korrodierter Proben

Nach Entnahme aus dem Korrosionsmedium wurden die Proben mit destilliertem Wasser abgespült und für 2 Stunden bei 150°C in Luftatmosphäre getrocknet. Diese Bedingungen wurden im Rahmen von Vorarbeiten als geeignet befunden, um die Proben bis zur Massenkonstanz zu trocknen. Der Massenverlust selbst wurde durch dreimaliges Wiegen der Proben in Abständen von mindestens 15 Minuten auf einer Analysenwaage der Firma Mettler (Delta 261) mit einer Genauigkeit von $\pm 10 \mu\text{g}$ bestimmt.

Die endgültigen Massenverluste der Proben wurden durch Mittelwertbildung der einzelnen Messwerte errechnet. Als zulässige Fehlergrenzen sind für die beiden in Abschnitt 3.2 aufgeführten Versuchsvarianten die in **Tabelle 3-5** beschriebenen relativen Abweichungen einzelner Messwerte vom Mittelwert angeführt. Im Falle von Überschreitungen dieser Fehlertoleranzen wurden die entsprechenden Messwerte wiederholt.

Tab. 3-5 Zulässige Fehlertoleranzen der Massenverluste von korrodierten Si_3N_4 -Keramiken und Glaswerkstoffen

Massenverlust / mg cm^{-2}	Relativer Fehler
bis 0,1	30 %
0,1 bis 1,0	10 %
> 1,0	2 %

3.3.7 Dicke der Korrosionsschichten korrodierter Proben

Im Gegensatz zu den Massenverlusten entwickelt sich die Korrosionsschichtdicke weitestgehend unabhängig von der Geometrie der Probekörper, dem Mengenanteil an Korngrenzenphase und auch dem Anteil an ausgelaugter Korngrenzenphase, wenn eine grenzflächenkontrollierte Kinetik vorliegt. Dadurch ist diese Kenngröße besser für die Charakterisierung der Korrosion geeignet.

Zur Vermessung der Korrosionsschichten wurden die Proben entlang einer charakteristischen Längenabmessung zersägt. Als einzige Ausnahme wurden die Kugeln (SN3) durch einen Schleifprozess halbiert. Die so präparierten Proben wurden am Stereomikroskop mit geeigneten Vergrößerungen fotografiert. **Abbildung 3.3-2** zeigt eine Auswahl typischer Korrosionsschichten verschiedener Probengeometrien. Durch die stark wellenförmig verlaufenden inneren Korrosionsfronten wäre ein direktes Vermessen der Korrosionsschichtdicken auf jeden Fall mit einem relativ großen Fehler behaftet.

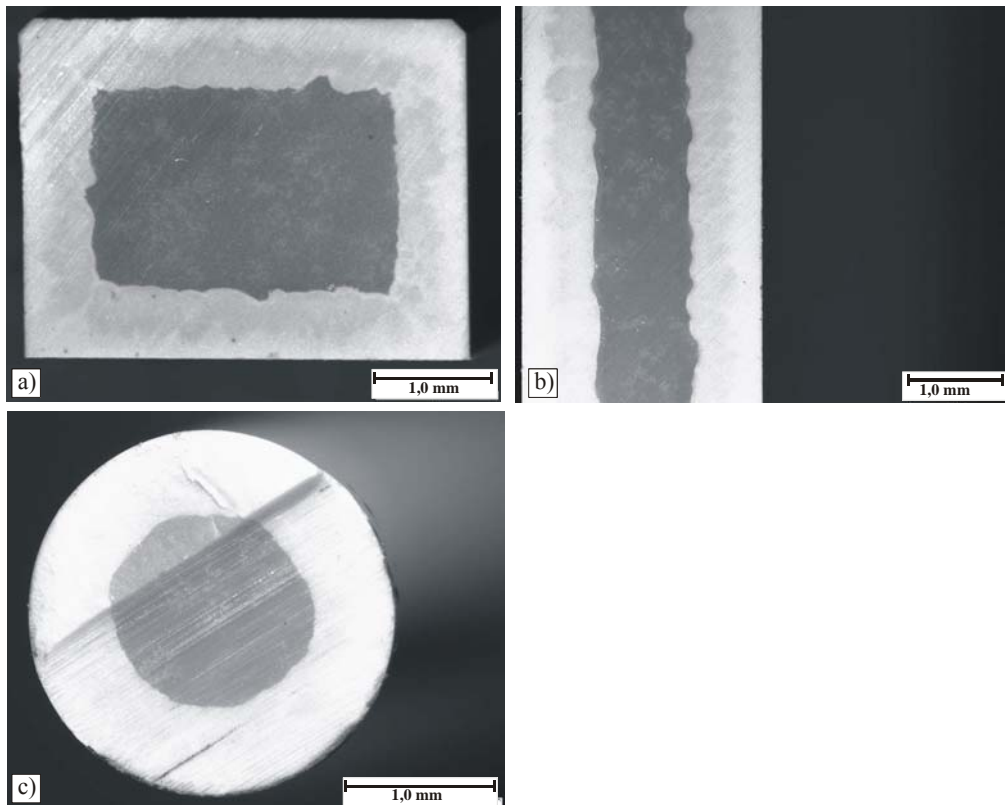


Abb. 3.3-2: Stereomikroskopische Aufnahmen der Querschnitte von korrodierten Si_3N_4 -Proben (8-Bit Graustufen Aufnahmen)
a.: Biegebruchstab SN3 ($1\text{n H}_2\text{SO}_4$, 90°C)
b.: Platte SN3 ($1\text{n H}_2\text{SO}_4$, 90°C)
c.: Zylinder SN3 ($1\text{n H}_2\text{SO}_4$; 90°C)

Eine Alternative bietet die Anwendung des Softwarepaketes Image Tool v3. Mit Hilfe dieser Software können in digitalen Bildern in ausgewählten Bereichen die Bildpunkte in Abhängigkeit ihres Grauwertes (0 bis 255 bei einer 8-Bit Aufnahme) ausgezählt werden. Randbedingung ist lediglich, dass die gesamte charakteristische Längenabmessung erfasst wird. Das Ergebnis einer solchen Auszählung lässt sich, wie in **Abbildung 3.3-3a** gezeigt, als Diagramm darstellen.

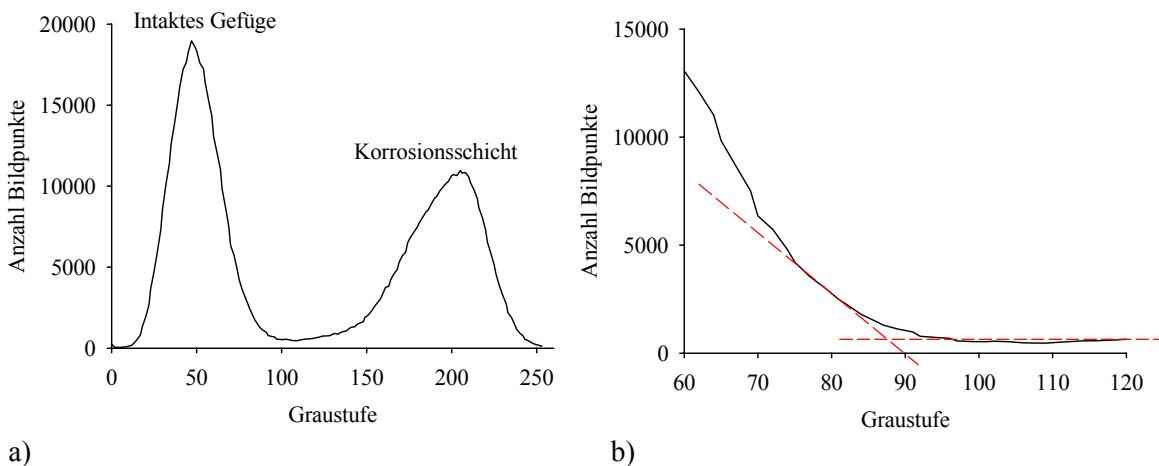


Abb. 3.3-3: Vollständiges Ergebnis der 8-Bit Grauwertanalyse einer korrodierten Si_3N_4 -Probe mit plattenförmiger Geometrie (a); b) zeigt den für die Abgrenzung des intakten Gefüges zur korrodierten Schicht relevanten Ausschnitt

Die Schwierigkeit in der Auswertung dieser bimodalen Verteilung besteht in der Festlegung des Übergangs vom intakten Gefüge zur Korrosionsschicht. Als geeignete Methode hat sich die Verwendung von zwei Tangenten erwiesen, von denen eine parallel zur Abszisse und die andere im Bereich des ersten Anstiegs an die Messwerte angelegt wird. Der Schnittpunkt beider Tangenten bezeichnet die Grenze zwischen Gefüge und Korrosionsschicht (Abb. 3-5b). Mit den absoluten Probenabmessungen und den Flächenanteilen von intaktem und korrodiertem Gefüge lässt sich daraus eine mittlere Dicke der Korrosionsschicht bzw. nach Gleichung 2.8 der Korrosionsumsatz errechnen. Die Genauigkeit der berechneten Werte hängt von der begrenzten Auflösung des Stereomikroskops von der absoluten Dicke der Korrosionsschicht ab. Eine Klassifizierung gibt **Tabelle 3-6** wieder.

Tab. 3-6: Fehlerbereiche der mittels digitaler Bildauswertung gemessenen Korrosionsschichtdicken

Schichtdickenbereich	Absoluter Fehler
0 bis 50µm	20 %
50µm bis 100µm	10 %
> 100 µm	< 5 %

3.3.8 ICP- / AES-Analysen der Korrosionsmedien

Die Bestimmung der ausgelaugten Konzentrationen der Elemente Aluminium, Silicium und Yttrium von Si₃N₄-Proben nach der Korrosion in 1n H₂SO₄ wurde entsprechend der DIN EN ISO 11885 am Forschungsinstitut für anorganische Werkstoffe, Glas / Keramik GmbH in Höhr-Grenzhausen durchgeführt. Zur Kalibrierung notwendige Standardlösungen wurden unter Verwendung einer hochreinen Schwefelsäure (Suprapur) angesetzt. Für die gemessenen Konzentrationen werden Schwankungsbreiten von maximal 1% angegeben.

3.3.9 BET-Messungen an korrodierten Proben

Die Bestimmung der inneren Oberflächen von korrodierten Si₃N₄-Proben erfolgte über die Messung der BET-Isotherme mittels N₂-Belegung an einem ASAP 2000 der Firma Micromeritics. Vor der Messung wurden die Proben bei 300°C für 2 Stunden im Vakuum ausgeheizt. Die Messungen besaßen typischerweise einen relativen Fehler von etwa 1,0%.

3.3.10 Elektronenmikroskopie

Zur Untersuchung von Gefügen und Korrosionsschichten standen ein REM vom Typ Stereoscan 260 der Firma Cambridge Instruments (Fa. Leica) sowie ein FESEM des Typs DSM 982 Gemini (Fa. Zeiss) zur Verfügung. Je nach Problemstellung wurden die Proben entweder nur gesägt oder einer keramographischen Schliﬀpräparation unterzogen. Der an das Stereoscan 260 angeschlossene Link ISIS EDX-Analysator ermöglichte semiquantitative Elementanalysen (Ordnungszahl > 5). Die Beschichtung der Proben für Untersuchungen an diesem Gerät erfolgte entweder mit Gold oder mit Kohlenstoff. Die Signalintensitäten aller abgebildeten Ergebnisse der EDX-Analysen wurden auf die Intensität des Siliciumsignals normiert.

Quantitative Gefügeuntersuchungen wie die Verteilungen von Korngrößen und Zwickelgrößen wurden am FESEM mit unbeschichteten Proben durchgeführt.

Die FESEM-Analysen von Keramiken und Oxidnitridgläsern ergaben keine Hinweise auf Entmischungsphänomene der amorphen Korngrenzenphase.

TEM-Analysen an ausgewählten Proben des Werkstoffes SN3 wurden am Fraunhofer IWM in Halle durchgeführt.

4. Ergebnisdarstellung und Wertung

4.1 Charakterisierung der Werkstoffe

4.1.1 Siliciumnitrid Werkstoffe

Im Abschnitt 2.5 zur Motivation und Zielstellung der Arbeit wurde dargelegt, warum eine möglichst genaue Kenntnis der Zusammensetzung der Korngrenzenphase notwendig ist. Bezieht man sich bei entsprechenden Berechnungen ausschließlich auf die Anteile der eingesetzten Rohstoffe, können nur eingeschränkte Informationen über die Beschaffenheit der Korngrenzenphase erhalten werden. Verantwortlich hierfür sind die Herstellungsprozesse von der Pulveraufbereitung bis hin zur Sinterung, durch die die Zusammensetzung und Menge an Korngrenzenphasenphase im gesinterten Werkstoff erheblich beeinflusst werden.

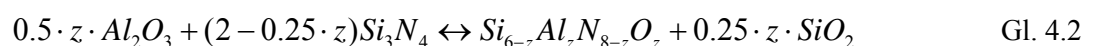
Eine sinnvolle Auswahl an Variationen der Korngrenzenphasen ergibt sich zum einen aus dem Verhalten der wählbaren Additivkomponenten Y_2O_3 , Al_2O_3 und SiO_2 während des Processings der Keramiken und zum anderen aus ihrer Stabilität im gesinterten Zustand gegenüber sauren Medien. Der Anteil des in der Korngrenzenphase gelösten Stickstoffs ergibt sich in erster Näherung aus den von Hampshire et al. angegebenen Stickstofflöslichkeiten im Y-Si-Al-O-N System [Ham2]. Allerdings können kinetische Einflüsse beim Sinterprozess einen nur schwer vorhersagbaren Einfluss auf den endgültigen Stickstoffgehalt ausüben. Er stellt damit eine vom System vorgegebene Größe dar. Der SiO_2 -Gehalt der Ausgangspulver erhöht sich während des Processings (Nassmahlung) durch Oberflächenhydrolyse der Si_3N_4 -Pulvers nach Gleichung 4.1.



Allerdings entweicht ein Teil des SiO_2 unter Sinterbedingungen in Form von $SiO_{(g)}$ in die Ofenatmosphäre. Ein Teil des Al_2O_3 wird in die β - Si_3N_4 -Struktur eingebaut und ist damit nicht an der Bildung der Korngrenzenphase beteiligt. Einzig der Y_2O_3 -Anteil bleibt in seiner Absolutmenge vollständig in der Korngrenzenphase erhalten.

Basierend auf Literaturerkenntnissen zu den Wechselwirkungen beim Processing und der Sinterung von Si_3N_4 -Keramiken können Randbedingungen aufgestellt werden, welche die Ableitung eines geeigneten Modells zur Charakterisierung der Korngrenzenphase in einer gesinterten Si_3N_4 -Keramik ermöglichen:

1. Al_2O_3 reagiert während der Sinterung entsprechend folgender Gleichung:



2. Mit Ausnahme eines Anteils des im Versatz vorhandenen SiO_2 , welches beim Sinterprozess in Form von $SiO_{(g)}$ in die Ofenatmosphäre entweicht, bleibt die Gesamtzusammensetzung der Sinterkörper konstant.
3. Die Hauptmenge an gasförmigem $SiO_{(g)}$ entweicht bei der Sinterung aus den Randbereichen der Sinterkörper (Sinterhaut), welche bei der Probenpräparation vollständig entfernt wird.

4. Y_2O_3 verbleibt vollständig in der Korngrenzenphase an den Tripelpunkten.
5. Die angenommenen Stickstofflöslichkeiten im YSiAlON-System basieren auf geeigneten Literaturdaten [Ham2] und eigenen Messungen an Oxidnitridgläsern (Abschnitt 4.1.2).
6. Der in der Korngrenzenphase gebundene Stickstoff ist überwiegend an Silicium gebunden und damit brückenbildend [Lem1, Jin1, Ham2].

Neben diesen Randbedingungen sind zur Berechnung der oxidischen Bestandteile der Korngrenzenphase die Gesamtsauerstoffgehalte der Keramiken und die röntgenographisch gemessenen z-Werte zur Bestimmung der Stöchiometrie der β -SiAlON-Körner notwendig (**Tabelle 4-1** Spalten 6 und 7). Zusätzlich muss der Volumenanteil an Siliciumnitridkörnern im Gefüge bekannt sein, um auf den Gesamtanteil an Gittersauerstoff bzw. an AlO schließen zu können. Die Berechnung aus diesen Daten und Randbedingungen ergibt sich aus folgendem Schema:

Gleichung 4.3 benennt das stöchiometrische Verhältnis von Al_2O_3 zu Si_3N_4 in den SiAlON-Körnern und ist aus der Reaktionsgleichung 4.2 abgeleitet worden. Mit Gleichung 4.4 wird der in das β -SiAlON-Gitter eingebundene Anteil an Al_2O_3 berechnet.

$$\frac{x_{Al_2O_3}}{x_{Si_3N_4}} = \frac{0,5 \cdot z}{2 - 0,25 \cdot z} \quad \text{Gl. 4.3}$$

$x_{Al_2O_3}$: stöchiometrische Molfraktion an Al_2O_3
 $x_{Si_3N_4}$: stöchiometrische Molfraktion an Si_3N_4

$$w_{Al_2O_3/Gitter} = w_{Si_3N_4} \cdot \frac{x_{Al_2O_3}}{x_{Si_3N_4}} \cdot \frac{M_{Al_2O_3}}{M_{Si_3N_4}} \quad \text{Gl. 4.4}$$

$w_{Al_2O_3/Gitter}$: Massenanteil an Al_2O_3 , das im Si_3N_4 -Gitter gelöst ist
 $w_{Si_3N_4}$: Massenanteil an Si_3N_4 -Korn in der Keramik
 $M_{Al_2O_3}$: Molmasse Al_2O_3
 $M_{Si_3N_4}$: Molmasse Si_3N_4

Für die Berechnung des in Form von SiO_2 in der Korngrenzenphase gebundenen Sauerstoffs müssen von dem gemessenen Gesamtsauerstoffgehalt der Si_3N_4 -Keramik die als Al_2O_3 und Y_2O_3 in der Korngrenzenphase sowie im Si_3N_4 -Gitter gebundenen Anteile an Sauerstoff subtrahiert werden (Gl. 4.5).

$$w_{O(SiO_2-KG-Phase)} = w_{O/gesamt} - w_{O(Al_2O_3-KG-Phase)} - w_{O(Y_2O_3-KG-Phase)} - w_{O(Si_3N_4-Gitter)} \quad \text{Gl. 4.5}$$

$w_{O(SiO_2-KG-Phase)}$: Massenanteil an Sauerstoff, der in der Korngrenzenphase an SiO_2 gebunden ist
 $w_{O/gesamt}$: Gesamter Massenanteil an Sauerstoff in der Keramik
 $w_{O(Al_2O_3-KG-Phase)}$: Massenanteil an Sauerstoff aus dem Al_2O_3 in der Korngrenzenphase
 $w_{O(Y_2O_3-KG-Phase)}$: Massenanteil an Sauerstoff aus dem Y_2O_3
 $w_{O(Si_3N_4-Gitter)}$: Massenprozent an Sauerstoff im Si_3N_4 -Gitter (berechnet aus β - Si_3N_4 -Anteil im Werkstoff und ihrer Stöchiometrie)

Die Menge des in der Korngrenzenphase gelösten Stickstoffs lässt sich aus Literaturdaten zu Strukturuntersuchungen von Oxidnitridgläsern im System Si-Al-Y-O-N ermitteln. Hampshire et al. haben für dieses System glasbildende Regionen mit bestimmten Stickstoffgehalten angegeben [Ham2]. Eine entsprechende Darstellung in dem $\text{Si}_3\text{O}_4\text{-Y}_2\text{O}_6\text{-Al}_2\text{O}_6$ -Schnitt des zugehörigen Jaenecke-Prismas zeigt Abbildung 4.1-1. In dieses Diagramm sind zusätzlich die rein oxidischen Zusammensetzungen der Korngrenzenphasen eingezeichnet. Mit Ausnahme von KORSiN7 liegen alle untersuchten Werkstoffe in einem Bereich, der mit einer Stickstofflöslichkeit von 16 Eq.-% bezogen auf den Anionengehalt der Glasphase angegeben wird. Dies entspricht einem Si_3N_4 -Anteil von etwa 7 mol-% bzw. 5 mol-% für KORSiN7 in der Korngrenzenphase bezogen auf die oxidischen Komponenten der Werkstoffe. Für die Berechnung der Zusammensetzungen der Korngrenzenphasen werden im weiteren Verlauf diese Werte angenommen. Damit kann der aus dem Diagramm in Abbildung 4.2-1 ermittelte Si_3N_4 -Anteil direkt zu den oxidischen Komponenten addiert werden. Die ausgehend von diesen Modellvorstellungen berechneten Zusammensetzungen der Korngrenzenphasen sind in den Spalten 8 bis 12 in **Tabelle 4-1** eingetragen und stellen im weiteren Verlauf der Arbeit die Grundlage für die Ergebnisdiskussionen dar. Ihnen gegenübergestellt sind in den Spalten 2 bis 5 die Massenanteile an eingesetzten Rohstoffen.

Informationen zu Stickstofflöslichkeiten in MgYSiAlON-Glassystemen konnten nicht gefunden werden. Der Stickstoffanteil in den Korngrenzenphasen der Werkstoffe SN1 und SN2 wird mit 5 mol-% geschätzt. Dieser Wert entspricht dem Stickstoffanteil der ebenfalls SiO_2 -reichen Korngrenzenphase des Werkstoffes KORSiN7.

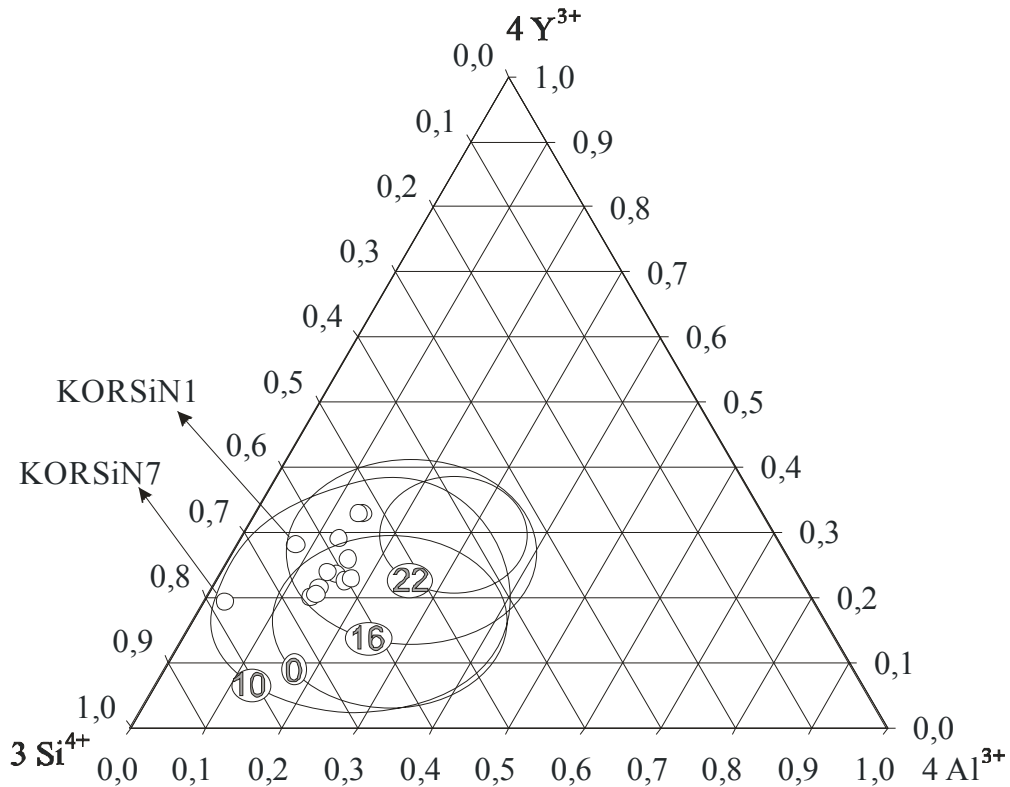


Abb. 4.1-1: Darstellung der Zusammensetzungen der Korngrenzenphasen aus **Tabelle 4-1** in einem triangularen Schnitt durch das Jaenecke-Prisma $\text{Si}_3\text{O}_6\text{-Y}_4\text{O}_6\text{-Al}_2\text{O}_6$; die Kreise beschreiben die Grenzen der Glasbildungsregionen bei 1700°C mit einem Stickstoffgehalten von 10, 16 und 22 Equivalent-% bezogen auf den Anionengehalt der Gläser [Ham2]

Die zur Berechnung der Korngrenzenphase verwendeten Messwerte sind in jedem Fall mit Fehlern behaftet. Eine Betrachtung dieser Fehler bewertet die Qualität der berechneten Zusammensetzungen. Zu berücksichtigende Fehlerquellen stellen die integralen Sauerstoffgehalte der Si_3N_4 -Keramiken sowie die z-Werte zur Charakterisierung der Stöchiometrie der β -SiAlON-Körner dar. Der theoretische Stickstoffgehalt der Korngrenzenphasen ist geeigneten Literaturquellen entnommen worden, in denen keine Angaben zur Genauigkeit der Ergebnisse gemacht wurden. Er stellt damit eine Einflussgröße dar, die in dieser Arbeit als konstant angenommen werden muss und die mit einem systematischen Fehler behaftet ist. Die relativen Fehler der röntgenographischen Bestimmungen der z-Werte werden mit 10% und die der Sauerstoffgehalte mit etwa 2% angegeben. Mit Kenntnis des Si_3N_4 -Gehaltes im Versatz abzüglich des in der Korngrenzenphase gelösten Anteils lässt sich aus diesen Angaben mit den Gleichungen 4.4 und 4.5 der Anteil an Al_2O_3 berechnen, der in die β -SiAlON-Körner eingebunden ist. Bezüglich des gesamten Si_3N_4 -Gehaltes stellt die Unsicherheit des in der Korngrenzenphase gelösten Si_3N_4 -Anteils einen systematischen Fehler von etwa 1% dar.

Tab. 4-1: * : Die Si₃N₄-Gehalte der Korngrenzenphasen basieren auf den in Abb. 4.1-1 dargestellten Literaturangaben [Ham3] (ca. 7 mol-%)
 ** : Sauerstoffwert nicht gemessen; Zusammensetzung der Korngrenzenphase wurde aus dem Sauerstoffgehalt von KORSiN2a und dem z-Wert von KORSiN2 abgeschätzt

1 Werkstoff	2 Mengen an eingesetzten Rohstoffen				6 Sauerstoff- Gehalte Ma.-%	7 z-Werte	8 Zusammensetzung der KG-Phase in Massen % berechnet aus Sauerstoffgehalten und z-Werten					13 Massen- anteil KG-Phase Ma.-%
	3 Si ₃ N ₄ Ma.-%	4 Al ₂ O ₃ Ma.-%	5 Y ₂ O ₃ Ma.-%	SiO ₂ Ma.-%			9 SiO ₂ Ma.-%	10 Al ₂ O ₃ Ma.-%	11 Y ₂ O ₃ Ma.-%	12 Si ₃ N ₄ * Ma.-%	MgO Ma.-%	
KORSiN 1	93,33	2,67	4,00	---	3,56 ± 0,04	0,130	2,13	0,51	4,00	0,61		7,3
KORSiN 2	88,50	4,00	6,00	1,50	5,6 ± 0,1 **	0,145	3,96	1,73	6,00	1,13		12,8
KORSiN 2a	88,50	4,00	6,00	1,50	5,61 ± 0,03	0,157	3,93	1,54	6,00	1,12		12,6
KORSiN 3	83,07	5,33	8,00	3,51	7,56 ± 0,07	0,184	5,56	2,62	8,00	1,61		17,8
KORSiN 4	90,00	4,00	6,00	---	4,61 ± 0,05	0,176	1,96	1,12	6,00	0,74		9,8
KORSiN 4a	90,00	4,00	6,00	---	4,63 ± 0,06	0,179	1,99	1,20	6,00	0,74		9,9
KORSiN 5	83,67	5,33	8,00	3,00	7,44 ± 0,10	0,168	5,39	2,85	8,00	1,61		17,9
KORSiN 6	87,00	4,00	6,00	3,00	6,34 ± 0,01	0,144	5,36	1,79	6,00	1,40		14,6
KORSiN 7	91,00	2,67	4,00	2,00	4,78 ± 0,03	0,153	4,33	0,18	4,00	0,68		10,1
KORSiN 8	88,00	4,00	6,00	2,00	6,01 ± 0,01	0,147	4,72	1,72	6,00	1,28		13,7
KORSiN 9	87,50	4,00	6,00	2,50	6,21 ± 0,01	0,141	5,12	1,82	6,00	1,36		14,3
bzw. MgO												
SN 0	90,00	4,00	6,00	---	5,25 ± 0,05	0,149	3,27	1,62	6,00	1,02		11,9
SN 3	90,00	4,00	6,00	---	5,01 ± 0,01	0,175	2,72	1,19	6,00	0,88		10,8
SN 1	96,30	1,72	1,30	0,68	4,11 ± 0,05	0,092	5,23	0,16	1,72	0,79	0,68	8,6
SN 2	97,90	0,70	1,00	0,40	2,42 ± 0,02	0,051	3,22	0,01	0,72	0,47	0,38	4,4

Mit diesen Angaben sowie dem oben angeführten Berechnungsschema der Gleichungen 4.3 bis 4.5 lassen sich die Unsicherheiten der Zusammensetzungen der Korngrenzenphasen mittels Fehlerfortpflanzung über ein totales Differential bestimmen.

In **Tabelle 4-2** sind die Daten aus den Spalten 8 bis 12 in **Tabelle 4-1** in mol-% umgerechnet und auf den Gesamtgehalt der Korngrenzenphase normiert worden. Für die einzelnen Komponenten sind die absoluten Fehler angegeben. Aufgrund ihrer Herkunft aus Literaturquellen wird für die Stickstoff- bzw. Si_3N_4 -Gehalte ein Fehler von 1,0 mol-% absolut angenommen. Zusätzlich sind nochmals die Gesamtgehalte an Korngrenzenphase angegeben. Diese Angaben erlauben einen direkten Vergleich der verschiedenen Werkstoffe in Bezug auf Zusammensetzung und Menge der Korngrenzenphase.

Tab. 4-2: Zusammensetzungen der Korngrenzenphase in mol-% bezogen auf ihren Anteil in der Keramik
 X: Anzahl an brückenbildenden Anionen pro Netzwerktetraeder in der Korngrenzenphase (berechnet nach Gleichung 2.30)

Werkstoff	Zusammensetzung der Korngrenzenphase					Anteil KG-Phase	X
	SiO_2	Al_2O_3	Y_2O_3	Si_3N_4	MgO		
	Mol-%					Ma.-%	
KORSiN 1	$56,7 \pm 2,5$	$8,0 \pm 2,3$	$28,3 \pm 1,3$	7 ± 1		7,3	2,02
KORSiN 2	$55,5 \pm 1,8$	$14,6 \pm 1,4$	$22,9 \pm 0,9$	7 ± 1		12,8	2,47
KORSiN 2a	$56,9 \pm 1,8$	$13,1 \pm 1,4$	$23,1 \pm 0,9$	7 ± 1		12,6	2,45
KORSiN 3	$56,0 \pm 1,3$	$15,5 \pm 1,1$	$21,4 \pm 0,8$	7 ± 1		17,8	2,58
KORSiN 4	$43,0 \pm 2,5$	$15,0 \pm 2,0$	$35,0 \pm 1,6$	7 ± 1		9,8	1,38
KORSiN 4a	$43,6 \pm 2,4$	$14,4 \pm 2,0$	$33,0 \pm 1,5$	7 ± 1		9,9	1,38
KORSiN 5	$54,5 \pm 1,0$	$17,0 \pm 0,8$	$21,5 \pm 0,6$	7 ± 1		17,9	2,57
KORSiN 6	$62,3 \pm 1,5$	$12,2 \pm 1,2$	$18,5 \pm 0,7$	7 ± 1		14,6	2,80
KORSiN 7	$74,8 \pm 1,7$	$1,8 \pm 1,5$	$18,3 \pm 0,8$	5 ± 1		10,1	2,80
KORSiN 8	$60,0 \pm 1,6$	$12,8 \pm 1,3$	$20,2 \pm 0,7$	7 ± 1		13,7	2,68
KORSiN 9	$61,2 \pm 1,5$	$12,8 \pm 1,3$	$19,0 \pm 0,6$	7 ± 1		14,3	2,76
SN 0	$52,3 \pm 2,0$	$15,2 \pm 1,6$	$25,5 \pm 1,0$	7 ± 1		11,9	2,26
SN 3	$50,4 \pm 2,2$	$13,0 \pm 1,7$	$29,6 \pm 1,3$	7 ± 1		10,8	1,90
SN 1	$71,6 \pm 1,7$	$1,3 \pm 1,4$	$6,3 \pm 0,4$	5 ± 1	$14,1 \pm 0,3$	8,6	3,29
SN 2	$75,2 \pm 0,5$	< 0,1	$4,5 \pm 0,1$	5 ± 1	$13,3 \pm 0,3$	4,4	3,43

Wie aus **Tabelle 4-1** ersichtlich ist, besitzen alle Werkstoffe außer SN1 und SN2 ein konstantes Y_2O_3 - Al_2O_3 -Verhältnis von 6 zu 4 in ihrer Rohstoffzusammensetzung. Es wurde bereits ausgeführt, dass sich diese ursprüngliche Zusammensetzung während des Processings der Werkstoffe

signifikant ändert. Beachtenswert ist, dass die Änderung dieses Y_2O_3 - Al_2O_3 -Verhältnisses von den Eigenschaften der Korngrenzenphase wie Menge und SiO_2 -Anteil abhängig ist. Abbildung 4.1-2 zeigt die Abhängigkeit des Y_2O_3 - Al_2O_3 -Verhältnisses in der gesinterten Keramik von dem Massenanteil an Korngrenzenphase. Diese Darstellung berücksichtigt nicht den variierenden SiO_2 -Anteil. Sie verdeutlicht allerdings, dass bei Vergleichen des Korrosionsverhaltens der Werkstoffe das variierende Y_2O_3 - Al_2O_3 -Verhältnis berücksichtigt werden muss. KORSiN7 zeigt mit einem Y_2O_3 - Al_2O_3 -Verhältnis von 15,4 die größte Abweichung, allerdings beträgt der Fehler auch annähernd 100%. Riedel et al. haben an verschiedenen Si_3N_4 -Keramiken gezeigt, dass unabhängig vom eingesetzten Y_2O_3 - Al_2O_3 -Verhältnis etwa 50% des Al_2O_3 in die β - $SiAlON$ -Körner eingebaut werden [Rie1, Rie2]. Diese Ergebnisse sind allerdings unter Beibehaltung der Gesamtmenge an Korngrenzenphase gemessen. Hohe Werte weisen auch die Werkstoffe SN1 und SN2 auf, wobei SN2 so gut wie kein Al_2O_3 mehr in der Korngrenzenphase enthält.

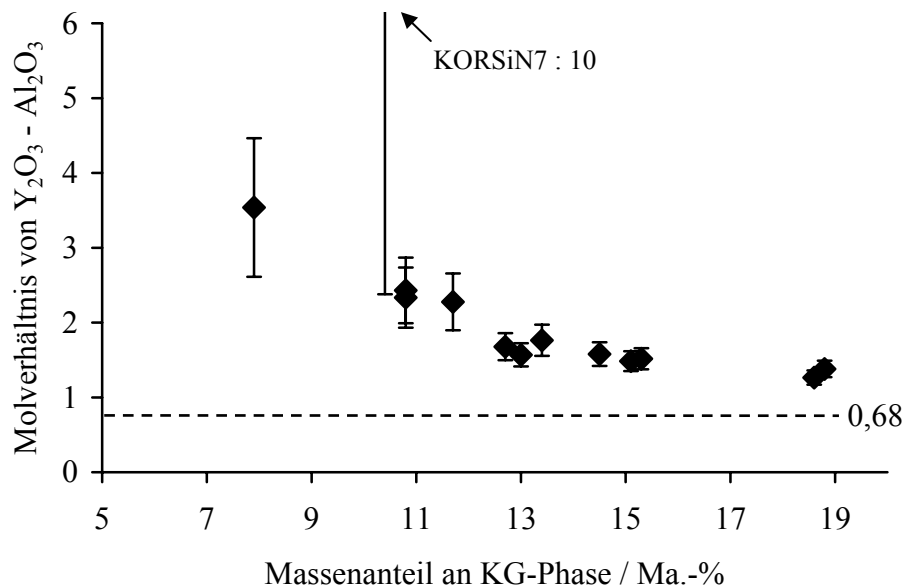


Abb. 4.1-2: Korrelation des Y_2O_3 - Al_2O_3 -Molverhältnisses aller Si_3N_4 -Keramiken (ausgenommen SN1 und SN2) mit dem Massenanteil an Korngrenzenphase; das ursprüngliche Y_2O_3 - Al_2O_3 -Molverhältnis der Rohstoffe betrug 0,68 entsprechend einem Massenverhältnis von 6 : 4

Die Untersuchungen zeigen, dass es zu einer systematischen Verschiebung der Zusammensetzung der Korngrenzenphase gegenüber den Additiven kommt. Während das Y_2O_3 - Al_2O_3 -Verhältnis in den Werkstoffen mit hohen Additivgehalten nahezu konstant bleibt, steigt sein Wert mit abnehmendem Additivgehalt deutlich an. Dies muss bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden.

Von den im kleintechnischen Maßstab hergestellten Werkstoffen (SN0 bis SN3) sind zusätzlich die mechanischen Kennwerte Festigkeit (σ_{4p}), Zähigkeit (K_{Ic}) und Härte (Hv10) sowie die Korngrößenverteilungen gemessen worden (**Tabelle 4-3**).

Tab. 4-3: Mechanische Kennwerte und Korngrößenverteilung der Werkstoffe SN0, SN1, SN2 und SN3

Werkstoff	Ausgangsfestigkeit (σ_{4P}) / MPa	Zähigkeit (K_{Ic}) / MPa m ^{0,5}	Härte (HV10)	Mittlere Länge der Si ₃ N ₄ -Körner/ μ m
SN0	910 ± 50			
SN1	810 ± 140	5,1	1505 ± 7	0,74 ± 0,55
SN2	850 ± 100	5,0	1580 ± 10	0,63 ± 0,45
SN3	985 ± 20	6,0	1467 ± 14	0,70 ± 0,53

Eine geeignete Möglichkeit, um die Auswirkungen geometrischer Gefügeparameter auf den Korrosionsverlauf zu untersuchen, bietet sich über die durch Nachtemperung ausgewählter Versätze hervorgerufene Vergrößerung der Si₃N₄-Körner bzw. der Tripelpunkte an. Die experimentellen Randbedingungen sind in Abschnitt 3.1.1 erläutert. Über diese Methode können die Größenverhältnisse von Zwickeln und Körnern unter Beibehaltung ihrer Zusammensetzung in gesinterten Keramiken verändert werden. In Abbildung 4.1-3 sind die mittels digitaler Bildverarbeitung gemessenen Größenverteilungen der Tripelpunkte für KORSIN2 vor und nach der Temperbehandlung dargestellt. Angegeben sind die Flächenanteile, die eine bestimmte Größenklasse der Tripelpunkte einnimmt. Die jeweils nachgetemperten Versätze sind in ihrer Bezeichnung zusätzlich mit einem „T“ versehen. Anhand der beiden Histogramme ist deutlich zu erkennen, dass die Temperung zwei Effekte bewirkt hat. Zum einen hat sich die Anzahl der pro Flächeneinheit gemessenen Tripelpunkte mehr als halbiert und zum anderen ist die Größenverteilung zu höheren Flächenwerten verschoben. Analoge Temperbehandlungen und Gefügeanalysen sind mit den Versätzen KORSiN4a und KORSiN8 durchgeführt worden. **Tabelle 4-4** enthält die relevanten Daten der Gefügeanalysen der drei Versätze. Die Qualität der ausgewerteten FESEM Aufnahmen entspricht denen in Abbildung 3.2-2.

Tab. 4-4: Anzahl und mittlere Größe der Tripelpunkte nach Auswertung von FESEM Gefügaufnahmen

Werkstoff	Anzahl der gemessenen Tripelpunkte	Tripelpunkte / μ m ² Gefügefläche	Mittlere Größe der Tripelpunkte / μ m ²
KORSiN2	2562	2,6	0,044
KORSiN2T	976	1,0	0,110
KORSiN4a	1751	1,8	0,052
KORSiN4aT	772	0,8	0,108
KORSiN8	1920	2,0	0,060
KORSiN8T	995	1,0	0,113

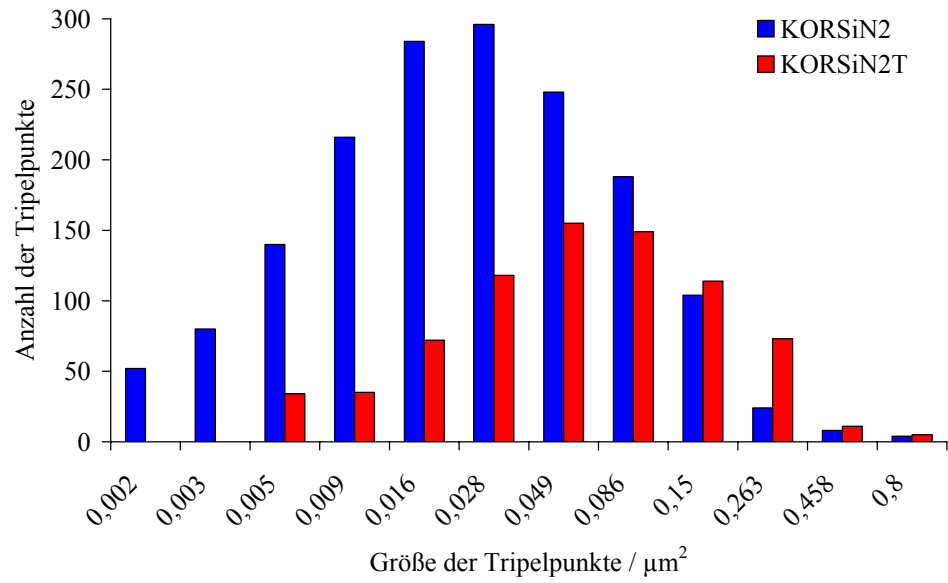


Abb. 4.1-3: Größenverteilungen der Korngrenzenwinkel des Werkstoffes KORSiN2 vor und nach einer Temperbehandlung (insgesamt wurde pro Gefüge eine Fläche von $980 \mu\text{m}^2$ ausgewertet)

4.1.2 Gläser im System Y-Si-Al-O-N

Im vorhergehenden Abschnitt wurden mögliche Beeinflussungen der Zusammensetzungen der Korngrenzenphasen von Si_3N_4 -Keramiken dargestellt. In diesem Zusammenhang ist klar geworden, dass sich weder das Y_2O_3 - Al_2O_3 -Verhältnis noch der Stickstoffgehalt in exakt kontrollierter Weise variieren lassen. Bei den Oxidnitridgläsern, hergestellt als Bulk-Werkstoff, ist es möglich neben dem SiO_2 -Gehalt auch in gezielter Weise diese Parameter zu variieren, um so zusätzliche Informationen zum Korrosionsverhalten des Additivsystems SiO_2 - Al_2O_3 - Y_2O_3 - Si_3N_4 zu erhalten. In **Tabelle 3-4** sind die Zusammensetzungen der 14 hergestellten Gläser aufgelistet. Auf eine chemische Analyse der Glasproben zur Überprüfung der endgültigen Zusammensetzung wurde verzichtet, da unter den angewendeten Herstellungsbedingungen davon ausgegangen werden kann, dass nur vernachlässigbar geringe Mengen an SiO bzw. Stickstoff in die Ofenatmosphäre übergegangen sind. Dementsprechend werden die Ausgangs- und Endzusammensetzungen als übereinstimmend betrachtet.

In analoger Weise zu den Siliciumnitridkeramiken wurden auch die Zusammensetzungen der Gläser in den Si_3O_6 - Y_2O_6 - Al_2O_6 -Schnitt des Si-Al-Y-O-N-Jaenecke-Prismas eingetragen (Abb. 4.1-4). Nach Hampshire sind die glasbildenden Regionen sowohl für stickstofffreie als auch für stickstoffhaltige Zusammensetzungen eingezeichnet [Ham2]. Anhand des Diagramms zeigt sich, dass bis auf GLAY7 und GLAY14 alle Zusammensetzungen in glasbildenden Bereichen liegen. Die Gläser 1 und 11 liegen an der Grenze der glasbildenden Region. Kristallisationserscheinungen dieser Gläser lassen sich sowohl auf ungünstige Bedingungen bei der Präparation wie auch mögliche Unsicherheiten betreffend der Festlegung des Grenzbereiches zurückführen. Bei den Gläsern 9 und 10 ist durch den überschüssigen Stickstoff im Versatz die Löslichkeitsgrenze von β - Si_3N_4 überschritten worden. Eine röntgenographische Analyse von GLAY9 ergab einen Anteil von 3,3 Ma.-% an β - Si_3N_4 im Glas. Im Vergleich zur eingesetzten Rohstoffmenge an Si_3N_4 liegt die Stickstofflöslichkeit in GLAY9 damit bei etwa 16,5 Equivalent-% bezogen auf den gesamten Anionengehalt und stimmt annähernd mit den Daten von Hampshire et al. überein. Für die Korrosionsuntersuchungen wurden mit Ausnahme von GLAY9 ausschließlich die röntgenamorphen Glaswerkstoffe verwendet.

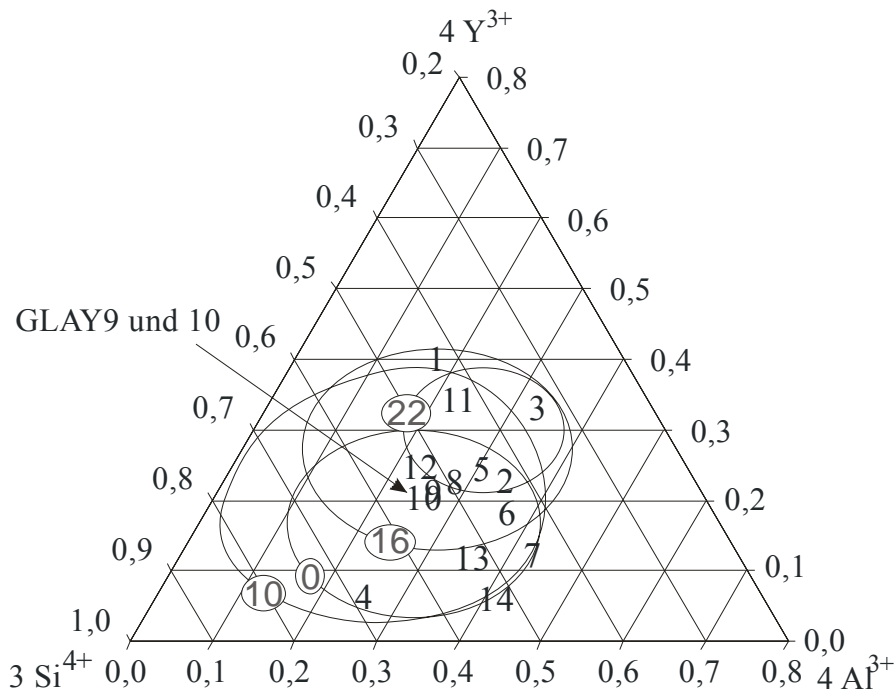


Abb. 4.1-4: Darstellung der Zusammensetzungen der Glaswerkstoffe aus **Tabelle 3-4** in einem triangularen Schnitt ($\text{Si}_3\text{O}_6\text{-Y}_4\text{O}_6\text{-Al}_4\text{O}_6$) durch das Jaenecke-Prisma; die Kreise beschreiben die Grenzen der Glasbildungsregionen bei 1700°C mit einem Stickstoffgehalten von 0, 10, 16 und 22 Equivalent-% bezogen auf den Anionengehalt der Gläser [Ham2]

Wie auch bei den Si_3N_4 -Keramiken soll das Korrosionsverhalten der Gläser mit ihrer Zusammensetzung korreliert werden. Dies ist zum einen möglich, indem man die Gehalte einzelner oder das Verhältnis zweier Komponenten variiert und zum anderen die übrigen Bestandteile in ihren Anteilen konstant lässt. Eine umfassendere Möglichkeit zur Korrelation von Glaseigenschaften mit charakteristischen Strukturmerkmalen bietet die in Abschnitt 2.4 für Oxidnitridgläser erweiterte Netzwerktheorie. Über diesen Ansatz ist ein im Folgenden mit X bezeichneter Kennwert eingeführt worden, mit dem sich ein Glasnetzwerk über die Anzahl an netzwerkbildenden Anionen pro netzwerkbildenden Tetraeder (X -Kennwert) charakterisieren lässt. Dieses Prinzip soll auf das Korrosionsverhalten der Gläser in Säure angewendet werden.

Es muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass die Korrosionsstabilität von Gläsern nicht allein durch die Zusammensetzung bestimmt wird. Es spielen andere Struktureigenschaften wie beispielsweise die Ausbildung von Spannungen bei der Abkühlung nach dem Erschmelzen der Gläser eine Rolle. Zudem kann der oxidierende bzw. reduzierende Charakter der Atmosphäre, unter der ein Glas erschmolzen wird, einen deutlichen Einfluss auf die Struktur besitzen. Dies gilt vor allem bei der Anwesenheit von polyvalenten Ionen im Glas (z.B. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$).

4.2 Korrosion von Si_3N_4 -Keramiken und Oxidnitridgläsern in sauren Medien

Bereits die Literaturlauswertung hat deutlich gezeigt, dass der Korrosionsverlauf von Si_3N_4 -Werkstoffen in Säuren von verschiedenen Prozessen bzw. Mechanismen bestimmt werden kann. Verantwortlich für die Dominanz eines geschwindigkeitsbestimmenden Prozesses können sowohl das Korrosionsmedium als auch die Eigenschaften des Werkstoffes sein. Eine Betrachtung des Systems von Medium und Werkstoff macht es notwendig, die Einflüsse beider Größen auf die korrosiven Vorgänge separat zu untersuchen. In diesem Abschnitt werden Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung des Werkstoffes sowie relevanten Gefügeparametern und dem Korrosionsverhalten dargestellt. Da fast ausschließlich die in den Tripelpunkten lokalisierte Korngrenzenphase durch saure Medien angegriffen wird, ist sie in der Hauptsache der zu betrachtende Teil des Werkstoffes. Neben der chemischen Zusammensetzung der Korngrenzenphase, insbesondere dem Anteil an SiO_2 , werden in diesem Kapitel Ergebnisse zu den Einflüssen von Werkstoffparametern wie der Menge an Korngrenzenphase sowie der Größenverteilung der Korngrenzenzwickel auf die Korrosion dargestellt.

Zunächst wird das Korrosionsverhalten der Oxidnitridgläser behandelt, die als Modellwerkstoffe für die Korngrenzenphasen von Si_3N_4 -Keramiken betrachtet werden können.

4.2.1 Korrosionsverhalten von Oxidnitridgläsern

Wie in den vorangegangenen Kapiteln dargestellt, hängt die Korrosionsbeständigkeit von Si_3N_4 -Keramiken unter anderem stark von der Zusammensetzung der Korngrenzenphase, insbesondere dem SiO_2 -Gehalt ab. Im Falle der hier untersuchten Werkstoffe handelt es sich bei den Korngrenzenphasen um oxidnitridische Glasphasen, deren stöchiometrische Zusammensetzung nur mit begrenzter Genauigkeit bestimmt werden kann.

Um den Einfluss der Zusammensetzung der Korngrenzenphase auf die Korrosion besser einschätzen zu können, wurden 9 Modellgläser getestet, die in ihrer Zusammensetzung im Wesentlichen den Korngrenzenphasen der untersuchten Siliciumnitridwerkstoffe entsprechen. Es wurde insbesondere das Y_2O_3 - Al_2O_3 -Verhältnis systematisch variiert.

Die Korrosion der Glaswerkstoffe erfolgte in 1n und 6n H_2SO_4 bei 90°C . In 1n H_2SO_4 konnten für alle untersuchten Gläser sowohl für die Massenverluste wie auch für die Änderungen der Probendicke lineare Verläufe gefunden werden, so dass sich ihr Korrosionsverhalten formal mit einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung entsprechend Gleichung 2.19 beschreiben lässt (Abb. 4.2-1). Für alle Geschwindigkeitskonstanten wurden R^2 -Werte von größer 0,99 gefunden. Zusätzlich wurden die Oberflächen der Gläser im Ausgangszustand und nach der Korrosion in 1n H_2SO_4 bei 90°C mit SEM und EDX untersucht. Exemplarisch sind die Ergebnisse von GLAY5 in Abbildung 4.2-2 dargestellt. Im Ausgangszustand zeigt sich die Oberfläche bedingt durch die Schleifspuren schuppig. Nach erfolgter Korrosion dagegen finden sich auf allen Oberflächen flache Kraterstrukturen variierender Größe (Abb. 4.2-2b). EDX-Analysen beider Oberflächen

(Abb. 4.2-2c) beweisen deren ähnliche chemische Zusammensetzung. In Verbindung mit den Kinetiken zeigt dieses Ergebnis, dass in 1n H₂SO₄ keine Korrosionsschichten auf den Glasoberflächen aufgebaut wurden.

In **Tabelle 4-5** sind die gemessenen Korrosionsraten für die Massenverluste, die Änderungen der Probendicke sowie die Zusammensetzungen der Gläser wiedergegeben. Ein Vergleich der Korrosionsraten der Glaspaarungen GLAY 2 mit 10, GLAY 6 mit 6b und GLAY 11 mit 12 zeigt, dass neben den Gehalten an SiO₂ und Si₃N₄ auch der Al₂O₃-Anteil einen positiven Einfluss auf die Beständigkeit der Glasstruktur in Säuren ausübt. Bei einer entsprechenden Beurteilung der Gläser ist es demnach sinnvoll, den Gesamtgehalt an netzwerkbildenden Komponenten zu berücksichtigen.

Bei ansonsten konstanter Zusammensetzung führt die Erhöhung des Y₂O₃ – Al₂O₃-Verhältnisses zu einer deutlichen Verringerung der Korrosionsresistenz des Glasnetzwerkes. Dies bestätigen die Glaspaarungen GLAY5 und GLAY6 sowie GLAY12 und GLAY13.

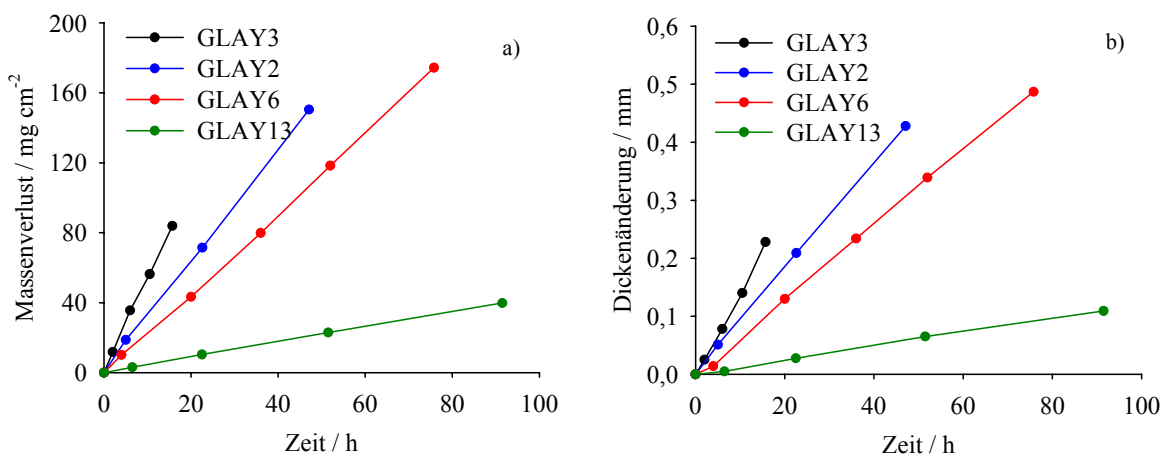


Abb. 4.2-1: Lineare Korrosionskinetiken der in 1n H₂SO₄ bei 90°C korrodierten Glaswerkstoffe; a) Massenverluste b) Änderung der Probendicke

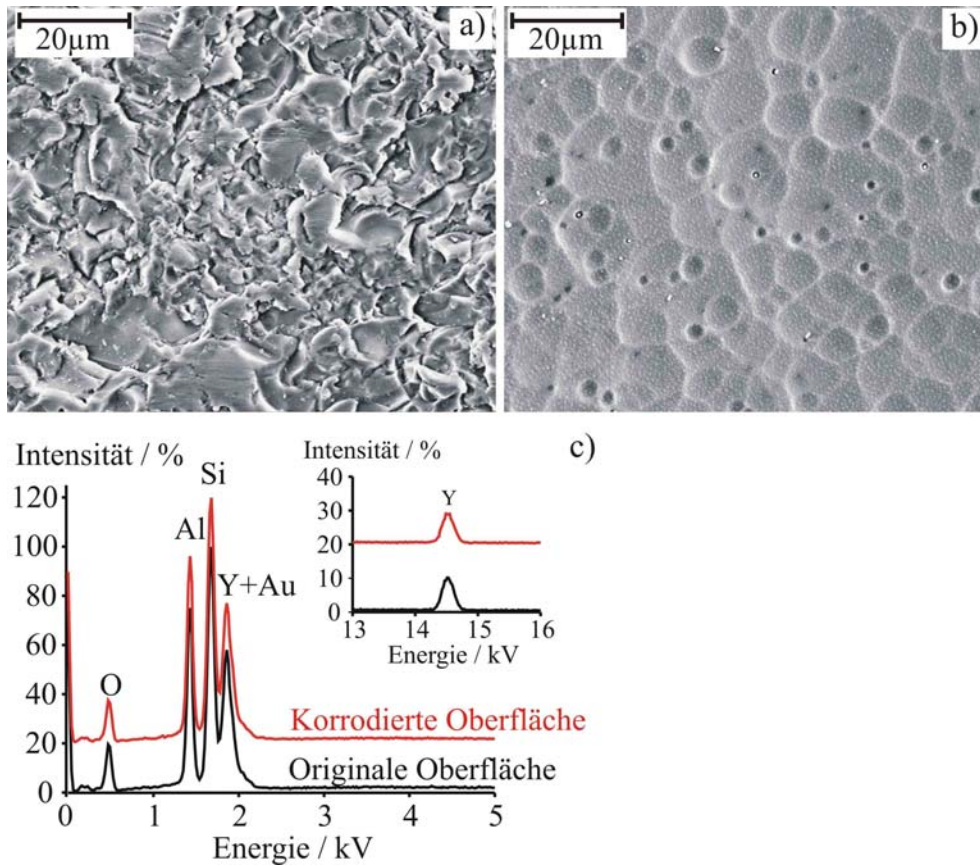


Abb. 4.2-2: REM-Abbildungen der Glasoberflächen von GLAY5 im Ausgangszustand (a) und nach Korrosion in 1n H₂SO₄ bei 90°C (b); EDX-Analysen (c) belegen die ähnlichen Zusammensetzungen beider Oberflächen

Tab. 4-5: Zusammensetzungen der untersuchten Oxidnitridgläsern und die zugehörigen Korrosionsraten in 1n H₂SO₄ bei 90°C
 X : Netzwetkbildende Anionen (O und N) pro Netzwetktetraeder (Si und Al) nach Gleichung 2.30
 * : Ein Teil des zugefügten Si₃N₄ wurde nicht in der Glasphase gelöst
 ** : Berechnet aus der Dichte und den Eluatanalysen [Hol2]

Glastyp	Zusammensetzung in mol-%				Korrosionsrate		X mit 0,66 Al
	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	SiO ₂	Si ₃ N ₄	k _m / mg cm ⁻² h ⁻¹	k _d / µm h ⁻¹	
GLAY2	30	20	47	3	3,16 ± 0,05	9,1 ± 0,09	2,54
GLAY3	30	30	37	3	5,75 ± 0,2	14,4 ± 0,5	1,67
GLAY4	20	5	72	3	0,04 ± 0,001	0,11**	3,60
GLAY5	25	20	55	--	3,34 ± 0,03	10,0 ± 0,05	2,45
GLAY6	30	15	55	--	2,08 ± 0,03	6,5 ± 0,09	2,84
GLAY8	25	20	50	5	2,51 ± 0,07	8,0 ± 0,07	2,61
GLAY9 *	25	20	45	10	2,29 ± 0,1	6,3 ± 0,02	2,74
GLAY12	20	20	57	3	2,00 ± 0,03	6,0 ± 0,03	2,56
GLAY13	30	10	57	3	0,43 ± 0,004	1,2 ± 0,07	3,25

Für die untersuchten Glaswerkstoffe lässt sich die Abhängigkeit der Korrosionsraten (k_d) mit der Anzahl an brückenbildenden Anionen pro Netzwerktetraeder (X -Kennwert) gut durch eine lineare Gesetzmäßigkeit beschreiben (**Abb. 4.2-3a**). Aufgrund der nichtlinearen Abhängigkeit der Dichte der Gläser von X erhält man bei der Auftragung der k_m Werte in Abhängigkeit des X -Kennwertes einen leicht abweichenden Zusammenhang. Eine deutlich schlechtere Linearität erhält man, wenn die Korrosionsraten ausschließlich in Abhängigkeit des Anteils an Silicium im Glas aufgetragen werden (**Abb. 4.2-3b**).

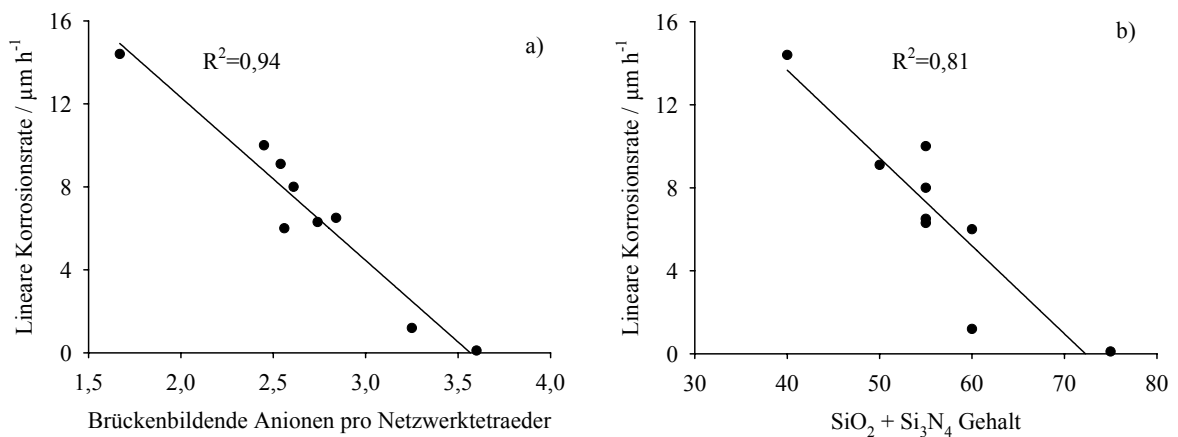


Abb. 4.2-3: Korrelation der Korrosionsraten der Glaswerkstoffe in 1n H₂SO₄ bei 90°C mit
a) der Anzahl der netzwerkbildenden Anionen
b) dem Silicium-Anteil
(O und N) pro Netzwerktetraeder (X -Kennwert)

Weiterhin wurde das Korrosionsverhalten verschiedener Gläser in 6n H₂SO₄ bei 90°C untersucht. Einen Vergleich der in 1n und 6n H₂SO₄ gemessenen Korrosionsraten k_m und k_d zeigt **Tabelle 4-6**. Für GLAY2 und GLAY8 werden auch in 6n Säure sowohl für die Massenverluste als auch den Materialabtrag eine lineare Kinetik gemessen. Die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten k_D und k_m in 6n Säure sind dabei etwas größer als die in 1n Säure gemessenen Werte, was gegen eine Veränderung des Korrosionsmechanismus bei dem Übergang von 1n zu 6n H₂SO₄ spricht. Im Gegensatz dazu sind die Geschwindigkeitskonstanten der Gläser GLAY5, GLAY12 und GLAY13 in 6n Säure um bis zu einer Größenordnung geringer als in 1n H₂SO₄. Gleiches gilt für das Verhältnis k_m : k_d der Korrosionsraten.

Tab. 4-6: Lineare Massenverlustraten (k_m) und Änderungen der Probendicke (k_d) für verschiedene GLAY-Werkstoffe in 1n und 6n H_2SO_4 bei 90°C

Glas	X	1n H_2SO_4 ; 90°C			6n H_2SO_4 ; 90°C		
		$k_m/mg\ cm^{-2}\ h^{-1}$	$k_d/\mu m\ h^{-1}$	$k_d:k_m$	$k_m/mg\ cm^{-2}\ h^{-1}$	$k_d/\mu m\ h^{-1}$	$k_d:k_m$
GLAY2	2,54	$3,16 \pm 0,05$	$9,1 \pm 0,09$	2,9	$5,74 \pm 0,24$	$16,3 \pm 0,9$	2,8
GLAY5	2,45	$3,34 \pm 0,03$	$10 \pm 0,05$	2,9	$2,49 \pm 0,09$	$4,0 \pm 2,0$	1,6
GLAY8	2,61	$2,51 \pm 0,07$	$7,6 \pm 0,07$	3,0	$4,66 \pm 0,13$	$12,6 \pm 0,05$	2,7
GLAY12	2,56	$2,29 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,03$	2,7	$1,50 \pm 0,1$	< 0,1	0,1
GLAY13	3,25	$0,43 \pm 0,004$	$1,2 \pm 0,07$	2,7	$0,26 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,02$	0,5

Zur Verdeutlichung sind die Korrosionskinetiken von GLAY13 in 1n und 6n H_2SO_4 bei 90°C in **Abb. 4.2-4** wiedergegeben. Der Verlauf der Änderung der Probenhöhe in 6n Säure lässt sich nur in erster Näherung durch eine Gerade charakterisieren. Etwa 30% des gesamten Höhenverlustes erfolgen innerhalb der ersten 5 Stunden der korrosiven Behandlung. Dagegen lässt sich die Entwicklung der Massenverluste mit guter Genauigkeit während des gesamten Auslagerungszeitraumes durch eine lineare Abhängigkeit beschreiben. Auffällig sind die unterschiedlichen Verhältnisse der Änderungen von Probengeometrie und -masse in 1n und in 6n Säure, was auf die Bildung von Korrosionsschichten zurückzuführen ist.

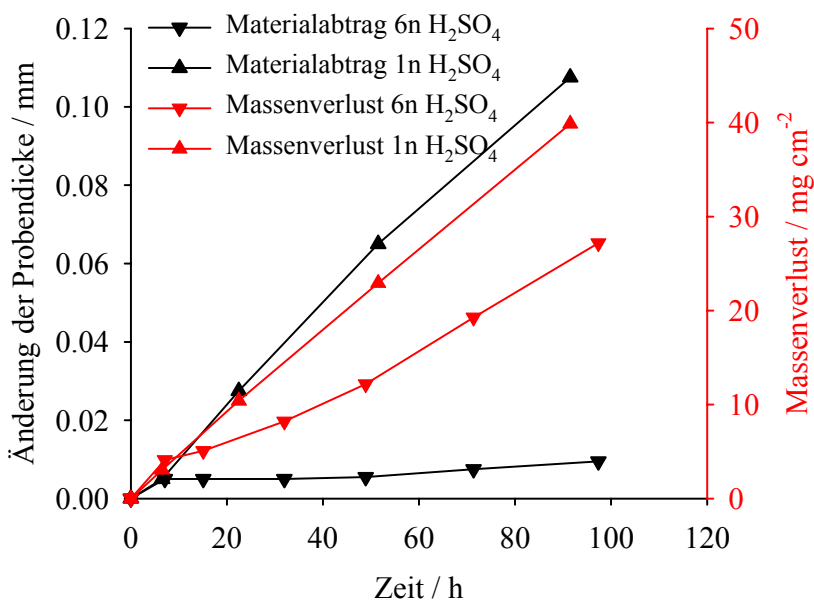


Abb. 4.2-4: Korrosionsverhalten von GLAY13 in 1n und 6n H_2SO_4 bei 90°C

Eine Untersuchung der korrodierten Oberflächen der Gläser mittels REM und EDX bestätigt die Ausbildung von Korrosionsschichten im Fall der Gläser GLAY5, 12 und 13 (**Abb. 4.2-5**). Der Oberflächenzustand der in 6n H₂SO₄ korrodierten Glases unterscheidet sich deutlich von den Oberflächen, die durch eine Behandlung in 1n H₂SO₄ entstehen (vergleiche auch **Abbildung 4.2-2**). Die EDX-Analyse dieser Glasoberfläche in **Abbildung 4.2-5d** weist Silicium und Sauerstoff als Hauptbestandteile dieser Schicht aus, so dass von der Bildung einer SiO₂-Oberflächenschicht auf den Gläsern GLAY5, 12 und 13 ausgegangen werden kann. Auf den Oberflächen der Gläser GLAY2 und 8 ist eine solche Schichtbildung trotz annähernd gleicher X-Werte nicht zu beobachten (siehe auch Diskussion).

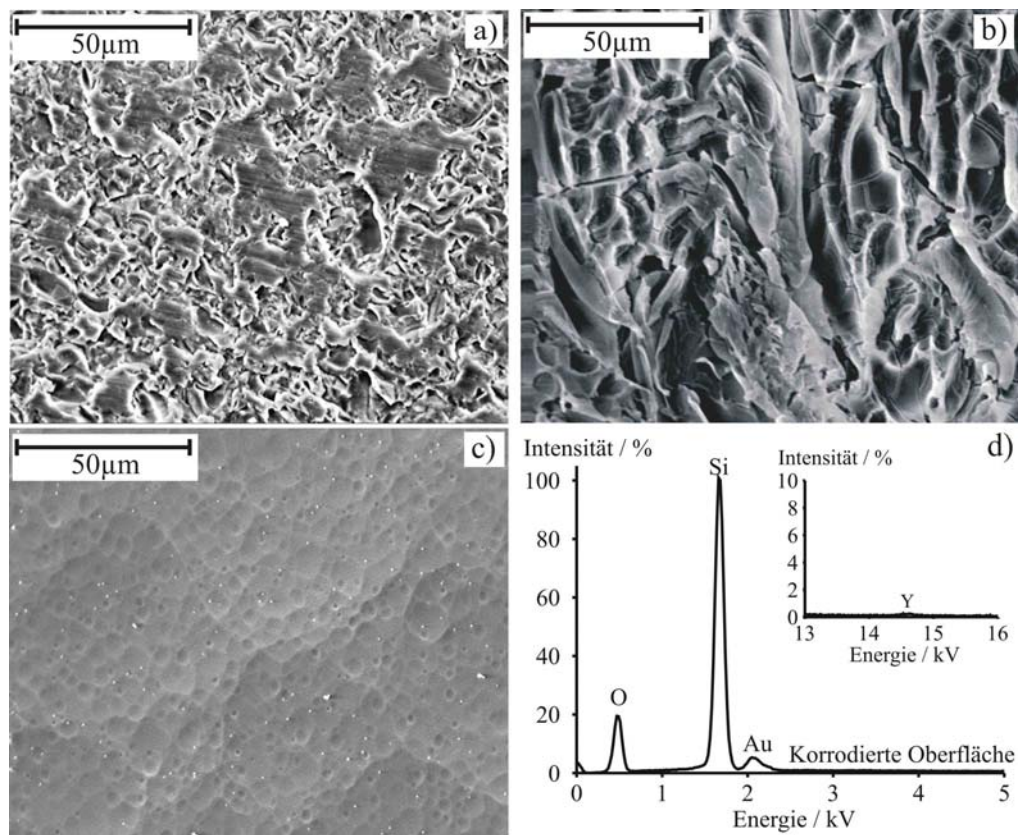


Abb. 4.2-5: REM Aufnahmen der Oberflächen von GLAY13:
a) Ausgangszustand
b) Nach Korrosion in 6n H₂SO₄ bei 90°C
c) Nach Korrosion in 1n H₂SO₄ bei 90°C
d) EDX-Analyse der Korrosionsschicht von b.

4.2.2 Einfluss von Zusammensetzung und Mikrostruktur der Si_3N_4 -Werkstoffe auf das Korrosionsverhalten

4.2.2.1 Einfluss des SiO_2 -Gehaltes der Korngrenzenphase

Den wichtigsten Parameter bei der Variation der Zusammensetzungen der Si_3N_4 -Keramiken stellt der SiO_2 -Gehalt der Korngrenzenphase dar. Im vorangegangenen Abschnitt ist insbesondere die Korngrenzenphase einer intensiven Charakterisierung unterzogen worden, die zum Ziel hatte, quantitative Aussagen bezüglich des SiO_2 -Anteils sowie des Y_2O_3 - Al_2O_3 -Verhältnisses machen zu können.

Abbildung 4.2-6 zeigt die Korrosionskinetiken einer Auswahl von Si_3N_4 -Keramiken mit Additivgehalten von 6,0 Ma.-% Y_2O_3 , 4,0 Ma.-% Al_2O_3 und variierenden Anteilen an SiO_2 im Ausgangsversatz in 1n H_2SO_4 bei 90°C (**Abb. 4.2-6a**) und 60°C (**Abb. 4.2-6b**). Einzige Ausnahme stellt KORSiN7 mit reduzierten Anteilen an Al_2O_3 und Y_2O_3 dar. Bei 60°C zeigen alle untersuchten Werkstoffe über den gesamten Auslagerungszeitraum hinweg eindeutig lineare Korrosionskinetiken. Mit steigendem SiO_2 -Gehalt der Korngrenzenphase nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit der Werkstoffe stark ab.

In 90°C heißer 1n H_2SO_4 ergeben sich in Abhängigkeit des SiO_2 -Gehaltes der Werkstoffe komplexere Kinetiken. Keramiken mit SiO_2 -Anteilen von 62 mol-% und mehr in der Korngrenzenphase zeigen auch bei 90°C ein annähernd lineares Verhalten. Der Verlauf von KORSiN8 dagegen knickt nach etwa 60 Stunden deutlich ab, zeigt dann aber weiterhin eine lineare Zeitabhängigkeit. Werkstoffe mit niedrigeren SiO_2 -gehalten weisen nur während der Anfangsperiode (25 – 50h) ein lineares Korrosionsverhalten auf. Es schließt sich ein gekrümmter Übergangsbereich an, bevor sich die Korrosionsrate stark verlangsamt. Analoge Abhängigkeiten sind für den Massenverlust als abhängige Variable gemessen worden. Die linearen Anteile der Korrosionskinetiken sowohl bei 60°C als auch bei 90°C lassen sich mit einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung (Gl. 2.7) anfitten, durch das die grenzflächenkontrollierte Auflösung der Korngrenzenphase beschrieben wird.

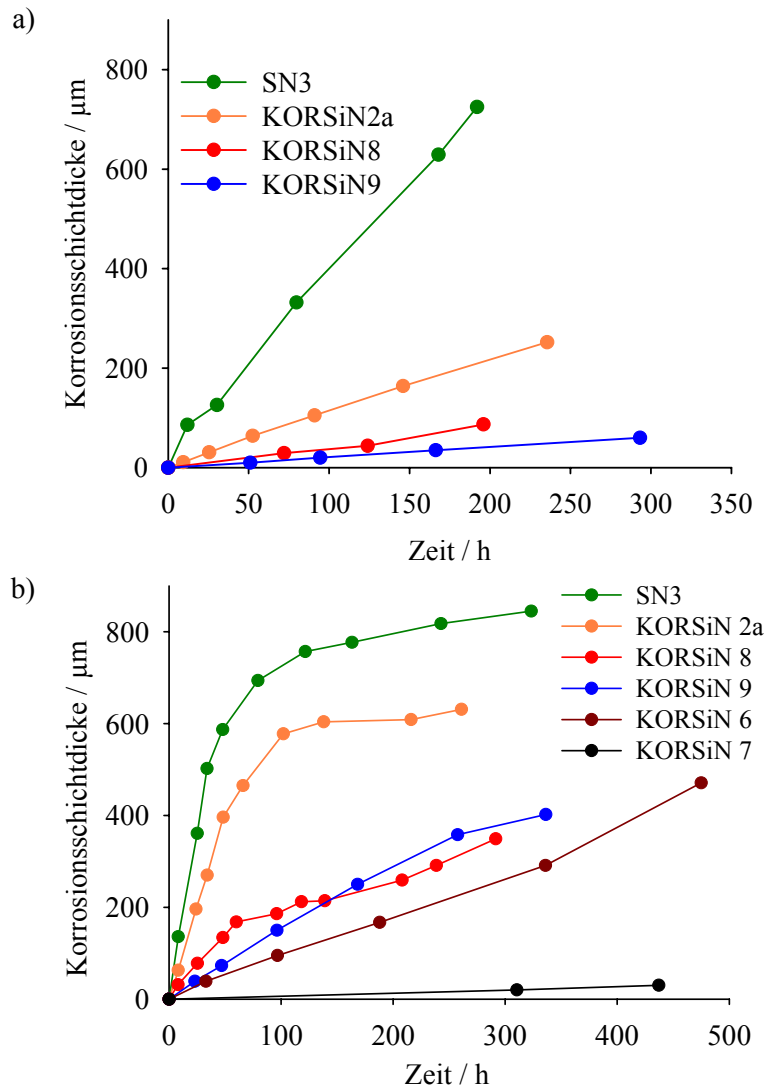


Abb. 4.2-6: Korrosionskinetiken der Si_3N_4 -Werkstoffe mit variierenden SiO_2 -Gehalten in der Korngrenzenphase in 1n H_2SO_4 bei 60°C (a) und 90°C (b)

Die aus diesem Gesetz ermittelten linearen Geschwindigkeitskonstanten k_d sind für alle untersuchten Si_3N_4 -Werkstoffe mit Additivanteilen von 6,0 Ma.-% Y_2O_3 und 4,0 Ma.-% Al_2O_3 im Ausgangsversatz (Ausnahme KORSiN7) in **Abb. 4.2-7** in Abhängigkeit vom SiO_2 -Gehalt (a) sowie der Anzahl an brückenbildenden Anionen pro Netzwerktetraeder (b) der Korngrenzenphase aufgetragen. Auffällig bei den 90°C-Daten ist die ausgeprägte lineare Abhängigkeit bei SiO_2 Gehalten zwischen 43 von 62 mol-%. Aus diesen Abhängigkeiten und unter Berücksichtigung der geringen Korrosionsrate von KORSiN7 wird deutlich, dass die Korrosionsgeschwindigkeit bei SiO_2 -Gehalten über 62 mol-% sehr stark abnimmt und die Korrosionsresistenz drastisch erhöht wird. Einen weitaus flacheren Verlauf zeigt die 60°C-Kurve in **Abb. 4.2-7**. Auch bei geringen SiO_2 -Gehalten liegen die Korrosionsraten um einen Faktor von 5 unter denen der 90°C-Kurve. Auch eine Korrelation der Korrosionsraten mit der Anzahl der brückenbildenden Anionen pro Netzwerktetraeder ergibt wie auch bei den Oxidnitridgläser eine gute lineare Abhängigkeit.

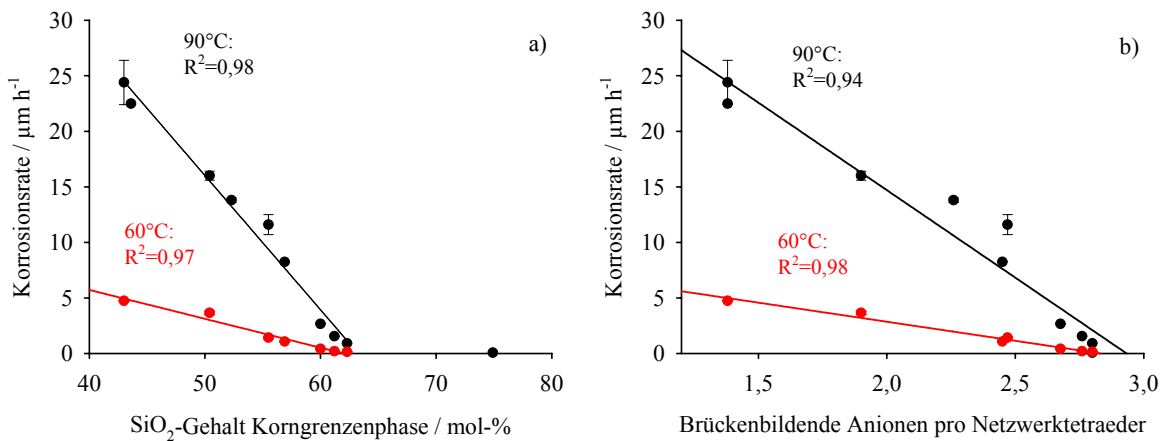


Abb. 4.2-7: Korrosionsrate der linearen Anteile der Korrosionsverläufe aus Abb. 4.2-6 in Abhängigkeit vom SiO_2 -Gehalt der Korngranzphase (a) und der Anzahl an brückenbildenden Anionen pro Netzwerktetraeder (b); die Auswertung erfolgte entsprechend einer Reaktionskinetik 1. Ordnung (Gl. 2.7)

Die Si_3N_4 Keramiken SN1 und SN2 weisen im Vergleich zu den übrigen Werkstoffen andere Sinteradditive auf (vgl. **Tab. 4-1**). Neben reduzierten Additivgehalten und MgO -Zusätzen zeichnen sich ihre Korngranzphasen durch ähnlich hohe SiO_2 -Gehalte wie KORSiN7 aus. Ihr Korrosionsverhalten weist bei 90°C eine nahezu lineare Zeitabhängigkeit auf (**Abb. 4.2-8**) und die Degradationsgeschwindigkeit ist gegenüber KORSiN7 trotz ähnlicher SiO_2 -Gehalte nochmals um den Faktor 14 vermindert.

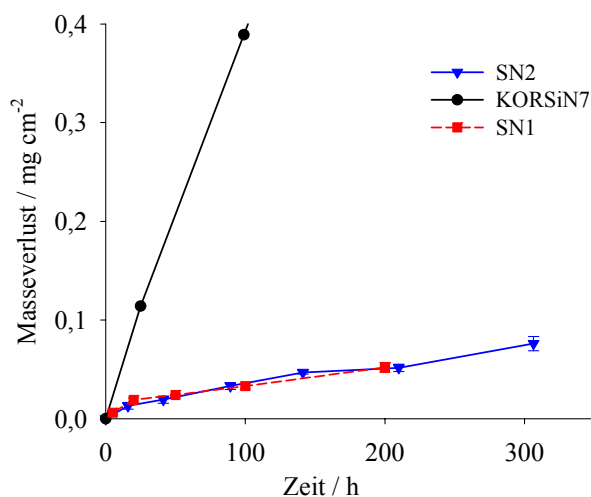


Abb. 4.2-8: Korrosionsverhalten der Werkstoffe SN1 und SN2 in $1\text{n H}_2\text{SO}_4$ bei 90°C

4.2.2.2 Einfluss von Mengenanteil und Y_2O_3 - Al_2O_3 -Verhältnis der Korngrenzenphase

Bei den Oxidnitridgläsern in Abschnitt 4.2.1 konnte ein eindeutiger Einfluss des Y_2O_3/Al_2O_3 -Verhältnisses auf das Korrosionsverhalten in 1n Säure festgestellt werden. Die Analyse der Korngrenzenphasen der Si_3N_4 -Keramiken in Abschnitt 4.1.1 hat gezeigt, dass dieses Verhältnis in den gesinterten Keramiken, abweichend von den Zusammensetzungen der Rohstoffe, eine Abhängigkeit vom Anteil an Korngrenzenphase besitzt (**Abb. 4.1-2**). Die Betrachtung des Effektes der Menge an Korngrenzenphase auf die Korrosion muss damit unter Berücksichtigung dieses Verhältnisses geschehen.

Abbildung 4.2-7 hat eine ausgeprägte lineare Abhängigkeit der Korrosionsrate vom SiO_2 -Gehalt der Korngrenzenphase bis hin zu einem Anteil von 65 mol-% aufgezeigt. Erweitert man die 90°C-Daten dieses Diagramms um die Werkstoffe KORSiN1, 3, 5 und 7, deren Y_2O_3 - Al_2O_3 -Verhältnis signifikant von der im vorangegangenen Abschnitt behandelten Serie (mit einem annähernd konstanten Y_2O_3 - Al_2O_3 -Verhältnis) abweicht, erhält man **Abbildung 4.2-9a**. Eine lineare Regression für alle angegebenen Messpunkte ergibt hier einen Korrelationsfaktor von $R^2=0,80$. Eine Auftragung der Korrosionsraten gegen die Anzahl der brückenbildenden Anionen pro Netzwerktetraeder (X -Kennwert) führt dagegen zu dem Diagramm in **Abbildung 4.2-9b**. In diesem Fall liefert eine lineare Regression einen Korrelationsfaktor von $R^2=0,94$.

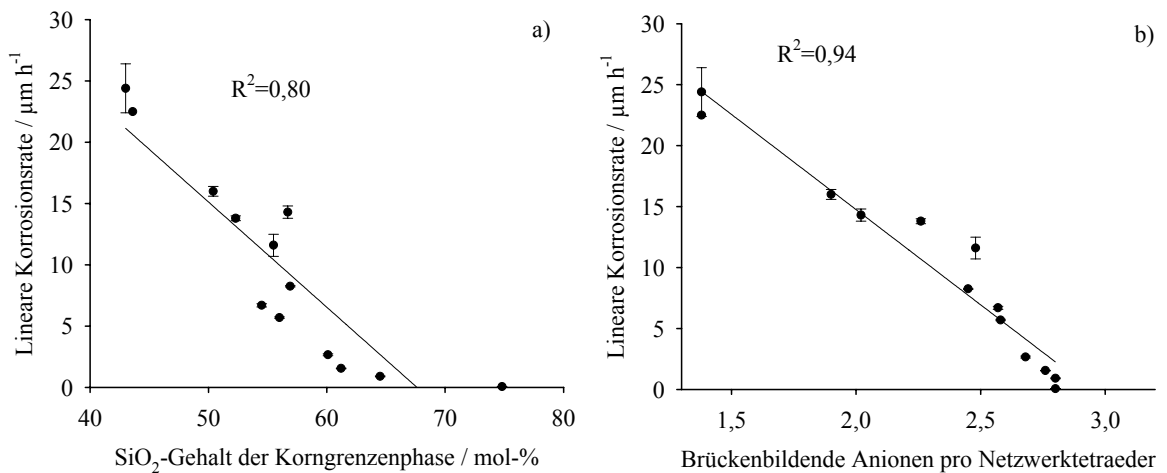


Abb. 4.2-9: Korrelationen der linearen Korrosionsraten aller Si_3N_4 -Keramiken (ausgenommen SN1 und SN2) in 1n H_2SO_4 bei 90°C mit charakteristischen Kenngrößen der Korngrenzenphase:
a) Mit dem SiO_2 -Gehalt
b) Mit der Zahl an brückenbildenden Anionen pro Netzwerktetraeder (X -Kennwert)

Wie schon in **Abbildung 4.2-6** dargestellt, kommt es bei Si_3N_4 -Keramiken mit weniger als 60 mol-% SiO_2 in der Korngrenzenphase während der Korrosion in 1n Säure bei 90°C nach Erreichen einer bestimmten Dicke der Korrosionsschicht zu einer starken Degression der Korrosionsrate.

Die Werkstoffe KORSiN1, KORSiN2a und KORSiN5 verfügen nominell über unterschiedliche Mengen an Korngrenzenphase mit annähernd gleichen Zusammensetzungen (**Tab. 4-1**). In den gesinterten Werkstoffen liegen dagegen abweichende Zusammensetzungen vor, was insbesondere das Y_2O_3 - Al_2O_3 -Verhältnis betrifft. Einer Gegenüberstellung ihres Korrosionsverhaltens in 1n H_2SO_4 bei 90°C lässt sich trotz dieser Diskrepanzen die Tendenz entnehmen, dass sich die Dicke der Korrosionsschicht, bei der eine Passivierung stattfindet, mit zunehmender Menge an Korngrenzenphase erhöht (**Abb. 4.2-10**).

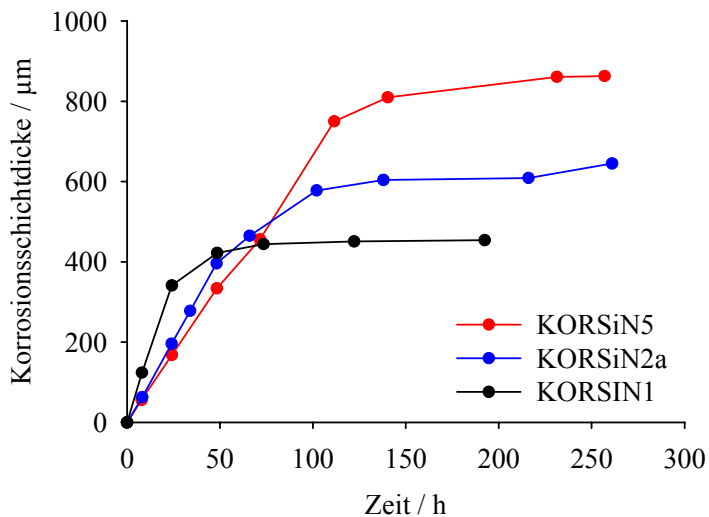


Abb. 4.2-10: Korrosionskinetiken der Werkstoffe KORSiN1, 2a und 5 in 1n H_2SO_4 bei 90°C

4.2.2.3 Einfluss der Größenverteilung der Korngrenzenzwickel

Eine Methode zur Evaluierung des Einflusses geometrischer Gefügeparameter auf den Korrosionsprozess bei konstanter Zusammensetzung der Korngrenzenphase ist die Veränderung der Zwickel- bzw. Korngrößen durch Nachtemperung der Keramiken (Abschnitt 4.1.1).

Das Korrosionsverhalten der Werkstoffe KORSiN2 und KORSiN2T (nachgetempertes KORSiN2) wurde in 1n H₂SO₄ bei 60°C und 90°C untersucht. Die bei der Korrosion gemessenen Massenverluste sind in **Abbildung 4.2-11** dargestellt. Bei 60°C zeigen beide Werkstoffe lineare Korrosionsverläufe mit annähernd gleichen Geschwindigkeiten, was ein Indiz für die konstante Zusammensetzung der Korngrenzenphase und einen reaktionskontrollierten Korrosionsprozess ist. Für die Verläufe bei 90°C trifft dies nur für den anfänglichen linearen Bereich innerhalb der ersten 50h zu. Mit beginnender Krümmung der Kurven driften die Verläufe auseinander. KORSiN2T weist bereits nach etwa 75h signifikant höhere Massenverluste auf als der Werkstoff KORSiN2. Es stellt sich nach etwa 120h in der Passivierungsphase eine annähernd konstante Differenz der Massenverluste von etwa 6 mg cm⁻² ein.

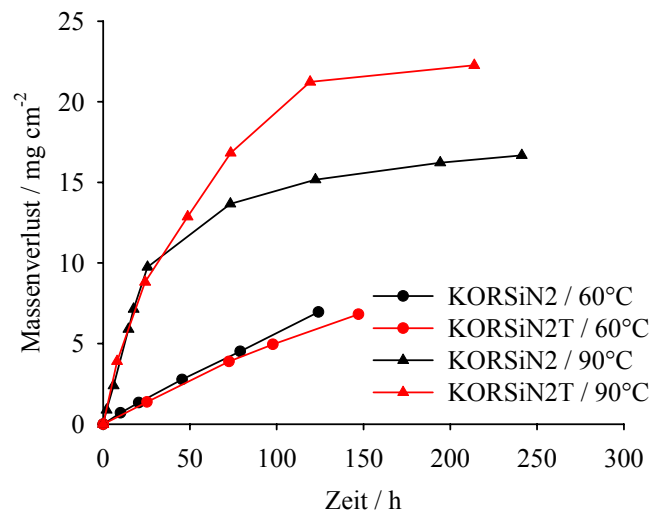


Abb. 4.2-11: Massenverluste der Werkstoffe KORSiN2 und KORSiN2T während der Korrosion in 1n H₂SO₄ bei 60°C und 90°C

Ein analoges Ergebnis mit einer Massenverlustdifferenz von etwa 3 mg cm⁻² in der Passivierungsphase konnte für den Versatz KORSiN4a und KORSiN4aT unter den gleichen Korrosionsbedingungen erhalten werden.

Die Versätze KORSiN2 und KORSiN4a zeigen bei Temperaturen von 90°C und höher typische Verläufe mit einem Passivierungsverhalten bezüglich der Massenverluste und der Korrosionsschichten.

Für die Werkstoffe KORSiN8 und KORSiN8T, die aufgrund ihres höheren SiO₂-Gehaltes im Vergleich zu KORSiN2 eine deutlich bessere Korrosionsstabilität aufweisen, konnte ein derartiges Passivierungsverhalten weder bei 90°C noch bei 101°C nachgewiesen werden. Die

Korrosionsverläufe des Originalversatzes und der nachgetemperten Proben in 1n H₂SO₄ bei 60°C und bei 101°C sind in **Abbildung 4.2-12** dargestellt. Bei beiden Temperaturen sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Massenverlusten erkennbar.

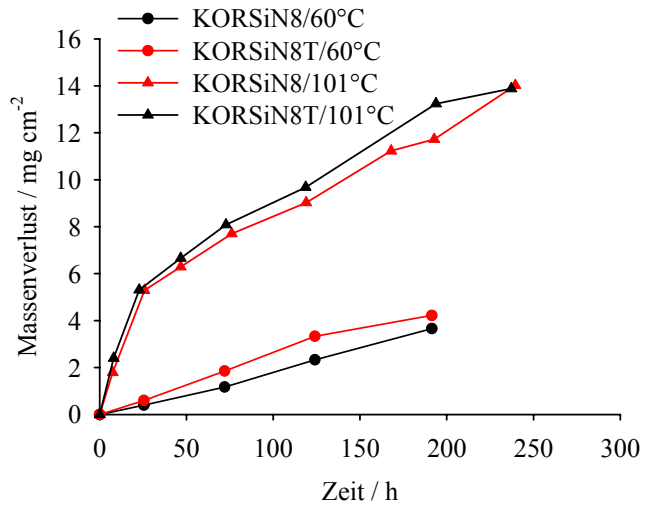


Abb. 4.2-12: Massenverluste der Werkstoffe KORSiN8 und KORSiN8T während der Korrosion in 1n H₂SO₄ bei 60°C und 101°C

4.2.3 Einfluss des Mediums auf die Korrosion

Es existieren verschiedene Abhängigkeiten des Verlaufes eines korrosiven Prozesses vom umgebenden Medium. Temperatur und Konzentration dieser Medien sind die offensichtlichsten Parameter. Die Bereiche, innerhalb der die Werkstoffe getestet werden, sollen einen möglichst vollständigen Überblick über die im System Si_3N_4 -Keramik und Säure auftretenden Korrosionsmechanismen geben.

Einflüsse der Säureart bzw. des anionischen Teils der Säure auf den Korrosionsprozess können hier nur aufgrund der Vielfalt an Säuren eingeschränkt behandelt werden. Das Fluoridion nimmt als Säurerest der Flusssäure aufgrund seiner Fähigkeit, Si-O-Bindungen zu lösen, bei der Korrosion von Si_3N_4 -Keramiken eine besondere Position ein. Daher werden seine Einflüsse auf den Korrosionsmechanismus in sauren Umgebungen entsprechend ausführlich behandelt.

4.2.3.1 Temperaturabhängigkeit der Korrosion

Die Temperaturabhängigkeit des Korrosionsverhaltens wurde an verschiedenen KORSiN-Werkstoffen in den Grenzen zwischen 60°C und 101°C in $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ untersucht. Kriterium für die Wahl von 60°C als untere Temperaturgrenze ist ein lineares zeitabhängiges Korrosionsverhalten, das alle Keramiken im untersuchten Auslagerungszeitraum aufweisen.

In **Abb.4.2-13** sind sowohl Massenverluste als auch Korrosionsschichten für den Werkstoff KORSiN2a dargestellt. Während sich im Temperaturintervall zwischen 60°C und 83°C lineare bzw. nur leicht gekrümmte Verläufe ergeben, erhält man bei höheren Temperaturen Korrosionskinetiken mit deutlichem Sättigungs- bzw. Passivierungsverhalten. Ein derartiges Verhalten zeigte sich bei allen untersuchten Si_3N_4 -Keramiken mit SiO_2 -Gehalten von 60 mol-% und weniger in der Korngrenzenphase. Mit steigendem SiO_2 -Gehalt in der Korngrenzenphase beobachtet man auch bei hohen Temperaturen deutlich geringere Abweichungen von einem linearen Korrosionsverhalten. Ein Beispiel stellt KORSiN9 mit 63 mol-% SiO_2 in der Korngrenzenphase dar (**Abbildung 4.2-14**). Dieser Werkstoff zeigt bei Temperaturen von 90°C und höher zwar geringere Korrosionsraten als KORSiN2a, allerdings fehlt das bei KORSiN2a beobachtete Sättigungsverhalten vollständig. Selbst bei 120°C erfolgt die Korrosion auch nach der Anfangsphase mit konstanter Geschwindigkeit. Bei geringeren Korrosionstemperaturen zeigen auch die Si_3N_4 -Werkstoffe mit höheren SiO_2 -Gehalten ausschließlich lineare Korrosionskinetiken.

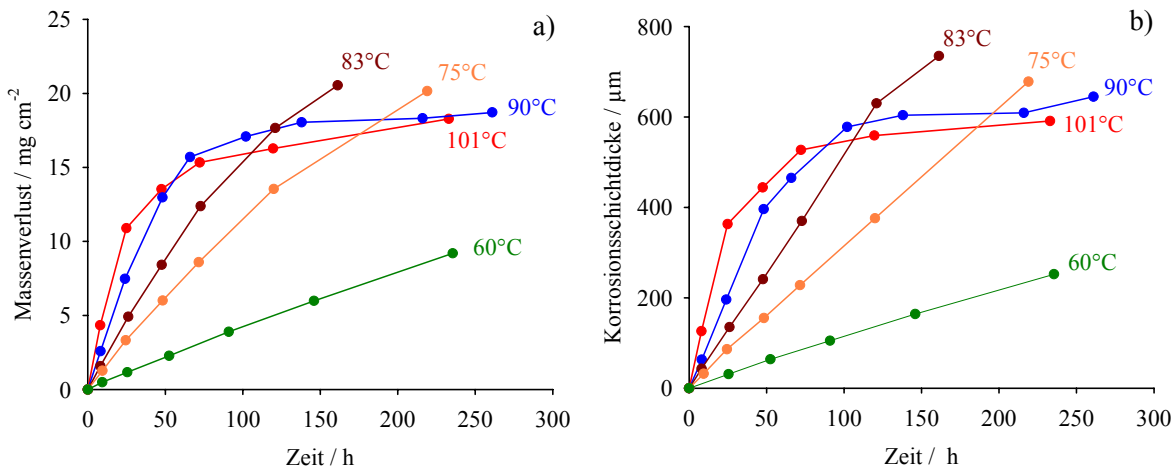


Abb. 4.2-13: Massenverluste (a.) und Korrosionsschichtdicken (b.) des Werkstoffes KORSiN2a in 1n H₂SO₄ zwischen 60°C und 101°C

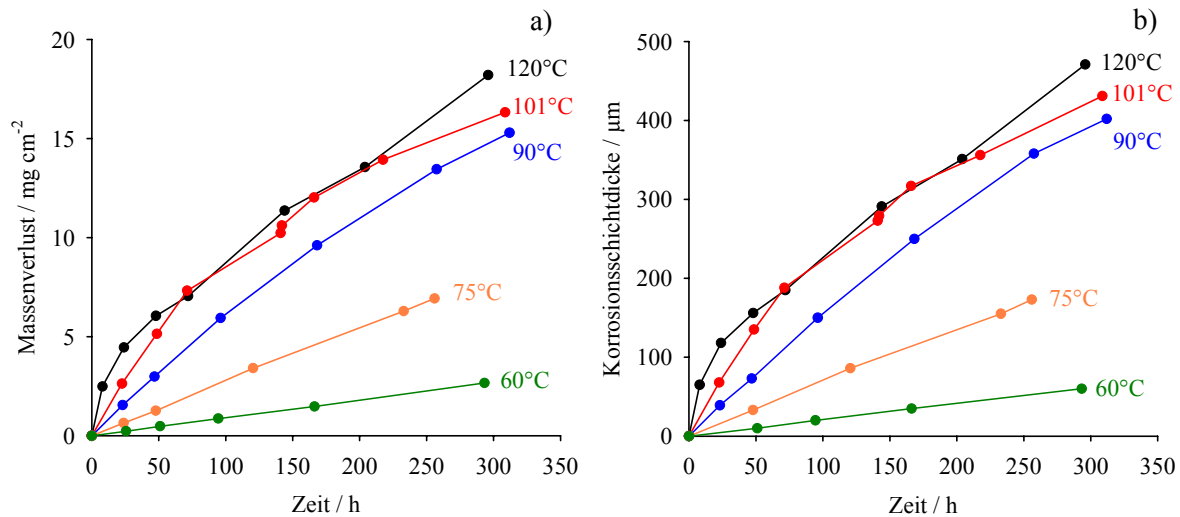


Abb. 4.2-14: Massenverluste und Korrosionsschichtdicken des Werkstoffes KORSiN9 in 1n H₂SO₄ zwischen 60°C und 120°C

Die Temperaturabhängigkeiten dieser beiden Werkstoffe zeigen zwei Grenzbereiche im Korrosionsverhalten in Bezug auf den Gehalt an SiO₂ in der Korngrenzenphase auf. Bei SiO₂-Gehalten oberhalb von 60 mol-% ergeben sich innerhalb des gesamten untersuchten Temperaturbereiches so gut wie keine Abweichungen von einem linearen bzw. grenzflächenkontrollierten Korrosionsverhalten. Keramiken, deren SiO₂-Gehalte in der Korngrenzenphase unterhalb von 60 mol-% liegen, weisen typischerweise ein Korrosionsverhalten auf, welches in der Temperaturabhängigkeit dem von KORSiN2a ähnlich ist (**Abb. 4.2-13**).

Eine Auftragung der auf die Korrosionsschichtdicke normierten Masseverluste (mg cm⁻³), d.h. der Auslaugungsgrade, über die Zeit verdeutlicht einen wichtigen Unterschied im Korrosionsverhalten zwischen KORSiN2a und KORSiN9 (**Abbildung 4.2-15**). Aufgrund des fehlenden shrinking core-Effektes der ebenen Probengeometrie kann die Darstellung der Daten in dieser Weise ohne eine

Korrektur der geometrischen Verhältnisse zwischen innerer Korrosionsfront und äußerer Probenoberfläche stattfinden.

Bei dem SiO₂-ärmeren KORSiN2a kommt es mit steigender Temperatur zu einer deutlichen Abnahme der pro korrodierte Volumeneinheit ausgelaugten Masse an Korngrenzenphase. Nach eingetretener Passivierung bei Temperaturen von 90°C und höher ist der Auslaugungsgrad von anfangs 350 bis 400 mg cm⁻³ auf ein Niveau von etwa 300 mg cm⁻³ abgesunken. Von den untersuchten Keramiken kann ein solches Auslaugungsverhalten als typisch für die Werkstoffe betrachtet werden, die eine Passivierung zeigen. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass der Anteil an ausgelaugter Korngrenzenphase bei diesen Si₃N₄-Keramiken mit zunehmender Korrosionszeit bzw. mit steigender Dicke der Korrosionsschicht abnimmt.

Dieses Verhalten kann bei KORSiN9 nicht in so starker Ausprägung beobachtet werden. Im Gegensatz zu KORSiN2a bleiben hier die ausgelaugten Mengen an Korngrenzenphase auch bei hohen Korrosionstemperaturen auf einem Niveau von über 370 mg cm⁻³. Die vergleichsweise großen Schwankungen bei den 60°C-Daten von KORSiN9 sind auf die geringen und damit nur ungenau messbaren Korrosionsschichtdicken zurückzuführen. Nahezu konstante Auslaugungsgrade (mg cm⁻³) haben sich als typisch für Si₃N₄-Keramiken erwiesen, die keine Passivierung zeigen.

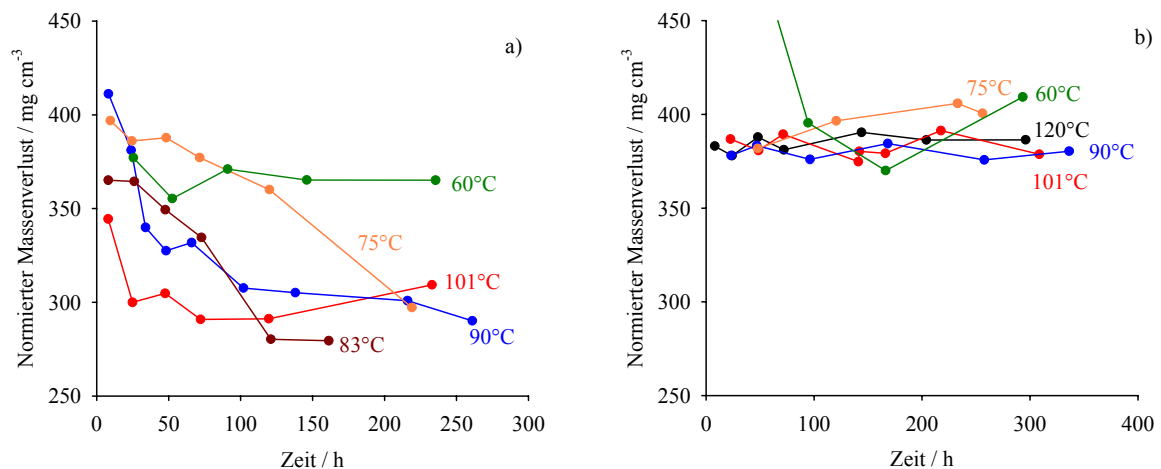


Abb. 4.2-15: Auf die Korrosionsschichtdicken normierten Massenverluste der Werkstoffe KORSiN2a mit Passivierung (a) und KORSiN9 ohne Passivierung (b) in 1n H₂SO₄ zwischen 60°C und 101°C

Aus den bei variierenden Temperaturen gemessenen Korrosionskinetiken lassen sich für den Anfangsbereich des Korrosionsprozesses, der jeweils durch einen linearen Verlauf charakterisiert ist, die Aktivierungsenergien berechnen. Beschreiben lassen sich diese Bereiche der Kinetiken mit Gleichung 4.7 für die Massenverluste und Gleichung 4.8 für die Dicken der Korrosionsschichten. Über die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_m und k_d können mit dem Arrheniusgesetz die Aktivierungsenergien für alle aufgeführten Versätze in systematischer Weise

aus den gemessenen Temperaturabhängigkeiten in 1n H₂SO₄ sowohl für die zeitabhängigen Massenverluste als auch der Korrosionsschichtdicken (**Tabelle 4-7**) berechnet werden.

$$m_A(t) = k_m \cdot t \quad \text{mit } k_m [\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}] \text{ und } m_A [\text{mg cm}^{-2}] \quad \text{Gl. 4.7}$$

$$d_{\text{kor}}(t) = k_d \cdot t \quad \text{mit } k_d [\mu\text{m h}^{-1}] \text{ und } d [\mu\text{m}] \quad \text{Gl. 4.8}$$

Tab. 4-7: Aktivierungsenergien der KORSiN-Versätze in 1n H₂SO₄ berechnet aus den Masseverlusten und Korrosionsschichtdicken

*: Korrosionsschichtdicken zu gering für eine zuverlässige Auswertung

Aktivierungsenergie berechnet aus:

Werkstoff	Massenverluste / kJ mol ⁻¹ K ⁻¹		Korrosionsschichten / kJ mol ⁻¹ K ⁻¹	
	Wert	Std.-Abw.	Wert	Std.-Abw.
KORSiN1	50,7	10,2	62,4	16,9
KORSiN2a	62,3	2,3	64,4	1,1
KORSiN3	58,1	2,0	73,3	9,1
KORSiN4	63,2	3,0	68,4	3,6
KORSiN5	59,2	2,1	62,2	2,5
KORSiN6	67,9	3,0	66,4	1,8
KORSiN7	68,9	5,9	*	
KORSiN8	61,6	3,5	64,0	2,5
KORSiN9	60,7	3,7	61,9	2,6

Vergleiche dieser Daten mit den Zusammensetzungen der Korngrenzenphasen lassen keine eindeutige Korrelation mit Größen wie dem SiO₂-Gehalt oder dem Anteil an Korngrenzenphase in der Keramik zu. Bezogen auf die Zusammensetzungen kann damit innerhalb der untersuchten Parameter jeweils ein annähernd konstanter Wert für die Aktivierungsenergie von $61 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Massenverluste und $65 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Korrosionsschichten angenommen werden. Es bleibt anzumerken, dass sich die Schichtdicke beim Korrosionsprozess unabhängig vom Auslaugungsgrad der Korngrenzenphasen entwickelt.

Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse für die Massenverluste und die Korrosionsschichten lässt tendenziell höhere Werte für die aus den Korrosionsschichten ermittelten Aktivierungsenergien erkennen. Die Differenzen zwischen den jeweiligen Wertepaaren stehen jedoch in keinem offensichtlichen Zusammenhang mit dem Vorhandensein oder dem Fehlen einer Passivierung.

4.2.3.2 Konzentrationsabhängigkeit des Korrosionsverhaltens

Der Einfluss der Protonenkonzentration auf den Korrosionsprozess ist bei 90°C in H₂SO₄ in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,0001n und 6n an den Werkstoffen SN2 und SN3 untersucht worden. Für jede Messreihe wurden jeweils 13 Biegebruchstäbe verwendet. Ihre Aufteilung erfolgte so, dass für die ersten 4 Messpunkte jeweils 2 und für den letzten Datenpunkt 5 Proben zur Verfügung standen. Von diesen Proben wurden die Restfestigkeiten nach einer Auslagerungsdauer von 300h bestimmt. **Abbildung 4.2-16** zeigt die zeitabhängigen Massenverlustverläufe beider Werkstoffe. Auf die Entwicklung der Festigkeiten wird in Abschnitt 4.2.4 eingegangen.

Im Fall von SN2 muss beachtet werden, dass bei derart geringen Korrosionsraten Fehlerquellen, die von Ungenauigkeiten der Wägung und Oberflächeneffekten herrühren, deutlich zum Tragen kommen und die Ergebnisse signifikant beeinflussen können. So kann die höhere Korrosionsrate innerhalb der ersten 50h z.B. auf die Oberflächenrauigkeit bzw. auf bearbeitungsbedingte Effekte (Glasschichten auf der Oberfläche) zurückgeführt werden. Unter Berücksichtigung dieser Einflussgrößen lassen sich die Korrosionsverläufe von SN2 in **Abbildung 4.2-16b** mit einer linearen Gesetzmäßigkeit entsprechend Gleichung 2.7 beschreiben.

$$m_A(t) = k_m \cdot t + C \quad \text{Gl. 2.7}$$

In Gleichung 2.7 berücksichtigt die Konstante die anfänglich erhöhte Korrosionsrate. **Tabelle 4-8** enthält die Ergebnisse der linearen Regressionen für die Korrosionsraten von SN2 in einem Konzentrationsbereich zwischen pH 4 und 3n Säure bei 90°C.

Tab. 4-8 Koeffizienten der linearen Regressionsrechnungen von SN2 in unterschiedlich konzentrierten H₂SO₄-Lösungen bei 90°C nach Abb. 4.2-16 b.; Regressionsrechnung ohne Berücksichtigung des Nullpunktes

Konzentration / n	Lineare Korrosionsrate k_m / mg cm ⁻² h ⁻¹ aus den Massenverlusten	C / mg cm ⁻²
3	$0,00021 \pm 1,1 \cdot 10^{-5}$	$0,018 \pm 0,001$
1	$0,00021 \pm 1,7 \cdot 10^{-5}$	$0,012 \pm 0,003$
0,1	$0,00024 \pm 4,9 \cdot 10^{-5}$	$0,034 \pm 0,008$
0,0137	$0,00015 \pm 2,9 \cdot 10^{-5}$	$0,013 \pm 0,005$
0,0001	$3,4 \cdot 10^{-5} \pm 2,9 \cdot 10^{-5}$	$0,015 \pm 0,005$

Im Rahmen der Fehlergenauigkeit kann damit für den Konzentrationsbereich zwischen 3 und 0,0137 normaler H₂SO₄ bei 90°C eine annähernd konstante Korrosionsgeschwindigkeit von 0,0002 mg cm⁻² h⁻¹ angesetzt werden. Erst bei geringeren Säurekonzentrationen (0,0001n) reduziert sie

sich um etwa eine Größenordnung. Bezüglich der Achsenabschnitte kann unabhängig von der Säurekonzentration ein Wert von etwa $0,02 \text{ mg cm}^{-2}$ ermittelt werden.

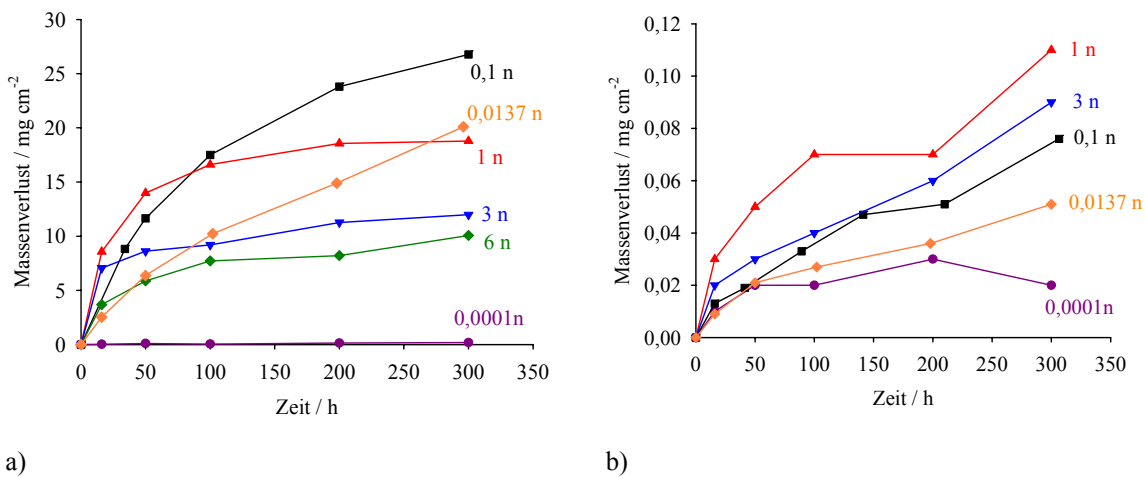


Abb. 4.2-16: Massenverluste der Werkstoffe SN3 (a) und SN2 (b) während der Korrosion in variierend konzentrierter H_2SO_4 bei 90°C

Im Falle von SN3 ergeben sich komplexere Korrosionsverläufe in Abhängigkeit von der Säurekonzentration (**Abb. 4.2-16a**). Ein rein lineares Verhalten kann näherungsweise nur bei einer $0,0001n$ Konzentration festgestellt werden. Bei höheren Konzentrationen nehmen die Massenverluste mit fortschreitender Auslagerungsdauer deutlich ab. Die Korrosionskinetiken nehmen einen gekrümmten Verlauf an, deren Krümmungsgrad mit steigender Säurekonzentration zunimmt ($0,0137n < 0,1n < 1n < 3n < 6n$). Bei einer $1n$ Konzentration kommt der Korrosionsprozess nach $200h$ annähernd vollständig zum Erliegen. In vorangegangenen Abschnitten ist dieses Verhalten als Passivierung bezeichnet worden. Mit weiter steigender Säurekonzentration ($3n$ und $6n$) verlagert sich der Beginn dieses Passivierungsprozesses in Richtung geringerer Massenverluste. Während der Massenverlust in $1n$ Säure nach eintretender Passivierung ca. 17 mg cm^{-2} beträgt, liegt er in $6n \text{ H}_2\text{SO}_4$ nur noch bei 10 mg cm^{-2} . Andere Untersuchungen [Nie1] zeigen, dass der Werkstoff SN3 bei Korrosionstests in konzentrierter H_2SO_4 ($19,6n$) bei 90°C nach etwa $6h$ Auslagerung nur vernachlässigbar geringe Massenverluste von weniger als $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$ erfährt.

4.2.3.3 Variation der Säureart

Ein Vergleich der Einflüsse unterschiedlicher Säurereste auf den Korrosionsverlauf setzt voraus, dass in den zu vergleichenden Medien identische Protonenkonzentrationen vorherrschen. Gerade bei mehrprotonigen Säuren, deren jeweilige Dissoziationskonstanten um Größenordnungen variieren können, ergeben sich Schwierigkeiten. Definierte Protonenkonzentrationen können nur unter großem Aufwand realisiert werden, vor allem dann, wenn Konzentrationen jenseits des Messbereiches von pH-Metern angestrebt werden. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass umgekehrt eine gegebene Protonenkonzentration bei Säuren mit stark unterschiedlichen Dissoziationskonstanten zu entsprechend hohen Unterschieden in den Konzentrationen der Säurereste führt. Damit ergibt sich die Frage, ob die Art des Säurerestes oder vielmehr die großen Konzentrationsunterschiede der Säurereste für mögliche Veränderungen des Korrosionsverläufe verantwortlich sind.

Durch diese Einschränkungen können mit einem angemessenen experimentellen Aufwand lediglich tendenzielle Informationen bezüglich des Einflusses von Säureresten auf die Korrosionsvorgänge erhalten werden. Die Citronensäure bietet sich aus verschiedenen Gründen als geeignetes Medium an. Zum einen wirkt sie im Gegensatz zu den meisten anorganischen Säuren gegenüber vielen Metallionen als Komplexbildner. Zum anderen stellt sie eine recht starke organische Säure dar und wird zudem in sehr vielfältiger Weise in der Industrie und im Haushalt als Reinigungsmittel verwendet.

Die Experimente wurden wie folgt durchgeführt:

Es wird eine 1 molare Citronensäurelösung für einen Korrosionstest vorgegeben. Das Korrosionsverhalten wird mit dem in 0,0137n H₂SO₄ verglichen, deren pH-Wert einer 1 molaren Citronensäure entspricht. Die Ergebnisse der mit den Werkstoffen SN2 und SN3 bei einer Temperatur von 90°C in beiden Lösungen durchgeführten Korrosionstests sind in **Abbildung 4.2-17** wiedergegeben.

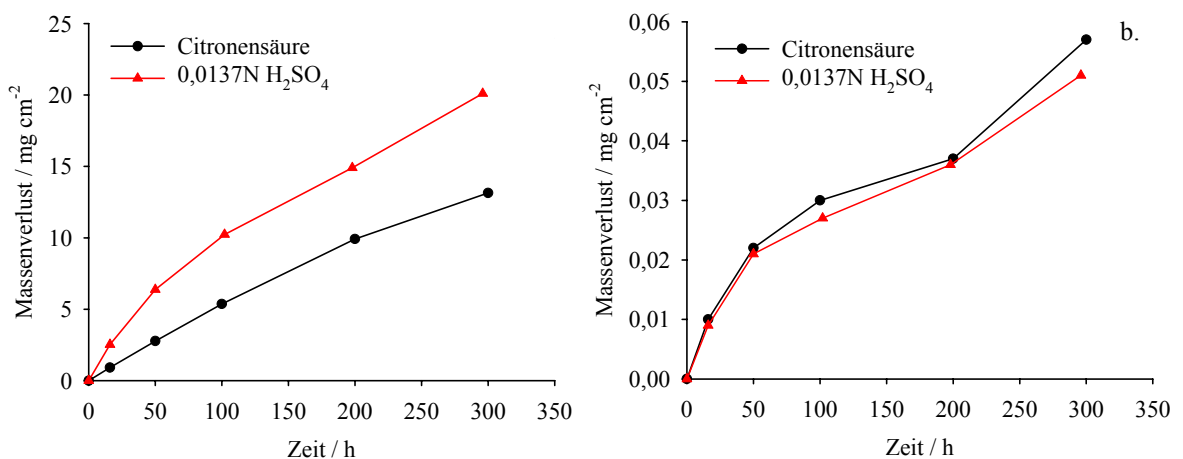


Abb. 4.2-17: Massenverluste der Werkstoffe SN3 (a) und SN2 (b) in 1 molarer Citronensäure und in 0,0137 normaler H₂SO₄ bei 90°C

Gute Übereinstimmungen weisen die Korrosionskinetiken von SN2 auf. Dieses Resultat ist im Rahmen der geringen Konzentrationsabhängigkeit der Korrosionsraten von SN2 (**siehe Abb. 4.2-16**) nicht weiter überraschend. Eine deutlich geringere lineare Korrosionsrate in Citronensäure ($0,044 \pm 0,002 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$) gegenüber der Schwefelsäure ($0,065 \pm 0,006 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$) ist dagegen für SN3 zu verzeichnen.

4.2.3.4 Einfluss von Fluorid-Zusätzen

Das Korrosionsverhalten von Si_3N_4 -Keramiken in reiner Flusssäure ist im Abschnitt zur Literaturlauswertung diskutiert worden. Im Gegensatz zu allen anderen mineralischen Säureresten sind Fluoridionen in der Lage, Si-O-Bindungen in Silikatstrukturen über Komplexierungsreaktionen entsprechend Gl. 4.9 aufzulösen.



Damit unterscheidet sich auch der Korrosionsmechanismus von Si_3N_4 -Keramiken in fluoridhaltigen Medien von dem in allen anderen Säuren. Neben der Auflösung der Korngrenzenphase in den Tripelpunkten durch die Protonen greifen die Fluorid-Ionen auch die Si_3N_4 -Körner und die ebenen Korngrenzenphasen an. Zusätzlich ist bekannt, dass Fluorid mit bestimmten Additivkomponenten schwerlösliche Verbindungen wie beispielsweise YF_3 bilden können [Bell, Sha1]. Vor diesem Hintergrund entstand die Überlegung, 1n H_2SO_4 mit geringen Mengen an KF zwischen 0,17 und 17 mmol l^{-1} zu versetzen und für die Auslagerung von Si_3N_4 Werkstoffen zu verwenden. In einer ersten Serie wurden Biegebruchstäbe der Werkstoffe SN0 bis SN3 für eine Dauer von 100h in 1n H_2SO_4 mit unterschiedlichen Mengen an KF bei 90°C ausgelagert. Die gemessenen Massenverluste und Dicken der Korrosionsschichten zeigt **Abbildung 4.2-18**.

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Werkstoffe ergeben sich gegensätzliche Einflüsse des Fluoridgehaltes in der Säure auf die Intensität des korrosiven Angriffes. Wie aus **Tabelle 4-2** ersichtlich ist, unterscheiden sich die Korngrenzenphasen der Werkstoffe SN0 und SN3 von SN1 und SN2 vor allem durch geringere SiO_2 - und höhere Y_2O_3 -Gehalte in den Korngrenzenphasen. Zusätzlich enthalten SN1 und SN2 noch Magnesiumoxid als Sinteradditiv. Im Falle von SN1 und SN2 führen selbst KF-Zusätze von 0,17 mmol l^{-1} zu einem Anstieg der Massenverluste und Korrosionsschichtdicken um fast eine Größenordnung im Vergleich zur additivfreien Säure. Der weitere Anstieg der korrosiven Schädigung korreliert fast linear mit der Erhöhung der Konzentration der Fluoridionen in der Säure.

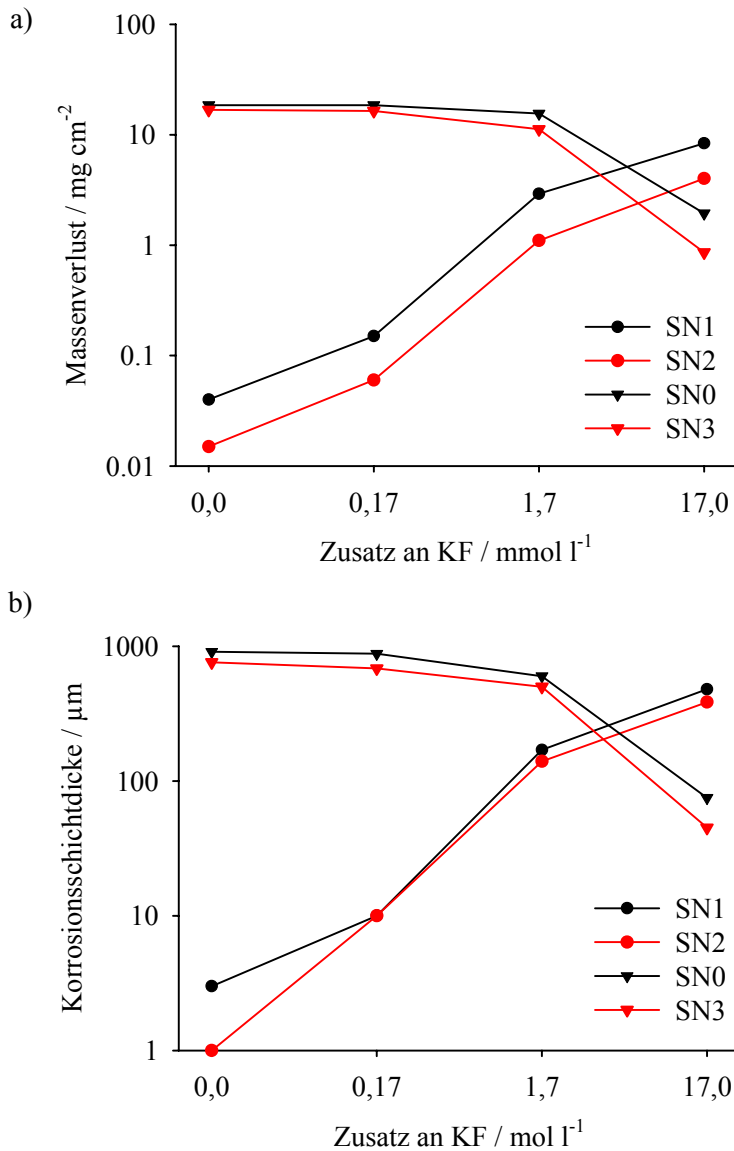
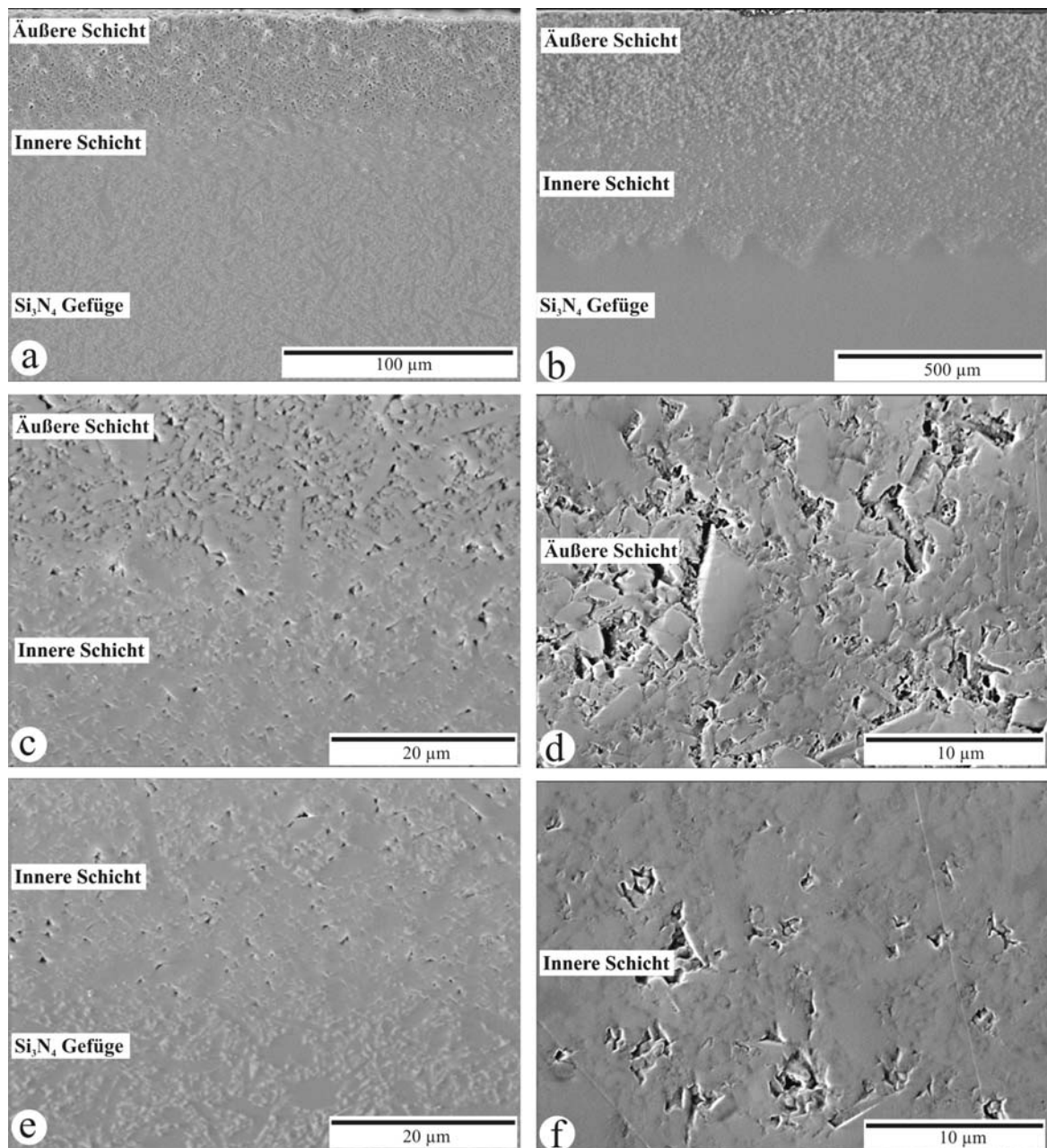


Abb. 4.2-18: Massenverluste (a) und Korrosionsschichtdicken (b) der Werkstoffe SN0 bis SN3 nach 100h in 1n H₂SO₄ bei 90°C mit verschiedenen Zusätzen an KF

Im Gegensatz dazu führen KF-Zusätze bis zu 1,7 mmol l⁻¹ in der Säure bei den Werkstoffen SN0 und SN3 nur zu geringfügigen Verringerungen der Massenverluste und der Korrosionsschichtdicken. Ein Gehalt von 17 mmol l⁻¹ KF dagegen reduziert beide Werte um etwa eine Größenordnung gegenüber den Daten, die in additivfreier Säure gemessen wurden. Da die Werkstoffpaarungen SN1 und SN2 bzw. SN0 und SN3 ähnliche Zusammensetzungen der Korngrenzenphase besitzen, überraschen die nur wenig voneinander abweichenden Versuchsergebnisse für die jeweiligen Paare nicht.

Von in Säure mit einer Konzentration von 17 mmol l^{-1} KF Zusatz korrodierten Werkstoffe SN0 und SN1 sind REM-Untersuchungen der korrodierten Schichten sowie EDX-Analysen durchgeführt worden. Übersichtsaufnahmen der beiden Werkstoffe in den **Abbildungen 4.2-19a** und **4.2-19b** lassen deutlich jeweils eine innere und eine äußere Korrosionsschicht erkennen. Detailaufnahmen in den **Abbildungen 4.2-19c** und **4.2-19e** sowie **4.2-19d** und **4.2-19f** zeigen für die äußeren Schichten eine höhere Porosität gegenüber den inneren Schichten.



a) + c) + e) : SN1

b) + d) + f) : SN0

Abb. 4.2-19: REM-Aufnahmen der Korrosionsschichten von SN1 (a. links) und SN0 (b.) nach 100h in $1 \text{ n H}_2\text{SO}_4$ mit 17 mmol l^{-1} KF bei 90°C

Die Ergebnisse der EDX-Analysen des Werkstoffes SN0 nach 100h Korrosion in 1n H₂SO₄ bei 90°C mit 17 mmol l⁻¹ KF und in reiner 1n H₂SO₄ sind in **Abbildung 4.2-20** wiedergegeben. Ein Vergleich der Diagramme zeigt folgende relevante Unterschiede. Die innere Korrosionsschicht der in KF-freier Säure korrodierten SN0 Probe enthält keine mittels EDX detektierbaren Mengen an Yttrium. Im Gegensatz dazu weisen die Korrosionsschichten der in KF haltiger Säure korrodierten Probe deutliche Mengen an Yttrium auf.

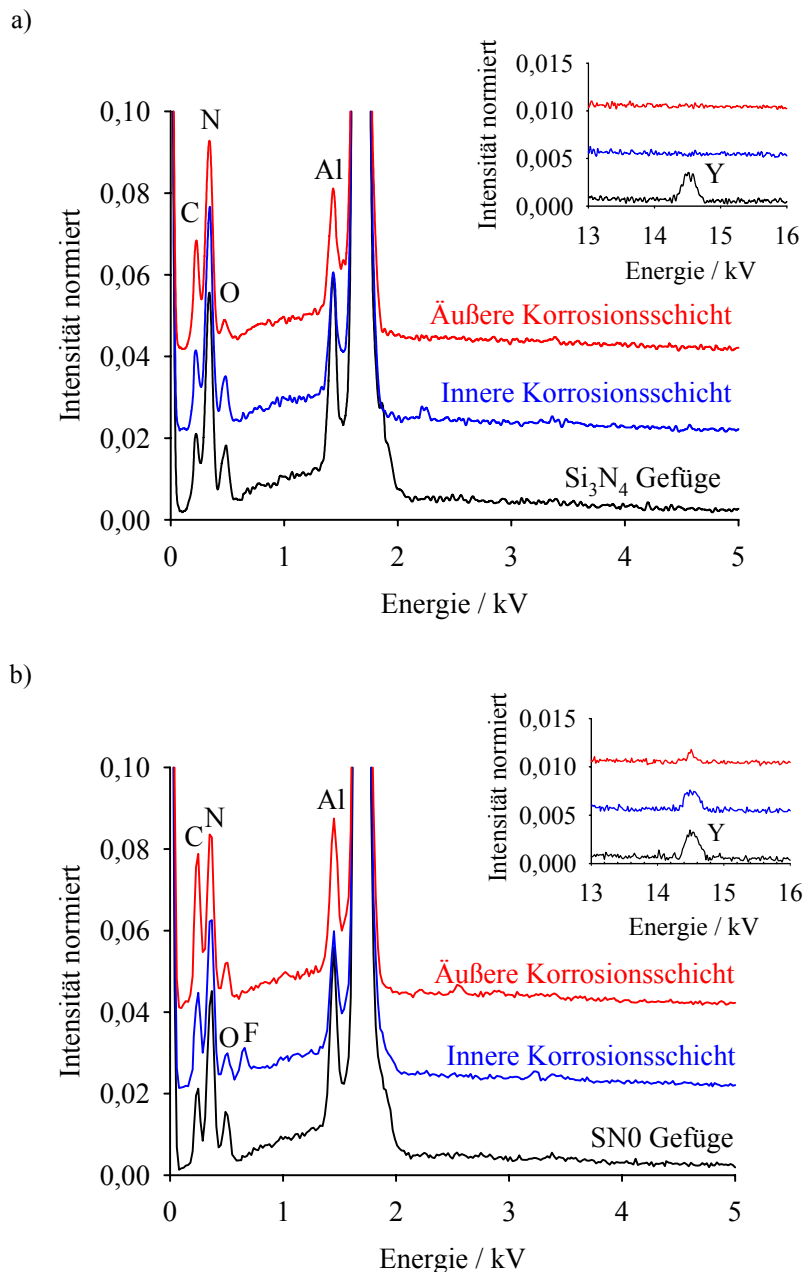


Abb. 4.2-20: EDX-Analysen der Korrosionsschichten und des intakten Gefüges des Werkstoffes SN0 nach 100h in additivfreier 1n H₂SO₄ bei 90°C (a) und in 1n H₂SO₄ mit 17 mmol l⁻¹ KF bei 90°C (b); die Intensitäten sind auf das Si-Signal normiert worden (beide Proben wurden mit Kohlenstoff beschichtet)

Des Weiteren lässt sich in der inneren Schicht eindeutig Fluor detektieren. Korrespondierend mit dem Yttriumanteil in der äußeren Schicht scheint die Fluorkonzentration unterhalb der Nachweisgrenze zu liegen. Unterschiede hinsichtlich ihrer Sauerstoffgehalte weisen die innere und die äußere Schicht der in additivfreier Säure behandelten Probe auf. Die äußere Korrosionsschicht besitzt einen deutlich geringeren Sauerstoffanteil als die innere Schicht. Auf diesen Sachverhalt wird in Abschnitt 4.2.4.1 bei der näheren Betrachtung der Beschaffenheit der Korrosionsschichten detaillierter eingegangen.

Aufgrund der äußerst geringen korrosiven Schädigung, die SN1 und SN2 in reiner 1n H₂SO₄ innerhalb von 100h erfahren, bilden sich nur wenige µm starke Korrosionsschichten aus. Informationen über die Beschaffenheit der Korrosionsschicht mittels EDX können nur von der Probe erhalten werden, die in KF-haltiger Säure ausgelagert worden ist (**Abb. 4.2-21**). Ein Nachweis von Yttrium ist aufgrund seines Gehaltes in der Korngrenzenphase selbst im intakten Gefüge nur begrenzt möglich. In keiner der Korrosionsschichten kann Fluor detektiert werden. Magnesium wird im Rahmen der Nachweisgenauigkeit der Methode vollständig aus dem korrodierten Gefüge ausgelagert. Insgesamt liefern die EDX-Analysen in diesem Fall keine eindeutigen Hinweise für eine Erklärung der unterschiedlichen Porositäten der beiden in **Abbildung 4.2-19d** und **f** gezeigten Korrosionsschichten.

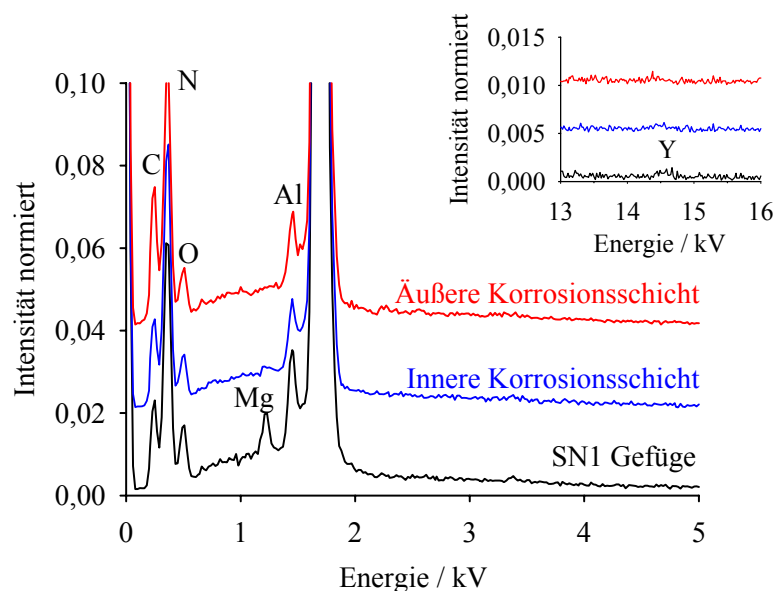


Abb. 4.2-21: EDX-Analysen der Korrosionsschichten und des intakten Gefüges des Werkstoffes SN1 nach 100h in 1n H₂SO₄ mit 17 mmol l⁻¹ KF bei 90°C; die Intensitäten sind auf das Si-Signal normiert worden (Probe war mit Kohlenstoff beschichtet)

In einer weiteren Versuchsserie wurde eine Auswahl an KORSiN-Werkstoffen unter den gleichen Bedingungen für 100h in 1n H₂SO₄ mit einer KF-Konzentration von 17 mmol l⁻¹ und in additivfreier 1n H₂SO₄ bei 90°C ausgelagert. Innerhalb der Reihe der ausgewählten Werkstoffe steigt der SiO₂-Gehalt der Korngrenzenphase kontinuierlich an (vergleiche **Tabelle 4-2**). Die gemessenen Massenverluste und Dicken der korrodierten Schichten, der in beiden Medien ausgelagerten Proben, sind in den **Abbildungen 4.2-22a** und b gegenübergestellt.

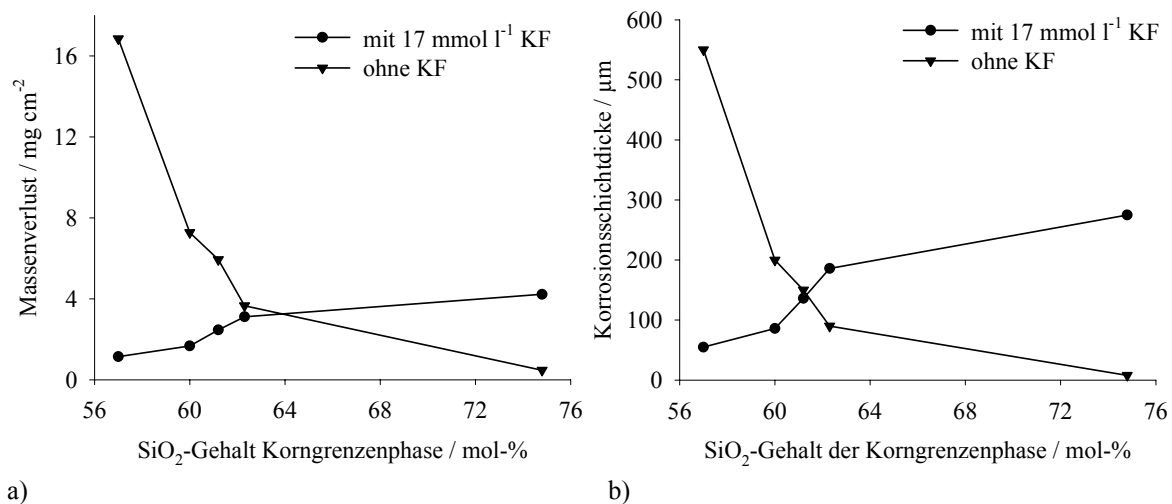


Abb. 4.2-22: Massenverluste (a) und Dicken von Korrosionsschichten (b) verschiedener KORSiN-Werkstoffe nach Auslagerung für 100h in 1n H₂SO₄ mit 17 mmol l⁻¹ KF und in reiner 1n H₂SO₄ bei 90°C

Grundsätzlich zeigen Massenverluste und Dicken der Korrosionsschichten die gleichen Tendenzen. Mit steigendem SiO₂-Gehalt in der Korngrenzenphase nimmt die Intensität des korrosiven Angriffs in reiner H₂SO₄ stark ab. Ein gegenläufiges Bild ergibt sich für das Korrosionsverhalten in Säure mit einem Zusatz von 17 mmol l⁻¹ KF. Die Werkstoffe mit geringeren SiO₂-gehalten in der Korngrenzenphase erfahren zwar deutlich geringere korrosive Schädigungen als in reiner H₂SO₄, allerdings nehmen mit steigendem SiO₂-Anteil sowohl die Massenverluste als auch die Korrosionsschichtdicken der Werkstoffe zu.

Aufklärung über die offensichtlich unterschiedlichen Korrosionsmechanismen, die KORSiN-Werkstoffe in Abhängigkeit ihres SiO₂-Gehaltes in KF-haltiger Säure aufweisen, liefert ein Vergleich der Korrosionskinetiken von KORSiN2a und KORSiN7 in H₂SO₄ mit und ohne 17 mmol l⁻¹ KF bei 90°C (**Abb. 4.2-23**). An den Verläufen der Massenverlustkurven sind jeweils die Korrosionsschichtdicken der Proben nach Beendigung der Experimente aufgetragen.

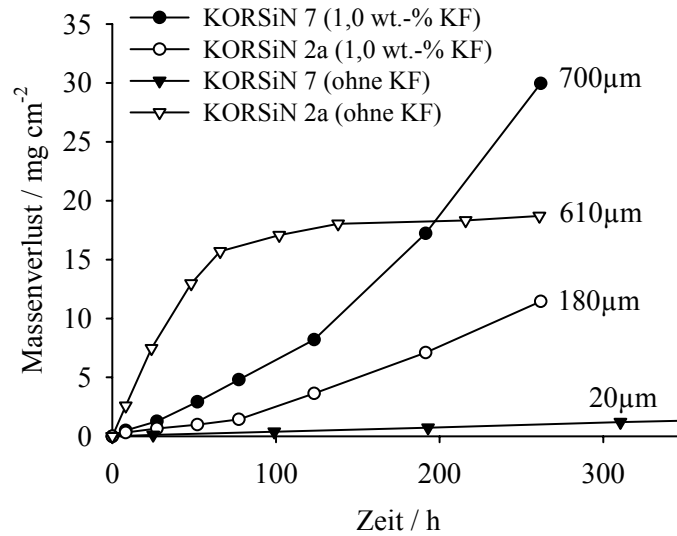


Abb. 4.2-23: Massenverluste (a) und Dicken von Korrosionsschichten (b) verschiedener KORSiN-Werkstoffe nach Auslagerung für 100h in 1n H₂SO₄ mit 17 mmol l⁻¹ KF und in reiner 1n H₂SO₄ bei 90°C

Die Masseverlustdaten der beiden Werkstoffe in reiner H₂SO₄ entsprechen den Darstellungen in Abschnitt 4.2.1.1 und sind dort erläutert worden. Durch den Zusatz von 17 mmol l⁻¹ KF zur Säure ergeben sich deutliche Veränderungen in zeitabhängigen Masseverlustdaten. Im Falle von KORSiN2a ist die Korrosionsrate innerhalb der ersten 80 Stunden um den Faktor 10 geringer als in reiner Säure. Im weiteren Verlauf nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit stetig zu und anders als in reiner H₂SO₄ kann unter diesen Bedingungen kein Passivierungsprozess beobachtet werden.

Ähnlich extreme Veränderungen im Korrosionsverhalten zeigt KORSiN 7 in Anwesenheit von Fluoridionen in der Säure. Die Korrosionsgeschwindigkeit ist von Beginn an höher als in additivfreier Säure und nimmt entsprechend eines parabolischen Verhaltens zu.

Aufschluss über die unterschiedlichen Korrosionsprozesse geben die auf die Korrosionsschichtdicke normierten Massenverluste in **Tabelle 4-9**. Innerhalb der ersten 100h erfahren die KORSiN-Werkstoffe in reiner H₂SO₄ eine korrosive Schädigung, die bis zu 4-mal intensiver sein kann als in Säure mit einem Zusatz von 17 mmol l⁻¹ KF. Nach einer Auslagerungsdauer von 260h hat sich der normierte Massenverlust für KORSiN2a und KORSiN7 in KF-haltiger Säure etwa verdreifacht, während sie in additivfreier Säure annähernd konstant geblieben ist.

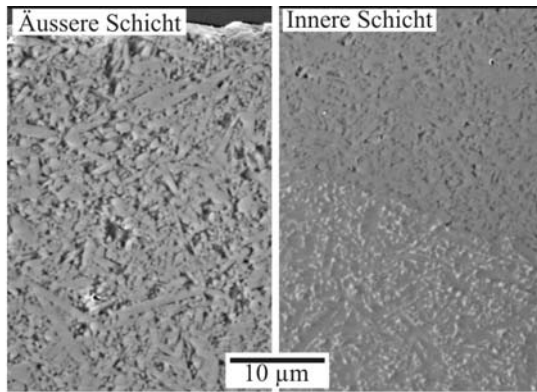
Tab. 4-9: Auf die Dicke der Korrosionsschicht normierte Massenverluste der KORSiN-Werkstoffe nach 100h und 260h in KF-haltiger und reiner 1n H₂SO₄ bei 90°C

Werkstoff	Normierter Massenverlust in mg cm ⁻³ nach			
	100h in 1n H ₂ SO ₄		260h in 1n H ₂ SO ₄	
	mit 17 mmol l ⁻¹ KF	ohne KF Zusatz	mit 17 mmol l ⁻¹ KF	ohne KF Zusatz
KORSiN2a	207	306	636	300
KORSiN8	194	364		
KORSiN9	181	396		
KORSiN6	167	407		
KORSiN7	153	588	428	610

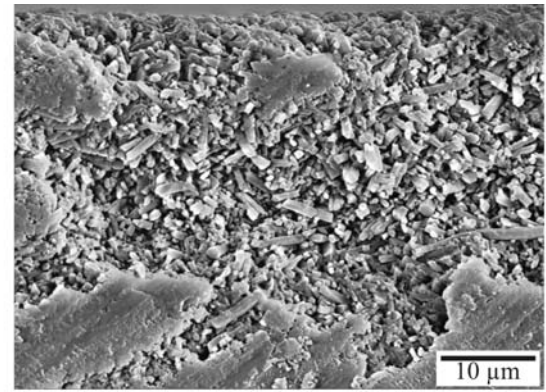
Diese Unterschiede in den Intensitäten der Schädigungen spiegeln sich deutlich in einem Vergleich von REM-Aufnahmen der Korrosionsschichten von KORSiN2a und KORSiN7 in den verschiedenen Medien wieder (**Abb. 4.2-24**). In Vorgriff auf Abschnitt 4.2.4.1 sind in dieser Abbildung REM-Aufnahmen der Werkstoffe KORSiN2a und KORSiN7 dargestellt, die in additivfreier H₂SO₄ korrodiert wurden. Analog zu den Werkstoffen SN0 und SN3 bildet KORSiN2a in reiner Säure auch zwei Korrosionsschichten aus, die durch unterschiedliche Porositäten charakterisiert werden können (**Abb. 4.2-24a**). Bei KORSiN7 dagegen entsteht aufgrund seiner hohen Stabilität in Säuren erst nach einer Auslagerungsdauer von mehr als 400h eine einzelne Korrosionsschicht von etwa 30 µm (**Abb. 4.2-24b**). Nach einer Auslagerung für 260h in KF haltiger Säure bei 90°C bilden beide Werkstoffe zwei Korrosionsschichten aus, von denen sich jeweils die äußeren Schichten (**Abb. 4.2-24c und d**) durch eine wesentlich höhere Porosität bzw. intensivere Schädigung von den Korrosionsschichten in den **Abbildungen 4.2-24a und 4.2-24b** abheben.

In additivfreier Säure entstehen bei Si₃N₄-Keramiken stabile Korrosionsschichten, in denen die Körner durch den intergranularen Korngrenzenphasenfilm miteinander verbunden sind. Auch Si₃N₄-Körner an der Oberfläche einer korrodierten Probe sind dadurch noch fest in das Si₃N₄-Gerüst eingebunden. Dies belegen auch die hohen Restfestigkeiten annähernd vollständig korrodierter Proben (siehe Abschnitt 4.2.3).

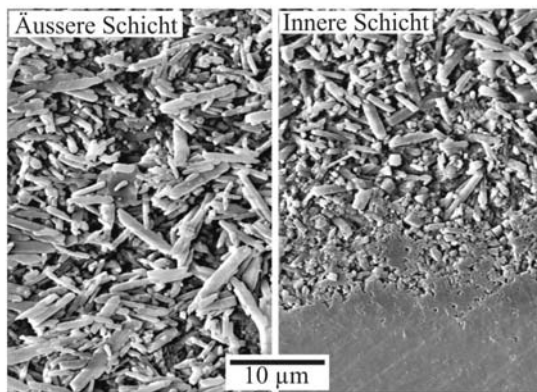
Dieser Zustand der Korrosionsschicht trifft auch noch für Proben zu, die etwa 100h lang in KF-haltiger Säure korrodiert wurden. Nach einer Auslagerungsdauer von 260h dagegen, haften an der Oberfläche Si₃N₄-Körner nur noch lose an der Matrix und können leicht mit der Hand abgerieben werden. Die ursprüngliche Stabilität der Korrosionsschicht ist damit nicht mehr vorhanden.



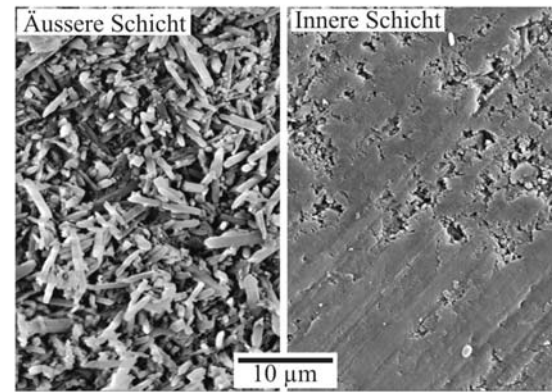
a) KORSiN2a nach 216h in 1n H₂SO₄ bei 90°C ohne Zusatz von KF



c) KORSiN7 nach 437h in 1n H₂SO₄ bei 90°C ohne Zusatz von KF



b) KORSiN2a nach 260h in 1n H₂SO₄ bei 90°C mit 1,0 Ma.-% KF



d) KORSiN7 nach 260h in 1n H₂SO₄ bei 90°C mit 1,0 Ma.-% KF

Abb. 4.2-24: REM-Aufnahmen der Korrosionsschichten von KORSiN2a (a und b) und KORSiN7 (c und d) nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten in reiner H₂SO₄ und KF-haltiger H₂SO₄ bei 90°C

4.2.4 Einfluss der Korrosion auf die Festigkeit der Si₃N₄-Werkstoffe

Die Folge korrosiver Gefügeschädigungen von Werkstoffen geht in der Regel mit einer nachteiligen Beeinflussung ihrer mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Festigkeit einher. Die Entwicklung der Festigkeit von Si₃N₄-Werkstoffen unter korrosiver Einwirkung durch Säuren soll in diesem Abschnitt insoweit behandelt werden, wie sie mit der Ausbildung und den Eigenschaften der Korrosionsschicht in Verbindung gebracht werden kann.

Für Untersuchungen zur Entwicklung der Festigkeit unter dem korrosiven Einfluss von Säuren wurden ausschließlich die SN-Werkstoffe verwendet. In vorangegangenen Abschnitten ist deutlich geworden, dass Si₃N₄-Keramiken in Abhängigkeit der Zusammensetzung ihrer Korngrenzenphase sowie den Korrosionsbedingungen sehr unterschiedliches Korrosionsverhalten aufweisen. SN0 und SN3 auf der einen Seite erfahren durch ihre säurelabilen Korngrenzenphasen intensive Gefügeschädigungen, was zur Ausbildung von porösen Korrosionsschichten führt (**Abb. 4.2-25**). Auf der anderen Seite zeigen SN1 und SN2 selbst nach 300h in Schwefelsäure unterschiedlicher Konzentration bei 90°C nur minimale Massenverluste (**Abb. 4.2-16b**). Eine definierte Korrosionsschicht wird so gut wie nicht ausgebildet (**Abb. 4.2-26**). **Tabelle 4-10** stellt die Ausgangsfestigkeiten dieser Werkstoffe den Restfestigkeiten nach Auslagerung in 1n H₂SO₄ bei 90°C gegenüber. Während SN1 und SN2 unter diesen Korrosionsbedingungen Festigkeitsverluste von weniger als 100 MPa erfahren, liegen die Restfestigkeiten von SN0 und SN3 bei etwa 50 % des Ausgangswertes. **Abbildung 4.2-27** zeigt die zeitabhängigen Veränderungen der Festigkeiten von SN0 und SN3 durch Korrosion in 1n H₂SO₄ bei 90°C. Bereits nach 30 Stunden Auslagerung ist die Festigkeit auf 60 bis 70% der Ausgangswerte abgesunken. Mit fortschreitender Korrosion erreichen die Werte nach ca. 100h ein annähernd konstantes Niveau, das bei etwa 500 MPa liegt.

Die Abhängigkeit der Restfestigkeit von der Dicke der Korrosionsschicht zeigt einen ähnlichen Verlauf. Bis zu einer Dicke von 400µm fällt die Festigkeit um 35% auf etwa 650MPa ab. Bei einer Korrosionsschichtdicke von 880µm liegt ihr Niveau bei etwa 500MPa.

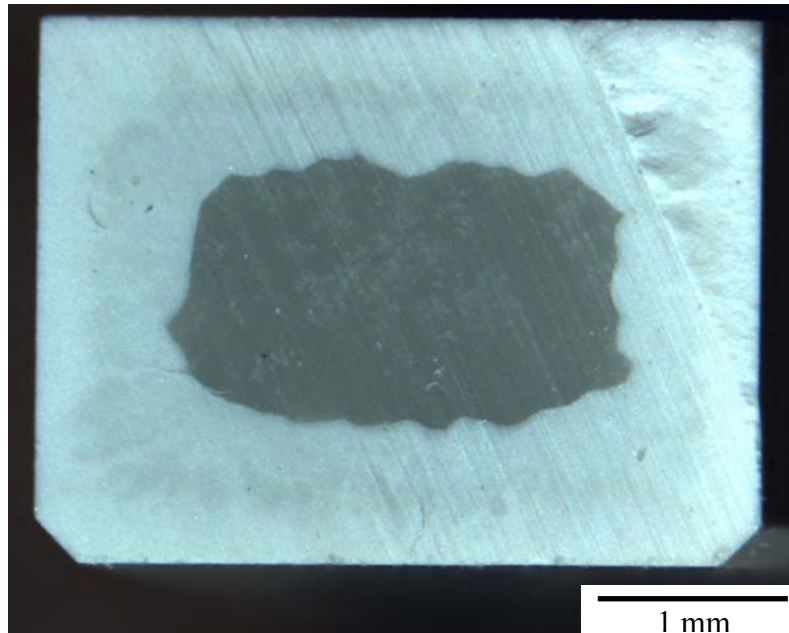


Abb. 4.2-25: Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschnittes eines SN3-Biegebruchstabes nach 147h Korrosion in 1n H₂SO₄ bei 90°C

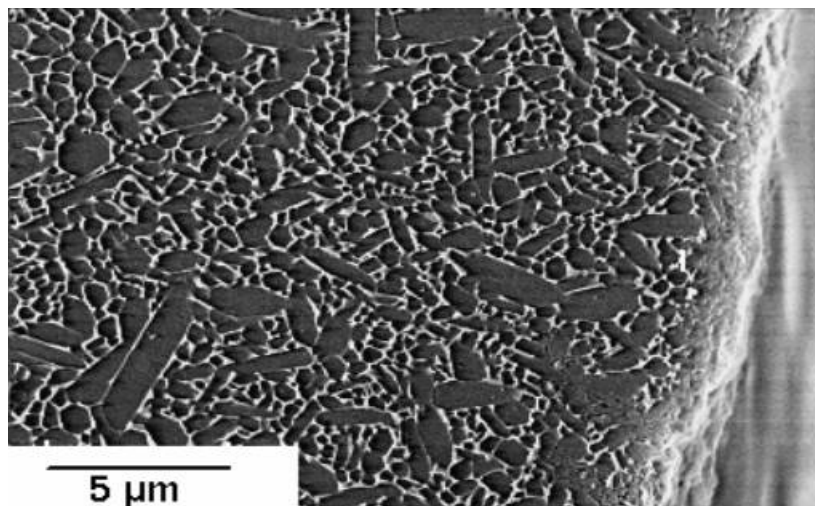


Abb. 4.2-26: REM-Aufnahme des Randbereiches eines plasmageätzten Querschnittes einer extrem säurestabilen Si₃N₄-Keramik einer optimierten Korngrenzenphase (ähnlich SN1 und SN2) nach 500h Korrosion in 1n H₂SO₄ bei 90°C [Her9]

Tab. 4-10: Ausgangs- und Restfestigkeiten der SN-Werkstoffe nach Korrosion in 1n H₂SO₄ bei 90°C

Werkstoff	Ausgangsfestigkeit MPa	Restfestigkeit MPa	Korrosionsdauer h
SN0	910 ± 50	502 ± 40	250
SN3	985 ± 22	547 ± 16	300
SN1	810 ± 140	739 ± 28	200
SN2	847 ± 103	732 ± 41	300

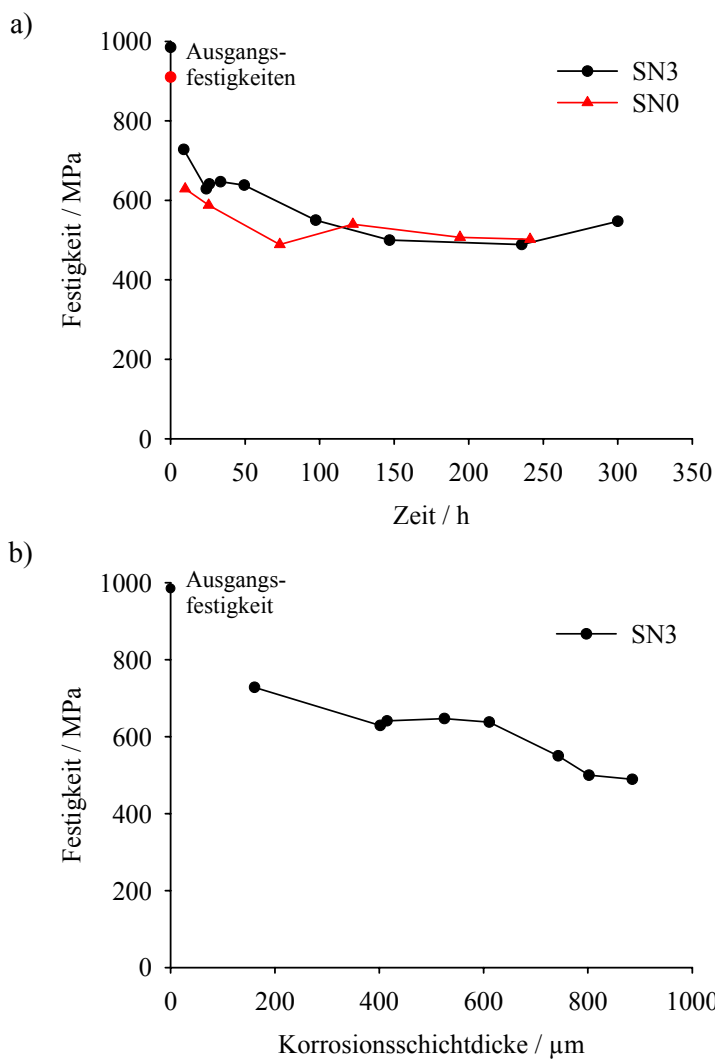


Abb. 4.2-27: 4-Punkt-Biegebruchfestigkeiten der Werkstoffe SN0 und SN3 nach Korrosion in 1,0n H₂SO₄ bei 90°C in Abhängigkeit der Korrosionsdauer (a) und der Korrosionsschichtdicke (b)

Die unter diesen Bedingungen beobachtete Festigkeitsentwicklung von Si₃N₄-Keramiken in reiner 1n H₂SO₄ bei 90°C kann unter Voraussetzung der Ausbildung einer stabilen Korrosionsschicht als typisch für diese Werkstoffklasse angesehen werden. Untersuchungen unter variierenden

Korrosionsbedingungen wie Temperatur, Konzentration der Säure oder Art der Säure haben für die betrachteten Additivsysteme keine signifikant abweichenden Ergebnisse hervorgebracht [Nie1, Her1].

In **Abbildung 4.2-28** sind die Restfestigkeiten der Werkstoffe nach 300h Korrosion bei 90°C in unterschiedlich konzentrierter H₂SO₄ wiedergegeben. Die zugehörigen Korrosionskinetiken sind in Abschnitt 4.2-2 erläutert worden.

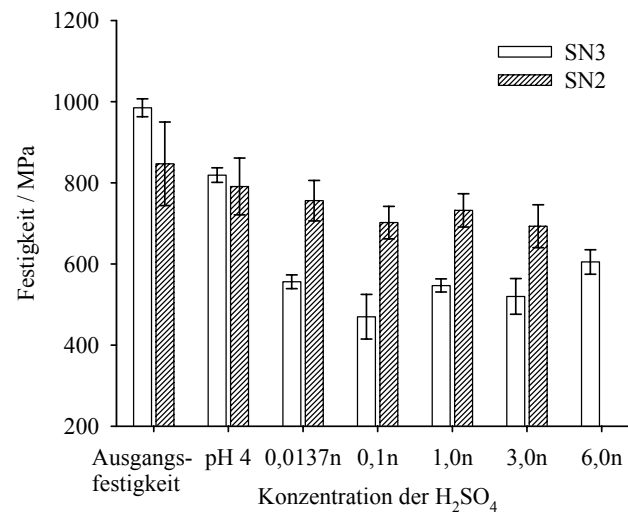


Abb. 4.2-28: 4-Punkt-Biegebruchfestigkeit der Werkstoffe SN2 und SN3 nach 300h Korrosion in H₂SO₄ bei 90°C als Funktion der Säurekonzentration

Verwendet man für den Werkstoff SN3 nicht die Konzentration der Säure als unabhängigen Parameter, sondern die nach 300h Korrosion gemessenen Dicken der Korrosionsschichten, ergibt sich die Darstellung nach **Abbildung 4.2-29**.

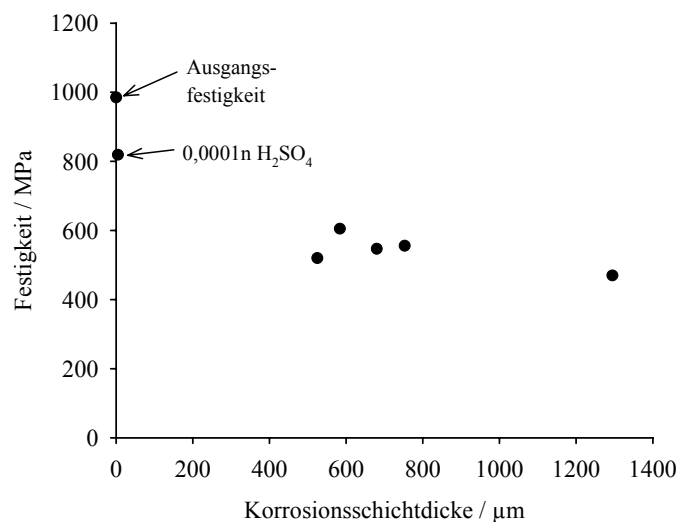


Abb. 4.2-29: 4-Punkt-Biegebruchfestigkeit des Werkstoffes SN3 nach 300h Korrosion in unterschiedlich konzentrierter H₂SO₄ bei 90°C als Funktion der Korrosionsschichtdicke

Hier wird nochmals verdeutlicht, dass auch Proben mit Korrosionsschichtdicken von fast 1300µm, was einem 95 %'igen Umsatz des Biegebruchstabes entspricht, Restfestigkeiten von etwa 500 MPa besitzen. Damit erfahren Werkstoffe einen beträchtlichen Anteil ihres Festigkeitsverlustes bereits während der Anfangsphase des korrosiven Angriffs, bei dem eine nur wenige µm starke Korrosionsschicht ausgebildet wird. Es existiert ein Übergangsbereich in dem die Festigkeitsabnahme mit der Korrosionsschichtdicke korreliert.

Unter dem zusätzlichen korrosiven Einfluss von Fluoridionen ergibt sich für das Festigkeitsverhalten ein verändertes Bild. Für die Keramiken SN2 und SN3 wurden die Restfestigkeiten nach 100h Korrosion in 1n H₂SO₄ bei 90°C mit variierenden Zusätzen an KF bestimmt (**Abb. 4.2-30**). SN3 weist unabhängig von der zugesetzten Menge an KF eine Restfestigkeit auf, deren Niveau wieder bei etwa 500 MPa liegt. Im Gegensatz dazu sinkt die Restfestigkeit von SN2 mit zunehmender Menge an KF in der Säure kontinuierlich ab und unterschreitet bei einem KF-Gehalt von 17 mmol l⁻¹ den Wert von SN3. Diese Festigkeitsentwicklung lässt darauf schließen, dass SN2 bei Fluoridgehalten von 17 mmol l⁻¹ in der Säure eine stärkere Gefügeschädigung erfährt als SN3. Dagegen führen Fluoridgehalte von weniger als 0,17 mmol l⁻¹ bei SN2 zu deutlich geringeren Festigkeitsverlusten als dies für SN3 der Fall ist. Es muss allerdings beachtet werden, dass diese Verhältnisse zunächst für Korrosionszeiten von maximal 100h Gültigkeit besitzen. Die Kinetiken in **Abbildung 4.2-23** zeigen, dass die Korrosionsmechanismen auch unter dem Einfluss von Fluoridionen mit zunehmender Auslagerungsdauer der Werkstoffe Veränderungen unterliegen.

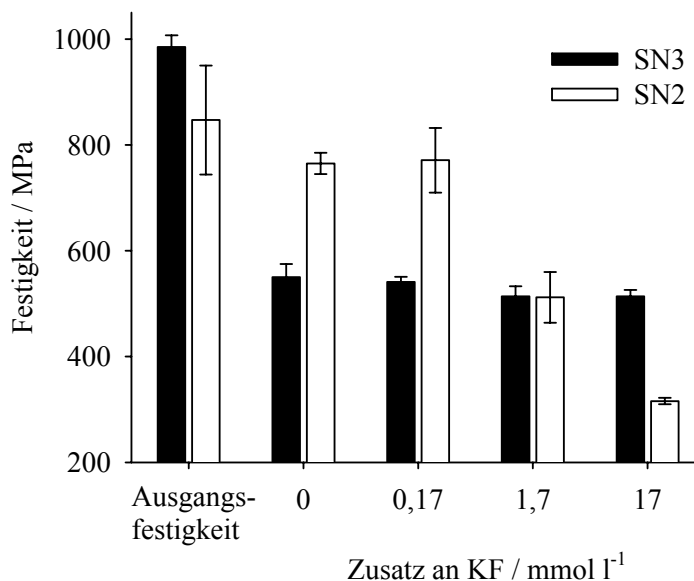


Abb. 4.2-30: Entwicklung der 4-Punkt-Biegebruchfestigkeit der Werkstoffe SN2 und SN3 nach Korrosion in 1n H₂SO₄ bei 90°C nach 100h unter dem Einfluss variierender Zusätze an KF

4.2.5 Struktur der Korrosionsschicht und kinetische Analysen

4.2.5.1 Struktur und Morphologie der Korrosionsschicht

Eines der wesentlichen Merkmale im Verlauf der Korrosion von Si_3N_4 -Keramiken in Säuren ist die Ausbildung einer durchgängig porösen Korrosionsschicht. Sie besteht hauptsächlich aus den β - Si_3N_4 -Körnern der Matrix, die über die ebenen Korngrenzenphasenfilme miteinander verbunden sind. Anhand von annähernd vollständig korrodierten Proben konnte im vorangegangenen Abschnitt gezeigt werden, dass diese Korrosionsschicht eine beträchtliche Eigenfestigkeit von etwa 500MPa besitzt. Der Vergleich der Korrosionskinetiken von YSiAlON-Gläsern und Si_3N_4 -Keramiken mit Korngrenzenphasen ähnlicher Zusammensetzung belegt, dass Passivierungsvorgänge nicht ausschließlich auf ihre chemische Zusammensetzung und die Korrosionsbedingungen zurückgeführt werden können. Auch eine mögliche Kontrolle der Korrosion durch Diffusionsprozesse erscheint ohne das Vorhandensein einer als Transportbarriere wirkenden Schicht nicht möglich. Anschaulich illustriert wird dies durch einen Vergleich der Korrosionskinetiken von KORSIN2 und GLAY12 in 1n H_2SO_4 bei 90°C (Abb. 4.2-31). Wie aus den Tabellen 4-2 und 4-5 ersichtlich, stimmen die Zusammensetzungen der Korngrenzenphase der Keramik und des Glases recht gut überein. Auf der korrodierten Glasoberfläche konnten mittels REM und EDX keine festen Korrosionsprodukte nachgewiesen werden, die auf die Ausbildung einer Korrosionsschicht hätten schließen lassen. Das Glas würde sich unter den gewählten Bedingungen vollständig, einer grenzflächenkontrollierten Kinetik gehorchend, ohne Mechanismenwechsel in der Säure auflösen. Dagegen zeigt die Keramik unter den gleichen Bedingungen ausgeprägte Veränderungen im Mechanismus, die zu einem degressiven Verhalten der Korrosionsgeschwindigkeit führen.

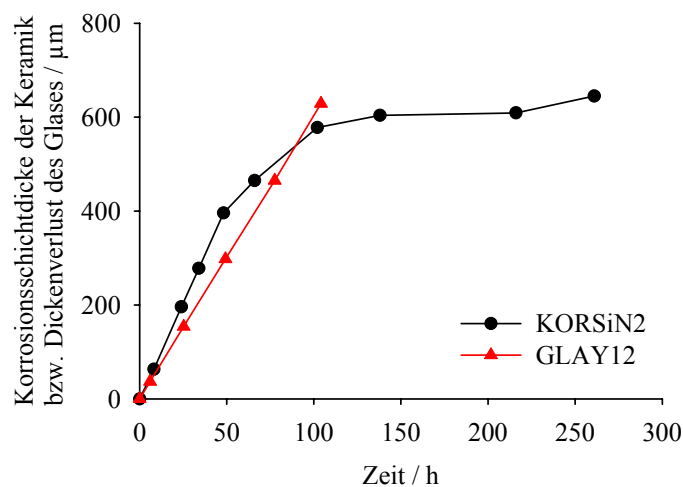


Abb. 4.2-31: Korrosionskinetiken von KORSiN2 und GLAY12 in 1n H_2SO_4 bei 90°C

Die Wechsel der Korrosionsmechanismen sind daher direkt mit einem Einfluss der Korrosionsschichten d.h. dem Si_3N_4 -Skelett in Zusammenhang zu bringen. Damit werden Kenntnisse über Aufbau und innere Struktur dieser Schicht zu einem nicht vernachlässigbaren Bestandteil für die Aufklärung des Korrosionsmechanismus. Die Eigenschaften von Korrosionsschichten, die sich unter dem Einfluss von Fluoridionen in Säure ausbilden, wurden schon in Abschnitt 4.2.2 erläutert. Einen detaillierten Einblick über den Aufbau der Schichten in fluoridfreien Säuren soll dieser Abschnitt vermitteln.

Bereits die Betrachtung einer typischen Korrosionsschicht anhand einer polierten Oberfläche im Stereomikroskop verdeutlicht, dass drei verschiedene Teilschichten existieren können (**Abb. 4.2-32**). Während die äußere, dunklere Schicht einen homogenen Farbton und einen zur äußeren Probenkante parallel verlaufenden inneren Rand besitzt, erscheint die etwa $250\mu\text{m}$ starke mittlere Korrosionsschicht wesentlich heller und weist eine sehr unregelmäßig verlaufende innere Front auf. Die innerste Schicht ist mit einer mittleren Dicke von etwa $500\mu\text{m}$ die stärkste und zeigt sich mit einer vergleichsweise inhomogenen optischen Struktur.

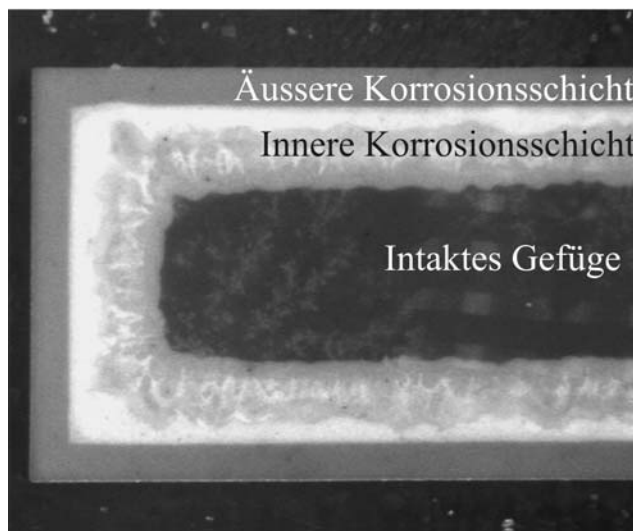


Abb. 4.2-32: Stereomikroskopische Aufnahme der polierten Oberflächen einer korrodierten Si_3N_4 -Keramik (KORSiN2; 1n H_2SO_4 , 90°C , 242h)

Einen wesentlich größeren Informationsgehalt bieten die in **Abbildung 4.2-33** dargestellten REM-Aufnahmen polierter Korrosionsschichten. Im Unterschied zur optischen Mikroskopie lässt sich die Korrosionsschicht hier nur in zwei Bereiche unterteilen. Ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal der beiden Teilbereiche liegt in ihren Porositäten, wobei die äußere Schicht (**Abb. 4.2-33b**) eine höhere Porosität als die innere Schicht (**Abb. 4.2-33a**) besitzt. Intaktes Si_3N_4 -Gefüge kann durch die weiß erscheinende Korngrenzenphase von der porösen Korrosionsschicht gut unterschieden werden.

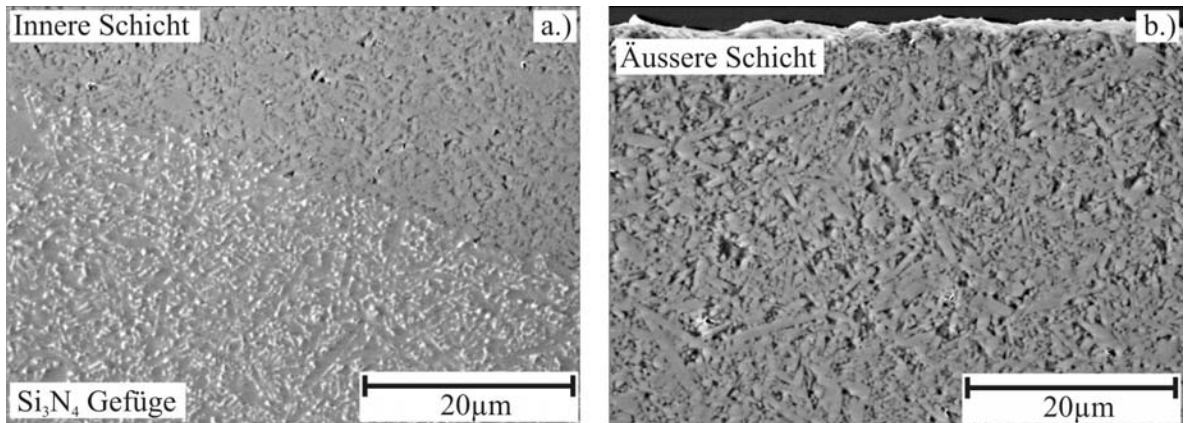


Abb. 4.2-33: SEM Aufnahmen des intakten Gefüges und der inneren Korrosionsschicht (a.) sowie der äußeren Korrosionsschicht von KORSiN2a (1n H₂SO₄, 90°C, 216h)

Eine vergleichende Darstellung der EDX-Analysen des intakten Gefüges, der inneren und der äußeren Korrosionsschicht zeigt die Unterschiede in den Zusammensetzungen der korrodierten Bereiche (**Abb. 4.2-34**).

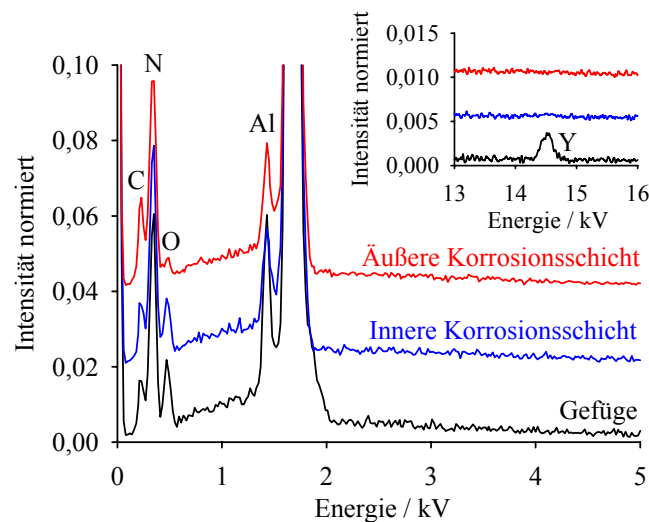


Abb. 4.2-34: Ergebnisse der EDX Analysen des in Abbildung 4.2-34 gezeigten Querschliffes

Insgesamt unterscheiden sich die Korrosionsschichten vom intakten Gefüge durch reduzierte Gehalte an Aluminium und das vollständige Fehlen von Yttrium, als Folge der Auslaugung der Korngrenzenphase durch die Säure. In Abschnitt 4.1.1 wurde auf den Einbau von Aluminium und Sauerstoff in die Kornmatrix durch die Bildung von β -SiAlON-Körnern während des Sinterprozesses hingewiesen. Damit ist nur der in den Tripelpunkten der Keramik vorhandene Teil des Additivs Al₂O₃ einem korrosiven Angriff ausgesetzt. Yttrium verbleibt dagegen nach Abschnitt 4.1.1 vollständig in der Korngrenzenphase. Eine Auswertung des Silicium-Signals ist aufgrund seiner hohen Intensität und den geringfügigen Änderungen durch den Korrosionsprozess nicht möglich. Die äußere Schicht weist zudem einen signifikant geringeren Sauerstoffgehalt gegenüber der inneren Schicht und dem intakten Gefüge auf.

Semiquantitative Aussagen über die Veränderungen der Sauerstoffgehalte in den Korrosionsschichten sind über die Berechnung des Verhältnisses der Flächen unter den Sauerstoff- und Stickstoffsignalen der EDX-Diagramme möglich. Entsprechende Auswertungen der EDX-Analysen für fünf Si_3N_4 -Keramiken mit variierenden SiO_2 -Gehalten in der Korngrenzenphase zeigt **Abbildung 4.2-35**. Mit steigendem SiO_2 -Gehalt nimmt erwartungsgemäß das O:N - Verhältnis im intakten Gefüge (schwarz) zu. In der inneren Schicht (blau) finden sich geringere O:N - Verhältnisse als Folge des korrosiven Angriffes. Bemerkenswert ist, dass dieses Verhältnis innerhalb der Reihe bei Si_3N_4 -Keramiken mit SiO_2 -Gehalten über 60 mol-% in der Korngrenzenphase nochmals deutlich abnimmt. Dies betrifft konkret die Werkstoffe KORSiN8, KORSiN9 und KORSiN6 bei denen kein Passivierungsverhalten in 1n H_2SO_4 bei 90°C beobachtet werden konnte. Im Gegensatz dazu besitzen SN0 und KORSiN2a, die unter den genannten Bedingungen eine ausgeprägte Passivierung aufweisen, höhere O:N-Verhältnisse. In der äußeren Korrosionsschicht werden bei allen untersuchten Werkstoffen O:N-Verhältnisse von 0,1 und kleiner nachgewiesen.

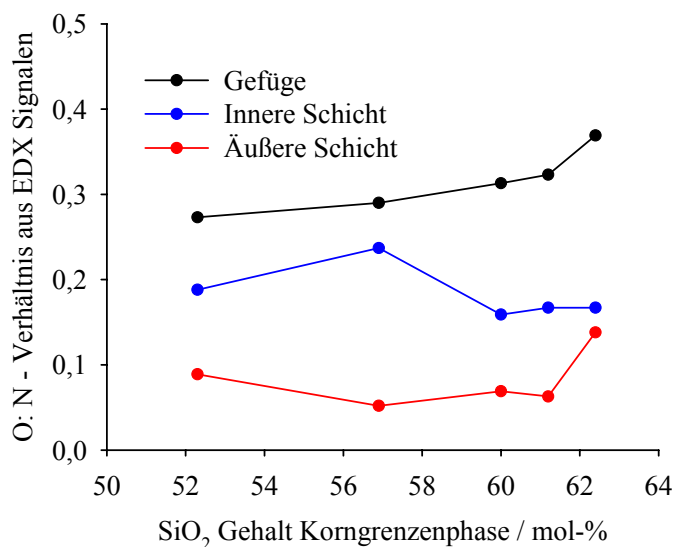


Abb. 4.2-35: O:N-Verhältnisse für fünf Si_3N_4 -Werkstoffe mit variierenden SiO_2 -Anteilen in der Korngrenzenphase bei annähernd konstanten Gehalten an Y_2O_3 und Al_2O_3 nach Korrosion in 1n H_2SO_4 bei 90°C (halbquantitative EDX-Analyse)

Im Falle von KORSiN8 kann der Beginn der Ausbildung einer inneren, sauerstoffreicheren Schicht in 1n H_2SO_4 bei 90°C mit dem nach etwa 60 stündiger Korrosion eintretenden Mechanismenwechsel in Verbindung gebracht werden (**Abb. 4.2-36**). Nach 50h Auslagerung ist nur eine einzelne Korrosionsschicht vorhanden, während nach ca. 100h im inneren Bereich die Ausbildung der sauerstoffreichen Schicht deutlich zu erkennen ist. Die Ergebnisse dieser EDX-Analysen sowie die unterschiedlichen Porositäten der Korrosionsschichten lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass nicht alle Bestandteile der Korngrenzenphasen vollständig ausgelaugt werden und zumindest in der inneren Schicht Reststrukturen in den korrodierten

Zwickeln zurückbleiben. Diese Schlussfolgerung wird auch von den auf die Schichtdicke normierten Massenverlusten, d.h. den Auslaugungsgraden in **Abb. 4.2-15** (S. 80) gestützt.

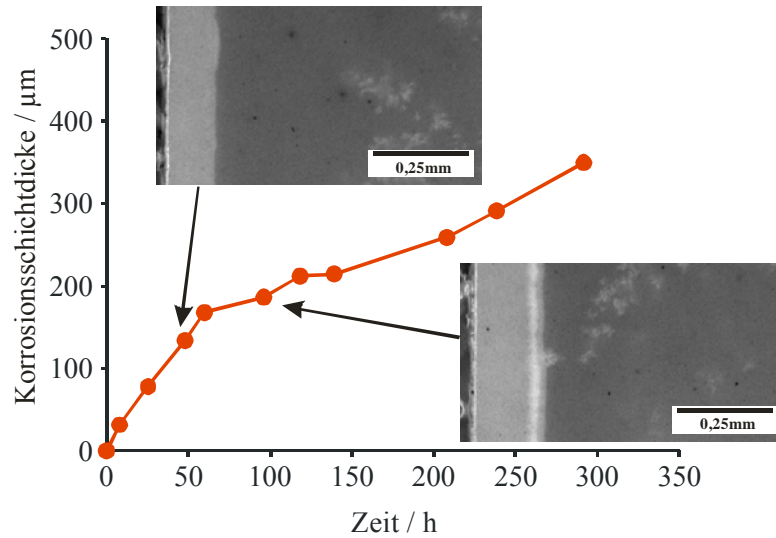


Abb. 4.2-36: Korrosionskinetik von KORSiN8 in 1n H₂SO₄ bei 90°C sowie mikroskopische Aufnahmen der Korrosionsschichten vor und nach dem Mechanismenwechsel nach etwa 48h

Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass mit steigendem SiO₂-Gehalt, d.h. höherer Stabilität der Werkstoffe die in vertretbaren Auslagerungszeiten erreichbaren Dicken der Korrosionsschichten geringer werden. Dünnere Korrosionsschichten implizieren allerdings auch kürzere Diffusionswege für die gelösten Korrosionsprodukte, was sich auf die Konzentrationsgradienten der gelösten Bestandteile in der Schicht auswirkt. Dieses Verhalten wird in der Ergebnisdiskussion ausführlich behandelt werden.

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie lassen sich die korrodierten Korngrenzenzwickel in den Korrosionsschichten unmittelbar beobachten. TEM-Aufnahmen einer korrodierten SN3 Probe sind in **Abbildung 4.2-37** dargestellt. In den Ausschnitten a und b sind korrodierte Zwickel (rot eingekreist) der inneren Schicht zu sehen. Die rote Umrandung in **Abbildung 4.2-37b** grenzt den Zwickel von den umgebenden Si₃N₄-Körnern ab. Eine analoge Darstellung für den Zustand der Zwickel in der äußeren Korrosionsschicht zeigen die **Abbildungen 4.2-37c und 4.2-37d**. Ein Vergleich der Abbildungen von innerer und äußerer Schicht zeigt deutlich, dass an den Rändern der Zwickel in der inneren Schicht Ablagerungen vorhanden sind. Diese Ablagerungen sind in der äußeren Schicht nur in geringerem Maße vorhanden.

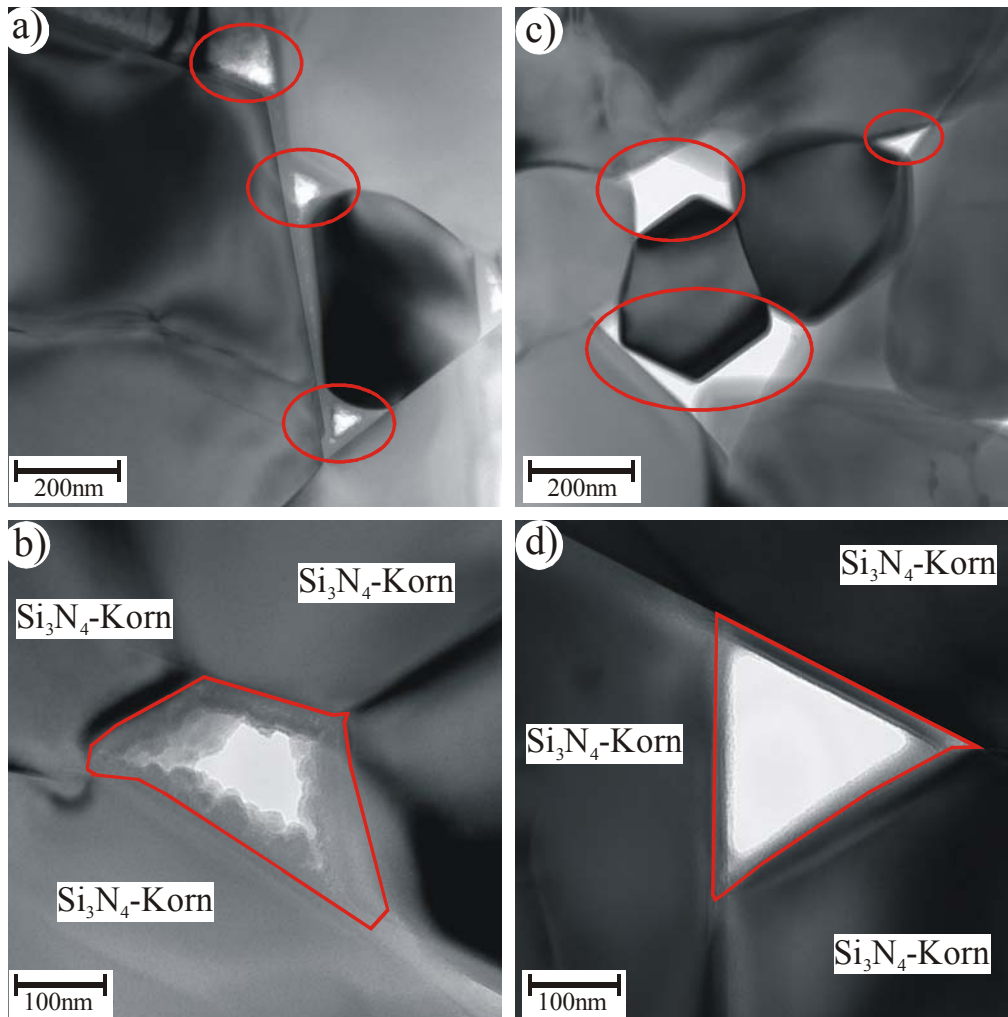


Abb. 4.2-37: TEM-Aufnahmen der Korngrenzenzwickel in der inneren (a. und b.) und der äußeren Korrosionsschicht (c. und d.) des Werkstoffes SN3 (1n H₂SO₄; 90°C, nach 122h)

Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Ablagerungen können aus Mikro-EDX-Analysen erhalten werden. Auf dem in **Abbildung 4.2-38a** dargestellten Ausschnitt eines korrodierten Zwickels (innere Schicht) sind deutlich die Messflecken zu erkennen, an denen der Elektronenstrahl positioniert worden ist. In den **Abbildungen 4-38b** und **4-38c** sind die Ergebnisse der an den gekennzeichneten Positionen durchgeführten Mikro-EDX-Analysen wiedergegeben. Die örtliche Auflösung der Sonde entspricht der Größe des Messfleckes [Füt1]. In den korrodierten Reststrukturen der Korngrenzenphase finden sich keine Hinweise auf die Anwesenheit von Aluminium oder Stickstoff. Die Hauptbestandteile sind Silicium und Sauerstoff sowie hohe aus der Atmosphäre der Probenkammer stammende Anteile von Kohlenstoff.

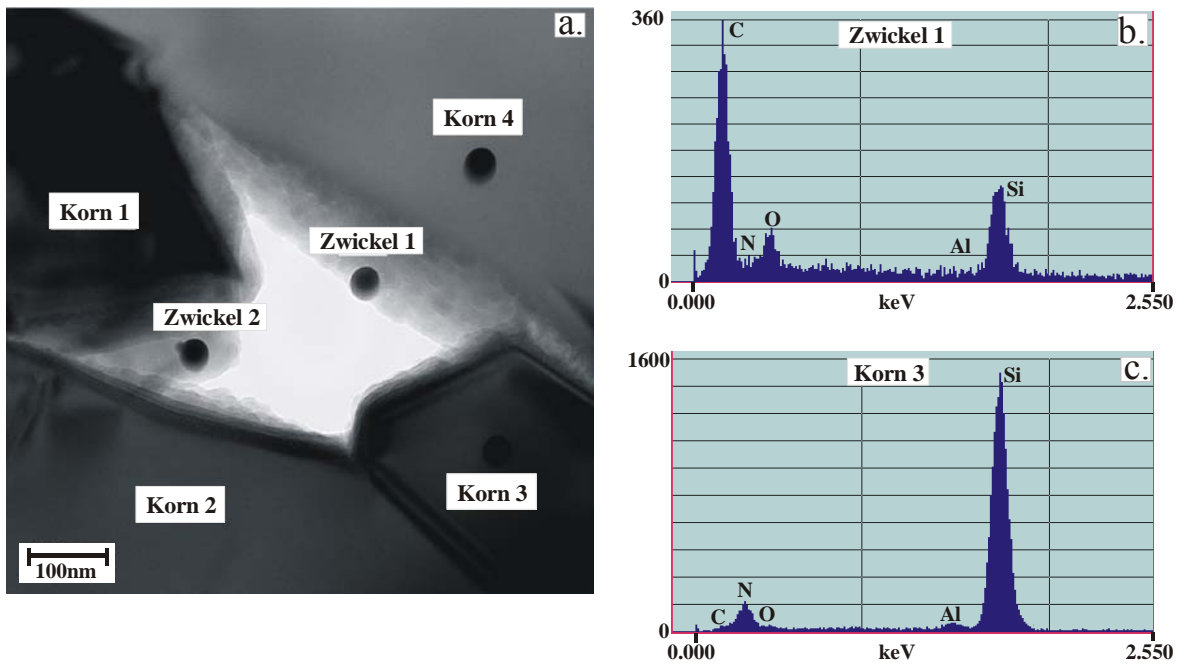


Abb. 4.2-38: Mikro-EDX-Analyse eines Korngrenzenzwickels in der inneren Korrosionsschicht von SN3 (1n H₂SO₄; 90°C, nach 122h); die schwarzen Kreise im Bild zeigen die Messflecken der EDX-Sonde

Auch der amorphe Zustand der Ablagerungen in den Zwickeln kann mittels TEM Untersuchungen nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu amorphen Komponenten lassen kristalline Verbindungen unter hohen Vergrößerungen die regelmäßigen Strukturen von Netzebenen erkennen. **Abbildung 4.2-39** zeigt den 390000-fach vergrößerten Ausschnitt eines korrodierten Korngrenzenzwickels mit den amorphen Restablagerungen der Korngrenzenphase und einem kristallinen Si₃N₄-Korn.

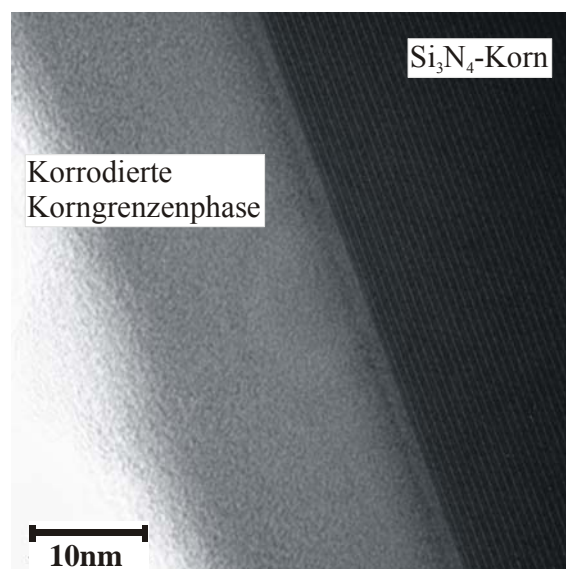


Abb. 4.2-39: TEM-Detailaufnahme eines Übergangs von den Ablagerungen der korrodierten Korngrenzenphase zum Si₃N₄-Korn in einem Korngrenzenzwickel (innere Korrosionsschicht)

Die fehlenden regelmäßigen Strukturen in den Ablagerungen am Rand des Si_3N_4 -Korns sind ein Hinweis auf ihren amorphen Zustand [Füt1]. Insgesamt deuten die Messergebnisse daraufhin, dass die Ablagerungen in den Zwickeln zum großen Teil aus amorphen, wahrscheinlich stark hydratisierten, Si-O-Strukturen bestehen. Darüber hinausgehende Aussagen bezüglich ihres strukturellen Aufbaus wie beispielsweise der Porosität sind mit den vorliegenden Informationen nicht möglich.

Eine mögliche Analysenmethode, um Informationen über die Oberflächenverhältnisse in den korrodierten Korngrenzenzwickel zu erhalten, stellt die Messung der spezifischen Oberfläche über die BET-Methode dar (vgl. Abschnitt 3.3.9). Als geeignete Proben wurde Bruchstücke von Biegebruchstäben des Werkstoffes SN3 ausgewählt, die zuvor in $1\text{ n H}_2\text{SO}_4$ bei 90°C korrodiert wurden. Der zeitabhängige Verlauf der Korrosionsschichtdicke in **Abbildung 4.2-40a** zeigt die typischen Merkmale eines linearen Anfangsbereiches und den Übergang in eine Passivierungsphase.

Es ist bekannt, dass sich der Wasseranteil von hydratisierten silikatischen Strukturen in der Regel mit steigender Temperatur aufgrund einer thermisch bedingten Abspaltung von Wasser verändert. Aufgrund dessen wurden die Oberflächen der Proben einmal nach dem 2-stündigen Trocknungsprozess bei 150°C (vgl. Abschnitt 3.3.6) und ein weiteres Mal nach einer zusätzlichen 10-stündigen Temperung bei 700°C an Luft bestimmt. Dieser zusätzliche Temperprozess verursachte bei keiner Probe einen messbaren Masseverlust. In **Abbildung 4.2-40b** sind die Ergebnisse für beide Serien sowie ihre Differenz in Abhängigkeit von der Dicke der Korrosionsschicht zusammengefasst. Die gemessenen Oberflächenwerte sind auf die korrodierten Volumina der Proben normiert worden. Damit ergibt sich für die normierte Oberfläche die Dimension $1/\text{Länge}$.

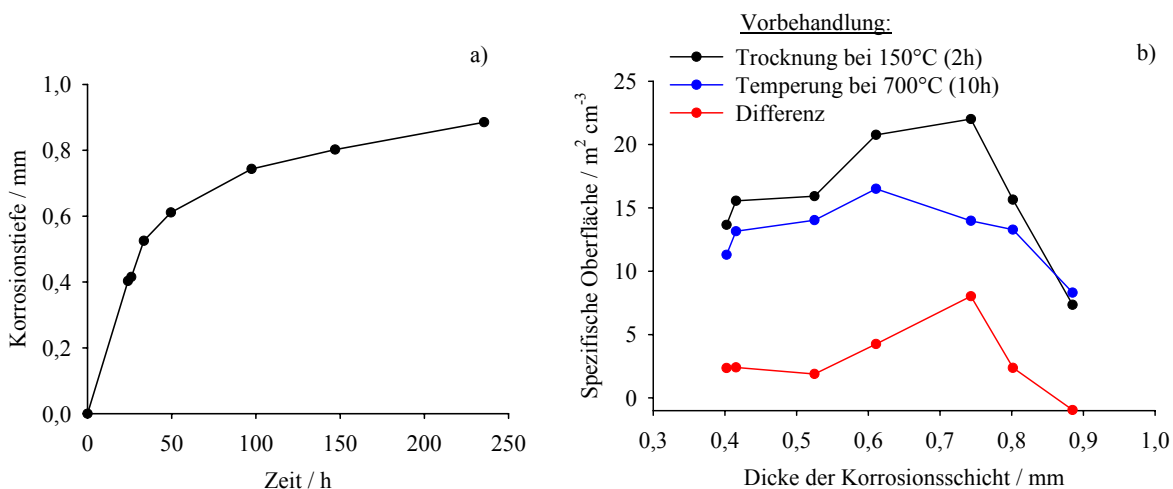


Abb. 4.2-40: Korrosionskinetik des Werkstoffes SN3 (Biegebruchstäbe) in $1\text{ n H}_2\text{SO}_4$ bei 90°C (a) und spezifische Oberflächen der Korrosionsschichten nach Trocknung bei 150°C und Temperung bei 700°C in Abhängigkeit von der Dicke der Korrosionsschicht (b)

Die spezifischen Oberflächen der Proben nach der Trocknung bei 150°C werden kontinuierlich bis zu einer Korrosionsschicht von 750µm größer, durchlaufen ein Maximum und nehmen bis zu einer Dicke von 880µm etwa um den Faktor drei ab. Durch die Temperung der Proben bei 700°C wird bis zu einer Dicke der Korrosionsschicht von etwa 850µm eine deutliche Verringerung der spezifischen Oberflächen bewirkt. Ihr grundsätzlicher Verlauf mit einem Maximum bei etwa 600µm entspricht dem der schwarzen Kurve, ist aber weniger stark ausgeprägt. Anhand der Differenzkurve lässt sich erkennen, dass die Unterschiede in den spezifischen Oberflächen bis zu einer Korrosionsschichtdicke von 750µm zunehmen und dann bei größeren Dicken der Korrosionsschichten wieder gegen Null gehen.

Die stärksten Unterschiede in der spezifischen Oberfläche der getemperten und der getrockneten Proben werden in dem Bereich beobachtet, in dem die Passivierung einsetzt (600 – 750µm Korrosionsschichtdicke). Für die Proben mit geringeren (linearer Abschnitt) oder größeren Korrosionsschichtdicken (passivierte Proben) sind die Änderungen bedeutend geringer. Dieses Verhalten deutet auf strukturelle Veränderungen in der Korrosionsschicht hin, die während der Entwicklung des Passivierungsprozesses einsetzen.

Zusätzlich wurden von den Proben vor und nach der 70°C-Temperung über eine Dichtewägung nach dem Archimedes-Prinzip die Porositäten der Korrosionsschichten bestimmt (**Abb. 4.2-41**). Zur direkten Vergleichbarkeit der Proben wurden die gemessenen Porositäten auf das Volumen der Korrosionsschicht normiert. Die Unterschiede in den Porositäten liegen zwar innerhalb der Fehlertoleranzen, allerdings kann über die systematische Verschiebung der beiden Kurven gegeneinander tendenziell auf eine geringe Erhöhung der Porositäten in den Korrosionsschichten durch den Temperprozess geschlossen werden.

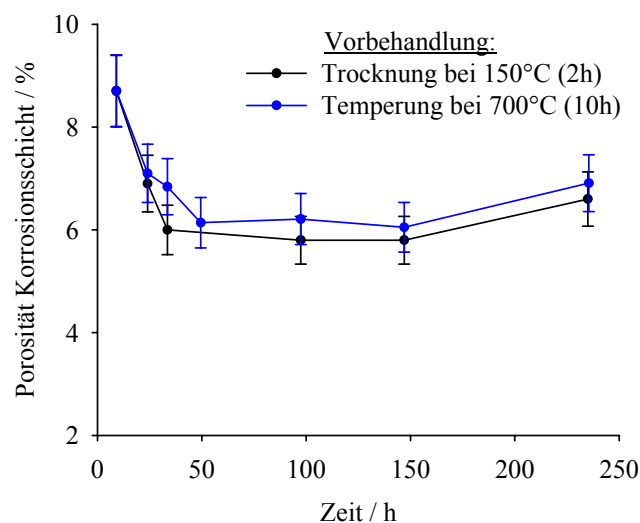


Abb. 4.2-41: Porositäten der Korrosionsschichten von SN3 nach Trocknung bei 150°C (schwarz) und Temperung bei 700°C (blau) in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer; Bedingungen: 1n H₂SO₄ bei 90°C

4.2.5.2 Lösungsverhalten der Korngrenzenphase (Eluatanalyse)

Im bisherigen Verlauf der Ergebnisdarstellung ist der Korrosionsfortschritt grundsätzlich über integrale Kenngrößen wie den Massenverlust oder die Dicke der Korrosionsschicht charakterisiert worden. Im vorangegangenen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass die Korngrenzenphase in 1n H₂SO₄ nicht vollständig ausgelaugt wird und silikatische Reststrukturen in den Zwickeln zurückbleiben. Das Verhalten der einzelnen Bestandteile der Korngrenzenphase lässt sich über diese Methoden nur qualitativ erfassen. Eine differenziertere Möglichkeit zur Untersuchung des Auslaugungsverhaltens der einzelnen Komponenten bietet die quantitative Analyse des Korrosionsmediums mittels ICP/AES hinsichtlich der Elemente Silicium, Aluminium und Yttrium. In den Versuchen wurde je eine einzelne Probe in einem definierten Säurevolumen bei konstanter Temperatur korrodiert. Nach festgelegten Zeiten sind dem Reaktionsbehälter Proben des Korrosionsmediums entnommen und analysiert worden. Auf diese Art wurde das Auslaugungsverhalten der Werkstoffe SN3, KORSiN2a und KORSiN4 in 1n H₂SO₄ bei 90°C untersucht. Als Ergebnis erhält man zeitabhängige Konzentrationsverläufe der ausgelaugten Ionen Aluminium, Yttrium und Silicium.

Eine quantitative Bewertung dieser Verläufe kann mit Hilfe des in Abschnitt 4.1.1 vorgestellten Modellansatzes zur Berechnung der Zusammensetzungen von Korngrenzenphasen im YSiAlON-System erfolgen. Mit Kenntnis der Anteile an SiO₂, Y₂O₃, Al₂O₃ und dem in der Korngrenzenphase gelöstem Si₃N₄ kann, unter Berücksichtigung des korrodierten Volumens bzw. des Umsatzes (α) nach Gleichung 2.7 das Auslaugungsverhalten der einzelnen Komponenten theoretisch berechnet und direkt mit den Ergebnissen der ICP/AES-Analyse der Eluate verglichen werden. Eine Korrosionskinetik mit dem korrodierten Volumenanteil als abhängiger Variable zeigt **Abbildung 4.2-42**.

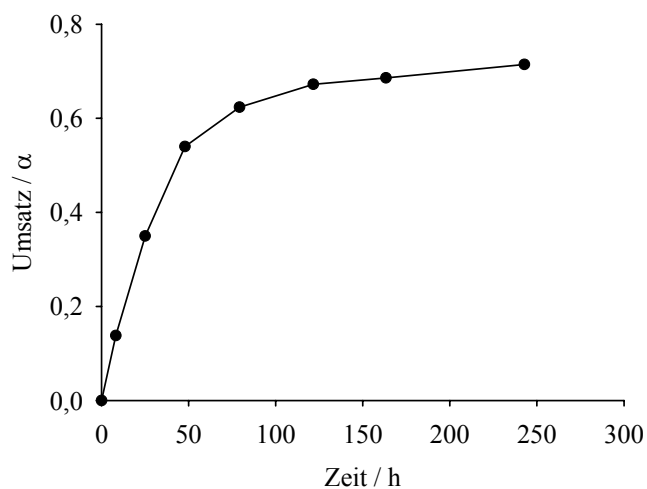


Abb. 4.2-42: Korrosionskinetik von SN3 (Plattengeometrie) in 1n H₂SO₄ bei 90°C mit dem korrodierten Volumenanteil d.h. dem Umsatz der Probe als Kenngröße für den Korrosionsfortschritt

Auf die Oberfläche bezogene Massenverluste für die jeweiligen Oxide berechnen sich aus dieser Darstellung nach Gleichung 4.10.

$$\Delta m_{\text{Oxid}}(t) = m_0 \cdot \frac{w_{\text{Oxid}}}{A_0 \cdot V_0} \cdot V_{\text{kor.}}(t) \quad \text{Gl. 4.10}$$

- Δm_{Oxid} : Oberflächenbezogener Masseverlust des jeweiligen Oxids
- m_0 : Ausgangsmasse der Probe
- $V_{\text{kor.}}$: Korrodiertes Probenvolumen
- V_0 : Ausgangsvolumen der Probe
- w_{Oxid} : Massenanteil des Oxids in der Korngrenzenphase bezogen auf die Zusammensetzung der Keramik
- A_0 : Äußere geometrische Oberfläche der Probe

Abbildung 4.2-43 zeigt eine entsprechende Darstellung für SN3, wobei die ausgelaugten Mengen der Elemente Aluminium, Silicium und Yttrium in die jeweiligen Oxide umgerechnet worden sind.

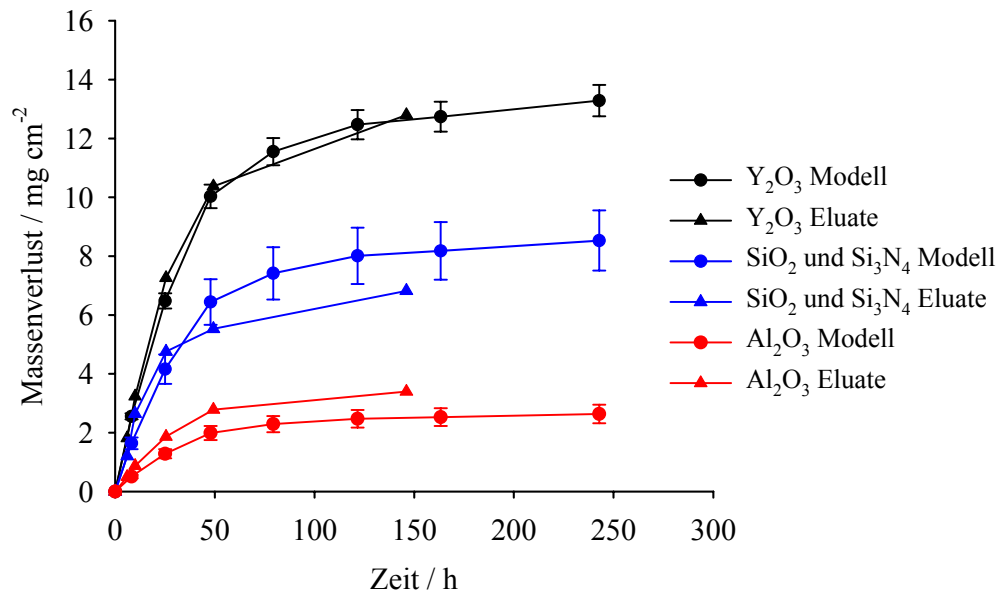


Abb. 4.2-43: Direkter Vergleich der mittels ICP/AES gemessenen Eluatkonzentrationen an Silicium, Aluminium und Yttrium mit den theoretisch auslösbaeren Mengen, berechnet aus der Dicke der Korrosionsschicht und modellierter Korngrenzenphase für den Werkstoff SN3 in 1n H₂SO₄ bei 90°C; Fehler der ICP/AES-Analysen entspricht etwa der Größe der Symbole

Eine nahezu ideale Übereinstimmung ergibt sich für das Verhalten des Yttriums. Beim Aluminium liegen die tatsächlich ausgelaugten Mengen etwa 25% über dem berechneten Gehalt in der Korngrenzenphase, zeigen aber die gleichen Tendenzen. Abweichungen in die entgegengesetzte Richtung zeigen die Ergebnisse für Silicium. Zu Beginn der Auslagerung bis etwa 25h stimmen die Daten noch gut überein. Nach längeren Auslagerungszeiten wird deutlich weniger Silicium aus dem Werkstoff ausgelöst als nach der Modellvorstellung in der Korngrenzenphase vorhanden ist. Analoge Ergebnisse zu **Abbildung 4.2-43** wurden auch für die Werkstoffe KORSiN4 und KORSiN2a unter den gleichen Korrosionsbedingungen gefunden. Damit kann davon ausgegangen

werden, dass die beobachteten Abweichungen betreffend der Elemente Aluminium und Silicium typisch sind.

Aus **Abbildung 4.2-43** kann über die Summierung der einzelnen Oxide für die Eluatanalysen eine integrale Korrosionskinetik in Form des zeitabhängigen Verlaufs der Massenverluste ermittelt werden. Diese Summenkurve ist in **Abbildung 4.2-44** den reell gemessenen Massenverlusten für den Werkstoff SN3 gegenübergestellt.

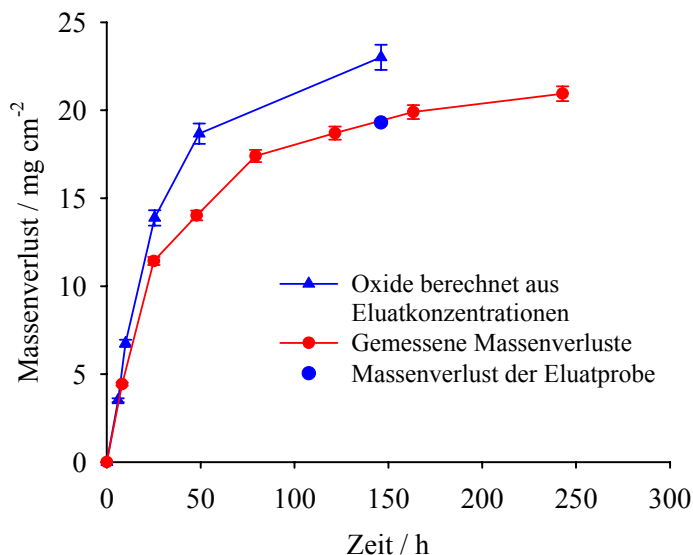
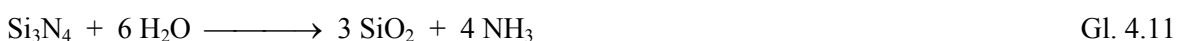


Abb. 4.2-44: Vergleichende Darstellung der reell gemessenen Massenverluste (rot) mit aus den Eluatanalysen und dem in Abschnitt 4.1.1 vorgestellten Modell berechneten Korrosionskinetiken des Werkstoffes SN3 in 1n H₂SO₄ bei 90°C; Fehler der ICP/AES-Analysen entspricht etwa der Größe der Symbole

Bereits nach etwa 12 stündiger Dauer des korrosiven Angriffs beginnen die Verläufe der Eluatdaten und der gemessenen Massenverluste zu divergieren. Nach ca. 150h Korrosion liegen die gemessenen Massenverluste um einen Betrag von etwa 4 mg cm⁻² unterhalb der Eluatdaten. Hinzu kommt, dass sich der gemessene Massenverlust der für die Eluatanalysen verwendeten SN3-Probe in die Korrosionskinetik der Massenverluste einreicht und damit gleichermaßen von den Ergebnissen der Eluatanalysen abweicht. Analoge Ergebnisse wurden für die Werkstoffe KORSiN4 und KORSiN2a gefunden (Anhang 2).

Grund für die geringeren Werte der gemessenen Massenverluste kann eine oberflächliche Hydrolyse der Si₃N₄-Körner in der Korrosionsschicht sein, die mit einer Massenzunahme der Probe entsprechend Gleichung 4.11 verbunden ist:



Auf diese Möglichkeit wird in der Diskussion der Ergebnisse bzw. in Anhang 3 mit einer halbquantitativen Betrachtung näher eingegangen. Gleichzeitig würde das auch einen erhöhten Gehalt an Aluminium im Eluat erklären.

4.2.5.3 Kinetik und Formalismen

Die Ergebnisdarstellung hat bisher deutlich gezeigt, dass das Korrosionsverhalten auch bei Si_3N_4 -Keramiken mit einer plattenförmigen, d.h. einer annähernd ebenen Probengeometrie in Abhängigkeit einer Vielzahl von Parametern sehr unterschiedliche Verläufe aufweisen kann. Bis zu dem vorangegangenen Abschnitt sind diese in der Hauptsache rein phänomenologisch beschrieben worden. Nur die linearen Anteile der Verläufe sind für die Ermittlung von Korrosionsraten formelmäßig erfasst worden. Für eine weitergehende Modellierung dieser Kinetiken ist es zunächst sinnvoll, die auftretenden Einzelprozesse isoliert zu betrachten, da sie sich durch grundlegende Gesetzmäßigkeiten erfassen lassen. Im nächsten Schritt kommen komplexere Modellansätze zur Anwendung, die auch durch Überlagerungen dieser Einzelmechanismen eine „mixed reaction control“ berücksichtigen können. Die Modelle sind größtenteils bereits im Abschnitt der Literaturdarstellung zur Korrosion von Keramiken und Gläsern erläutert worden.

Ganz allgemein betrachtet, können im System Si_3N_4 -Werkstoff und korrosives Medium sowohl chemische Reaktionen als auch Stofftransportprozesse die Rolle des geschwindigkeitsbestimmenden Prozesses übernehmen. **Abbildung 4.2-45** zeigt schematisch eine komplexe Korrosionskinetik, die alle beobachteten Teilprozesse beinhaltet.

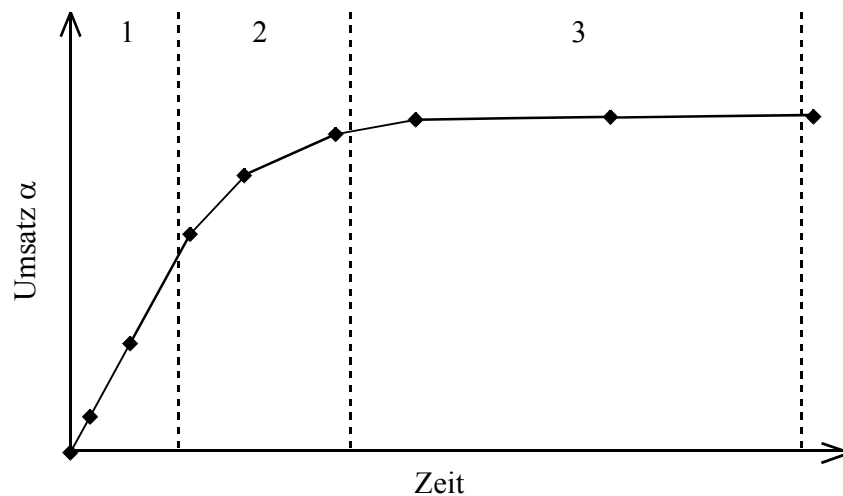


Abb. 4.2-45: Schematische Korrosionskinetik eines Si_3N_4 -Werkstoffes in Säure mit Unterteilung der Einzelprozesse : 1. Grenzflächenkontrollierte Auflösung der Korngrenzenphase; 2. Übergangsbereich mit reduzierter Korrosionsgeschwindigkeit 3. „in situ“ Passivierung (Ausbildung einer Transportbarriere für ausgelaugte Ionen)

In der ersten, linearen Zone wird der Gesamtprozess durch die reaktionskontrollierte Auflösung der Korngrenzenphase an den Tripelpunkten bestimmt. Dieser Part kann durch ein allgemeines Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschrieben werden (Gl. 2.7).

$$\alpha(t) = k_R \cdot t + C$$

Gl. 2.7

Gleichung 2.7 kann bei Proben mit annähernd ebenen, geometrischen Verhältnissen für alle Kenngrößen verwendet werden, mit denen sich der Umsatz quantitativ erfassen lässt. Eine Berücksichtigung der Konstante ist in Abschnitt 4.2.2.2 am Beispiel der konzentrationsabhängigen Korrosion von SN2 relevant geworden, da die Steigung k des linearen Bereiches bei diesem Werkstoff in der Größenordnung der gemessenen Achsenabschnitte liegt. Bei den übrigen Werkstoffen (ausgenommen SN1) ist die Korrosion bereits nach kurzzeitiger Auslagerung soweit fortgeschritten, dass Oberflächeneffekte vernachlässigt werden können.

Zone 2 stellt einen Übergangsbereich mit verringerter Korrosionsgeschwindigkeit dar. Dieser Abschnitt kann einerseits durch einen diffusionskontrollierten Prozess entsprechend Gleichung 2.11 mit ausreichender Genauigkeit beschrieben werden.

$$\alpha(t) = k_D \cdot \sqrt{t} \quad \text{Gl. 2.11}$$

Andererseits ist es genauso möglich, von einem weiteren, langsamer ablaufenden reaktionskontrollierten Vorgang auszugehen. In diesem Fall kommt wieder Gleichung 2.7 mit einem geringeren k_R -Wert zur Anwendung.

In Zone 3 findet eine „in situ“-Passivierung im Innern der Korrosionsschicht statt, die mit einer starken Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeit verbunden ist. Diese Möglichkeit ist in der Literaturlauswertung noch nicht behandelt worden und kann in geeigneter Weise mit einer Beziehung entsprechend Gleichung 4.12 beschrieben werden [Sch2]:

$$\alpha(t) \rightarrow \alpha_p \quad \text{für } t \gg 0 \quad \text{Gl. 4.12}$$

Aus der Gesamtmenge der experimentellen Daten, die im Rahmen dieser Arbeit erhalten werden konnten, lassen sich drei prinzipielle Arten von zeitabhängigen Korrosionsverläufen ableiten (**Abb. 4.2-46**). Innerhalb der untersuchten Parameter (Werkstoff und Korrosionsmedium) konnten weder bei den Massenverlusten noch bei den Korrosionsschichtdicken weitere Typen an Verläufen beobachtet werden.

KORSiN6 zeigt während der untersuchten Korrosionsdauer einen vollständig linearen Verlauf, der sich mit Gleichung 2.7 gut beschreiben lässt. Auf die Durchführung der Regression einer rein linearen Korrosionskinetik soll an dieser Stelle verzichtet werden, da in den vorangegangenen Abschnitten hierfür bereits genügend Beispiele angeführt worden sind, wie z.B. die Berechnungen der Aktivierungsenergien sowie die linearen Korrosionsraten (k_R) in Abhängigkeit der SiO_2 -Gehaltes der Korngrenzenphase.

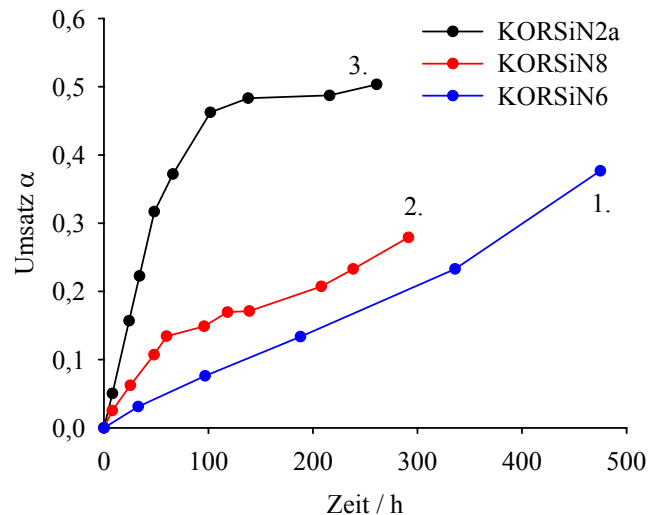
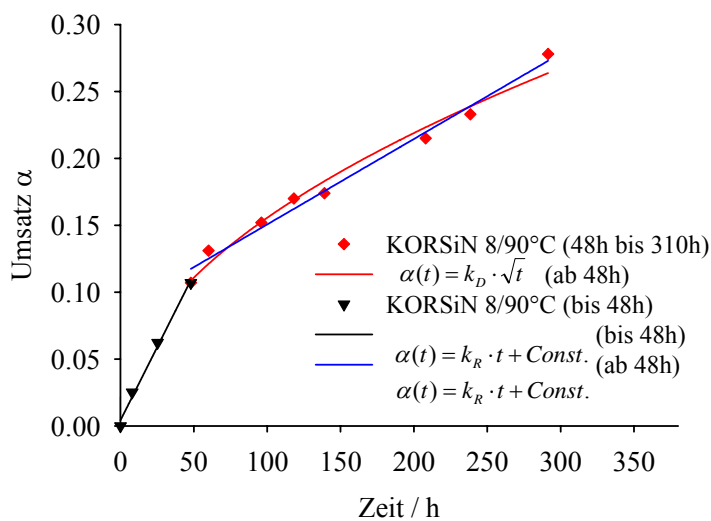


Abb. 4.2-46: Beispiele für experimentell gemessene Korrosionskinetiken unterschiedlicher KORSiN-Werkstoffe in 1n H₂SO₄ bei 90°C:

1. Vollständig linearer Verlauf
2. Linearer Anfangsbereich mit anschließendem Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Prozess ohne Passivierung
3. Wie 2. nur mit „in situ“-Passivierung

Wie in **Abbildung 4.2-47** gezeigt, kann der Verlauf von KORSiN8 in zwei Abschnitte unterteilt werden. Bis zu einer Auslagerungsdauer von 48h zeigt dieser Werkstoff einen linearen Korrosionsverlauf, der wie KORSiN6 mit Gleichung 2.7 angefitet werden kann. Für den zweiten Abschnitt zwischen 48 und 310h lässt sich sowohl eine Diffusionskontrolle nach Gleichung 2.11 als auch eine lineare Abhängigkeit nach Gl. 2.7 anwenden. Aufgrund der Aufspaltung der Korrosionskinetik muss Gleichung 2.11 um die Konstante C₁ erweitert werden, da die Verschiebung des zweiten Abschnittes vom Ursprung berücksichtigt werden muss.



$$\text{Gl. 2.7: } \alpha(t) = k_R \cdot t + C$$

(0 bis 48h)

$$k_R = 0,0022 \pm 0,0001;$$

$$C = 0,0042 \pm 0,0034$$

$$R^2 = 0,993$$

$$\text{Gl. 2.11: } \alpha(t) = k_D \cdot \sqrt{t} + C_1$$

(über 48h)

$$k_D = 0,0153 \pm 0,0009$$

$$C_1 = 0,0026 \pm 0,0114$$

$$R^2 = 0,978$$

$$\text{Gl. 2.7: } \alpha(t) = k_R \cdot t + C$$

(über 48h)

$$k_R = 0,00064 \pm 3 \cdot 10^{-5};$$

$$C = 0,087 \pm 0,0053$$

$$R^2 = 0,987$$

Abb. 4.2-47: Ergebnisse der gesplitteten Regressionsanalyse von KORSiN8 entsprechend einer Reaktions- und einer Diffusionskontrolle (Bedingungen: 1n H₂SO₄ bei 90°C)

Die in der Auflistung rechts neben dem Diagramm eingetragenen Parameter der Regressionsrechnungen weisen eine gute Übereinstimmung der Modellansätze mit den experimentellen Daten der jeweiligen Kurvenabschnitte aus.

In Abschnitt 2.4 sind zwei Modelle (Gl. 2.24 und Gl. 2.25) vorgestellt worden, die in der Lage sind eine Überlagerung dieser Einzelprozesse bei eindimensionalen Geometrien formelmäßig zu erfassen. **Abbildung 4.2-48** zeigt die graphischen und numerischen Ergebnisse der Anwendung dieser Beziehungen über eine Regression auf die experimentellen Daten von KORSiN8 aus **Abbildung 4.2-47**. Zusätzlich wurden Ergebnisse der Regression entsprechend einer normalen Diffusionskontrolle (Gl. 2.11) eingefügt. Bereits der subjektive Eindruck von **Abbildung 4.2-48** zeigt, dass sich das Regressionsverhalten der drei angewendeten Modelle nur geringfügig voneinander unterscheidet. Sie scheinen zunächst gleich gut geeignet zu sein, um den Korrosionsverlauf mathematisch zu beschreiben. Ein Vergleich der numerischen Werte der Parameter aller drei Modelle in der Liste rechts neben dem Diagramm macht allerdings deutlich, dass bei der Regression von Gleichung 2.24 der Parameter k_R , der den reaktionskontrollierten Verlauf von KORSiN8 bis 48h erfassen soll, nahezu vollständig vernachlässigt wird.

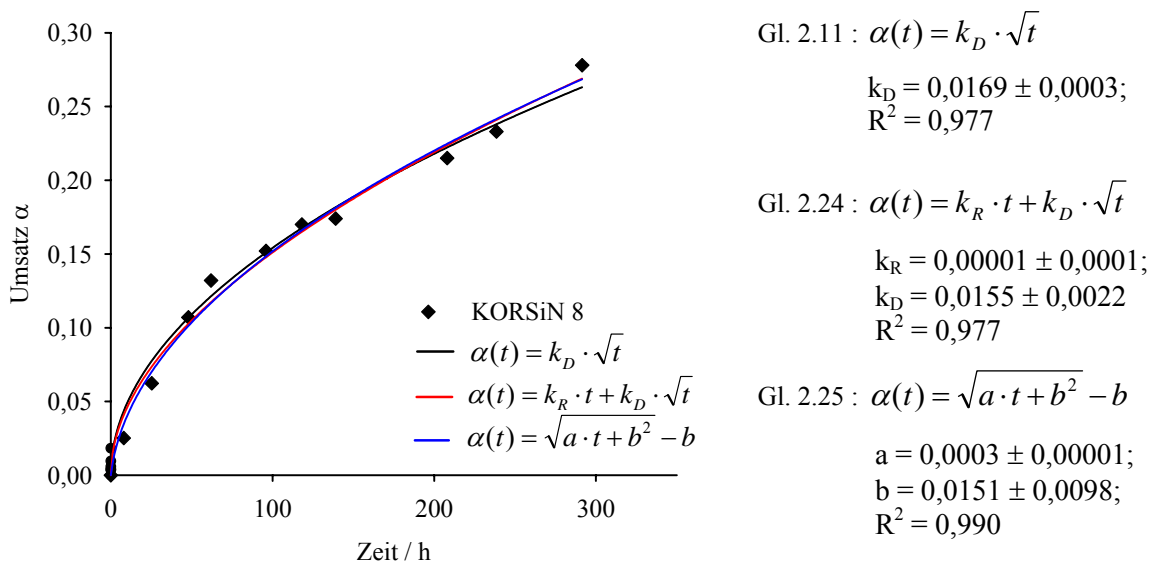


Abb. 4.2-48: Ergebnisse der Regressionsanalyse von KORSiN8 unter Berücksichtigung einer „mixed reaction control“ nach Gl. 2.16 und Gl. 2.17 sowie einer reinen Diffusionskontrolle (Gl. 2.15); Bedingungen: In H_2SO_4 bei $90^\circ C$

Dagegen stimmt das Ergebnis für k_D in Gleichung 2.24 gut mit dem k_D -Wert von Gleichung 2.11 überein. Demzufolge besitzt die Erweiterung einer reinen Diffusionsbeziehung um einen linearen Term in diesem Fall keinen nennenswerten Einfluss auf die Ergebnisse der Regressionsrechnungen. Auch die Beziehung Gl. 2.25 erscheint nur ungenügend geeignet, um den Korrosionsverlauf von KORSiN8 mathematisch zu beschreiben, da die Standardabweichung des Parameters b in der Größenordnung des ermittelten Wertes selbst liegt.

Bei wenig korrosionsstabilen Werkstoffen tritt bei 90°C zusätzlich eine Passivierungsreaktion im Innern der Korrosionsschicht auf, die eine starke Verringerung der messbaren Korrosionsrate zur Folge hat. Ein typisches Beispiel hierfür zeigt das Korrosionsverhalten von KORSiN2a in **Abbildung 4.2-49**.

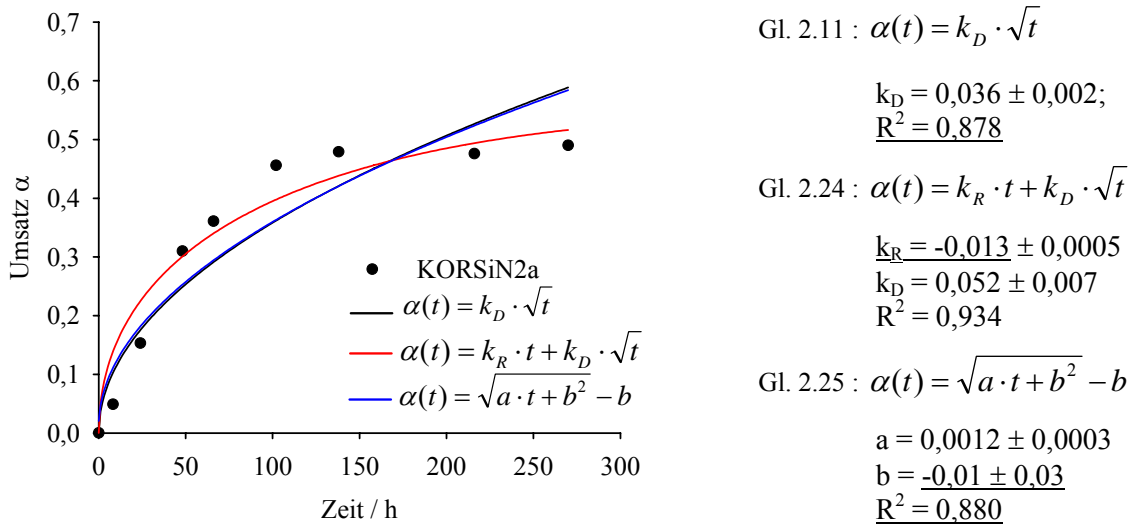
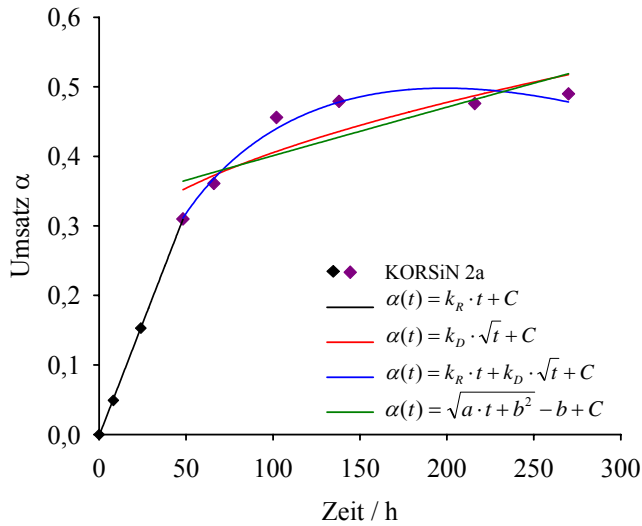


Abb. 4.2-49: Ergebnisse der Regressionsanalyse von KORSiN2a unter Berücksichtigung einer „mixed reaction control“ nach Gl. 2.16 und Gl. 2.17 sowie einer reinen Diffusionskontrolle (Gl. 2.15); Bedingungen: 1n H₂SO₄ bei 90°C

Auch auf diesen Korrosionsverlauf wurden exemplarisch die Beziehungen 2.11, 2.24 und 2.25 angewendet. Die Ergebnisse der zugehörigen Regressionsrechnung sind wieder in einer Auflistung rechts des Diagramms wiedergegeben. Die Zahlenwerte zeigen, dass keine der Beziehungen geeignet ist, um den Verlauf ausreichend genau zu beschreiben. Die Gleichungen 2.11 und 2.25 besitzen zu geringe R²-Werte und können insbesondere die Passivierungsphase nicht erfassen. Zudem wird der Parameter „b“ von Gleichung 2.25 mit einem negativen Wert bestimmt, was physikalisch betrachtet bei der vorliegenden Situation sinnlos ist. Er beschreibt im Falle eines negativen Wertes nicht die Auflösung der Korngrenzenphase, sondern vielmehr einen Materialzuwachs bzw. den Aufbau einer zusätzlichen Schicht. Gleichung 2.24 ist zwar mathematisch betrachtet in der Lage, alle Messwerte gut zu charakterisieren, allerdings ergibt der negative Zahlenwert des Parameters „k_R“ auch bei diesem Modell keinen physikalischen Sinn.

Auch die Methode einer gesplitteten Regression, die den linearen Teil der Korrosionskurve separat betrachtet, führt nicht zu verbesserten bzw. sinnvolleren Ergebnissen. **Abbildung 4.2-50** zeigt die graphischen Ergebnisse der Regression mit den in Frage kommenden Modellen. Analog zur gesplitteten Regression von KORSiN8 in **Abbildung 4.2-47** sind die Beziehungen 2.11, 2.24 und 2.25 jeweils um eine Konstante erweitert worden. Die zugehörige Tabelle enthält die Zahlenwerte, die ähnliche Schwächen in Bezug auf physikalischen Sinn, Standardabweichungen und

Korrelationskoeffizienten aufweisen wie die Ergebnisse in **Abbildung 4.2-49**. In analoger Vorgehensweise wurden weitere Modelle zur Beschreibung der Glaskorrosion in flüssigen Medien getestet [Pau1; Con1; Kuh1; Gra1]. Keines dieser Modelle zeigte sich in der Lage, eine ausgeprägte Passivierungsphase in geeigneter Weise zu berücksichtigen.



$$\text{Gl. 2.7 : } \alpha(t) = k_R \cdot t + C \quad (\text{bis } 50\text{h})$$

$$k_R = 0,0065 \pm 6 \cdot 10^{-5}$$

$$C = 0,0019 \pm 2 \cdot 10^{-4}$$

$$R^2 = 0,9998$$

$$\text{Gl. 2.11 : } \alpha(t) = k_D \cdot \sqrt{t} + C_1$$

(über 50h)

$$k_D = 0,018 \pm 0,005;$$

$$C_1 = 0,23 \pm 0,06$$

$$R^2 = 747$$

$$\text{Gl. 2.24 : } \alpha(t) = k_R \cdot t + k_D \cdot \sqrt{t} + C_2$$

(über 50h)

$$k_R = -0,0036 \pm 0,0008;$$

$$k_D = 0,1 \pm 0,02;$$

$$C_2 = -0,23 \pm 0,1$$

$$R^2 = 0,968$$

$$\text{Gl. 2.25 : } \alpha(t) = \sqrt{a \cdot t + b^2} + C_3$$

(über 50h)

$$a = 0,006 \pm 0,5$$

$$b = 4,2 \pm 390$$

$$C_3 = -3,9 \pm 390$$

$$R^2 = 0,656$$

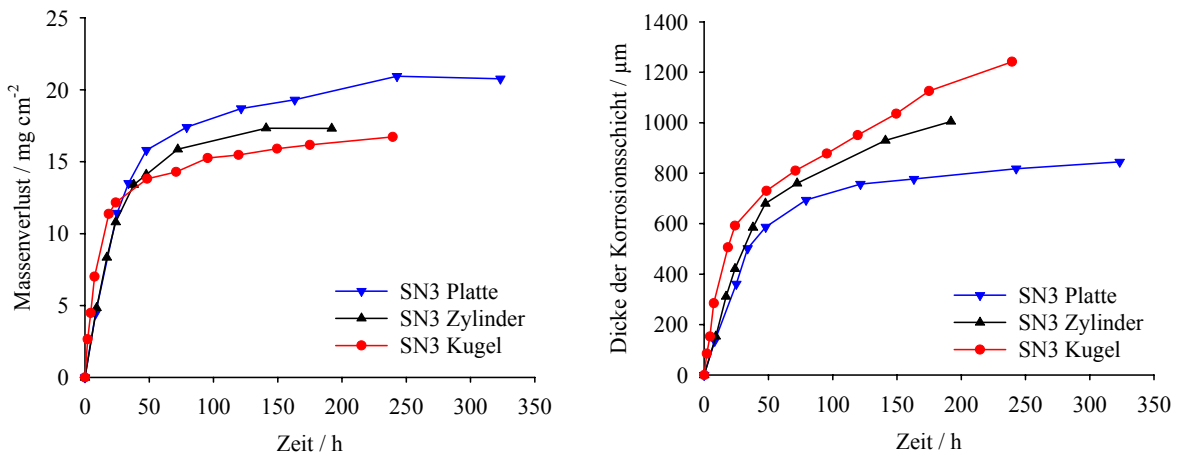
Abb. 4.2-50: Ergebnisse der gesplitteten Regressionsanalyse von KORSiN2a entsprechend einer Reaktionskontrolle (0 bis 50h) und einer Diffusionskontrolle (50 bis 260h); Bedingungen: 1n H₂SO₄ bei 90°C

4.2.5.4 Einfluss der Probengeometrie auf den Korrosionsverlauf

Zusätzlich zu den bereits in Abschnitt 4.2.4.3 beschriebenen geschwindigkeitsbestimmenden Teilprozessen, die den Korrosionsprozess werkstoff- und umgebungsbedingt dominieren können, besitzt bei mehrdimensionalen Probengeometrien der so genannte „shrinking core effect“ einen Einfluss auf die Korrosionskinetik. Durch diesen Effekt verringert sich mit fortschreitender Korrosion die zur Verfügung stehende Reaktionsfläche und damit die pro Volumeneinheit Keramik ausgelöste Menge an Korngrenzenphase. Seine Auswirkung auf Reaktionskinetiken hängt stark von der gewählten Probengeometrie ab. Im vorangegangenen Abschnitt wurde dieser Faktor aufgrund einer plattenförmigen Probengeometrie, die in erster Näherung als Ebene betrachtet werden kann, vernachlässigt. Bei mehrdimensionalen Probengeometrien ist der shrinking core Effekt nicht mehr vernachlässigbar. Für entsprechende Korrosionsuntersuchungen sind aus dem Werkstoff SN3 zusätzlich Proben präpariert worden, die angenähert einem unendlich langen Zylinders und einer Kugel entsprechen sollen (vgl. **Tabelle 3-2** auf Seite 43).

In **Abbildung 4.2-51** sind die Ergebnisse der Korrosionstests in 1n H₂SO₄ bei 90°C mit den beschriebenen Probengeometrien wiedergegeben. Die deutlichen Unterschiede zwischen den Korrosionskinetiken, dargestellt sowohl in Abhängigkeit der Massenverluste als auch der Dicken der Korrosionsschichten, sind aufgrund der gleichen Testbedingungen und nahezu identischer Werkstoffe auf die Probengeometrien zurückzuführen. Einerseits zeigen die Platten zwar die höchsten Massenverluste, aber andererseits die geringsten Korrosionsschichtdicken. Ein umgekehrtes Bild ergibt sich für die Kugeln. Auffällig ist die mit zunehmenden Auslagerungszeiten stärker werdende Divergenz der Korrosionsschichtdicken zwischen Platten und Kugeln. Das Verhalten der zylindrischen Proben liegt in beiden Fällen zwischen dem der Platten und der Kugeln.

Im Fall der Kugeln muss berücksichtigt werden, dass sie im Gegensatz zu den anderen Probengeometrien bereits als Grünkörper mit einem Durchmesser von ca. 5mm geformt und gesintert worden sind. Bedingt durch diese geringen Abmessungen muss davon ausgegangen werden, dass die an SiO₂ verarmte Sinterhaut bei der Finishbearbeitung nicht vollständig entfernt worden ist. Damit würde die Korngrenzenphase im äußeren Teil Kugeln auch nach der endgültigen Probenpräparation einen geringeren SiO₂-Anteil besitzen als im inneren Teil der Kugel und in Säure schneller korrodieren als der innere Teil der Kugel. Vor diesem Hintergrund wird die geringfügig höhere Korrosionsrate der SN3-Proben mit kugelförmiger Geometrie im linearen Anfangsabschnitt in **Abbildung 4.2-51** verständlich.



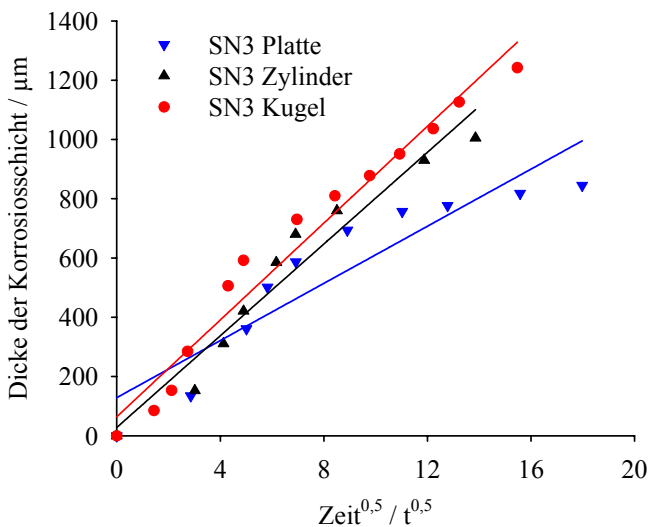
a)

b)

Abb. 4.2-51: Vergleich von Massenverluste und Korrosionsschichtdicken der geometrisch unterschiedlichen SN3-Proben (Platte, Zylinder und Kugel) in 1n H₂SO₄ bei 90°C

Die Verläufe der Korrosionsschichtdicken in **Abbildung 4.2-51** spiegeln im Vergleich zu den vom shrinking core-Effekt beeinflussten Massenverlusten ein eindeutigeres Bild der ablaufenden Prozesse wieder. Wie bei den ebenen Plattengeometrien können auch bei den Zylinder- und Kugelgeometrien eindeutige Mechanismenwechsel im Anschluss an die lineare Anfangsphase der Korrosionskinetik beobachtet werden. Allerdings sind die Degressionen der Korrosionsgeschwindigkeiten bei den Zylinder- und Kugelgeometrien deutlich schwächer ausgeprägt als dies bei den plattenförmigen Proben der Fall ist. Eine Auftragung der Korrosionsschichtdicken gegen die Zeit in der Potenz 0,5 gibt im Fall einer linearen Abhängigkeit Aufschluss über das Vorhandensein einer Diffusionskontrolle (**Abb. 4.2-52**). Eine lineare Regression der Daten ist in geeigneter Weise mit Gleichung 4.13 möglich.

$$d_{korr} = k_D \cdot t^{0,5} + C \quad \text{Gl. 4.13}$$



Ergebnisse der Regression nach Gl. 4.13 für :

Platte: $k_D = 48 \pm 7$
 $C = 129 \pm 71$
 $R^2 = 0,86$

Zylinder: $k_D = 77 \pm 7$
 $C = 28 \pm 53$
 $R^2 = 0,95$

Kugel: $k_D = 81 \pm 5$
 $C = 64 \pm 39$
 $R^2 = 0,97$

Abb. 4.2-52: Auftragung der Korrosionsschichtdicken aus Abbildung 4.2-50b gegen $t^{0,5}$

Bei dieser Darstellung der Korrosionsdaten spricht bereits der S-förmige Verlauf aller drei Kinetiken für eine systematische und nichtstatistische Abweichung von einem linearen Verhalten. So besitzen die berechneten Koeffizienten für die Achsenabschnitte (C) in **Abbildung 4-52** derart hohe Standardabweichungen, dass von keiner befriedigenden linearen Abhängigkeit der Korrosionsschichtdicke von Gleichung 4.13 gesprochen werden kann. Im Fall der plattenförmigen Geometrie kommt noch ein vergleichsweise geringer Korrelationskoeffizient hinzu. Damit wird deutlich, dass bei keiner der untersuchten Probengeometrien die Kontrolle der Korrosion über einen längeren Auslagerungszeitraum hinweg ausschließlich über einen Diffusionsprozess mit konstantem Diffusionskoeffizienten stattgefunden hat.

Abbildung 4.2-53 vergleicht das Auslaugungsverhalten der geometrisch ebenen und der kugelförmigen SN3 Proben in 1n H₂SO₄ bei 90°C.

In **Abbildung 4.2-15** konnte über die Verläufe der Auslaugungsgrade (mg pro cm³ korrodiertes Volumen) gezeigt werden, dass bei Keramiken mit ausgeprägter Passivierung die Menge an ausgelaugter Korngrenzenphase mit zunehmender Dicke der Korrosionsschicht deutlich abnimmt. Bei fehlender Passivierung hingegen bleibt der Auslaugungsgrad der Keramik auf einem annähernd konstanten Niveau.

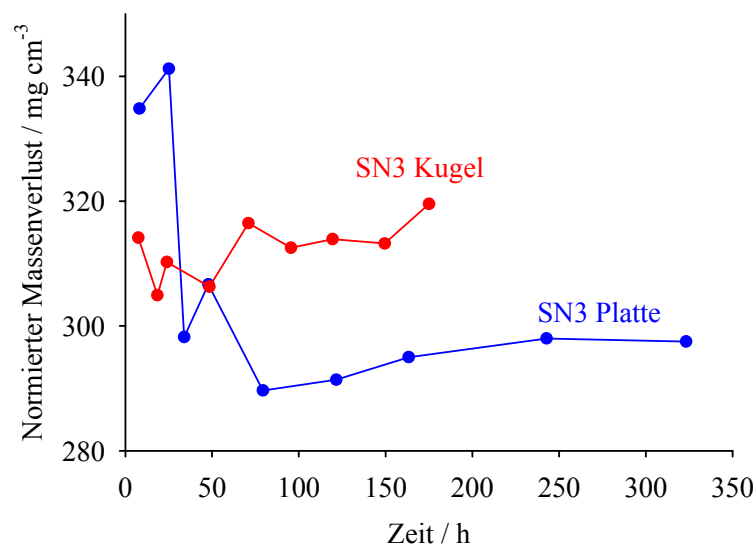


Abb. 4.2-53: Vergleich der auf das korrodierte Volumen bezogenen Auslaugungsgrade von SN3 Platten und SN3 Kugeln in 1n H₂SO₄ bei 90°C

Der Auslaugungsgrad der SN3 Platten geht von ursprünglichen 340 mg cm⁻³ auf ein Niveau von etwa 300 mg cm⁻³ nach ca. 50h Auslagerung entsprechend dem Zeitpunkt beginnender Passivierung zurück. Eine derartige Reduktion des Auslaugungsgrades am Beginn der Korrosion kann bei den SN3-Kugeln nicht beobachtet werden. Die ausgelaugten Mengen an Korngrenzenphase liegen fast während des gesamten Korrosionsprozesses auf einem Niveau von über 310 mg cm⁻³, welches ab einer Auslagerungsdauer von etwa 50h das Niveau der SN3-Platten

deutlich überschreitet. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Auslaugung der Korngrenzenphase bei den Kugeln vollständiger als bei den Platten geschieht. In der Korrosionsschicht von ebenen Probengeometrien verbleibt damit ein höherer Anteil an Reststrukturen der Korngrenzenphase.

Eine weitere Möglichkeit zur Modellierung der Korrosionskinetiken bieten die in Abschnitt 2.3 vorgestellten Festkörperreaktionsmodelle, die eine „mixed reaction control“, d.h. die Überlagerung einer Reaktions- und einer Diffusionskontrolle bei verschiedenen Geometrien berücksichtigen. In Abschnitt 4.2.4.3 ist bereits das entsprechende Modell für eindimensionale Geometrien (Gl. 2.25) auf Werkstoffe mit und ohne Ausbildung einer Passivierungsphase angewendet worden. Für den Vergleich mit den Modellen für mehrdimensionale Geometrien ist diese Beziehung in parabolischer Form nach Gleichung 2.15 angewendet worden (vergleiche auch Anhang 2). Die Korrosionsschichtdicken in **Abbildung 5.2-51b** sind über Gleichung 2.8 in die auf das Volumen bezogenen Umsätze umgerechnet worden. Diese Korrosionsumsätze sind in **Abbildung 4.2-54** zusammen mit den Ergebnissen der Regressionsrechnungen für die drei Probengeometrien dargestellt.

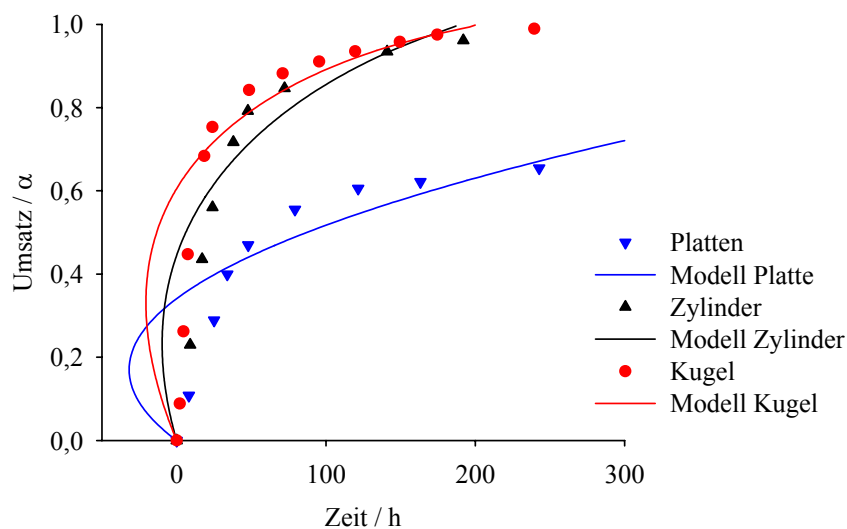


Abb. 4.2-54: Anwendung der Korrosionsumsätze aus Abbildung 4.2-48 auf die Festkörperreaktionsmodelle für verschiedene Geometrien unter Annahme einer „mixed reaction control“ (Vergleiche **Tabelle 4-11** auf Seite 123)

In **Tabelle 4-11** sind neben den Modellgleichungen die numerischen Werte der beiden Modellparameter a und b sowie die Korrelationskoeffizienten aufgelistet. Da jedes dieser Modelle zwei Konstanten beinhaltet, musste für die Regressionsrechnung das Programmpaket Sigmaplot v7.0 der Firma SPSS verwendet werden, welches die Modelle in der in **Tabelle 4-11** angegebenen Form mit dem Umsatz α als unabhängiger und der Zeit t als abhängiger Variable verarbeiten kann. Die angegebenen Koeffizienten dieser Modelle besitzen zum einen große Standardabweichungen und zum anderen nimmt in jedem Modell einer der Koeffizienten a oder b einen negativen Wert an, was durch ihre Definition physikalisch keinen Sinn ergibt [Fra3]. Aus dem Versagen der Modelle,

die Korrosionskinetiken korrekt zu beschreiben, kann geschlossen werden, dass bei jeder der untersuchten Probengeometrien unter den gewählten Versuchsbedingungen eine Passivierung eingetreten ist.

Tab. 4-11: Numerische Ergebnisse der Regressionsanalysen aus **Abbildung 4.2-55**

Probengeometrie	Koeffizienten / h	R ²
Platte: $t = 0,5 \cdot b \cdot \alpha^2 + a \cdot \alpha$	a: -373 ± 174 b: 2190 ± 590	0,840
Zylinder: $t = \left(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}\right) \cdot a + \left(\alpha + (1 - \alpha) \cdot \ln(1 - \alpha)\right) \cdot b / 4$	a: -161 ± 85 b: 1386 ± 365	0,908
Kugel: $t = \left(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}\right) \cdot a - \left(\frac{\alpha}{3} - 1 + \sqrt[3]{(1 - \alpha)^2}\right) \cdot b$	a: 1441 ± 48 b: -1423 ± 55	0,996

4.2.5.5 Einfluss der Säurekonzentration auf das Korrosionsverhalten

Analoge Modellbetrachtungen wie im vorangegangenen Abschnitt aufgezeigt, lassen sich auf die Korrosionskinetiken des Werkstoffes SN3 variierend konzentrierter H₂SO₄ anwenden. Mit der Annahme, dass der Biegebruchstab eine zweidimensionale Geometrie darstellt, können in erster Näherung die entsprechenden Reaktionsmodelle für zylindrische Geometrien angewendet werden. Anstatt der in **Abb. 4.2-16a** (S. 83) dargestellten Massenverluste werden auch hier die aus den Korrosionsschichtdicken berechneten Korrosionsumsätze (α) verwendet.

Zunächst erfolgt eine Betrachtung der Korrosionskinetiken mit den jeweiligen Einzelmodellen für eine Reaktions- und eine Diffusionskontrolle (Gl. 2.13 und Gl. 2.14) über eine linearisierte Darstellungsform der Daten. Dafür werden die Korrosionsumsätze mit den Modellausdrücken in den Gleichungen 2.13 und 2.14 umgerechnet.

$$1 - \sqrt{1 - \alpha} = t \cdot k_R \quad \text{Gl. 2.13}$$

$$(1 - \alpha) \cdot \ln(1 - \alpha) + \alpha = t \cdot k_D \quad \text{Gl.2.14}$$

In **Abbildung 4.2-55** sind die Auftragungen für die Ergebnisse der Korrosionstests in 0,1n H₂SO₄ bei 90°C zu sehen. Es wird deutlich, dass eine lineare Regression für einen reaktionskontrollierten Prozess bereits nach etwa 50h signifikant von den experimentellen Daten abweicht. Würde der gesamte Korrosionsvorgang bis zu einer Auslagerungsdauer von 300h einer Reaktionskontrolle unterliegen, müssten alle Datenpunkte auf der gestrichelten Gerade liegen. Nach Prosser ist auch eine leichte Krümmung derartiger experimenteller Daten als signifikant zu betrachten, falls das angewendete Modell einen linearen Verlauf erwartet und die Messpunkte nicht zufällig um die

entsprechende lineare Regressionsgerade streuen [Pro1].

Im Gegensatz dazu zeigt eine lineare Regression für die Annahme einer Diffusionskontrolle ab einer Auslagerungsdauer von 0h bis hin zu 300h eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, wenn im Anfangsbereich eine geringe Abweichung zugelassen wird. Die Abweichung bis zu einer Auslagerungsdauer von 34h kann nach Prosser dadurch erklärt werden, dass jeder Korrosions- bzw. Reaktionsprozess zumindest in der Anfangsphase durch eine Reaktionskontrolle dominiert wird, da sich noch keine ausreichend dicke Diffusionsschicht ausgebildet hat [Pro1].

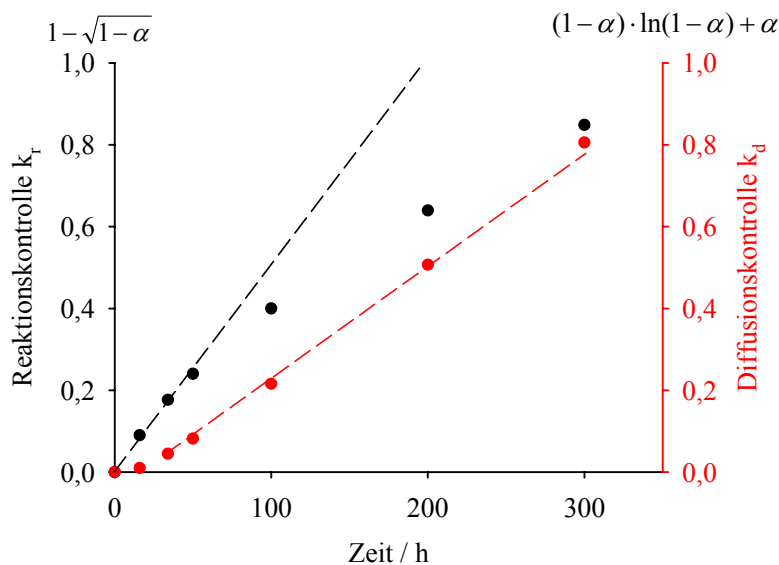


Abb. 4.2-55: Verläufe der Korrosionsumsätze von SN3-Biegebruchstäben in $0,1\text{N H}_2\text{SO}_4$ bei 90°C entsprechend eines rein reaktionskontrollierten und eines rein diffusionskontrollierten Korrosionsprozesses

Für höhere H_2SO_4 -Konzentrationen ergeben sich Korrosionsverläufe, wie sie für Si_3N_4 -Werkstoffe mit geringen SiO_2 -Gehalten in der Korngrenzenphase in $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ bei Temperaturen von 90°C und höher typisch sind (vergleiche auch: **Abb. 4.13**, **Abb. 4.2-1a**). Eine Auftragung der Korrosionsumsätze der Messergebnisse in $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ entsprechend der Gleichungen 2.13 und 2.14 ist in **Abbildung 4.2-56** wiedergegeben.

Es wird deutlich, dass ein reaktionskontrolliertes Korrosionsverhalten (schwarz) nur im Anfangsbereich bis etwa 50h vorherrscht. Bei längeren Auslagerungszeiten knickt die schwarze Kurve noch wesentlich stärker ab als in **Abbildung 4.2-55**. Weiterhin kann im Gegensatz zu **Abbildung 4.2-55** bei der Auftragung entsprechend einer Diffusionskontrolle (rot) kein eindeutiger linearer Bereich festgelegt werden, der zumindest partiell für eine Gültigkeit dieser Gesetzmäßigkeit sprechen würde. Eine lineare Regression zwischen 16h und 300h Auslagerungsdauer ergibt einen R^2 Wert von nur 0,82.

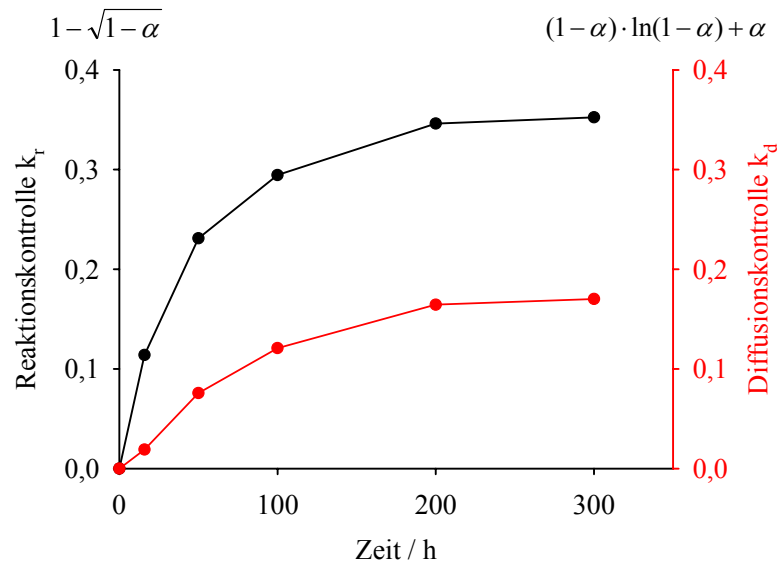


Abb. 4.2-56: Verläufe der Korrosionsumsätze von SN3-Biegebruchstäben in 1,0n H_2SO_4 bei 90°C (Abb. 4.16a) entsprechend eines rein reaktionskontrollierten (schwarz) und eines rein diffusionskontrollierten (rot) Korrosionsprozesses

Im nächsten Schritt werden die in 1,0n, 0,1n und 0,0137n Säure bei 90°C gemessenen Korrosionskinetiken unter der Annahme einer „mixed reaction control“ nach Gleichung 2.16 für zylindrische Probengeometrien einer Regressionsrechnung unterzogen (**Abb. 4.2-57**). Die numerischen Ergebnisse der Regressionsrechnung zeigt **Tabelle 4-12**. Diese Beobachtungen unterstützten die angenommenen Reaktionsmechanismen.

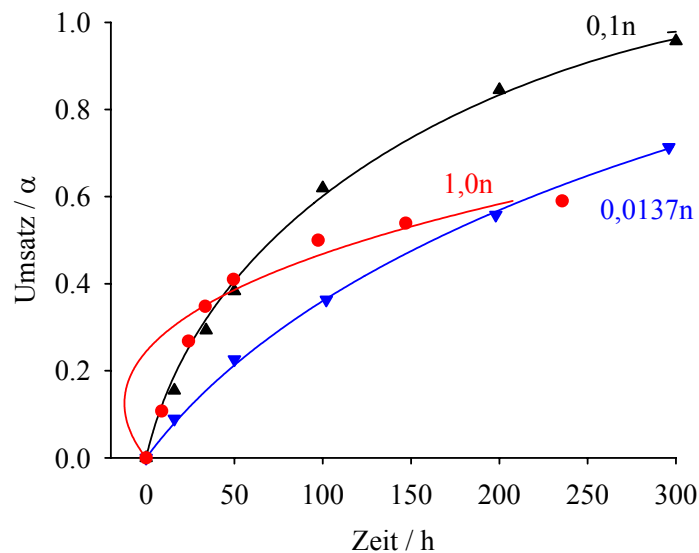


Abb. 4.2-57: Regressionsanalysen der Korrosionsumsätze von SN3 (Biegebruchstäbe) unter der Annahme einer „mixed reaction control“ nach Gleichung 2.16 ; Bedingungen : 0,0137n, 0,1n und 1,0n H_2SO_4 bei 90°C

Tab. 4-12: Numerische Ergebnisse der Regressionsanalyse aus Abbildung 4.2-19

Säurekonzentration	Koeffizient a / h	Koeffizient b / h	R ²
0,0137n	365 ± 23	362 ± 34	0,999
0,1n	113 ± 25	248 ± 27	0,998
1,0n	-514 ± 207	1149 ± 274	0,892

Im Falle der 1,0n Säure versagt das Modell, da für bestimmte Bereiche des Umsatzes negative Auslagerungszeiten berechnet werden. Zudem wird für den Koeffizienten a ein negativer Wert ermittelt, der unter den gegebenen Bedingungen keinen physikalischen Sinn ergibt. Hinzu kommen die großen Standardabweichungen der Koeffizienten a und b. Dagegen ergeben sich sinnvolle Werte für die Parameter und gute Korrelationskoeffizienten, wenn man die Ergebnisse in 0,1n und 0,0137n Säure betrachtet. Im Vergleich zu dem in 1,0n Säure gemessenen Ergebnis, fallen bei diesen Kinetiken die deutlich weniger degressiv ausgeprägten Verläufe auf, was auf die Abwesenheit eines messbaren Passivierungsprozesses hindeutet. Zusätzlich ergeben sich in 0,1n Säure deutlich höhere Auslaugungsgrade als in 1,0n Säure (**Abb. 4.2-58**).

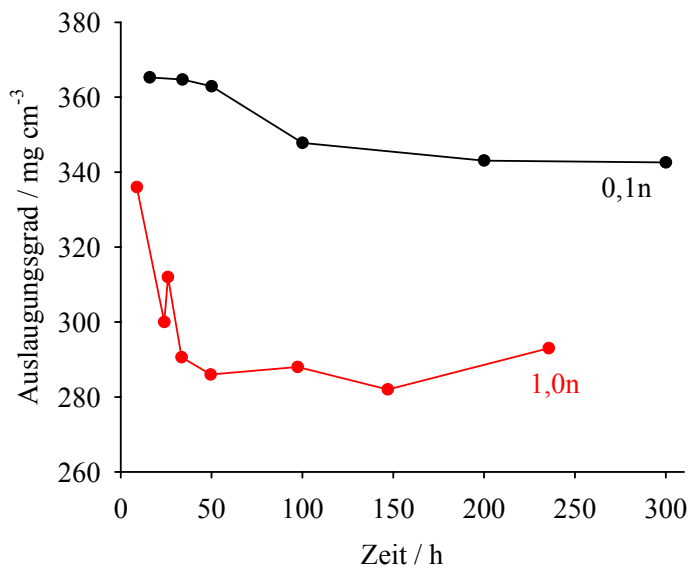


Abb. 4.2-58: Auslaugungsverhalten der SN3 Biegebruchstäbe in 0,1n und 1,0n H₂SO₄ bei 90°C

5. Diskussion und Interpretation der Ergebnisse

Als Basis für eine umfassende Interpretation der Ergebnisse dient eine vergleichende Betrachtung der Struktur der Korrosionsschichten und ihre Auswirkungen auf das Korrosionsverhalten. Daher soll im ersten Abschnitt der Diskussion auf diese Fragestellungen eingegangen werden. Gleichzeitig werden die Unterschiede in der Ausbildung der Korrosionsschichten bei den Gläsern und in den amorphen Korngrenzenphasen beleuchtet. Auf dieser Basis können dann Zusammenhänge zwischen Werkstoffzusammensetzung und Mikrostruktur einerseits und dem Korrosionsverhalten unter verschiedenen Bedingungen andererseits sowie den ihnen zugrunde liegenden Ursachen aufgezeigt werden.

5.1 Morphologie der Korrosionsschicht und Korrosionsmechanismen

Die Korrosionsstabilität in fluoridfreien Säuren wird primär durch die Stabilität der Korngrenzenphase bestimmt. In der Anfangsphase der Korrosion herrscht weitestgehend die grenzflächenkontrollierte Auflösung der in den Tripelpunkten lokalisierten Korngrenzenphase vor. Die Bestandteile der Korngrenzenphase werden zum Großteil über Diffusionsprozesse aus dem korrodierten Gefüge entfernt und es bildet sich eine poröse, aus Si_3N_4 -Körnern bestehende Korrosionsschicht (**Abb. 5.1-1a**). Bedingt durch die in Säure extrem stabilen intergranularen Korngrenzenfilme sind die Si_3N_4 -Körner auch im korrodierten Zustand fest miteinander verbunden. Die Festigkeit dieses korrodierten Gefüges kann nach Herrmann selbst bei annähernd vollständig korrodierten Proben noch bis zu 500MPa betragen [Her9, Pet1]. In Abhängigkeit von Werkstoffzusammensetzung und Korrosionsbedingungen verändert sich der Transportweg bzw. die Dicke der Korrosionsschicht für die ausgelaugten Bestandteile unterschiedlich schnell. Unter geeigneten Bedingungen kann ein Teil der gelösten und hydratisierten SiO_2 Bestandteile in den Korngrenzenzwickeln zurückgehalten werden und sich dort über Repolymerisationsprozesse als ein Gel anreichern. Diese Anreicherung vollzieht sich überwiegend im Innern der korrodierten Phase und resultiert in der Ausbildung einer zweiten Korrosionsschicht (**Abb. 5.1-1b**). Auf die Charakteristika und Eigenschaften dieser Schichten wird noch detailliert eingegangen.

Als zusätzlicher Vorgang bei einem korrosiven Angriff in wässrigen Medien muss eine geringe Reaktivität der Si_3N_4 -Körner selbst in Betracht gezogen werden. Auch wenn im Verlauf dieser Arbeit von einem inerten Verhalten der Si_3N_4 -Körner gegenüber der Säure ausgegangen wurde, darf ihre Neigung zur Oberflächenhydratation nicht vernachlässigt werden. In Anbetracht der großen spezifischen Oberflächen, die in den porösen Korrosionsschichten existieren, besitzt selbst eine nur wenige nm dicke Hydratationsschicht einen messbaren Einfluss auf den Massenverlust, wie eine Modellrechnung im Anhang bestätigt (Anhang 3).

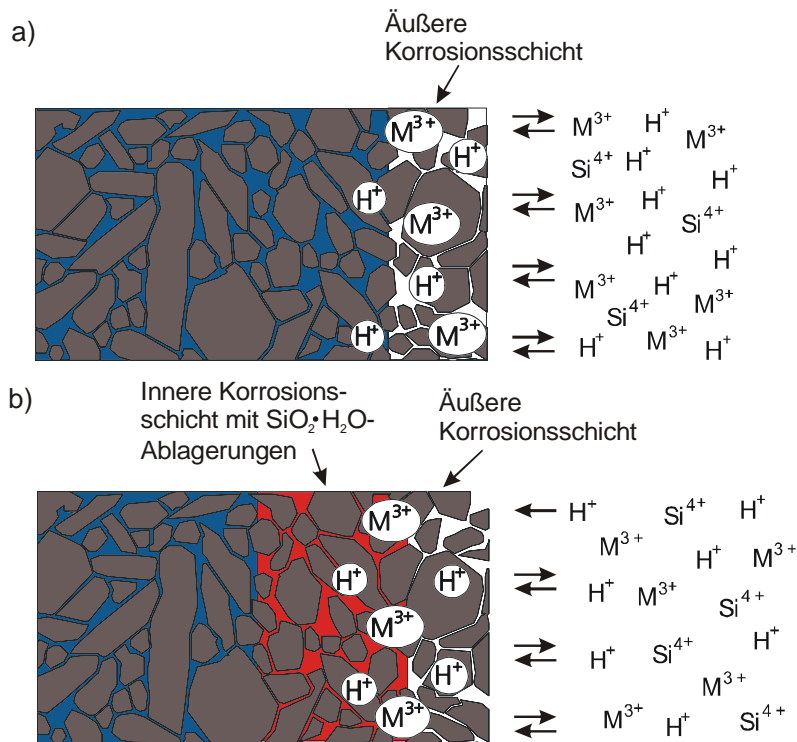


Abb. 5.1-1: Schematische Entwicklung der Korrosionsschichten von gasdruckgesinterten Si₃N₄-Keramiken in verdünnten Säuren

Erkenntnisse über die ablaufenden Korrosionsmechanismen lassen sich gut aus den zeitabhängigen Verläufen des Korrosionsumsatzes entnehmen. Insgesamt konnten im Rahmen der Untersuchungen vier charakteristische Korrosionsverläufe gefunden werden (**Abb. 5.1-2**).

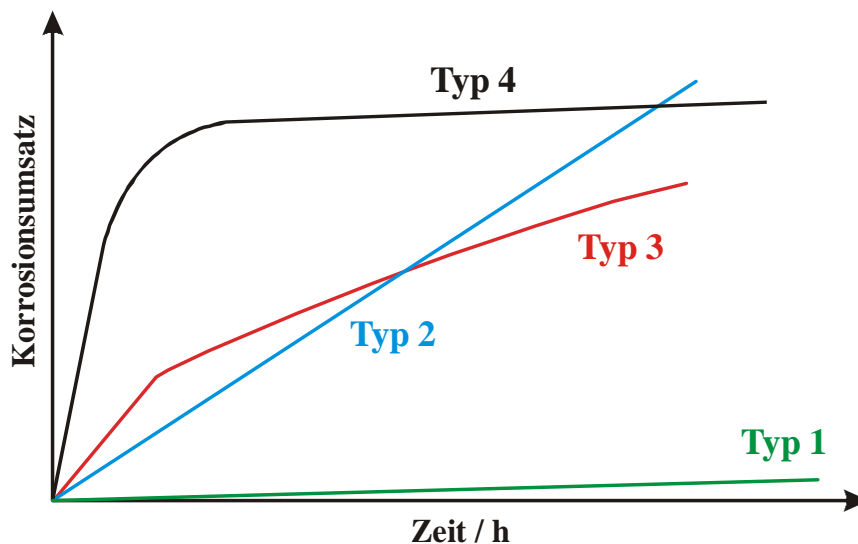


Abb. 5.1-2: Schematische Darstellung der typischen Korrosionskinetiken von Si₃N₄-Keramiken in Säuren

Typ 1:

Hochstabile Si₃N₄-Werkstoffe, wie SN1 und SN2 mit SiO₂-reichen MgYSiAlON-Korngrenzenphasen um 5 Vol.-%, zeigen eine Korrosionskinetik vom **Typ 1**, die mit

Gesetzmäßigkeiten der Glaskorrosion beschrieben werden kann. Hierbei kommen entweder die Überlagerung eines grenzflächen- und eines diffusionskontrollierten Prozesses (Gl. 2.24 bzw. Gl. 2.25) oder eine rein lineare Beziehung mit zusätzlichen Prozessen in der Anfangsphase zur Anwendung. Bei diesen Werkstoffen sind die Vernetzungsgrade in der Glasstruktur der amorphen Korngrenzenphase so hoch, dass die Auflösung der Netzwerkstruktur extrem langsam erfolgt. Hinzu kommt, dass die korrodierten Strukturen der Korngrenzenphase im Gegensatz zu einem reinen Glas durch die umgebende Matrix aus Si_3N_4 -Körnern mechanisch stabilisiert werden. Ihre Korrosionsraten unterschreiten unter Berücksichtigung eines etwa 5%igen Volumenanteils an Korngrenzenphase die Auflösungsgeschwindigkeit des stabilsten untersuchten YSiAlON Glases noch um den Faktor 50. Aufgrund der geringen Dicke der sich ausbildenden Korrosionsschicht ist der Korrosionsverlauf in diesem Fall mit den üblichen kinetischen Gleichungen der Glaschemie zu beschreiben. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass es mit fortschreitender Korrosion zur Abweichung von linearen Zeitgesetzen entsprechend einer Kinetik vom Typ 3 oder 4 kommt. Grund hierfür kann eine Umstrukturierung der hydratisierten SiO_2 -Phase in den Zwickeln sein.

In den folgenden Abschnitten sollen die unterschiedlichen Korrosionsverläufe der weniger stabilen Keramiken und ihre Ursachen erläutert werden. Kinetiken der Typen 2 und 4 sind am häufigsten aufgetreten, Typ 3 dagegen nur in Ausnahmefällen.

Typ 2:

Im Fall eines solchen linearen Korrosionsverlaufes stellt die grenzflächenkontrollierte Auflösung der Korngrenzenphase entsprechend einer Reaktion 1. Ordnung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Hierfür sprechen auch die Werte der Aktivierungsenergien, die für diesen Prozess ermittelt wurden (51 bis 69 kJ mol^{-1}). Ähnliche Werte werden in verschiedenen Literaturstellen für die grenzflächenkontrollierte Korrosion von Si_3N_4 -Keramiken in Säuren angegeben [Sat4, Shi2, Sha1].

In dieser Phase besteht zum einen die Möglichkeit, dass nahezu sämtliche gelösten Bestandteile der Korngrenzenphase in das Korrosionsmedium transportiert und eine Korrosionsschicht ausgebildet wird, die fast frei von Ablagerungen ist (**Abb. 5.1-1a**). Ein analoges Korrosionsverhalten in Säuren bzw. in wässrigen Medien allgemein findet man bei silikatischen Gläsern, wenn die Auflösung der netzwerkbildenden Matrix den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt darstellt. Auch dann werden Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze 1. Ordnung zur Charakterisierung des Degradationsprozesses angewendet [Hel2, Wil1, Dor1, Wall, Gra1]. So ein Verhalten wurde für Oxidnitridgläser in 1n H_2SO_4 beobachtet, die in ihrer Zusammensetzung den Korngrenzenphasen der Si_3N_4 -Keramiken ähnlich sind.

Zum anderen kann auch im Fall einer vollständig linearen Kinetik unter bestimmten Bedingungen eine zweite, innere Korrosionsschicht mit $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Ablagerungen entstehen. Allerdings sind die Auswirkungen dieser Ablagerungen zu gering, als dass deutliche Abweichungen von einem

linearen Degradationsverhalten, d.h. ein Wechsel im Korrosionsmechanismus, zu beobachten wäre. Diese Thematik wird in Abschnitt 5.2 eingehender behandelt.

Typ 3:

Kinetiken diesen Typs wurden nur in wenigen Fällen gemessen. Auch hier liegt innerhalb der linearen Anfangsphase eine Reaktionskontrolle des Gesamtprozesses durch die Auflösung der Korngrenzenphase vor. Mit fortschreitender Korrosion tritt dieser Prozess entweder zugunsten einer Diffusionskontrolle oder einer weiteren, langsameren Reaktion in den Hintergrund. In der Literatur sind ähnliche Verläufe an quaderförmigen Proben bzw. an Biegebruchstäben gemessen und als rein diffusionskontrollierte Korrosionsprozesse interpretiert und auch modelliert worden [Shi2, Mon1, Sat4, Sha1]. Ergebnisse eigener Regressionsanalysen dieser Kinetiken lassen keine eindeutigen Schlussfolgerungen zu, ob der zweite Abschnitt der Kinetik einer Diffusionskontrolle oder einer chemischen Reaktion 1. Ordnung gehorcht. Formal betrachtet würde das Gesetz einer reinen Diffusionskinetik zwar zur Beschreibung des Gesamtprozesses ausreichen. Allerdings wäre diese Betrachtungsweise nicht korrekt, da zumindest die Anfangsphase einem grenzflächenkontrollierten Reaktionsgesetz gehorcht.

Untersuchungen der Korrosionsschicht mittels SEM haben deutlich gezeigt, dass der Mechanismenwechsel auch bei dieser Kinetik mit der Ausbildung der sauerstoffreichen inneren Korrosionsschicht in Zusammenhang zu bringen ist. Da es aber ungeachtet der $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Anreicherungen zu keiner Passivierung kommt, ist anzunehmen, dass sich die Ablagerungen durch eine porösere bzw. offenere Struktur von den Ablagerungen unterscheiden, wie sie bei einer effektiven Passivierung ausgebildet werden. Analoge Korrosionskinetiken sind bei den stabileren Oxidnitridgläsern in 6n H_2SO_4 bei 90°C aufgetreten. Trotz einer ausreichend dicken Korrosionsschicht, bestehend aus polymerisierten Kieselsäureverbindungen, konnten keine eindeutigen Abweichungen von einer reaktionskontrollierten und damit linearen Degradation des Glasnetzwerkes beobachtet werden. Aber auch unter diesen Bedingungen kommt es zu einem Abknicken sowohl der Abhängigkeiten der Massenverluste wie auch der Korrosionsschichtdicken von der Zeit. Unter diesen Gesichtspunkten erscheint es am plausibelsten, die grenzflächenkontrollierte Auflösung der repolymerisierten Kieselsäurestrukturen in der inneren Korrosionsschicht als den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang anzunehmen.

Typ 4:

Bei diesen Korrosionskinetiken kommt es im Anschluss an die lineare Anfangsphase zu einer starken Degression der Korrosionsgeschwindigkeit, die mit einer Passivierung verbunden ist. Nur innerhalb des relativ kurzzeitigen linearen Anfangsbereiches dieser Korrosionskinetik dominiert die grenzflächenkontrollierte Auflösung der Korngrenzenphase den Gesamtprozess (Kinetik Typ 2). Verantwortlich für die Passivierungsprozesse sind verzögerte Stofftransportvorgänge in einer

genügend dicken Korrosionsschicht sowie die Polymerisationsneigung gelöster Kieselsäurestrukturen in sauren Umgebungen. In den folgenden Abschnitten werden diese Prozesse und ihre Auswirkungen auf das Korrosionsverhalten detailliert erläutert.

Mit zunehmender Dicke der Korrosionsschicht verlangsamt sich entsprechend dem Fick'schen Gesetz die Diffusionsgeschwindigkeit der gelösten Bestandteile der Korngrenzenphase, wodurch im Bereich der Korrosionsfront eine Zone mit erhöhter Konzentration an gelösten $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Strukturen entsteht. Zusätzlich können diese Verbindungen auf ihrem Weg durch die Korrosionsschicht leicht an den Silanolgruppen der hydratisierten Si_3N_4 -Körner adsorbiert werden. Unter der Annahme dass diese Adsorptionsprozesse reversibel sind, können diese Strukturen auch wieder desorbieren. Wenn man diese Vorgänge mit den aus der Chromatographie bekannten, multiplen Adsorptions- und Desorptionsmechanismen vergleicht, ist es gut vorstellbar, dass die Kieselsäurestrukturen im Vergleich zum Aluminium und zum Yttrium verzögert durch die Korrosionsschicht transportiert werden. Parallel zu den Sorptionsprozessen existiert die Polymerisationsneigung von Kieselsäureverbindungen in sauren Umgebungen, was eine feste Bindung der Kieselsäurestrukturen an den Si_3N_4 -Körnern begünstigt.

Eigene EDX-Analysen der Korrosionsschichten belegen einen deutlich höheren Sauerstoffgehalt der inneren Korrosionsschicht gegenüber der äußeren Schicht. Der Sauerstoffgehalt kann als direkt proportionale Messgröße für $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Ablagerungen in den Zwickeln betrachtet werden. Seipel et al. haben über line scans mittels WDX an passivierten Korrosionsschichten die Konzentrationsprofile der gelösten Bestandteile der Korngrenzenphase Yttrium, Aluminium und Sauerstoff vermessen [Sei2]. Sie konnten nachweisen, dass sich Konzentrationsänderungen der Elemente Yttrium und Aluminium auf eine nur wenige μm dicke Schicht im Bereich der inneren Korrosionsfront beschränken (**Abbildung 5.1-3**). Für den Sauerstoffgehalt dagegen wird ein Konzentrationsgradient gemessen, der sich über einen großen Bereich der inneren Korrosionsschicht hinweg erstreckt.

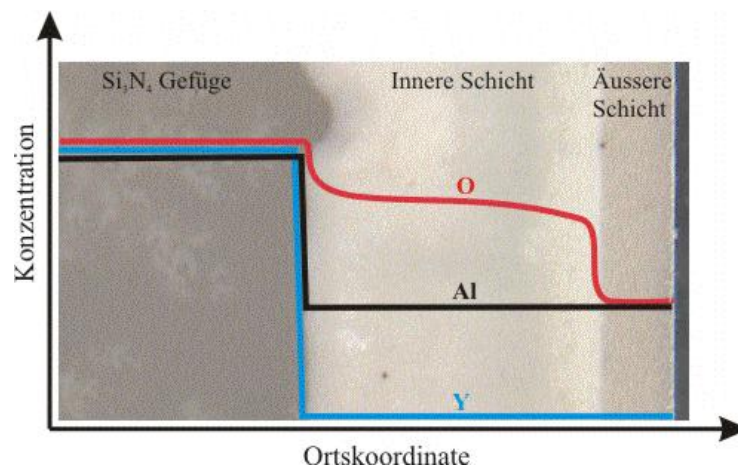


Abb. 5.1-3: Schematische Konzentrationsgradienten der Elemente Yttrium, Aluminium und Sauerstoff (bzw. $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Verbindungen) innerhalb der Korrosionsschicht

Basierend auf diesen Erkenntnissen nimmt auch Seipel eine Einteilung der korrodierten Bereiche in eine sauerstoffreiche innere und sauerstoffarme äußere Schicht vor [Sei3]. Demnach entsteht bei dem Werkstoff SN0 in 1n H₂SO₄ bei 90°C erst mit Beginn des degressiven Korrosionsverlaufes nach etwa 25h eine Doppelschicht (**Abb. 5.1-4**). Bei geringeren Korrosionstiefen liegt ausschließlich eine sauerstoffarme Schicht vor. Damit ist erwiesen, dass sich die in den mikroskopischen Aufnahmen erkennbaren Ablagerungen, d.h. die zweite innere Korrosionsschicht, durch Polymerisationen von gelösten und adsorbierten SiO₂·nH₂O-Strukturen bilden. Mittels TEM-Untersuchungen konnten die SiO₂-Ablagerungen auch eindeutig sichtbar gemacht werden (vgl. Abbildung 4.2-38 auf Seite 106).

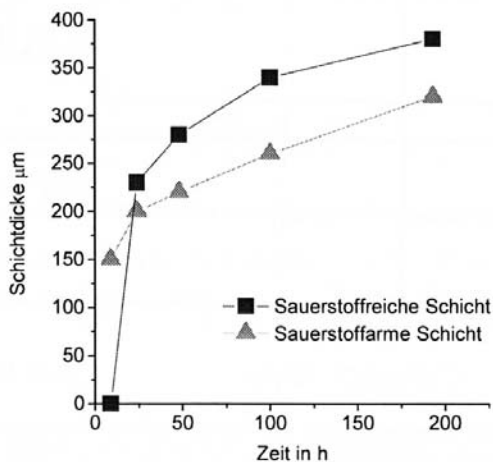


Abb. 5.1-4: Vergleich der zeitlichen Entwicklung von innerer sauerstoffreicher und äußerer sauerstoffarmer Korrosionsschicht beim Werkstoff SN0 in 1n H₂SO₄ bei 90°C [Sei3] Es handelt sich bei SN0 um den identischen Si₃N₄-Werkstoff der in dieser Arbeit verwendet wurde

Diese Polymerisationsreaktionen gehen in den meisten beobachteten Fällen soweit, dass die Transportwege für die gelösten Ionen im Bereich der inneren Korrosionsfront regelrecht blockiert werden und eine Passivierung eintritt. Als Folge davon gehorcht der Korrosionsverlauf einer Kinetik vom Typ 4. Innerhalb der Passivierungsphase verlangsamt sich der Korrosionsfortschritt sehr stark, kommt aber nicht zum vollständigen Stillstand. In diesem Abschnitt bestimmt die Auflösung der Ablagerungen in den Korngrenzenzwickeln die Gesamtgeschwindigkeit des Korrosionsprozesses. Eine korrekte Beschreibung solcher Korrosionskinetiken mit bekannten Festkörperreaktionsmodellen ist weder partiell noch vollständig in befriedigender Weise möglich. Diese Modelle berücksichtigen als langsamsten Prozess entweder eine grenzflächenkontrollierte Reaktion erster Ordnung oder einen Diffusionsprozess mit der Ordnung 0,5. Der mit beginnender Passivierung eintretende zusätzliche Mechanismenwechsel führt einen dritten Prozess als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein, der in diesen Ansätzen nicht mehr impliziert ist. Als geeigneter Ansatz wäre nur noch eine numerische Lösung denkbar. In der Literatur konnten einige Quellen gefunden werden, in denen ähnliche Korrosionskinetiken von Si₃N₄-Keramiken angegeben

wurden [Kan1, Ver1, Ara1, Str2, Her3, Her4]. Allerdings sind keine Ansätze zu ihrer Modellierung vorhanden.

Die zuvor beschriebenen Vorgänge, die zur Ausbildung von Kieselsäureablagerungen im Innern der Korrosionsschicht führen, sind hauptverantwortlich für die Unterschiede im Korrosionsverhalten der Oxidnitridgläser und der Si_3N_4 -Keramiken. Im Fall der Gläser geschieht der Abtransport der gelösten Kieselsäurestrukturen in $1\text{ n H}_2\text{SO}_4$ in das umgebende Medium im Vergleich zur Korrosionsgeschwindigkeit des intakten Glasnetzwerkes so schnell, dass in ausreichend kurzer Zeit wieder durch Repolymerisationsvorgänge kein zusammenhängendes Netzwerk aus Kieselsäurestrukturen entstehen kann. Solche, die Korrosion stark verlangsamen SiO_2 -Gele treten erst während der Behandlung der Gläser in konzentrierteren Säuren ($\geq 6\text{ n}$) auf. Unter diesen Bedingungen verlaufen die Polymerisationsreaktionen deutlich verstärkt ab.

5.1.1 Einfluss mehrdimensionaler Probengeometrien auf den Korrosionsmechanismus

Der Übergang von einer ebenen zu zylindrischen oder kugelförmigen Probengeometrie verändert das Korrosionsverhalten vor allem bei der Ausbildung der Passivierungsphase. Diese erfolgt bei den zylinder- und kugelförmigen Proben zwar wesentlich schwächer als bei den plattenförmigen Proben, allerdings führt die Anwendung von Reaktionsmodellen mit „mixed reaction control“ zu keinen sinnvollen Ergebnissen. Eine mögliche Ursache liegt in dem veränderten Auslaugungsverhalten der mehrdimensionalen Proben gegenüber den ebenen Probengeometrien. Durch den shrinking core-Effekt verringert sich mit zunehmendem Korrosionsfortschritt die Reaktionsfläche. Als Folge davon nimmt die pro korrodierter Volumeneinheit ausgelöste Menge an Korrosionsprodukten kontinuierlich ab. Zusätzlich führen die gegenüber den plattenförmigen Proben veränderten Diffusionswege in mehrdimensionalen Probengeometrien zu einer weiteren Verdünnung der gelösten Ionen in der Korrosionsschicht (**Abb. 5.1-5**). Damit verbleiben in den korrodierten Korngrenzenwickeln zu geringe Gehalte an Kieselsäureablagerungen, als dass ähnlich effektive Passivierungsphasen wie bei den ebenen Probengeometrien erzeugt werden.

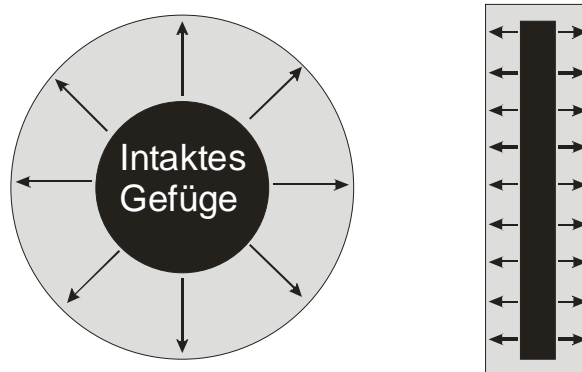


Abb. 5.1-5: Diffusionswege der gelösten Bestandteile der Korngrenzenphase in den Korrosionsschichten von Zylinder bzw. Kugel und Platte

Aus diesen Ergebnissen ergibt sich eine wichtige Konsequenz für die Durchführung von Korrosionsexperimenten allgemein. Da keramische Bauteile im Vergleich zu den Abmessungen von Korrosionsproben wesentlich größere Ausdehnungen besitzen können, sollten für die Untersuchungen von Korrosionsmechanismen auf jeden Fall plattenförmige Proben, entsprechend einer ebenen Geometrie, verwendet werden. Diese Probenform entspricht am ehesten den unter realen Bedingungen vorherrschenden Verhältnissen. Bei Verwendung von komplexeren Probengeometrien besteht selbst bei Berücksichtigung des shrinking core Effekts die Gefahr einer verfälschten Darstellung der Korrosionsmechanismen. Gleichzeitig kann dieser Effekt zur verstärkten Korrosion an Kanten und Ecken von Bauteilen führen, was bei ihrer Auslegung zu berücksichtigen ist.

5.1.2 Korrosionsmechanismen unter dem Einfluss von Fluoridionen

Ohne die Anwesenheit von Fluoridionen entscheidet im Wesentlichen der SiO_2 -Anteil in der Korngrenzenphase über das Korrosionsverhalten der Keramik in sauren Umgebungen. Fluoridionen können den Korrosionsprozess auf zwei Arten beeinflussen. Einerseits sind sie in der Lage $[\text{SiF}_6]^{2-}$ -Komplexe mit dem Silicium zu bilden, was zu einer verstärkten Auflösung sowohl des intakten Si-O-Netzwerkes wie auch der Kieselsäureablagerungen in den Zwickeln führt und den gesamten Korrosionsprozess beschleunigt. So kann weder eine passivierend wirkende $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Phase noch eine mechanisch stabile Korrosionsschicht ausgebildet werden. Die Fluoridionen sind außerdem in der Lage, die Si_3N_4 -Körner selbst aufzulösen.

Andererseits können die Fluoridionen mit den ausgelaugten Yttrium-Ionen schwerlösliches YF_3 in der Korrosionsschicht bilden. Yttriumfluorid fungiert in den Korngrenzenzwickeln als Transportbarriere für die gelösten Bestandteile der Korngrenzenphase und bewirkt so temporär eine starke Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeit.

Eine analoge Erscheinung der Passivierung durch Yttriumsalze wird in der Literatur angeführt [Bell, Sha1]. Die Bildung schwerlöslicher Yttriumphosphate in Verbindung mit einer reduzierten Korrosionsgeschwindigkeit wurde ebenso bei der Korrosion in Phosphorsäure beobachtet [Hol1].

Der Einfluss der Zusammensetzung der Korngrenzenphase auf die Dominanz der konkurrierenden Prozesse einer forcierten Netzwerkauflösung und der Passivierung durch Yttriumfluorid lässt sich anhand der KORSiN-Werkstoffe mit variierendem SiO_2 -Anteil gut verfolgen. Bei geringen SiO_2 - und hohen Y_2O_3 -Anteilen dominiert eine YF_3 -Barriere den Korrosionsprozess und reduziert den in fluoridfreien Säuren intensiveren Auslaugungsprozess der Korngrenzenphase. Mit steigendem SiO_2 -Anteil kompensieren sich die entgegengesetzten Vorgänge der Netzwerkauflösung und der Ausfällung von festem YF_3 zum Teil, was in Summe nur zu geringfügig unterschiedlichen Massenverlusten gegenüber der fluoridfreien Säure resultiert. Dies führt schließlich wieder zu der Situation in der die Zerstörung des Gefüges durch die Fluoridionen den Gesamtprozess

beherrscht. So verursachen bei SN1 und SN2 bereits geringste Dotierungen von Fluorid bei SiO₂-reichen Korngrenzen zu einem stark beschleunigten Korrosionsverhalten, was sich mit steigender Fluoridkonzentration noch verstärkt.

Im Falle eines länger andauernden korrosiven Angriffs, d.h. unter den gewählten Bedingungen mehr als 100h, tritt der zerstörerische Einfluss des Fluorids auch in SiO₂-armen und Y₂O₃-reichen Werkstoffen stärker zutage. Als Folge davon werden beschleunigte Korrosionsraten gemessen. Beginnend an der äußeren Oberfläche werden die ebenen Korngrenzenfilme zersetzt und es bildet sich eine instabile Korrosionsschicht, von der sich ganze Si₃N₄-Körner ablösen.

5.2 Einfluss der Werkstoffparameter auf die Korrosion

Als Modellwerkstoffe zur Evaluierung des Einflusses der Werkstoffzusammensetzungen auf das Korrosionsverhalten wurden zunächst YSiAlON-Gläser getestet. Sämtliche der untersuchten YSiAlON-Gläser gehorchen in 1n H₂SO₄ bei 90°C einem Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz erster Ordnung bezüglich Massenverlust und Änderung der Dicke. Analysen des Korrosionsfortschrittes dieser Gläser mittels ICP/AES sowie Untersuchungen der Glasoberflächen mittels REM und EDX bestätigen ein kongruentes Auflösungsverhalten der Glasstruktur als geschwindigkeitsbestimmenden Prozess und die Abwesenheit einer Korrosionsschicht [Hol2].

Hauptverantwortlich für die Korrosionsstabilität der Gläser in Säuren ist der Gehalt an netzwerkbildendem SiO₂. Die Erhöhung des Siliciumanteils von 55 auf 82mol-%, sowohl in Form von SiO₂ als auch Si₃N₄, führt zur Veränderung der Korrosionsrate um etwa 2 Größenordnungen. Ein Vergleich ausgewählter Glaspaarungen zeigt aber auch, dass ein höheres Aluminium-Yttrium Verhältnis zu einer erhöhten Korrosionsresistenz der Gläser führt (**Tab. 4-5** auf S. 67). Demzufolge besitzt Aluminium in der Glasstruktur nicht die gleiche Bindungscharakteristik wie das Yttrium, welches ausschließlich netzwerk wandelnd wirkt und die Stabilität der Gläser in Säuren verringert. Die linearen Kinetiken und die Abwesenheit von Korrosionsschichten in 1n H₂SO₄ ermöglichen die Korrelation der Korrosionsraten mit der Zahl der brückenbildenden Anionen (O und N) pro Netzwerk tetraeder (X-Kennwert). Eine gute lineare Abhängigkeit und vernünftige Werte für diesen Kennwert werden erzielt, wenn etwa zwei Dritteln des Aluminiumanteils netzwerkbildende Eigenschaften zugesprochen werden [Ris1] (**Abb. 5.2-1a**). Eine wesentlich schlechtere Korrelation wird bei vollständiger Vernachlässigung des netzwerkbildenden Charakters des Aluminiums erzielt (**Abb. 5.2-1b**). Explizit lässt sich die positive Wirkung des Aluminiums auf die Korrosionsresistenz anhand der Glaspaarungen mit jeweils konstantem Silicium-Gehalt (SiO₂ und Si₃N₄) aber unterschiedlichen Al₂O₃-Y₂O₃-Verhältnissen verdeutlichen, die in **Abbildung 5.2-1** farblich gekennzeichnet sind.

Glaspaarungen mit konstanten SiO_2 - und Si_3N_4 -Anteilen und variierenden Y_2O_3 - Al_2O_3 -Verhältnissen:

- 55 mol-% SiO_2
- 55 mol-% SiO_2 + 5 mol-% Si_3N_4

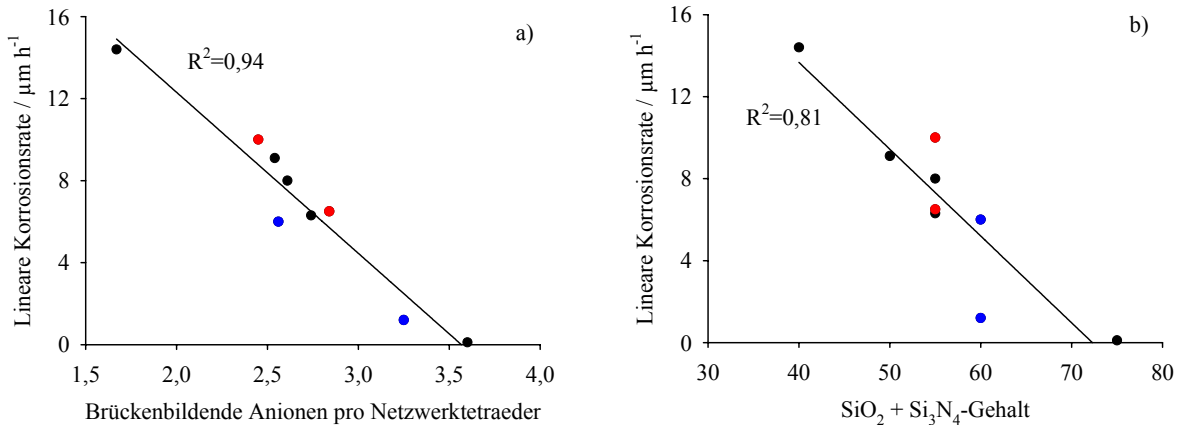


Abb. 5.2-1: Korrelation der Korrosionsraten der Glaswerkstoffe in 1n H_2SO_4 bei 90°C mit
a) der Anzahl der brückenbildenden Anionen pro Netzwerktetraeder (X-Kennwert) b) den Anteilen an SiO_2 und Si_3N_4 im Glas

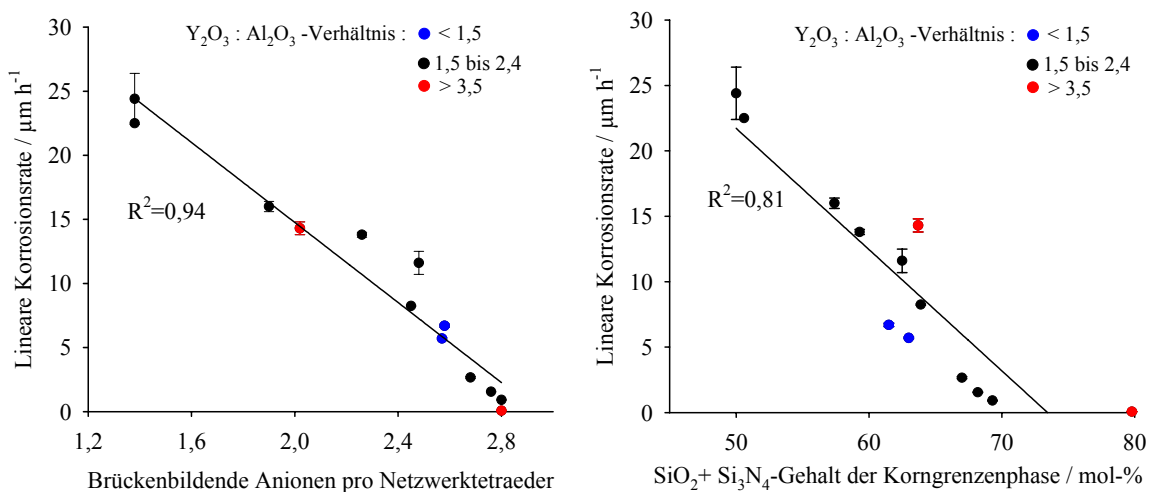


Abb. 5.2-2: Korrelation der Korrosionsraten der Glaswerkstoffe in 1n H_2SO_4 bei 90°C mit
a) der Anzahl der netzwerkbildenden Anionen (O und N) pro Netzwerktetraeder (X-Kennwert) b) dem SiO_2 - und Si_3N_4 -Anteil

Ähnlich wie bei den Gläsern führt auch bei den Si_3N_4 -Keramiken die Variation der Netzwerkbildner, insbesondere der SiO_2 -Anteil, in der Korngrenzenphase zu Veränderungen ihrer linearen Auflösungsgeschwindigkeit in der Säure um mehr als zwei Größenordnungen, wie die **Abbildung 5.2-2** in Analogie zu den YSiAlON-Gläsern zeigt.

Auch hier ermöglicht die Anwendung der Netzwerktheorie bei variierenden Al_2O_3 - Y_2O_3 -Verhältnissen in den Korngrenzenphasen eine sinnvolle Korrelation ihrer Zusammensetzung mit den linearen Korrosionsraten (vgl. **Abb. 5.2-2 und 5.2-2b**).

Bis zu diesem Punkt sind die Auswirkungen der Zusammensetzung von Korngrenzphasen und Oxidnitridgläsern auf den linearen, grenzflächenkontrollierten Korrosionsprozess diskutiert worden. Allerdings besitzt der SiO_2 -Anteil der Korngrenzphase bei Temperaturen von 90°C und höher einen erheblichen Effekt auf die Vorgänge, die zur Ausbildung der $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Ablagerungen in den korrodierten Korngrenzenwickeln führen. Bei niedrigen Temperaturen ist die Repolymerisationsrate der gelösten $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Strukturen im Vergleich zur Auflösung der Korngrenzphase zu gering, als dass die gebildeten Ablagerungen eine Veränderung des geschwindigkeitsbestimmenden Prozesses bewirken könnten. Nach Iler liegt die Aktivierungsenergie für die Polymerisation von Kieselsäurestrukturen in sauren Lösungen bei etwa 60 kJ mol^{-1} [Ile1]. Im Vergleich mit den Aktivierungsenergien für die Auflösung der Korngrenzphase von $61 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Massenverluste und $65 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Korrosionsschichten wird deutlich, dass beide Prozesse mit steigender Temperatur etwa gleichermaßen beschleunigt werden. Zusätzlich gehorcht die Polymerisation von Kieselsäureverbindungen unter diesen Bedingungen einer formalen Reaktionskinetik 3. Ordnung bezüglich der Kieselsäurekonzentration [Ile1]. Deutlich erhöhte Kieselsäuregehalte in den Korrosionsschichten von Si_3N_4 -Keramiken mit Passivierungseffekt treten erst bei Schichtdicken von $400 \mu\text{m}$ und mehr auf (**Abb. 5.1-4**). Begünstigt wird die Aufkonzentration der Kieselsäurestrukturen in den Korrosionsschichten von instabilen Keramiken durch hohe Korrosionsgeschwindigkeiten, wie sie bei um Temperaturen von 90°C gemessen worden sind. Bei diesen Keramiken mit SiO_2 -armen Korngrenzphasen ($< 56 \text{ mol-\%}$), die in $1\text{n H}_2\text{SO}_4$ bei hohen Temperaturen eine Passivierung zeigen, bildet sich innerhalb einer sehr kurzzeitigen, linearen Anfangsphase eine sauerstoffarme Korrosionsschicht aus. Diese Schicht ist ausreichend dick, um die Diffusionsgeschwindigkeit der gelösten Kieselsäurestrukturen soweit zu verlangsamen, dass sie sich in der Schicht anreichern können. Entsprechend einer Reaktionskinetik 3. Ordnung steigt ihre Polymerisationsgeschwindigkeit an und es kommt zur Ausbildung der polymeren Ablagerungen. Annähernd zeitgleich mit diesem Prozess setzt innerhalb einer kurzen Übergangsphase die Passivierung bzw. die starke Reduktion der Korrosionsrate ein. Dabei nimmt tendenziell die Dicke der Korrosionsschicht, bei der eine Passivierung einsetzt, mit abnehmendem SiO_2 -Gehalt zu (**Abb. 5.2-3**). Mit diesen Gegebenheiten wird verständlich, dass eine Passivierung erst bei erhöhten Temperaturen (90°C und höher) und Vorhandensein entsprechender Korrosionsschichtdicken einen deutlichen Einfluss auf den Korrosionsverlauf nehmen kann.

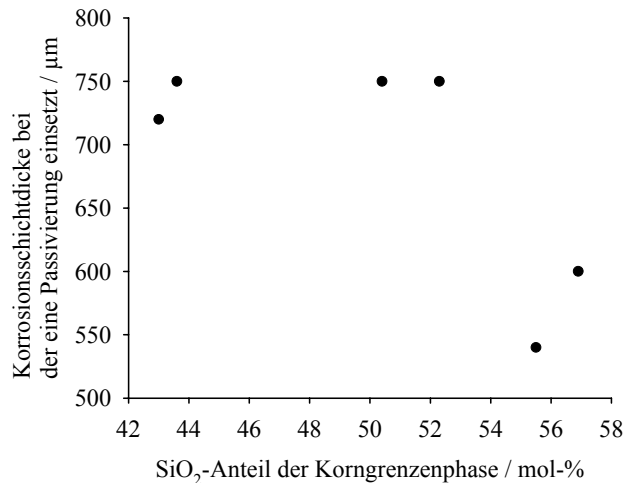


Abb. 5.2-3: Abhängigkeit der Korrosionsschichtdicke, bei der eine Passivierung einsetzt, vom SiO₂-Gehalt der Korngrenzenphase in 1n H₂SO₄ bei 90°C (gültig innerhalb der Si₃N₄-Serie mit 6% Y₂O₃ und 4% Al₂O₃ im Ausgangsversatz)

Betrachtet man das Korrosionsverhalten bei Werkstoffen mit höheren SiO₂-Anteilen in der Korngrenzenphase (60 – 62 mol-%) unter analogen Bedingungen, setzt die Bildung der Kieselsäureablagerungen bereits bei geringeren Korrosionstiefen (< 200μm) ein und es kommt zu einer Korrosionskinetik vom Typ 3 (vgl. **Abb. 5.1-3**). Als Ursache für eine fehlende Passivierung innerhalb der erreichten Korrosionsschichtdicken ist bereits die wahrscheinlich porösere Struktur dieser Ablagerungen angeführt worden.

SiO₂-Gehalte von mehr als 62 mol-% führen zu so geringen Auflösungs geschwindigkeit der Korngrenzenphase, dass die SiO₂ nH₂O-Ablagerungen innerhalb der erreichten Korrosionstiefen keine Verlangsamung der Korrosionsgeschwindigkeit verursachen können. Als Resultat wird innerhalb des gesamten Auslagerungszeitraumes dieser Werkstoffe eine lineare Kinetik vom Typ 1 vorgefunden. Es kann allerdings davon ausgegangen werden, dass bei Erreichen von genügend dicken Korrosionsschichten auch bei Werkstoffen, die innerhalb der untersuchten Auslagerungszeiträumen Kinetiken vom Typ 1 und 3 aufwiesen, eine Passivierung auftritt. In Analogie zu den SiO₂-armen Werkstoffen sollten in großen Korrosionstiefen die geringeren Diffusionsraten der gelösten SiO₂ nH₂O-Verbindungen entsprechende Polymerisationsprozesse ermöglichen.

Zur Beurteilung der Abhängigkeit der Passivierungsverhaltens von der Werkstoffbeschaffenheit sind neben der Zusammensetzung der Korngrenzenphase auch die Berücksichtigung geometrischer Faktoren wie die Zwickelgröße und die Menge an Korngrenzenphase notwendig. Am eindeutigsten wird dieser Effekt anhand der Variation der Zwickelgrößen deutlich. Nur die Tiefe der Korrosionsschicht, in der die Passivierung stattfindet, nimmt mit der mittleren Größe der Korngrenzenzwickel zu, während die übrigen Korrosionsprozesse von diesem Gefügeparameter unbeeinflusst bleiben. Zurückzuführen ist dies auf die geringere spezifische Oberfläche in der

Korrosionsschicht durch die Vergrößerung der Korngrenzenzwickel und die Verringerung ihrer Anzahl. Den gelösten Kieselsäurestrukturen stehen weniger Adsorptionsplätze zur Verfügung als in einer Korrosionsschicht mit zahlenmäßig mehr und kleineren Zwickeln. In Analogie zu dem in Abschnitt 5-1 erwähnten Chromatographieprinzip werden die gelösten Bestandteile in größeren Poren schneller transportiert als in feineren Poren, so dass die für eine Passivierung notwendige Anreicherung der Kieselsäurestrukturen erst verzögert in einer größeren Korrosionstiefe stattfindet. Daneben zeigen die TEM-Aufnahmen, dass das Zuwachsen der Zwickel von den Rändern her erfolgt. Es braucht daher längere Zeit, um größere Zwickel mit SiO_2 -Gel auszufüllen. Den gleichen Effekt verursacht die Erhöhung der absoluten Menge an Korngrenzenphase in der Keramik bei gleich bleibender Zusammensetzung. In erster Näherung verhält sich die Größe der Zwickel in etwa proportional zur Menge der zugesetzten Additive. In größeren Poren stellen die Si_3N_4 -Körner eine geringere Grenzfläche und damit weniger Adsorptionsplätze für die gelösten Kieselsäurestrukturen zur Verfügung. Als theoretischer Extremfall einer Keramik mit 100% Korngrenzenphase können die Oxidnitridgläser betrachtet werden, die bei der Korrosion in 1n H_2SO_4 überhaupt keine Passivierung bzw. Korrosionsschicht aufweisen.

5.3 Einfluss des Mediums auf die Korrosion

Für die Veränderung des Korrosionsverhaltens mit der Temperatur sind in 1n H_2SO_4 die gleichen Vorgänge verantwortlich, die auch bei variierenden SiO_2 -Anteilen in der Korngrenzenphase die Mechanismenwechsel bewirken. Bei einer Kinetik vom Typ 2 dominiert die grenzflächenkontrollierte Auflösung der Korngrenzenphase den Gesamtprozess. Prozesse, die zu Anreicherungen von Kieselsäureverbindungen in den Korngrenzenzwickeln führen, finden zu langsam statt, als dass man eine Verzögerung der Korrosionsgeschwindigkeit messen kann. Abweichungen vom linearen Verhalten werden erst dann beobachtet, wenn die gelösten Bestandteile der Korngrenzenphase nicht mehr schnell genug aus der Korrosionsschicht hinaus transportiert werden können und sich dort anreichern. Eindeutige Kinetiken vom Typ 4 konnten in 1n H_2SO_4 bei Werkstoffen mit SiO_2 -Anteilen von weniger als 57 mol-% bezogen auf Korngrenzenphase bei Temperaturen von 90°C und höher beobachtet werden. Sowohl höhere SiO_2 -Anteile in der Korngrenzenphase als auch geringere Temperaturen führten entweder zu vollständig linearen Abhängigkeiten oder in einigen Fällen zu Kinetiken vom Typ 3.

Die starke Abhängigkeit der Korrosionsmechanismen der instabilen Werkstoffe (< 57 mol-% SiO_2) von der Säurekonzentration kann anhand einer Gegenüberstellung der nach 16h und 300h gemessenen Massenverluste nach **Abbildung 4.2-16a** (S. 83) für SN3 in **Abbildung 5.3-1** verdeutlicht werden. Nach 16h wird in einer 1n Säure der höchste Massenverlust gemessen. Sowohl in Richtung höherer als auch niedrigerer Konzentration nehmen die nach 16h Auslagerung gemessenen Massenverluste ab. Nach 300h besitzen dagegen die in 0,1n Säure behandelten Proben die größten Massenverluste, was auf eine fehlende Passivierung in den stärker verdünnten Säuren

zurückzuführen ist. Erst ab einer 1n Konzentration wird eine eindeutige Passivierung nachgewiesen. Eine mit steigender Säurekonzentration bei immer geringeren Massenverlusten bzw. Korrosionstiefen eintretende Passivierung verringert die Gefügeschädigung deutlich. Analoge Abhängigkeiten des Korrosionsverhaltens von der Säurekonzentration sind in der Literaturlauswertung behandelt worden.

Die geringen Veränderungen der Korrosionsintensität des sehr stabilen Werkstoffes SN2 bei variierender Säurekonzentration können auf den hohen Vernetzungsgrad der Korngrenzenphase zurückgeführt werden. Es entscheidet in dem Fall nicht die Löslichkeit der basischen bzw. amphoteren Netzwerkwanter, sondern die des sauren Netzwerkbildners SiO_2 über das Stabilitätsverhalten dieser Werkstoffe in sauren Medien. Das intakte Gefüge wird von Beginn des korrosiven Angriffs an durch eine hochvernetzte und stabile $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Schicht geschützt (vgl. Abschnitt 5.1 auf Seite 128).

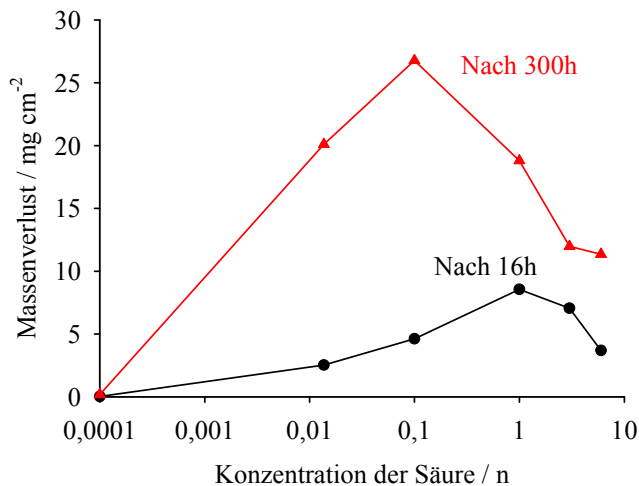


Abb. 5.3-1: Massenverluste von SN3 in unterschiedlich konzentrierten H_2SO_4 -Lösungen nach 16h und nach 300h bei 90°C nach Abb. 4.2-16a.

5.4 Festigkeiten

Die Entwicklung der Festigkeit der Si_3N_4 -Keramiken wird in fluoridfreien Säuren hauptsächlich von der Korrosionstiefe und der Restfestigkeit des korrodierten Gefüges beeinflusst. Eine explizite Abhängigkeit von der Protonenkonzentration des Korrosionsmediums konnte nicht gefunden werden. Bei den extrem stabilen Werkstoffen SN1 und SN2 bewirkt die Säure unabhängig von der Konzentration selbst langfristig (>300h Auslagerung) nur eine oberflächliche Schädigung des Gefüges, was zu Festigkeitsverlusten von etwa 10%, bezogen auf den Ausgangswert, führt.

Im Gegensatz dazu weisen die korrosionslabilen Werkstoffe SN0 und SN3 bereits nach acht stündiger Auslagerung Korrosionsschichten mit Dicken von ca. 150µm auf, was Festigkeitsreduktionen von mehr als 30% zur Folge hat. Mit weiter zunehmender

Gefügeschädigung bestimmen ausschließlich die mechanischen Eigenschaften der Korrosionsschicht die Festigkeit des Werkstoffes. Die Gründe für diese Eigenschaften der Si_3N_4 -Keramiken sind bereits in Abschnitt 2.3 erläutert worden. Von daher ist es verständlich, dass die zeitabhängigen Verläufe der Restfestigkeiten der korrosionslabilen Werkstoffe gegen einen annähernd konstanten Endwert tendieren, der in etwa auf einem Niveau von 500MPa liegt. Ähnliche Entwicklungen der Festigkeiten von Si_3N_4 -Keramiken unter korrosiven Bedingungen, bei denen die intergranularen Korngrenzenfilme nicht angegriffen werden, konnten in verschiedenen Literaturquellen gefunden werden [Sei1, Her3].

Unter dem Einfluss von Fluoridionen verhält sich die Entwicklung der Festigkeit anders als in fluoridfreier Säure. Die Restfestigkeit des in H_2SO_4 sehr stabilen Werkstoffes SN2 nimmt mit ansteigender Fluoridkonzentration kontinuierlich ab, was für einen immer intensiver werdenden Angriff der SiO_2 -reichen Korngrenzenphase durch die Fluoridionen spricht. Bereits ein Fluoridzusatz von $0,17 \text{ mmol l}^{-1}$ lässt die Korrosionsintensität um den Faktor drei gegenüber dem Schädigungsgrad in reiner H_2SO_4 ansteigen. Dagegen fällt die Festigkeit des labilen Werkstoffes SN3 nahezu unabhängig von der zugesetzten Fluoridmenge auf das Niveau ab, das in fluoridfreier Säure gemessen wird. Dies lässt darauf schließen, dass die hohe Reststabilität des korrodierten SN3-Gefüges im Gegensatz zu SN2 innerhalb des 100h andauernden Angriffs nicht durch die Fluoridionen beeinflusst wird.

6. Zusammenfassung

In der Arbeit wurden erstmals systematisch die Einflüsse der Werkstoffzusammensetzungen und relevanter Gefügeparameter von Si_3N_4 -Keramiken auf ihr Korrosionsverhalten in sauren, zum Teil fluoridhaltigen Medien untersucht und wesentliche auftretende Mechanismen aufgeklärt. Diese Ergebnisse bilden eine gesicherte Basis für gezielte Werkstoffoptimierungen.

Im wesentlichen wird die Korrosionsbeständigkeit von Si_3N_4 -Keramiken in Säuren durch die in den Tripelpunkten lokalisierte Korngrenzenphase bestimmt. Sie stellt die schwächste Komponente des Gefüges von Si_3N_4 -Keramiken dar. Die Zersetzung dieser Korngrenzenphasen durch einen korrosiven Angriff führt zu einer erheblichen Verschlechterung ihrer mechanischen und tribologischen Eigenschaften.

Über eine Variation der Zusammensetzungen der Korngrenzenphase von Si_3N_4 -Keramiken und korrespondierenden Oxidnitridgläsern konnte erstmals eindeutig gezeigt werden, dass vor allem der Anteil an netzwerkbildenden Komponenten in amorphen YSiAlON-Strukturen über den Korrosionsverlauf in fluoridfreien Säuren entscheidet.

In diesem Zusammenhang hat sich das Konzept der Charakterisierung von Glasstrukturen über die Zahl der netzwerkbildenden Bindungen pro Netzwerktetraeder (X -Kennwert) als geeignet erwiesen,

um die Korrosionsstabilität von YSiAlON-Glasphasen mit ihrer Struktur zu korrelieren. Hierfür ist aus der klassischen Netzwerktheorie für Gläser eine neue Beziehung abgeleitet worden, welche auch die Bindungsverhältnisse des Stickstoffs und die Wirkungsweise des Aluminiums als Netzwerkbildner berücksichtigt. Ähnliche Ansätze zur systematischen Korrelation eines grenzflächenkontrollierten Korrosionsverhaltens mit komplexen Glasstrukturen bzw. mit Korngrenzenphasen konnten in der bekannten Literatur nicht gefunden werden. Dieses Modell konnte erfolgreich auf die Oxidnitridgläser und die Si_3N_4 -Keramiken angewendet werden. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Korngrenzenphase bzw. Gläser und den Korrosionsbedingungen sind allerdings nicht nur quantitative Veränderungen der Auflösungsgeschwindigkeit beobachtet worden, sondern auch ausgeprägte Wechsel der Korrosionsmechanismen.

Intensive Untersuchungen der Morphologie von Korrosionsschichten und die gemessenen Kinetiken haben gezeigt, dass die Korrosionsmechanismen von Si_3N_4 -Keramiken in fluoridfreien Säuren nicht ausschließlich, wie bisher in der Literatur angenommen, durch rein reaktions- oder diffusionskontrollierte Prozesse beherrscht werden. Wechselwirkungen zwischen gelösten, aus der Korngrenzenphase stammenden $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Strukturen und dem stabilen Si_3N_4 -Gerüst führen zu silikatischen Ablagerungen in den Tripelpunkten. Hierdurch begründen sich die deutlich komplexeren Korrosionsverläufe.

In Abhängigkeit von der Korngrenzenphasenzusammensetzung, der Größenverteilung der Tripelpunkte, dem Korrosionsfortschritt und den Eigenschaften des Korrosionsmediums kann die Auflösungsgeschwindigkeit dieser Ablagerungen den Gesamtprozess dominieren. Es kommt dann zu degressiven Korrosionsverläufen unterschiedlichen Typs, die in ihrem Erscheinungsbild sowohl diffusionskontrollierten Prozessen ähneln können als auch eine annähernd vollständige Passivierung kennzeichnen können. Ähnlich degressive Verläufe finden sich zwar auch in der Literatur, allerdings sind diese weder als eine Passivierung erkannt und interpretiert worden, noch sind Untersuchungen zur Aufklärung ihrer Ursachen angestrengt worden. Auch hinsichtlich des Effektes der Größe von Korngrenzenzwickel und des Volumenanteils an Korngrenzenphase auf den Korrosionsverlauf, insbesondere die Passivierungsphase, sind erstmalig im Rahmen dieser Arbeit eindeutige Ergebnisse veröffentlicht worden.

Untersuchungen in Richtung der Nutzung des Passivierungsprozesses für einen effektiven Korrosionsschutz haben bislang nicht zu praktisch verwendbaren Ergebnissen geführt [Nie1, Sei2].

In fluoridhaltigen Säuren können sich aufgrund der Komplexbildung des SiO-Netzwerkes durch Fluoridionen weder silikatische Ablagerungen noch eine zusammenhängende Korrosionsschicht in den Zwickeln ausbilden. Inhibierend auf den Korrosionsprozess kann unter geeigneten Bedingungen die Bildung fester Korrosionsprodukte z.B. YF_3 wirken. Unter Verwendung von

geringfügig mit Fluoridionen dotierten Säuren ist mit dieser Arbeit erstmals der ambivalente Einfluss von Fluor auf die Korrosion von Si_3N_4 explizit aufgezeigt worden. Auch unter diesen Bedingungen variiert die Korrosionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Korngrenzenphase um mehrere Größenordnungen. Es konnten gegenläufige Abhängigkeiten zum Verhalten der Si_3N_4 -Keramiken in fluoridfreien Säuren nachgewiesen werden. Nach den Literaturergebnissen wurden zumeist deutlich höher konzentrierte Flusssäurelösungen und keine Werkstoffe mit systematischer Variation der Struktur für Korrosionsuntersuchungen verwendet. Anhand der veröffentlichten Ergebnisse ließen sich diese Abhängigkeiten aus dem Schädigungsbild der Si_3N_4 -Keramiken nicht erkennen.

Als Resultat eines solchen korrosiven Angriffs bildet sich in fluoridfreien Säuren eine mechanisch hoch stabile Korrosionsschicht aus. Sie besteht aus Si_3N_4 -Körnern, die durch die ebenen, intergranularen Korngrenzenfilme zusammengehalten werden. In fluoridhaltigen Lösungen dagegen werden auch diese Korngrenzenfilme aufgelöst, was im Falle von andauernder Korrosion zu einer vollständigen Zerstörung des Gefüges führt.

In Summe lassen sich diese Abhängigkeiten des Korrosionsverhaltens von der Zusammensetzung der Korngrenzenphase erstmals anhand des Schemas in Abbildung 6-1 darstellen.

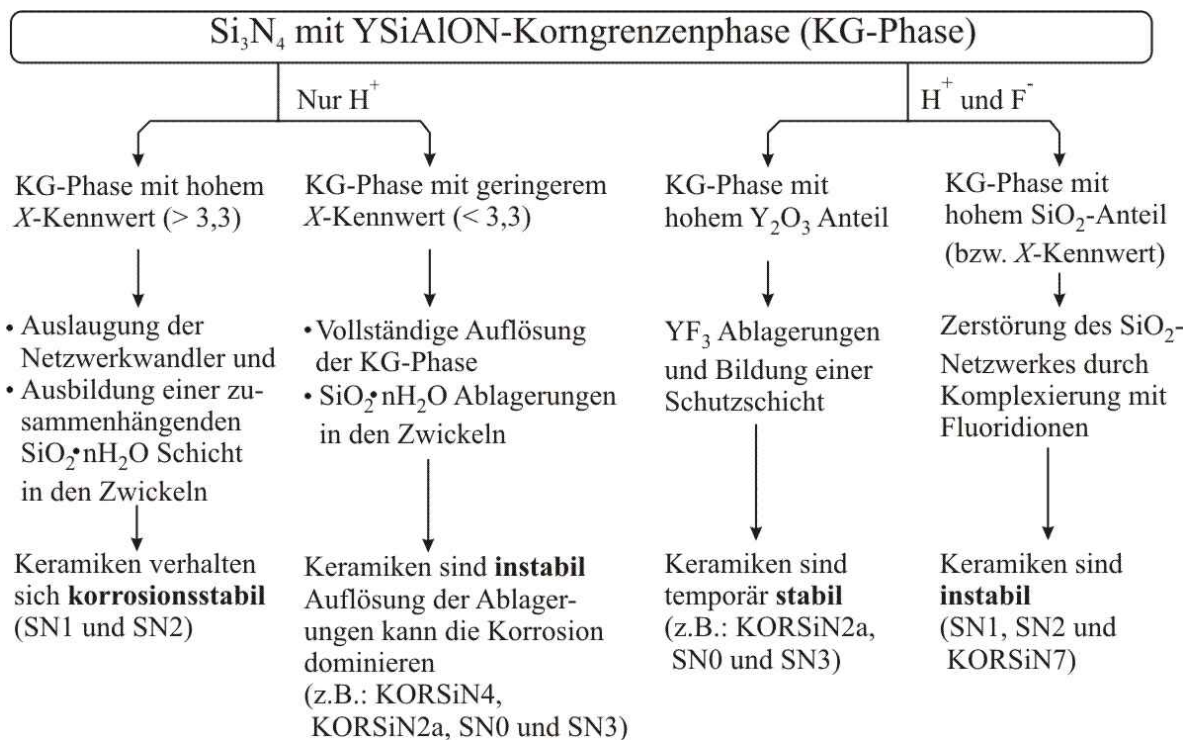


Abb. 6-1: Schematische Darstellung der Korrosionsprozesse von Si_3N_4 -Keramiken in reinen Säuren und unter dem Einfluss geringer Mengen an Fluoridionen
 X -Kennwert : Anzahl an netzwerkbildenden Bindungen pro Netzwerk tetraeder

Zusätzlich zu den phänomenologischen Untersuchungen der Korrosionsprozesse und ihrer Mechanismen sind verschiedene Festkörperreaktionsmodelle auf die Korrosionskinetiken angewendet und hinsichtlich ihrer Eignung geprüft worden. Um den Einfluss des shrinking core Effektes zu minimieren sind ebene Probengeometrien verwendet worden. Eine mathematisch und physikalisch sinnvolle Charakterisierung der Korrosionsprozesse mit Hilfe solcher Ansätze kann nur dann erfolgen, wenn der geschwindigkeitsbestimmende Prozess eindeutig identifiziert worden ist. Bei Vorhandensein von mehreren geschwindigkeitsbestimmenden Prozessen (z.B. zwei unterschiedliche Reaktionen) ist eine separate Modellierung der jeweiligen Teilbereiche geeignet. Nur in Ausnahmefällen können auch Modelle Anwendung finden, die eine Überlagerung von zwei verschiedenen geschwindigkeitsbestimmenden Prozessen (mixed reaction control) berücksichtigen.

Offene Fragen, die sich aus den Resultaten dieser Arbeit ergeben, betreffen vor allem die Zusammensetzung der Korngrenzenphase selbst, die Stabilität der Passivierungsphase, die Ausbildung von Pittings im Gefüge durch korrosive Angriffe sowie das subkritische Risswachstum unter korrosivem Einfluss.

Hierbei stellt die Optimierung der Korngrenzenphase selbst die wichtigste Aufgabe dar. Ein möglichst hoher Anteil an Netzwerkbildnern (SiO_2) gewährleistet bei einem möglichst geringen Gesamtanteil an Korngrenzenphase eine hohe Stabilität von Si_3N_4 -Keramiken in fluoridfreien Säuren. Allerdings bleibt zu beachten, dass SiO_2 -reiche Korngrenzenphasen in Laugen und unter hydrothermalen Bedingungen instabil sind [Her10]. Dem kann mit einem Anteil an Y_2O_3 als Sinteradditiv entgegengewirkt werden, da dieses Oxid nach ersten Erkenntnissen im neutralen und basischen pH-Bereich Schutzphasen ausbilden kann [Sch4]. Zusätzlich sollte ein Teil der Sinteradditive in Form zweiwertiger Metalloxide enthalten (z.B. MgO) sein. Neben einer verbesserten Sinterfähigkeit der Si_3N_4 -Keramiken führen zweiwertige Metallionen im Vergleich zu dreiwertigen Metalloxiden (Seltenerdoxide, Y_2O_3) bei gegebenem Molanteil zu einer geringeren Auflockerung des Glasnetzwerkes.

Die aus $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Ablagerungen bestehende Passivierungsphase in den Korrosionsschichten weist unter sauren Korrosionsbedingungen aufgrund ihres eigenen sauren Charakters eine hohe Stabilität auf. Für die Ausbildung dieser Phasen haben sich geringe Mengenanteile an Korngrenzenphase d.h. kleine Korngrenzenwinkel als vorteilhaft erwiesen.

Es fehlen allerdings Informationen über ihr Verhalten unter basischen bzw. hydrothermalen Bedingungen, die besonders bei einer Belastung der Keramiken unter wechselnden pH-Werten wichtig sind. Für eine Nutzung der Passivierungsphase als effektiven Korrosionsschutz wäre eine Ausbildung der Ablagerungen bereits bei einer geringen Dicke der Korrosionsschicht (max. $50\mu\text{m}$) notwendig, um eine zu große Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften zu vermeiden.

Des Weiteren sind die getesteten Werkstoffe bislang keinen mechanischen Belastungen unter dem Einfluss von korrosiven Medien ausgesetzt worden. Für eine umfassendere Beurteilung der Werkstoffe in Bezug auf ihre Lebensdauer unter realen Einsatzbedingungen müssen allerdings auch Aspekte wie die Entwicklung der unterkritischen Rissausbreitung unter korrosiven Bedingungen berücksichtigt werden [Hol1]. In diesen Bereich gehört auch die Ausbildung von Pittings im keramischen Gefüge unter korrosivem Einfluss eines wässrigen Mediums. Auf diese Möglichkeit wurde bereits von Herrmann et al. hingewiesen [Her5]. Darunter ist eine korrosionsbedingte Vergrößerung von Poren und anderen Inhomogenitäten zu verstehen, die auf eine veränderte Zusammensetzung der Korngrenzenphase im Bereich dieser Poren zurückzuführen ist.

Weitergehende Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von Si_3N_4 -Keramiken in Säuren bzw. in wässrigen Medien allgemein sollten damit zum Ziel haben, die Degradation des Gefüges als Folge der Zerstörung der Korngrenzenphase zu minimieren. Eine Möglichkeit hierfür liegt in der weiteren Optimierung der Zusammensetzung der Korngrenzenphase. Ebenso wäre die Aufbringung einer zusätzlichen, passivierend wirkenden Phase im Oberflächenbereich denkbar, die als effektiver Korrosionsschutz dienen kann.

7. Literaturverzeichnis

- [Ara1] Arai, M. and Kohno, A., *Zairyo-to-Kankyo*, 44 (1995), 276-280
- [Bel1] Bellosi, A., Graziani, T. und Monteverde, F., *Key Eng. Mat.*, 113 (1996), 215 - 226
- [Bel2] Belyustin, A. A. and Shul'ts, M. M., Translated from *Fizika I Khimiya Stekla*, 9 (1983), 1, 3 - 27
- [Boi1] Bois, L., Guittet, M. J., Barré, N., Trocellier, P., Guillopé, S., Gautier, M., Verdier, P. and Laurent, Y., *J. non Cryst. Solids*, 276 (2000), 181 – 194
- [Boi2] Bois, L., Guittet, M. J., Barré, N., Trocellier, P., Guillopé, S., Gautier-Soyer, M., Duraud, J. P., Verdier, P. and Laurent, Y., *J. Nuc. Mat.*, 277 (2000), 57 – 66
- [Boi3] Bois, L., Barré, N., Guittet, M. J., Gautier-Soyer, M., Trocellier, P., Gautier-Soyer, M., Verdier, P. and Laurent, Y., *J. Nuc. Mat.*, 300 (2002), 141 – 150
- [Bun1] Bunker, B. C., *J. non Cryst. Solids*, 179 (1994), 300 - 308
- [Con1] Conradt, R., Roggendorf, H. and Scholze, H., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 44 (1985), 155 – 162
- [Cro1] Crovisier, J. L., Honnorez, J. and Eberhart, J., P., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51 (1987), 2977 - 2990
- [Dor1] Doremus, R., H., *Nuclear and Chemical Waste Management*, 2 (1981), 119 -123
- [Dug1] Dugger, D. L., et al., *J. Phys. Chem.*, 68 (1964), 757
- [Ebe1] Ebert, W. L., *Physics and Chemistry of glasses*, 34 (1993), 2, 58 - 65
- [Eks1] Ekström, T., *J. Mat. Sci.*, 24 (1989), 5, 1853 - 1861
- [Erb1] Erbe, E. M. and Day, D. E., *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990), 9, 2708 - 2713
- [Fur1] Furnes, H., *Contrib. Min. Pet.*, 50 (1975), 105 - 113
- [Fra1] Frade, J. R., und Cable, M., *J. Mat. Sci.*, 32 (1997), 2727 - 2733
- [Fra2] Frade, J. R., und Cable, M., *J. Am. Cer. Soc.*, 75 (1992), 7, 1949 – 19 57
- [Fra3] Frade, J. R., und Cable, M., *J. Am. Cer. Soc.*, 78 (1995), 1, 90 - 96
- [Füt1] Fütting, M., Persönliche Mitteilung, Fraunhofer IWM Halle
- [Gav1] Gavarini; S., Trocellier, P., Matzen, G., Yails, Y., Carrot, F. and Bois, L., *Nuc. Instr. Meth. Phys. Res.*, B181 (2001), 413 – 418
- [Ger1] German, R. M., *Sintering Theory and Practice*, 1. Aufl. (1996), John Wiley & sons, inc.
- [Gin1] Ginstling, A. M. und Brounshtein, B. I., *J. Appl. Chem. USSR (Consultants Bureau Translation)*, 23 (1950), 12, 1327 – 1338

- [Gme1] Gmelin Handbook of inorganic and organometallic Chemistry: Si Suppl. Vol. B 5d2
- [Gra1] Grambow, B., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 44 (1985), 15 - 27.
- [Gra2] Grambow, B. und Müller, R., J. Nuc. Mat., 298 (2001), 112 – 124
- [Gru1] Gruner, W., Report Leibniz Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden: Sauerstoffspezies in Si₃N₄-Sintermaterialien für Korrosionsuntersuchungen, 2003
- [Ham1] Hampshire, S., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 287 (1993), 93 - 104
- [Ham2] Hampshire, S., J. non. Cryst. Solids, 316 (2003), 64 – 73
- [Ham3] Hampshire, S., Nestor, E., Flynn, R., Besson, J.-L., Rouxel, T., Lemercier, Goursat, P., Sebai, M., Thompson, D. P. und Liddell K., J. Eur. Cer. Soc., 14 (1994), 261 – 273
- [Hel1] Helebrant, A. und Tošnerová, Glass Technology, 30 (1989), 6, 220 - 223
- [Hel2] Helebrant, A. und Pekárková, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 100 (1996), 9, 1519 - 1522
- [Hen1] Hench, L. L. und Clark, D. E., J. non Cryst. Solids, 28 (1978), 83 - 105
- [Her1] Herrmann, M., Schilm, J. und Michael, G., AIF Abschlussbericht Nr. 12130 BR
- [Her2] Herrmann, M., Schilm, J. und Michael, G., J. Eur. Cer. Soc., 23 (2003), 4, 585 - 594
- [Her3] Herrmann, M., Krell, A., Adler, J., Wötting, G., Hollstein, T., Pfeifer, W. und Rombach, M., VDI-Berichte, No. 1331 (1997), 251 - 258
- [Her4] Herrmann, M. und Michael, G., Brit. Ceram. Proc., No. 60 (1999), Vol. 2, 455 - 456
- [Her5] Herrmann, M., Wötting, G., Michael, G., u.a., Symposium der DKG “Werkstoffe in korrosiver Umgebung”, Nov. 1998, Clausthal Zellerfeld
- [Her6] Herrmann, M., Schilm, J. und Michael, G., Zwischenbericht zum DFG-Projekt HE 2457/4-2, 2000
- [Her7] Herrmann, M., Persönliche Mitteilung, Fraunhofer IKTS
- [Her8] Herrmann, M., Wötting, G., Korrosionsstabile keramische Werkstoffe für Anwendungen in Wälzlagern und im Anlagenbau, Symposium der DKG „Werkstoffe in korrosiver Umgebung“, Nov. 1998, Claustal Zellerfeld
- [Her9] Herrmann, M., Klemm, H. Schubert, C., Silicon nitride based based hard materials in: Handbook of Ceramic Hard Materials, Riedel, R. (Ed.), Vol. 2, Weinheim: VCH 2000, 749-801
- [Her10] Herrmann, M., Schilm, J. und Michael, G., cfi/Ber., 80 (2003), No. 4, E27 – E34
- [Hol1] Hollstein, T., Graas, T., Bundschuh, K. und Schütze, M., Keramische Zeitschrift, 50 (1998), 6, 416 – 421
- [Hol2] Hollstein, T., 1. Arbeitsbericht zum Vorhaben HO 1149/7 an die DFG, Fraunhofer IWM, 2000

- [Hya1] Hyatt, M. J. and Day, D. E., *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (1987), 10, C-283-C-287
- [Iio1] Iio, S., Okada, A., Asano, T. und Yoshimura M., *J. Cer. Soc. Jpn., Int. Ed.*, 100 (1992), 954 - 956
- [Ile1] Iler, R. K., *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons (1979)
- [Kai1] Kaiser, A., Dissertation: Konstitutionsuntersuchungen und thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen im System Nd-Si-Al-O-N, Verlag Mainz, Wissenschaftsverlag, Aachen, 1. Aufl. (1998)
- [Kan1] Kanbara, K., Uchida, N., Uematsu, K., Kurita, T., Yoshimoto, K. und Suzuki, Y., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 287 (1993), 533 - 538
- [Kaw1] Kawakubo, T., Hirayama, H., Goto, A., Kaneko, T., *Zairyo* 38, No. 426 (1989) 300/6; C.A. 111 (1989) No. 27514 (aus Gmelin)
- [Koh1] Kohli, J. T., Condrate, Snr., R. A. und Shelby, J. E., *Phys. Chem. Glasses*, 34 (1993), 3, 81 – 87
- [Koh2] Kohli, J. T., Shelby, J. E. and Frye, J. S., *Phys. Chem. Glasses*, 33 (1992), 3, 73 - 78
- [Kom1] Komeya, K., Meguro, S., Atago, S., Lin, C.H., Abe, Y. und Komatsu M., *Key Eng. Mat.*, Vols. 161 –163 (1999), 235 -238
- [Kuh1] Kuhn, W. L. und Peters, R. D., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 15 (1983), 167 – 174
- [Kuh2] Kuhn, W. L., Peters, R. D. und Simonson, S. A., *Nuclear Technology*, 63 (1983), October, 82 – 89
- [Jer1] Jercinovic, M. J., und Ewing, R. C., *Corrosion of Geological and Archaeological Glasses*. In *Corrosion of Glass, Ceramics, and Ceramic Superconductors* (D.E. Clark and B. K. Zoitos, Eds.), 1991, Noyes Publication, Park Ridge, NJ
- [Oda1] Oda, K., Yoshio, T., Miyamoto, Y. und Koizumi, M., *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993), 5, 1365 – 1368
- [Mak1] Makishima, A. and Shimohira, T., *J. non Cryst. Solids*, 38 & 39 (1980), 661 - 666
- [Mak2] Makishima, A. and Hara, T., *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991), 2, 428-430
- [Mon1] Monteverde, F., Mingazzini, C., Giorgi, M. und Bellosi, A., *Corr. Sci.*, 43 (2001), 1851 – 1863
- [Nic1] Nickel, K. G. und Gogotsi, Y. G., *Corrosion of hard materials*, in *Handbook of Ceramic Materials*, Riedel, R. (Ed.), Vol. 1, Weinheim: VCH 2000, 140 - 182
- [Nic2] Nickel, K. G., Herrmann, M., Erstantrag zum DFG-Projekt HE2457/4-2
- [Nie1] Niederlein, R., Großer Beleg zum Thema: Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von Siliciumnitrid-Keramiken in Säuren, Fraunhofer IKTS, 2001
- [Oda2] Oda, K., Yoshio, T., *J. Cer. Soc. Jpn., Int. Ed.*, 99 (1991), 11, 1110 - 1112
- [Oka1] Okada, A. und Yoshimura, M., *Key Eng. Mat.*, Vol. 113 (1996), 227 – 236

- [Oka2] Okada, A., Iio, S., Asano, T., Kokaji, A., Takahashi, H. und Yoshimura, M., J. Cer. Soc. Jpn., Int. Ed., Vol. 99 (1991), 1223 – 1227
- [Pau1] Paul, A., J. Mat. Sci., 12 (1977), 2246 - 2268
- [Pet1] Petzow, G. und Herrmann, M., In Structure and Bonding Vol. 102: Silicon Nitride Ceramics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002
- [Pro1] Prosser, A. P., Hydrometallurgy, 41 (1996), 119 - 153
- [Rie1] Riedel, G., Bestgen, H. and Herrman M., cfi / Ber. DKG, 75 (1998), 10, 30 - 34
- [Rie2] Riedel, G., Bestgen, H. and Herrman M., cfi / Ber. DKG, 76 (1999), 1-2, 24 - 27
- [Ris1] Risbud, S. H., Phys. Chem. Glasses, 22 (1981), 6, 168 - 170
- [Sak1] Sakka, S., J. non Cryst. Solids, 181 (1995), 215 - 224
- [Sat1] Sato, T., Murakami, T., Endo, T., Shimada, M., Komeya, K., Komatsu, M. and Kameda T., J. Am. Cer. Soc., 26 (1991), 1749-1754
- [Sat2] Sato, T., Sato, S., Tamura, K. and Okuwaki A., Br. Ceram. Trans. J., 91 (1992), 117-120
- [Sat3] Sato, T., Tokunaga, Y., Endo, T., Shimada, M., Komeya, K., Nishida, M., Komatsu, T. und Kameda T., J. Mat. Sci., 23 (1988), 3440 – 3446
- [Sat4] Sato, T., Tokunaga, Y., Endo, T., Shimada, M., Komeya, K., Komatsu, M. und Kameda, T., J. Am. Cer. Soc., 71 (1988), 1074 – 1079
- [Sch1] Scholze H., Glas Natur, Struktur und Eigenschaften, Springer Verlag, Berlin, 1988
- [Sch2] Schilm, J., Herrmann, M. und Michael, G., J. Eur. Cer. Soc. 23 (2003), 577 - 584
- [Sch3] Schilm, J., Herrmann, M. und Michael, G., J. Eur. Cer. Soc. 24 (2004), 2319 - 2327
- [Sch4] Schilm, J., Herrmann, M. und Michael, G., Isn't it 2003 Fourth Symposium on Nitrides, Mons 2003
- [Sei1] Seipel, B. und Nickel, K. G., J. Eur. Cer. Soc. 23 (2003), 595 - 602
- [Sei2] Seipel, B. und Nickel, K. G., Ceramics International, 30 (2004), 2, 267 - 271
- [Sei3] Seipel, B., Dissertation: Korrosion von Siliciumnitrid und zirkonverstärktem Aluminiumoxid in wässrigen Lösungen unter Durchflussbedingungen, Universität Tübingen, Mensch & Buch Verlag Berlin, 2003
- [Sha1] Sharkawy, S. W. und El-Aslabi, A. M., Corr. Sci., 40 (1998), 7, 1119 – 1129
- [She1] Shelby, J. E., and Kohli, J. T., J. Am Ceram. Soc., 73 (1990), 1, 39 - 42
- [Shi1] Shiranita, A. und Yoshikawa, M., Shinagawa Technical Report, 39 (1996)
- [Shi2] Shimada, M. und Sato, T., Ceram. Trans. Symp., 10 (1989), 355-364
- [Sme1] Smets, B. M. J., Philips Techn. Rev., 42 (1985), 2, 59 – 64

- [Sme2] Smets, B. M. J. und Tolen, M. G. W., *Physics and Chemistry of Glasses*, 26 (1985), 3, 60 - 63
- [Som1] Somiya, A., *Mat. Chem. Phys.*, 67 (2001), 157 – 164
- [Str1] Strecker, K., Robin, A., Vernilli, F. and Ribeiro S., *Cerâmica*, 42 (275), Mai/Jun, 1996
- [Str2] Strecker, K., Vernilli, F., Kelly, C., A., Robin, A. und Hoffmann, M., *Brazilian Journal of Materials Science and Engineering*, 1 (1998), 24 - 32
- [Sun1] Sun., E. Y., Becher, P. F., Hwang, S.-L., Waters, S. B., Pharr, G. M. und Tsui, T. Y., *J. non Cryst. Solids*, 208 (1996), 162 – 169
- [Ver1] Vernilli, F., Kelly, C. A., Ribeiro, S., Robin, A., Strecker, K. und Hoffmann, M., *Cerâmica*, 45 (1999), 292/293
- [Wal1] Wallace, R. M. und Wicks, G. G., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 15 (1983), 23 – 28
- [Whi1] White, W. B., *Theory of corrosion of glasses and Ceramics*, In *Corrosion of Glass, Ceramics, and Ceramic Superconductors* (D.E. Clark and B. K. Zoitos, Eds.), 1991, Noyes Publication, Park Ridge, NJ
- [Whi2] White, J. E. und Delbert, E. D., *Key Eng. Mat.*, 94-95 (1994), 181 - 208
- [Whi3] White, W. B. and Minser, D. G., *J. non Cryst. Solids*, 67 (1984), 45 –49
- [Wil1] Wiley, J. R., *Nuclear Technology*, 43 (1979), Mid-April, 268 – 272
- [Wra1] Wray, P., J., *Acta Met.*, 24 (1976), 125-135
- [Yos1] Yoshio, T., Oda, K., *Ceram. Trans. 10 – Symp. Corrosion Corrosive Degrad. Ceram.*, 1990 367/86, C.A. 114 (1991), No. 28699 (aus Gmelin)

8. Anhang

Anhang 1: Übersicht Festkörperreaktionsmodelle aus Abschnitt 2.6

Tab. 8-1: Festkörperreaktionsmodelle zur Beschreibung von grenzflächen- und diffusionskontrollierten Reaktionsabläufen

Modell	Randbedingung	Quelle
Ebene Probengeometrie mit eindimensionalem Stofftransport		
$t \cdot k_R = \alpha$ und $\alpha(t) = k_R \cdot t + C$	Reaktionskontrolle Gl. 2.22 bzw. Gl. 2.7	
$\alpha(t) = k_D \cdot \sqrt{t}$ bzw. $t \cdot k_D = \alpha^2$	Diffusionskontrolle Gl. 2.11	[Nic1]
$t = 0,5 \cdot b \cdot \alpha^2 + a \cdot \alpha$ $\alpha(t) = \sqrt{a \cdot t + b^2} - b$	Mixed reaction control Gl. 2-15 und Gl. 2.25	[Fra3; Kuh1]
$\alpha(t) = k_D \cdot \sqrt{t} + k_{KS} \cdot t$	Glaskorrosion Gl. 2-24	[Con1]
Zylindrische Probengeometrie mit zweidimensionalem Stofftransport		
$t \cdot k_R = 1 - \sqrt{1 - \alpha}$	Reaktionskontrolle Gl. 2.13	[Fra2]
$t \cdot k_D = (1 - \alpha) \cdot \ln(1 - \alpha) + \alpha$	Diffusionskontrolle Gl. 2.14	[Fra2]
$t = (1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}) \cdot a + (\alpha + (1 - \alpha) \cdot \ln(1 - \alpha)) \cdot b$	Mixed reaction control Gl. 2.16	[Fra3]
Kugelförmige Probengeometrien mit dreidimensionalem Stofftransport		
$t \cdot k_R = 1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}$	Reaktionskontrolle Gl. 2.9	[Gin1]
$t \cdot k_D = 1 - \frac{2}{3} \cdot \alpha - \sqrt[3]{(1 - \alpha)^2}$	Diffusionskontrolle Gl. 2.12	[Gin1]
$t = (1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}) \cdot a - \left(\frac{\alpha}{3} - 1 + \sqrt[3]{(1 - \alpha)^2} \right) \cdot b$	Mixed reaction control Gl. 2.17	[Fra3]

Anhang 2: Ergebnisse der Eluatanalysen und Korrosionsschichtdicke von SN3, KORSiN2 und KORSiN4 nach Korrosion in 1n H₂SO₄ bei 90°C)

SN3 : Abmessungen: 15,97 x 15,97 x 2,53mm³ Ausgangsgewicht: 2,07703g
 KORSiN2: Abmessungen: 16,03 x 16,02 x 2,56mm³ Ausgangsgewicht: 2,09603 g
 KORSiN4: Abmessungen: 15,99 x 16,00 x 2,53mm³ Ausgangsgewicht: 2,06023g

Absolut ausgelaugte Massen der Elemente Silicium, Aluminium und Yttrium:

Tab. 8-2: Ergebnisse der ICP/AES-Analysen für SN3

Zeit / h	Ausgelaugte Massen der Elemente / mg		
	Silicium	Aluminium	Yttrium
6,1	3,91	1,83	9,95
10,0	8,58	3,22	17,71
25,5	15,43	6,87	39,76
49,3	17,91	10,23	56,74
146,1	22,10	12,49	69,96

Tab. 8-3: Ergebnisse der ICP/AES-Analysen für KORSiN4

Zeit / h	Ausgelaugte Massen der Elemente / mg		
	Silicium	Aluminium	Yttrium
6,8	5,22	2,77	17,21
11,0	8,36	4,19	26,43
24,8	10,46	7,56	44,16
56,1	13,33	9,55	58,36
73,1	14,97	9,94	61,02
150,3	16,71	10,86	67,41

Tab. 8-4: Ergebnisse der ICP/AES-Analysen für KORSiN2a

Zeit / h	Ausgelaugte Massen der Elemente / mg		
	Silicium	Aluminium	Yttrium
8,4	4,55	2,02	6,86
25,3	15,43	4,73	21,43
47,7	18,84	8,53	38,12
96,0	23,12	12,21	55,56
174,2	26,68	12,72	57,74

Tab. 8-5: Dicken der Korrosionsschichten (d_{korr}) der Werkstoffe SN3, KORSIN4 und KORSIN2a nach Korrosion in 1n H₂SO₄ bei 90°C

SN3		KORSIN 4		KORSIN 2a	
Zeit / h	$d_{\text{korr}} / \text{mm}$	Zeit / h	$d_{\text{korr}} / \text{mm}$	Zeit / h	$d_{\text{korr}} / \text{mm}$
8,2	0,136	4,0	0,148	8,2	0,63
25,1	0,361	10,0	0,239	24	0,196
47,9	0,587	19,8	0,460	34	0,278
79,3	0,694	30,8	0,560	48,2	0,396
121,6	0,757	50,0	0,623	66	0,465
163,3	0,777	77,0	0,692	102	0,578
242,8	0,818	101,8	0,718	138	0,604
		150,0	0,746	216	0,609
		213,3	0,756	261	0,645
		264,3	0,775		

Anhang 3: Abschätzung der Massenzunahme eines korrodierten Si₃N₄-Werkstoffes durch die oberflächliche Hydratation der Si₃N₄-Körner in der Korrosionsschicht

Randbedingungen zur Ermittlung der spezifischen BET-Oberfläche einer korrodierten Si₃N₄-Probe:

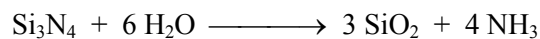
Werkstoff: Teilstück eines SN3-Biegebruchstabes (2,97 x 4,00 x 19,10 mm³)

Korrosive Behandlung: 1n H₂SO₄, 90°C, 97h

Mittlere Korrosionstiefe: 700 µm entsprechend einem korrodierten Volumen von 0,28 cm³

BET-Oberfläche: 6,16 m² absolut bzw. 22 m² cm⁻³ (bezogen auf das korrodierte Volumen)

Annahme : Eine etwa 3nm dicke Oberflächenschicht der Si₃N₄-Körner reagiert mit dem wässrigen Korrosionsmedium nach folgender Gleichung:



Das auf die äußere Oberfläche bezogene Volumen dieser Schicht berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$A_{\text{spez.}} = 22 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3} \cdot 0,07 \text{ cm} \cdot 3 \text{ nm} \cdot 10^{-9} \text{ m nm}^{-1} = 4,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ bzw. } 0,0046 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-2}$$

Mit einer Dichte des Si₃N₄ von 3200 mg cm⁻³ ergibt sich die Masse dieser nicht reagierten Schicht:

$$M_{\text{Schicht / Si}_3\text{N}_4} = 3200 \text{ mg cm}^{-3} \cdot 0,0046 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-2} = 14,7 \text{ mg cm}^{-2}$$

Unter Berücksichtigung des Molmassenverhältnisses von Si₃N₄ und 3 SiO₂ ergibt sich dadurch ein spezifischer Massenzuwachs von 27 Ma.-% bei vollständiger Reaktion der Schicht zu SiO₂:

Damit ergibt sich für die betrachtete Probe ein absoluter Massenzuwachs von etwa 4 mg cm⁻² äußerer Oberfläche durch die Hydratation der Si₃N₄-Körner, wodurch sich die Diskrepanz in Abbildung 4.2-44 gut erklären lässt.

Tabellenverzeichnis

- Tab. 3-1** Übersicht über die für Keramiken und Gläser eingesetzten Rohstoffe
- Tab. 3-2** Übersicht über die Probengeometrien, die zusätzlich zu den Biegebruchstäben aus SN3 präpariert worden sind
- Tab. 3-3** Rohstoffanteile, Massenverluste nach der Sinterung und innere Dichten der keramischen Versätze
*: Den Werkstoffen SN1 und SN2 wurde anstatt Al_2O_3 MgAl_2O_4 zugefügt
- Tab. 3-4** Zusammensetzungen, Dichten und Ergebnisse der röntgenographischen Phasenanalyse der Glaswerkstoffe
X: Anzahl an brückenbildenden Anionen pro Netzwerktetraeder nach Gleichung 2.30
- Tab. 3-5** Zulässige Fehlertoleranzen der Massenverluste von korrodierten Si_3N_4 -Keramiken und Glaswerkstoffen
- Tab. 3-6** Fehlerbereiche der mittels digitaler Bildauswertung gemessenen Korrosionsschichtdicken
- Tab. 4-1:** * : Die Si_3N_4 -Gehalte der Korngrenzenphasen basieren auf den in Abb. 4.1-1 dargestellten Literaturangaben [Ham3]
** : Sauerstoffwert nicht gemessen; Zusammensetzung der Korngrenzenphase wurde aus dem Sauerstoffgehalt von KORSiN2a und dem z-Wert von KORSiN2 abgeschätzt
- Tab. 4-2:** Zusammensetzungen der Korngrenzenphase in mol-% bezogen auf ihren Anteil in der Keramik
X: Anzahl an brückenbildenden Anionen pro Netzwerktetraeder in der Korngrenzenphase
- Tab. 4-3:** Mechanische Kennwerte und Korngrößenverteilung der Werkstoffe SN0, SN1, SN2 und SN3
- Tab. 4-4:** Anzahl und mittlere Größe der Tripelpunkte nach Auswertung von FESEM Gefügeaufnahmen
- Tab. 4-5:** Zusammensetzungen der untersuchten Oxidnitridgläsern und die zugehörigen Korrosionsraten in 1n H_2SO_4 bei 90°C
X : Netzworkebildende Anionen (O und N) pro Netzwerktetraeder (Si und Al)
* : Ein Teil des zugefügten Si_3N_4 wurde nicht in der Glasphase gelöst
** : Berechnet aus der Dichte und den Eluatanalysen [Hol2]
- Tab. 4-6:** Lineare Massenverlustraten (k_m) und Änderungen der Probendicke (k_d) für verschiedene GLAY-Werkstoffe in 1n und 6n H_2SO_4 bei 90°C
- Tab. 4-7:** Aktivierungsenergien der KORSiN-Versätze in 1n H_2SO_4 berechnet aus den Masseverlusten und Korrosionsschichtdicken
*: Korrosionsschichtdicken zu gering für eine zuverlässige Auswertung
- Tab. 4-8** Koeffizienten der linearen Regressionsrechnungen von SN2 in unterschiedlich konzentrierten H_2SO_4 Lösungen bei 90°C nach Abb. 4.2-16 b.; Regressionsrechnung ohne Berücksichtigung des Nullpunktes
- Tab. 4-9:** Auf die Dicke der Korrosionsschicht normierte Massenverluste der KORSiN-Werkstoffe nach 100h und 260h in KF haltiger und reiner 1n H_2SO_4 bei 90°C
- Tab. 4-10:** Ausgangs- und Restfestigkeiten der SN-Werkstoffe nach Korrosion in 1n H_2SO_4 bei 90°C
- Tab. 4-11:** Numerische Ergebnisse der Regressionsanalysen aus Abbildung 4.2-55
- Tab. 4-12:** Numerische Ergebnisse der Regressionsanalyse aus Abbildung 4.2-19
- Tab. 8-1:** Festkörperreaktionsmodelle zur Beschreibung von grenzflächen- und diffusionskontrollierten Reaktionsabläufen
- Tab. 8-2:** Ergebnisse der ICP/AES-Analysen für SN3
- Tab. 8-3:** Ergebnisse der ICP/AES-Analysen für KORSiN4
- Tab. 8-4:** Ergebnisse der ICP/AES-Analysen für KORSiN2a
- Tab. 8-5:** Dicken der Korrosionsschichten (d_{kor}) der Werkstoffe SN3, KORSiN4 und KORSiN2a nach Korrosion in 1n H_2SO_4 bei 90°C

- Abb. 4.1-4:** Darstellung der Zusammensetzungen der Glaswerkstoffe aus Tabelle 3-4 in einem triangularen Schnitt ($\text{Si}_3\text{O}_6\text{-Y}_4\text{O}_6\text{-Al}_4\text{O}_6$) durch das Jaenecke-Prisma; die Kreise beschreiben die Grenzen der Glasbildungsregionen bei 1700°C mit einem Stickstoffgehalt von 0, 10, 16 und 22 Equivalent-% bezogen auf den Anionengehalt der Gläser [Ham2]
- Abb. 4.2-1:** Lineare Korrosionskinetiken der in 1n H_2SO_4 bei 90°C korrodierten Glaswerkstoffe; a) Massenverluste b) Änderung der Probendicke
- Abb. 4.2-2:** REM-Abbildungen der Glasoberflächen von GLAY5 im Ausgangszustand (a) und nach Korrosion in 1n H_2SO_4 bei 90°C (b); EDX Analysen (c) belegen die ähnlichen Zusammensetzungen beider Oberflächen
- Abb. 4.2-3:** Korrelation der Korrosionsraten der Glaswerkstoffe in 1n H_2SO_4 bei 90°C mit
a) der Anzahl der netzwerkbildenden Anionen b) dem Silicium Anteil
(O und N) pro Netzwerktetraeder (X-Kennwert)
- Abb. 4.2-4:** Korrosionsverhalten von GLAY13 in 1n und 6n H_2SO_4 bei 90°C
- Abb. 4.2-5:** REM-Aufnahmen der Oberflächen von GLAY13:
a) Ausgangszustand
b) Nach Korrosion in 6n H_2SO_4 bei 90°C
c) Nach Korrosion in 1n H_2SO_4 bei 90°C
d) EDX-Analyse der Korrosionsschicht von b.
- Abb. 4.2-6:** Korrosionskinetiken der Si_3N_4 -Werkstoffe mit variierenden SiO_2 -Gehalten in der Korngrenzenphase in 1n H_2SO_4 bei 60°C (a) und 90°C (b)
- Abb. 4.2-7:** Korrosionsrate der linearen Anteile der Korrosionsverläufe aus Abb. 4.2-6 in Abhängigkeit vom SiO_2 -Gehalt der Korngrenzenphase (a) und der Anzahl an brückenbildenden Anionen pro Netzwerktetraeder (b); die Auswertung erfolgte entsprechend einer Reaktionskinetik 1.Ordnung (Gl. 2.7)
- Abb. 4.2-8:** Korrosionsverhalten der Werkstoffe SN1 und SN2 in 1n H_2SO_4 bei 90°C
- Abb. 4.2-9:** Korrelationen der linearen Korrosionsraten aller Si_3N_4 -Keramiken (ausgenommen SN1 und SN2) in 1n H_2SO_4 bei 90°C mit charakteristischen Kenngrößen der Korngrenzenphase:
a) Mit dem SiO_2 -Gehalt b) Mit der Zahl an brückenbildenden Anionen pro Netzwerktetraeder (X-Kennwert)
- Abb. 4.2-10:** Korrosionskinetiken der Werkstoffe KORSiN1, 2a und 5 in 1n H_2SO_4 bei 90°C
- Abb. 4.2-11:** Massenverluste der Werkstoffe KORSiN2 und KORSiN2T während der Korrosion in 1n H_2SO_4 bei 60°C und 90°C
- Abb. 4.2-12:** Massenverluste der Werkstoffe KORSiN8 und KORSiN8T während der Korrosion in 1n H_2SO_4 bei 60°C und 101°C
- Abb. 4.2-13:** Massenverluste (a.) und Korrosionsschichtdicken (b.) des Werkstoffes KORSiN2a in 1n H_2SO_4 zwischen 60°C und 101°C
- Abb. 4.2-14:** Massenverluste und Korrosionsschichtdicken des Werkstoffes KORSiN9 in 1n H_2SO_4 zwischen 60°C und 120°C
- Abb. 4.2-15:** Auf die Korrosionsschichtdicken normierten Massenverluste der Werkstoffe KORSiN2a mit Passivierung (a) und KORSiN9 ohne Passivierung (b) in 1n H_2SO_4 zwischen 60°C und 101°C
- Abb. 4.2-16:** Massenverluste der Werkstoffe SN3 (a) und SN2 (b) in variierend konzentrierter H_2SO_4 bei 90°C
- Abb. 4.2-17:** Massenverluste der Werkstoffe SN3 (a) und SN2 (b) in 1 molarer Citronensäure und in 0,0137 normaler H_2SO_4 bei 90°C
- Abb. 4.2-18:** Massenverluste (a) und Korrosionsschichtdicken (b) der Werkstoffe SN0 bis SN3 nach 100h in 1n H_2SO_4 bei 90°C mit verschiedenen Zusätzen an KF
- Abb. 4.2-19:** SEM-Aufnahmen der Korrosionsschichten von SN1 (a. links) und SN0 (b.) nach 100h in 1n H_2SO_4 mit 1,0 Ma.-% KF bei 90°C

- Abb. 4.2-20:** EDX-Analysen der Korrosionsschichten und des intakten Gefüges des Werkstoffes SN0 nach 100h in additivfreier 1n H₂SO₄ bei 90°C (a) und in 1n H₂SO₄ mit 1,0 Ma.-% KF bei 90°C (b); die Intensitäten sind auf das Si Signal normiert worden (beide Proben wurden mit Kohlenstoff beschichtet)
- Abb. 4.2-21:** EDX-Analysen der Korrosionsschichten und des intakten Gefüges des Werkstoffes SN1 nach 100h in 1n H₂SO₄ mit 1,0 Ma.-% KF bei 90°C; die Intensitäten sind auf das Si-Signal normiert worden (Probe war mit Kohlenstoff beschichtet)
- Abb. 4.2-22:** Massenverluste (a) und Dicken von Korrosionsschichten (b) verschiedener KORSiN-Werkstoffe nach Auslagerung für 100h in 1n H₂SO₄ mit 1,0 Ma.-% KF und in reiner 1n H₂SO₄ bei 90°C
- Abb. 4.2-23:** Massenverluste (a) und Dicken von Korrosionsschichten (b) verschiedener KORSiN-Werkstoffe nach Auslagerung für 100h in 1n H₂SO₄ mit 1,0 Ma.-% KF und in reiner 1n H₂SO₄ bei 90°C
- Abb. 4.2-24:** REM-Aufnahmen der Korrosionsschichten von KORSiN2a (a und b) und KORSiN7 (c und d) nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten in reiner H₂SO₄ und KF-haltiger H₂SO₄ bei 90°C
- Abb. 4.2-25:** Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschnittes eines SN3-Biegebruchstabes nach 147h Korrosion in 1n H₂SO₄ bei 90°C
- Abb. 4.2-26:** REM-Aufnahme des Randbereiches eines Querschnittes von SN1 nach 500h Korrosion in 1n H₂SO₄ bei 90°C
- Abb. 4.2-27:** 4-Punkt-Biegebruchfestigkeiten der Werkstoffe SN0 und SN3 nach Korrosion in 1,0n H₂SO₄ bei 90°C in Abhängigkeit der Korrosionsdauer (a) und der Korrosionsschichtdicke (b)
- Abb. 4.2-28:** 4-Punkt-Biegebruchfestigkeit der Werkstoffe SN2 und SN3 nach 300h Korrosion in H₂SO₄ bei 90°C als Funktion der Säurekonzentration
- Abb. 4.2-29:** 4-Punkt-Biegebruchfestigkeit des Werkstoffes SN3 nach 300h Korrosion in unterschiedlich konzentrierter H₂SO₄ bei 90°C als Funktion der Korrosionsschichtdicke
- Abb. 4.2-30:** Entwicklung der 4-Punkt-Biegebruchfestigkeit der Werkstoffe SN2 und SN3 nach Korrosion in 1n H₂SO₄ bei 90°C nach 100h unter dem Einfluss variierender Zusätze an KF
- Abb. 4.2-31:** Korrosionskinetiken von KORSiN2 und GLAY12 in 1n H₂SO₄ bei 90°C
- Abb. 4.2-32:** Stereomikroskopische Aufnahme der polierten Oberflächen einer korrodierten Si₃N₄-Keramik (KORSiN2; 1n H₂SO₄, 90°C, 242h)
- Abb. 4.2-33:** REM-Aufnahmen des intakten Gefüges und der inneren Korrosionsschicht (a.) sowie der äußeren Korrosionsschicht von KORSiN2a (1n H₂SO₄, 90°C, 216h)
- Abb. 4.2-34:** Ergebnisse der EDX-Analysen des in Abbildung 4.2-34 gezeigten Querschliffes
- Abb. 4.2-35:** O:N-Verhältnisse für 5 Si₃N₄-Werkstoffe mit variierenden SiO₂-Anteilen in der Korngrenzenphase bei annähernd konstanten Gehalten an Y₂O₃ und Al₂O₃ nach Korrosion in 1n H₂SO₄ bei 90°C (halbquantitative EDX-Analyse)
- Abb. 4.2-36:** Korrosionskinetik von KORSiN8 in 1n H₂SO₄ bei 90°C sowie mikroskopische Aufnahmen der Korrosionsschichten vor und nach dem Mechanismenwechsel nach etwa 48h
- Abb. 4.2-37:** TEM-Aufnahmen der Korngrenzenzwickel in der inneren (a. und b.) und der äußeren Korrosionsschicht (c. und d.) des Werkstoffes SN3 (1n H₂SO₄; 90°C, Probe 10 → 122h)

- Abb. 4.2-38:** Mikro-EDX-Analyse eines Korngrenzenzwickels in der inneren Korrosionsschicht von SN3 (1n H₂SO₄; 90°C, Probe 10 → 122h); die schwarzen Kreise im Bild zeigen die Messflecken der EDX-Sonde
- Abb. 4.2-39:** TEM-Detailaufnahme eines Übergangs von den Ablagerungen der korrodierten Korngrenzenphase zum Si₃N₄-Korn in einem Korngrenzenzwickels (innere Korrosionsschicht)
- Abb. 4.2-40:** Korrosionskinetik des Werkstoffes SN3 (Biegebruchstäbe) in 1n H₂SO₄ bei 90°C (a) und spezifische Oberflächen der Korrosionsschichten nach Trocknung bei 150°C und Temperung bei 700°C in Abhängigkeit von der Dicke der Korrosionsschicht (b)
- Abb. 4.2-41:** Porositäten der Korrosionsschichten von SN3 nach Trocknung bei 150°C (schwarz) und Temperung bei 700°C (blau) in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer; Bedingungen: 1n H₂SO₄ bei 90°C
- Abb. 4.2-42:** Korrosionskinetik von SN3 (Plattengeometrie) in 1n H₂SO₄ bei 90°C dem korrodierten Volumenanteil der Probe als Kenngröße für den Korrosionsfortschritt
- Abb. 4.2-43:** Direkter Vergleich der mittels ICP/AES gemessenen Eluatkonzentrationen an Silicium, Aluminium und Yttrium mit den theoretisch auslösbaren Mengen, berechnet aus der Dicke der Korrosionsschicht und modellierter Korngrenzenphase für den Werkstoff SN3 in 1n H₂SO₄ bei 90°C; Fehler der ICP/AES-Analysen entspricht etwa der Größe der Symbole
- Abb. 4.2-44:** Vergleichende Darstellung der reell gemessenen Massenverluste (rot) mit aus den Eluatanalysen und dem in Abschnitt 4.1.1 vorgestellten Modell berechneten Korrosionskinetiken des Werkstoffes SN3 in 1n H₂SO₄ bei 90°C; Fehler der ICP/AES-Analysen entspricht etwa der Größe der Symbole
- Abb. 4.2-45:** Schematische Korrosionskinetik eines Si₃N₄-Werkstoffes in Säure mit Unterteilung der Einzelprozesse : 1. Grenzflächenkontrollierte Auflösung der Korngrenzenphase;
2. Diffusionskontrollierter Massentransport durch die Korrosionsschicht
3. „in situ“-Passivierung (Ausbildung einer Transportbarriere für ausgelaugte Ionen)
- Abb. 4.2-46:** Beispiele für experimentell gemessene Korrosionskinetiken unterschiedlicher KORSiN-Werkstoffe in 1n H₂SO₄ bei 90°C:
1. Vollständig linearer Verlauf
 2. Linearer Anfangsbereich mit anschließendem Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Prozess ohne Passivierung
 3. Wie 2. nur mit „in situ“ Passivierung
- Abb. 4.2-47:** Ergebnisse der gesplitteten Regressionsanalyse von KORSiN8 entsprechend einer Reaktions- und einer Diffusionskontrolle (Bedingungen: 1n H₂SO₄ bei 90°C)
- Abb. 4.2-48:** Ergebnisse der Regressionsanalyse von KORSiN8 unter Berücksichtigung einer „mixed reaction control“ nach Gl. 2.16 und Gl. 2.17 sowie einer reinen Diffusionskontrolle (Gl. 2.15); Bedingungen: 1n H₂SO₄ bei 90°C
- Abb. 4.2-49:** Ergebnisse der Regressionsanalyse von KORSiN2a unter Berücksichtigung einer „mixed reaction control“ nach Gl. 2.16 und Gl. 2.17 sowie einer reinen Diffusionskontrolle (Gl. 2.15); Bedingungen: 1n H₂SO₄ bei 90°C
- Abb. 4.2-50:** Ergebnisse der gesplitteten Regressionsanalyse von KORSiN2a entsprechend einer Reaktionskontrolle (0 bis 50h) und einer Diffusionskontrolle (50 bis 260h); Bedingungen: 1n H₂SO₄ bei 90°C
- Abb. 4.2-51:** Vergleich von Massenverluste und Korrosionsschichtdicken der geometrisch unterschiedlichen SN3-Proben (Platte, Zylinder und Kugel) in 1n H₂SO₄ bei 90°C
- Abb. 4.2-52:** Auftragung der Korrosionsschichtdicken aus Abbildung 4.2-50b gegen t_{0,5}

- Abb. 4.2-53:** Vergleich der auf das korrodierte Volumen bezogenen Auslaugungsgrade von SN3 (Platten und Kugeln) mit KORSiN8 (Platten) in 1n H₂SO₄ bei 90°C
- Abb. 4.2-54:** Anwendung der Korrosionsumsätze aus Abbildung 4.2-48 auf die Festkörperreaktionsmodelle für verschiedene Geometrien unter Annahme einer „mixed reaction control“ (Vergleiche Tabelle 4-11 auf Seite 122)
- Abb. 4.2-55:** Auftragung der Korrosionsumsätze von SN3-Biegebruchstäben in 0,1n H₂SO₄ bei 90°C entsprechend eines rein reaktionskontrollierten und eines rein diffusionskontrollierten Korrosionsprozesses
- Abb. 4.2-56:** Auftragung der Korrosionsumsätze von SN3-Biegebruchstäben in 1,0n H₂SO₄ bei 90°C (Abb. 4.16a) entsprechend eines rein reaktionskontrollierten (schwarz) und eines rein diffusionskontrollierten (rot) Korrosionsprozesses
- Abb. 4.2-57:** Graphische Darstellung der Regressionsanalysen der Korrosionsumsätze von SN3 (Biegebruchstäbe) unter der Annahme einer „mixed reaction control“ nach Gleichung 2.16 ; Bedingungen : 0,0137n, 0,1n und 1,0n H₂SO₄ bei 90°C
- Abb. 4.2-58:** Auslaugungsverhalten der SN3 Biegebruchstäbe in 0,1n und 1,0n H₂SO₄ bei 90°C
- Abb. 5.1-1:** Schematische Entwicklung der Korrosionsschichten von gasdruckgesinterten Si₃N₄-Keramiken in verdünnten Säuren
- Abb. 5.1-2:** Schematische Darstellung der typischen Korrosionskinetiken von Si₃N₄-Keramiken in Säuren
- Abb. 5.1-3:** Schematische Konzentrationsgradienten der Elemente Yttrium, Aluminium und Sauerstoff (bzw. SiO₂·nH₂O-Verbindungen) innerhalb der Korrosionsschicht
- Abb. 5.1-4:** Vergleich der zeitlichen Entwicklung von innerer, sauerstoffreicher und äußerer sauerstoffarmer Korrosionsschicht beim Werkstoff SN0 in 1n H₂SO₄ bei 90°C [Sei3] Es handelt sich bei SN0 um den identischen Si₃N₄-Werkstoff, der in dieser Arbeit verwendet wurde
- Abb. 5.1-5:** Diffusionswege der gelösten Bestandteile der Korngrenzenphase in den Korrosionsschichten von Zylinder bzw. Kugel und Platte
- Abb. 5.2-1:** Korrelation der Korrosionsraten der Glaswerkstoffe in 1n H₂SO₄ bei 90°C mit
a) der Anzahl der brückenbildenden Anionen pro Netzwerktetraeder (X-Kennwert) b) den Anteilen an SiO₂ und Si₃N₄ im Glas
- Abb. 5.2-2:** Korrelation der Korrosionsraten der Glaswerkstoffe in 1n H₂SO₄ bei 90°C mit
a) der Anzahl der netzwerkbildenden Anionen (O und N) pro Netzwerktetraeder (X-Kennwert) b) dem SiO₂- und Si₃N₄-Anteil
- Abb. 5.2-3:** Abhängigkeit der Korrosionsschichtdicke, bei der eine Passivierung einsetzt, vom SiO₂-Gehalt der Korngrenzenphase in 1n H₂SO₄ bei 90°C (gültig innerhalb der Si₃N₄-Serie mit 6% Y₂O₃ und 4% Al₂O₃ im Ausgangsversatz)
- Abb. 5.3-1:** Massenverluste von SN3 in unterschiedlich konzentrierten H₂SO₄-Lösungen nach 16h und nach 300h bei 90°C nach Abb. 4.2-16a.
- Abb. 6-1:** Schematische Darstellung der Korrosionsprozesse von Si₃N₄-Keramiken in reinen Säuren und unter dem Einfluss geringer Mengen an Fluoridionen
X-Kennwert : Anzahl an netzwerkbildenden Bindungen pro Netzwerktetraeder