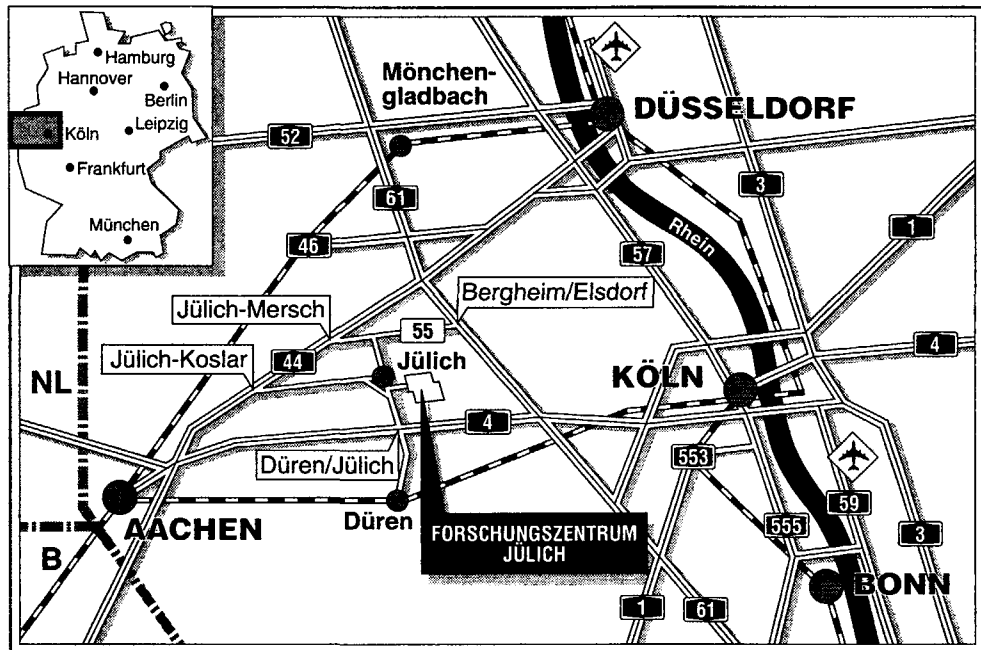


Institut für Werkstoffe der Energietechnik

Korrosionsverhalten von Coat-Mix-SiC-Filtermedien unter simulierten Bedingungen der Dieselpartikelfiltration

P. Ahladas F. J. Dias A. Naoumidis H. Nickel



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2908

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe der Energietechnik Jül-2908

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 024 61 / 61 - 61 02 · Telefax: 024 61 / 61 - 61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

JÜI-2908

Mai 1994

ISSN 0944-2952

Korrosionsverhalten von Coat-Mix-SiC-Filtermedien unter simulierten Bedingungen der Dieselrußfiltration

P. Ahladas*

F. J. Dias

A. Naoumidis

H. Nickel

*D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Corrosion behaviour of Coat-Mix-SiC-Filter under simulated conditions of soot filtration

by

P. Ahladas · F.J. Dias · A. Naoumidis · H. Nickel

Abstract

The aim of this work was to find out whether a coarse-pored Coat-Mix silicon carbide material is suitable for soot and hot gas filtration. Coat-Mix silicon carbide has a high continuous porosity and good filtration properties. The oxidation behaviour of a coarse-pored and a fine-pored Coat-Mix-SiC in a wet air up to 1000°C und 1350 h has been studied in order to determine the oxidation mechanisms. For comparison a hot-isostatically pressed SiC material (Fa. ESK) has been also studied. The influence of the oxidation on the physical properties (porosity, reactive specific surface and electrical conductivity) and on the mechanical properties (bending strength and permeability) was additionally investigated.

In all cases a dense SiO₂-layer is built and a parabolic rate law is in general obtained. There are no marked differences in oxidation behaviour of the three materials, as can be seen from the activation energy values calculated according to the Arrhenius relation: *coarse-pored CM-SiC*=170 kJ·mol⁻¹, *fine-pored CM-SiC*=152 kJ·mol⁻¹ and *dense SiC*=185 kJ·mol⁻¹.

No corrosive damage of the porous CM-SiC samples is observed. Using gas diffusion and reaction data und pore size it is possible to estimate the depth of the reaction zone at the different oxidation temperatures.

Due to the dense silicon oxide layer, which is formed at the geometrical surface and around the internal pores, a decrease in the pore volume and an increase in the density of the samples are determined. The formation of the silicon oxide leads also to a decrease in the reactive specific surface for the fine-pored samples and in contrast to an increase in the reactive specific surface for the coarse-pored samples.

The evaluation of long-time tests carried out under the above conditions reveals a clear increase in strength for both CM-SiC grades, amounting to 50 % after oxidation at 1000°C for 840 h. For the dense SiC material only an improvement of the Weibull parameter was calculated.

No changes of the open continuous porosity (20 % of the total porosity), which is responsible for the gaspermeability of the filter, are observed and no significant differences in air permeability are found as a function of pressure loss.

The formation of the electrically insulating SiO₂ layers at the internal pores and at the connecting bridges between the SiC grains causes only a slight reduction in the electrical conductivity. This effect depends on the amount of silicon oxide formed and of course on the structure of the specimen, i. e. density and porosity.

Soot combustion on the surface of a filter does not appreciably influence the surface structure of the formed silicon oxide during oxidation and thus the air permeability.

Korrosionsverhalten von Coat-Mix-SiC-Filtermedien unter simulierten Bedingungen der Dieselrußfiltration

von

P. Ahladas · F.J. Dias · A. Naoumidis · H. Nickel

Kurzfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Klärung der Eignung eines porösen Coat-Mix-SiC-Werkstoffs in erster Linie bei der Ruß- und darüberhinaus bei der Hochtemperaturgasfiltration insbesondere hinsichtlich des Korrosionsverhaltens. Unter Coat-Mix-SiC versteht man SiC-Werkstoffe, die aufgrund eines besonderen Herstellungsverfahrens u. a. hohe durchgehende Porosität und sehr gute Filtrationseigenschaften aufweisen.

Es wurde das Oxidationsverhalten sowohl eines feinporigen als auch grobporigen Siliciumcarbids in feuchter Luft bis zu Temperaturen von 1000°C und Zeiten bis zu 1350 h untersucht. Parallel dazu kamen Proben eines von der Firma ESK stammenden dichten α -Siliciumcarbids zum Einsatz. Begleitende Experimente über den Einfluß der Oxidation zum einen auf die physikalischen (Porosität, spezifische Oberfläche, elektrische Leitfähigkeit) und zum anderen auf die mechanischen Eigenschaften (Biegefestigkeit, Gasdurchlässigkeit) rundeten die Zielsetzung dieser Arbeit ab.

Die Reaktion des Siliciumcarbids mit den Komponenten der oxidierenden Atmosphäre führt zur Ausbildung eines festen Reaktionsproduktes in Form eines geschlossenen Oxidfilms. Dadurch findet in keiner Weise eine korrosive Schädigung des SiC-Werkstoffs statt. Die aus den Oxidationsraten ermittelten Aktivierungsenergien für das feinporige ($152 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und grobporige ($170 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) sowie für das dichte SiC ($185 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) zeigen, daß bei allen drei Materialien der gleiche Oxidationsmechanismus vorliegt. Aus den Gasdiffusions- und Reaktionsdaten sowie den jeweiligen Porencharakteristika kann die maximale Eindringtiefe der Oxidation bei den unterschiedlichen Temperaturen abgeschätzt werden.

Durch die Ausbildung der dichten Siliciumdioxidschichten in den Hohlräumen der porösen SiC-Proben kommt es zur Verringerung des offenen Porenvolumens der Proben. Darüberhinaus wird die reaktive spezifische Oberfläche der feinporigen Proben erwartungsgemäß geringer. Dagegen wird bei den grobporigen Proben ein Anstieg der spezifischen Oberfläche beobachtet.

Durch eine relativ kurzzeitige Oxidation erfahren alle CM-SiC-Proben bei allen Oxidationstemperaturen eine Festigkeitssteigerung, die bei den bei 1000°C am stärksten oxidierten Proben Werte von bis zu ca. 50 % erreicht. Bei den dichten SiC-Proben wird lediglich nur eine Verbesserung des Weibullparameters beobachtet.

Die durchströmbare Porosität, die mit ca. 20 % der offenen Gesamtporosität ausschließlich für die Luftdurchlässigkeit des Filters verantwortlich ist, bleibt durch die Oxidation (1350h bei 1000°C) unverändert. Hierbei wurde keine nennenswerte Verschlechterung des Luftdurchflus-

ses, als Funktion des Druckverlustes, nach der Langzeitoxidation (1000°C /1350 h) gemessen. Durch die Bildung des elektrisch isolierenden SiO₂ im Porenraum und vor allem an den Verbindungsbrücken der SiC-Körner kommt es zu einer geringfügigen Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit der porösen Proben. Dieser Effekt ist abhängig von der gebildeten Siliciumdioxidmenge und natürlich vom Gefüge, d. h. von der Dichte bzw. Porosität der Proben. Aus den Untersuchungen über das Verhalten der SiO₂-Schicht durch die Verbrennung des auf dem Filter abgelagerten Rußes konnte keine Veränderung der Oberflächenstruktur des Siliciumdioxids festgestellt werden.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Theoretische Grundlagen	9
2.1 Siliciumcarbid	9
2.2 Coat-Mix-Siliciumcarbid (CM-SiC).....	10
2.3 Die Begriffe Korrosion und Oxidation	12
2.4 Thermodynamische Betrachtungen der SiC-Oxidation	14
2.4.1 Kinetik der passiven Oxidation	17
2.4.1.1 Mechanismen/Teilschritte der Reaktion.....	17
2.4.1.2 Zeitgesetze der Oxidation	19
2.4.1.3 Deal-Grove-Modell	23
2.4.2 Aktive Oxidation	27
3. Literaturübersicht zur passiven Oxidation von Siliciumcarbid	28
3.1 Oxidation von Siliciumcarbid in trockener Atmosphäre	28
3.1.1 Reines SiC (Pulver, Einkristalle)	28
3.1.2 SiC-Körper (SiSiC, RBSiC, SSiC, HPSiC).....	29
3.2 Das Oxidationsverhalten von SiC in wasserdampfhaltiger Atmosphäre	31
3.3 Siliciumdioxid	34
3.3.1 Struktur und Eigenschaften.....	34
3.3.2 Mechanismus des Sauerstofftransportes durch Siliciumdioxid	38
4. Experimentelle Durchführung	42
4.1 Probenmaterial.....	42
4.1.1 Probenkörperherstellung.....	42
4.1.1.1 Formgebung	42
4.1.1.2 Verkokung	44
4.1.1.3 Silicierung.....	45
4.1.2 Probenvorbereitung	48
4.1.3 Anforderungen an das Filtermedium.....	50
4.2 Apparativer Aufbau	50
4.2.1 Thermogravimetrische Untersuchungen.....	50
4.2.2 Langzeitoxidationsversuche.....	52
4.2.3 Bestimmung der Biegebruchfestigkeit	53
4.2.4 Messung der Luftdurchlässigkeit	54
4.2.5 Messung der elektrischen Leitfähigkeit.....	56
4.3 Gefügecharakterisierung	56

4.3.1 Licht- und Rasterelektronenmikroskopie	56
4.3.2 Chemische Analyse und röntgenographische Phasenbestimmung	60
4.3.3 Texturuntersuchungen	62
4.3.3.1 Dichte	63
4.3.3.2 Porosität und Porengrößenverteilung	63
4.3.3.3 Reaktive Oberfläche	68
4.4 Versuchsdurchführung	71
4.4.1 Thermogravimetrische Untersuchungen	71
4.4.2 Langzeitoxidationsversuche	72
4.4.3 Bestimmung der Biegebruchfestigkeit	72
4.4.4 Messung der Luftdurchlässigkeit	74
4.4.5 Messung der elektrischen Leitfähigkeit	75
5. Versuchsauswertung und Diskussion der Ergebnisse	78
5.1 Thermogravimetrische Untersuchungen	78
5.2 Auslagerungsversuche	84
5.3 Gefüge	87
5.3.1 Chemische Analyse und röntgenographische Phasenbestimmung	87
5.3.2 Licht- und Rasterelektronenmikroskopie	93
5.3.3 Texturuntersuchungen	101
5.3.3.1 Dichte und Porosität	101
5.3.3.2 Porengrößenverteilung	102
5.3.3.3 Spezifische Oberfläche	106
5.4 Biegebruchfestigkeit	108
5.5 Luftdurchlässigkeit	115
5.6 Elektrische Leitfähigkeit	120
6. Einfluß der Rußverbrennung auf das Siliciumdioxid	127
7. Oxidationsmechanismus	131
8. Zusammenfassung	136
9. Literaturverzeichnis	140

1. Einleitung und Problemstellung

Angeregt durch die zunehmenden ökologischen Veränderungen und das damit zusammenhängende gesteigerte Umweltbewußtsein geraten Kraftfahrzeugemissionen in den letzten Jahren verstärkt in den Mittelpunkt der öffentlichen Diskussion. Die Automobilindustrie hat in den vergangenen Jahren große und erfolgreiche Anstrengungen unternommen, um diese Emissionen bei gleichzeitigem Absenken des Kraftstoffverbrauchs zu verringern. Die vielfältigen Bemühungen um die Einführung des geregelten Dreiwegekatalysators, der beim Ottomotor ein Höchstmaß an Schadstoffminderung ermöglicht, und die Bereitstellung unverbleiten Benzins haben inzwischen erste Wirkungen gezeigt.

Der Dieselmotor ohne eine Abgasnachbehandlungseinrichtung ist bezüglich der Gesamtemission gasförmiger Schadstoffe im Vergleich zum mit Katalysator ausgerüsteten Ottomotor gleicher Leistung umweltfreundlicher und bedingt durch den besseren Wirkungsgrad auch ressourcenschonender. Der das Klima beeinflussende CO₂-Ausstoß ist entsprechend dem günstigeren Kraftstoffverbrauch erheblich niedriger und die zur Smogbildung beitragende Kohlenwasserstoff-Emission ist nur ein Bruchteil der vom Ottomotor. Bei Betrachtung der Partikelemissionen liegen die Nachteile jedoch eindeutig beim Dieselmotor trotz aller Anstrengungen und Fortschritte auf dem Gebiet der Gemischbildung und -verbrennung [1.1, 1.2]. Aufgrund dieser Partikelemission hat der Dieselmotor in den letzten Jahren wegen der erhöhten Anforderungen des Umweltschutzes seinen guten Ruf verloren.

Unter dem Begriff *Partikeln* versteht man nach einer amerikanischen Definition nicht nur den sichtbaren und geruchsbelästigenden Ruß, sondern vielmehr die Partikelmenge, die sich unter bestimmten Bedingungen (T=52°C) auf einem Meßfilter bestimmter Porenweite (Abscheidegrad mindestens 98%) niederschlägt [1.2]. Der Mechanismus der Partikelbildung im Dieselmotor ist bis heute nur teilweise erforscht und geklärt. Man geht davon aus, daß die zunächst sich bildenden sogenannten Rußprimärteilchen (0.01 bis 0.05 µm) während der Expansionsphase und beim Verlassen des Brennraumes zu Rußpartikeln mit bis zu 0.6 µm Durchmesser, und einer spezifischen Oberfläche von bis zu 200 m²/g agglomerieren [1.3]. Die Partikeln selbst (Abb. 1.1) bestehen im wesentlichen aus amorphem Kohlenstoff (Ruß), der, wie schon erwähnt, sich zu kleinen Teilchen zusammenballt, und die Eigenschaft hat, andere Stoffe - organisch lösliche Anteile aus Kraftstoff und Schmieröl, Sulfaten und Wasser sowie geringen Anteilen aus Aschen, Abrieb- und Korrosionsprodukten - an sich zu binden [1.2, 1.3].

Die Diskussion über die Gefährlichkeit des Rußes im Dieselaabgas wird kontrovers geführt. Bei einigen Wissenschaftlern werden die angelagerten *polyzyklischen Kohlenwasserstoffe* und besonders das *Benzpyren* als Krebserreger verdächtigt, während von anderen Wissenschaftlern dem sehr kleinen Rußkern selbst eine karzinogene Wirkung zugeschrieben wird [1.4].

Bereits in den sechziger Jahren zeigte sich sowohl in amerikanischen als auch japanischen Untersuchungen, daß der Extrakt aus Dieselaabgas bei Mäusen zu Hautkrebs und bei Bakterien zu Veränderungen im Erbgut führte.

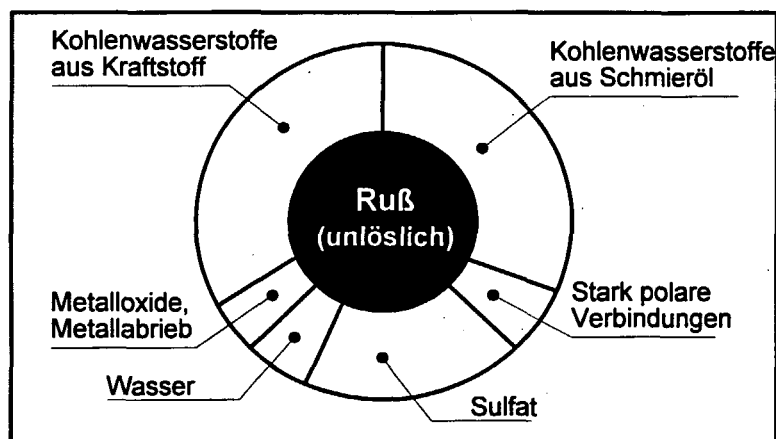


Abb. 1.1: Partikelzusammensetzung bei definiertem Motorlastbereich, [1.5]

Kürzlich bestätigte das Berliner Umweltbundesamt, daß bei den Versuchstieren Ratte und Maus bösartige Tumoren im Lungenbereich beobachtet wurden, allerdings bei bis zu 1000-fach höheren Partikelkonzentrationen als im Straßenverkehr [1.6]. Die Wissenschaftler sind sich jedoch bis heute noch nicht einig, inwieweit auch Menschen durch die Rußteilchen in ihrer Gesundheit beeinträchtigt werden, zumal keine zuverlässigen wissenschaftlichen Erkenntnisse über die Wirkung der im Straßenverkehr vorhandenen, wesentlich geringeren Partikelkonzentrationen vorliegen. Aber nach allgemeiner Feststellung des Umweltbundesamtes über die Automobilhersteller bis hin zu den Umweltschützern muß der Rußanteil so niedrig wie möglich gehalten werden.

Die strengsten Abgasvorschriften für die von Dieselmotoren angetriebenen PKW gelten derzeit in den USA (Tab. 1.1) [1.7]. In der Bundesrepublik Deutschland sieht die 1. Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (TA-Luft) vom 24. Juli 1985 eine Begrenzung der Emissionswerte von Verbrennungsmotoranlagen vor (Tab. 1.1) [1.8].

Tab. 1.1: Abgasgrenzwerte für Dieselmotorkraftfahrzeuge in den USA und BRD, [1.8]

Schadstoffe	Kalifornien	49 US-Staaten	1. Allg. Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (TA-Luft), vom 24.7.1985
	ab Modelljahr 86	ab Modelljahr 87	
	g/Meile	g/Meile	mg /m ³ bei 5 Vol.-% O ₂
Partikel	0.2	0.2	≤ 130
HC	0.46	0.41	≤ 150
CO	8.3	3.4	≤ 650
NO _x	1.0	1.0	≤ 2000

Der hier vorgegebene Grenzwert für teilchenförmige Emissionen (Staub) ist 130 mg/m³. Die Stickoxidemissionen dürfen für Selbstentzündungsmotoren über 3 MW_{th} Feuerungswärme-

leistung 2000 bzw. 4000 mg/m³ für Motoren kleiner 3 MW_{th} nicht überschreiten. Darüberhinaus gilt zusätzlich die Forderung des Gesetzgebers, den Einsatz von Rußfiltern anzustreben bzw. die Möglichkeiten auszuschöpfen, mit denen durch motorische und andere dem Stand der Technik entsprechende Maßnahmen eine Verminderung der Emissionen erzielt werden kann.

Ausgehend von der Partikelzusammensetzung bedeutet eine Verringerung der Rußemission immer auch eine entsprechende Verringerung der Partikelemission. Nach dem heutigen Kenntnisstand können die für die 90er Jahre geplanten Begrenzungen allein durch innermotorische Maßnahmen nicht mehr eingehalten werden, so daß eine Abgasnachbehandlung notwendig wird. Seit Anfang der 70er Jahre werden verschiedene Techniken untersucht, die die Beseitigung des bereits entstandenen Rußes zum Ziel haben, wobei folgende Anforderungen beim Einsatz in Kraftfahrzeugen erfüllt sein müssen [1.9]:

- Sowohl die feste als auch die flüchtige Partikelphase muß vermindert werden.
- Die gesammelten Partikel müssen entsorgt werden, d.h. die Filter müssen regenerierbar sein.
- Das System darf nur einen geringen Platzbedarf erfordern.
- Der Kraftstoffverbrauch soll sich möglichst nicht verschlechtern und die Fahreigenschaften des Fahrzeugs müssen erhalten bleiben.
- Es soll keine Komforteinbuße eintreten z.B. dadurch, daß die Wartungsintervalle deutlich verkürzt werden oder mit dem Tanken das Filtersystem ausgetauscht werden muß.
- Die Kosten sollen niedrig sein.

Die verfügbaren Techniken zur Partikelminderung durch Abgasnachbehandlung lassen sich in drei Gruppen unterteilen [1.2]:

- Filterung im Hauptstrom
- Elektrostatische Rußabscheidung
- Kontinuierliche Nachverbrennung der Partikel mit Hilfe von Oxidationskatalysatoren

Filtersysteme, die im Fahrzeugeinsatz erprobt wurden, zeigt schematisch die Abbildung 1.2.

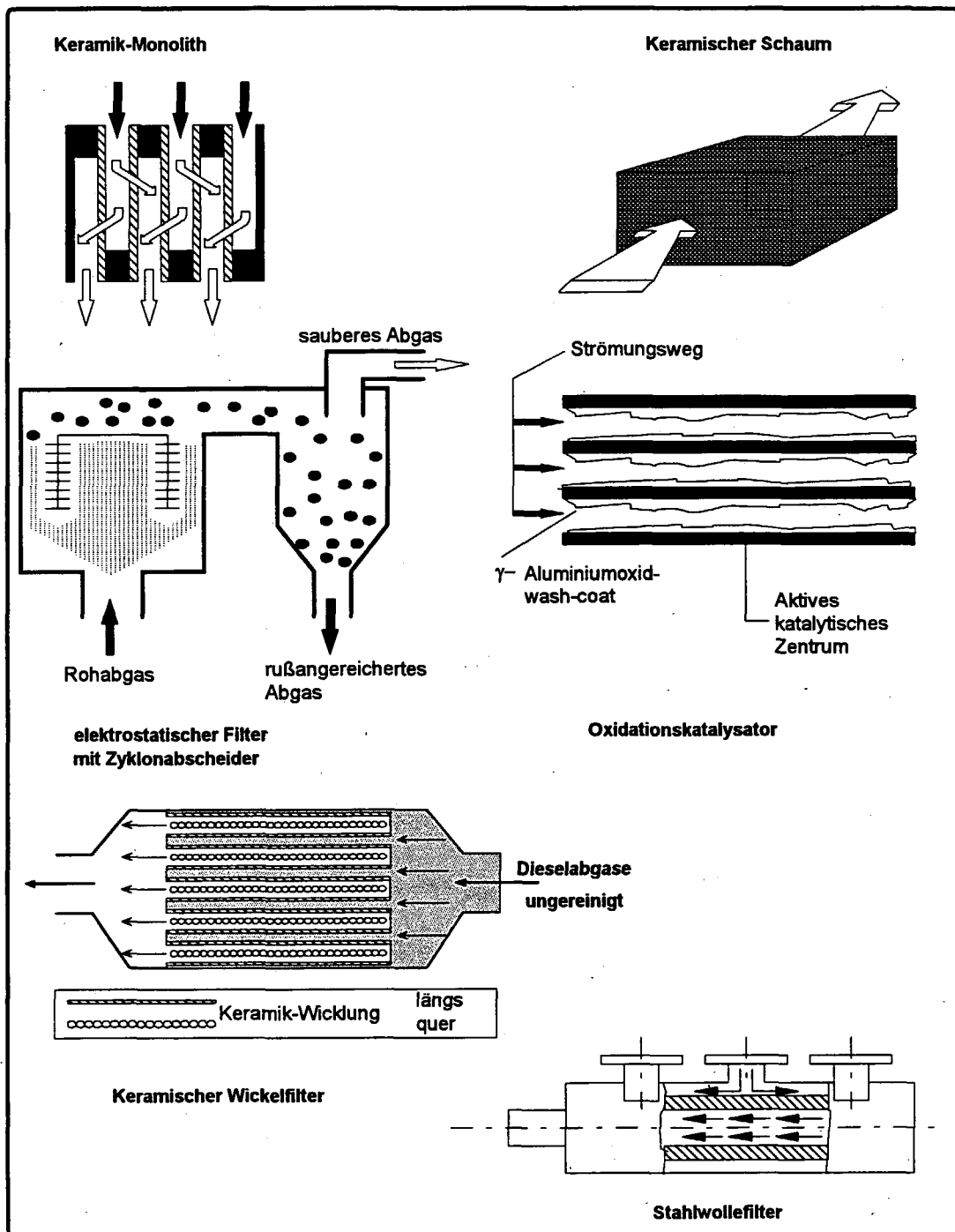


Abb. 1.2: Partikelminderungssysteme, [1.2], [1.9]

Zur ersten Gruppe gehören Keramik-Zellenfilter, Keramik-Wickelfilter, Keramiksäume oder Stahlwollefilter. Solche Keramikkörper aus Magnesium-Aluminium-Silikatbasis (Cordierite) sind von einer Vielzahl von Kanälen durchzogen, die an ihren Enden wechselseitig verschlossen sind, so daß das partikelbeladene Abgas durch die porösen Zellwände des Filters strömen muß. Dabei werden die Rußpartikel an der Wandoberfläche abgeschieden. Ermög-

licht wird dies durch adhäsive, elektrostatische und van-der-Waalsche Kräfte, die einerseits zwischen den Partikeln und dem Keramikmaterial und andererseits zwischen den Partikeln selbst wirken. Nach Art ihrer Beladung werden diese Filter auch als Oberflächenfilter bezeichnet. Anschließend verläßt das Abgas das Filter gereinigt, wobei der Filterwirkungsgrad von der Porengröße beeinflusst wird [1.9-1.11].

Wesentlicher Bestandteil der Keramik-Wickelfilter ist ein Garn aus Glas- oder Steinwolle, das in dichten Lagen um ein Bündel gelochter Rohre gewickelt ist. Zwischen den Fasern des Keramikgarns lagert sich der Dieseluß ab und wird unter Zuführung bestimmter Chemikalien bei relativ niedrigen Temperaturen verbrannt [1.12].

Die Besonderheit der Keramiksäume ist die dreidimensionale Netzwerkstruktur mit einer überwiegend offenen Porosität, die ein optimales Verhältnis zwischen Durchströmbarkeit und Abscheidefläche, Strömungsform und Häufigkeit der Umlenkung des Abgasstromes sowie zwischen Auftreffkraft der Partikel und Haftvermögen an den Abscheideflächen gewährleistet [1.3]. Beim Stahlwollefilter werden katalytisch beschichtete Drähte dicht zusammengepreßt. Das Abgas strömt radial durch das Filtersystem hindurch und axial wieder aus, wobei die Filtereigenschaften über die Packungsdichte beeinflusst werden können. Diese Filterart bezeichnet man als Tiefenfilter [1.9, 1.10].

Zu dieser Gruppe gehört auch das vom Wiener Professor *Carl Fleck* entwickelte zylinderförmige Rußfilter aus keramischem Material. Den Keramikzylinder durchziehen viele feine Kanäle und er ist axial mit einer Sprühelektrode versehen, die den Abgasstrom mit Ionen beschießt. Die dabei aufgeladenen Teilchen strömen durch die feinen Kanäle des Keramikkörpers und setzen sich an den entgegengesetzt geladenen Wänden fest. Der ebenfalls negativ aufgeladene Sauerstoff im Abgas ist chemisch sehr aktiv und verbrennt die meisten Rußpartikel schon bei Temperaturen ab 150°C [1.12].

Zur zweiten Gruppe zählt die von *Bosch* entwickelte elektrostatische Abscheidung der Partikel in Kombination mit einem Zyklon. Hierbei wird das vom Motor kommende Abgas durch ein elektrostatisches Filter geleitet, das eine Agglomeration der Partikel bewirkt, so daß sie in dem nachgeschalteten Zyklon aufgrund ihrer ausreichend großen Masse abgeschieden werden können [1.9, 1.10].

Mit Hilfe eines Oxidationskatalysators wird im Gegensatz zu den oben genannten Filtersysteme keine Herabsetzung der Partikelemission wegen der geringen Abgastemperaturen (150-300°C), sondern eine Reduzierung der gasförmigen Schadstoffe HC, CO und NO_x angestrebt. Das äußert sich auch in einer ca. 50%-igen Geruchsminderung. Leider führen Edelmetallkatalysatoren bei Temperaturen oberhalb 400°C zur Sulfatbildung, was sich sogar als Partikelerhöhung bemerkbar machen kann. Hinzu kommt, daß das Schwefeltrioxid mit dem im Abgas enthaltenen Wasser zur höchst korrosiven Schwefelsäure reagiert [1.2, 1.4]. Deshalb ist der Einsatz eines Oxidationskatalysators nur dann sinnvoll, wenn der Schwefelgehalt des Dieselmotorkraftstoffs von derzeit 0.2 Gew.-% auf Werte kleiner als 0.05 Gew.-% gesenkt wird. Aus-

fürliche Untersuchungen mit allerdings nicht immer zufriedenstellenden Ergebnissen sind bis heute nur an Filtersystemen bekannt geworden, die den Ruß im Hauptstrom abscheiden. Damit reduziert sich das Problem der Filterung der Dieselaabgase, das heute als technisch gelöst betrachtet werden kann, auf die Beseitigung der angesammelten Rußpartikel, wobei es noch die meisten Probleme gibt. Wegen der großen Masse (etwa 200 g nach 500 km Fahrstrecke) des gefilterten Rußes ergibt sich nicht die Möglichkeit mit Wechselfiltern zu arbeiten, sondern es erscheint vorteilhaft, den ausgefilterten Ruß, der zu einer Erhöhung des Abgasgedruckes führt, in bestimmten Zeitabständen zu verbrennen, um den Betrieb des Motors nicht zu gefährden.

Die Zündtemperatur des am Filter abgeschiedenen Rußes ist abhängig sowohl vom Sauerstoffgehalt und von der enthaltenen Rußmenge im Abgas als auch von der Art und dem Anteil der an den Ruß gebundenen Kohlenwasserstoffe sowie Schmierstoffaschen. Sie liegt zwischen 500 und 600°C und reicht erfahrungsgemäß für ein selbsttätiges Verbrennen des Rußes nicht aus, vielmehr sind Regenerationshilfen notwendig. Eingesetzt werden zur Zeit vorwiegend zwei Techniken [1.13, 1.14]:

- *mit Zusatzbrenner betriebene Regeneration*

Diese Regenerationsart zielt einerseits auf die Erhöhung der Abgastemperatur und andererseits auf die Verbrennung der abgeschiedenen Rußpartikel selbst ab.

- *katalytisch unterstützte Regeneration*

Dabei wird die Aufbesserung der Rußzündbereitschaft angestrebt, so daß die Verbrennung bei niedrigeren Temperaturen einsetzt. Dazu gibt es drei grundsätzliche Möglichkeiten:

- 1) **Verändern der elementaren Zusammensetzung der angesammelten Rußpartikel.**

Eine solche Veränderung kann z. B. durch HC - Anreicherung erfolgen. Sie wurde von verschiedenen Herstellern getestet, aber sie scheidet letztendlich aus Emissionsgründen aus.

- 2) **Katalytische Beschichtung des Filters.**

Sie führt unter günstigen Bedingungen zum Abbrand bei Temperaturen oberhalb von 400°C. Ihr Einsatz ist überall dort möglich, wo diese Temperaturen mit Sicherheit erreicht werden, vorzugsweise also in der Kombination motornaher Filtereinbau mit hochbelastetem Motor.

- 3) **Einbringen katalytisch wirksamer Substanzen in die Rußschicht.**

Diese Methode ist von allen angebotenen Möglichkeiten zur Erhöhung der Zündfreudigkeit des Rußes besonders effektiv, weil es bei Durchströmung der Rußschicht zu einer permanenten Anhebung der Abgastemperatur und damit der Zündwilligkeit kommt. Die Substanzen - organische Metallverbindungen - werden hauptsächlich mit dem Kraftstoff aber auch mit der

Verbrennungsluft oder gar über das Abgas dem Filter zugeführt, wobei sich die geringsten apparativen Probleme über ein im Kraftstoff lösbares Additiv ergaben. Bei den systematischen Untersuchungen mit zahlreichen Metallen, wie Mangan, Cer, Kupfer, Eisen, Zink, Calcium, Nickel und Kobalt hat sich gezeigt, daß der Einsatz von Mangan-Additiven zu einer Senkung der Partikelemission von ca. 20 % führt. Bei gleichzeitiger Verwendung eines Filters und eines Mangan-Additives wurde eine Partikelminderung von nahezu 85 % gemessen [1.1, 1.14]. Auf der anderen Seite können durch die Anwendung solcher Hilfsmittel beim Regenerieren eines Filters neue Stoffe entstehen, deren Wirkungen auf Mensch und Umwelt noch weitgehend unbekannt sind.

Wenn man ohne solche Hilfsmittel auskommen will, so muß man die Temperatur des Filters sehr schnell erhöhen. Das kann elektrisch ohne eine aufwendige apparative Vorrichtung geschehen, vorausgesetzt die dafür erforderliche hohe elektrische Leitfähigkeit im Filtermaterial vorhanden ist. Außerdem muß das Filtermaterial eine hohe Temperaturstabilität und eine gute Temperaturwechselbeständigkeit sowie gute chemische Resistenz aufweisen. Poröse keramische Werkstoffe mit den oben aufgeführten Eigenschaften haben sich für industrielle Anwendungen im Bereich der Filtrations- und Umwelttechnik im Temperaturbereich von mehr als 1000°C als besonders geeignet erwiesen. Siliciumcarbid ist ein solcher keramischer Werkstoff und stellt eine gute Alternative zu den herkömmlichen Cordieritmaterialien dar. Allerdings ist die Herstellung von Filterkörpern aus diesem Werkstoff mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Während z. B. Oxidkeramikpulverkörner durch einfaches Sintern zu Probenkörpern verbunden werden können, ist dies beim SiC-Pulver wegen seiner Unschmelzbarkeit und extrem schlechten Sinterfähigkeit nur durch die Zumischung von Sinterhilfs- oder Bindemittel möglich, wobei ihre Eigenschaften das Verhalten des Werkstoffs im späteren Einsatz maßgeblich mitentscheiden.

Das Siliciumcarbid, das nach dem im Institut für Werkstoffe der Energietechnik (IWE 1) des Forschungszentrums Jülich GmbH (KFA) entwickelten und patentierten "**Coat-Mix**"-Verfahren hergestellt wird - im folgenden CM-SiC genannt - ist ein artgebundenes Material, dessen Herstellung ohne die störenden Einflüsse von Sinteradditiven auskommt. Zusätzlich zeichnet es sich aufgrund seines Herstellungsverfahrens durch einen homogenen Gefügebau bei einer beliebig einstellbaren durchgehenden Porosität bis zu maximal 75 % aus und erscheint deshalb für diesen Anwendungszweck als ein sehr aussichtsreicher Werkstoff. Die fehlende hohe elektrische Leitfähigkeit dieses porösen und als Halbleiter bekannten Siliciumcarbids wurde durch eine gezielte Stickstoffdotierung überwunden, so daß zum Schluß bei Coat-Mix-SiC-Probenkörpern mit einer Porosität von ca. 60% ein homogener spezifischer elektrischer Widerstand von kleiner als 0.1 Ω -cm - bei Raumtemperatur - erreicht werden kann [1.15]. Bei dem mit diesem porösen SiC-Werkstoff entwickelten Filtersystem der KFA strömen die Dieselabgase durch die einseitig geschlossene hohle zylindrische Filterkerze hindurch und aus dem offenen Ende wieder aus. Dabei wird der Abgasstrom von außen nach in-

nen radial umgelenkt und der Ruß an der Außenwand abgeschieden. Die Regeneration erfolgt nach Erreichen eines kritischen Differenzdruckes durch Anlegen einer Spannung von 24 V und einem Strom von 90 A, wodurch das Filter dann bis auf eine Betriebstemperatur von ca. 650°C aufgeheizt und somit der Ruß vollständig innerhalb kürzester Zeit ohne Unterbrechung des Filtrationsvorganges abgebrannt wird. Die Abbildung 1.3 zeigt ein Dieselfußfilter während der Regenerationsphase [1.15].



Abb. 1.3: Elektrisch regenerierbares CM-SiC-Dieselfußfilter

Bei Einsatztemperaturen von 400°C (Rußfiltration) bis 650°C (Regeneration), die allerdings aufgrund der exothermen Verbrennung der Rußablagerungen lokale Spitzenwerte von bis zu 1000°C [1.13, 1.14] erreichen können, ist Siliciumcarbid gegen die Partikelemission zwar weitgehend chemisch stabil, wird jedoch von den oxidierenden Komponenten des Abgases (Sauerstoff und Wasserdampf) oxidativ angegriffen und möglicherweise zerstört.

Außerdem stellt sich die Frage, ob ein poröses Material korrosionsanfälliger ist als das üblicherweise untersuchte hochdichte Siliciumcarbid. Das poröse CM-Material weist nicht nur eine vergleichsweise relativ große innere spezifische Oberfläche, die als Reaktionsfläche wirksam ist, sondern auch aufgrund seines Herstellungsverfahrens möglicherweise ein anderes Korrosionsverhalten auf. Will man die durch Oxidation auftretenden Schadensursachen verstehen bzw. minimieren, ist die Kenntnis der Oxidationsmechanismen von solchen porösen keramischen Werkstoffen eine unumgängliche Grundvoraussetzung.

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag liefern einerseits zum Verständnis des Oxidationsverhaltens der eingesetzten porösen CM-Materialien in feuchter Luft und im Temperaturbereich von 800 bis 1000°C und andererseits zur Kenntnis der Auswirkungen einer fortschreitenden Oxidation auf ihre physikalischen Eigenschaften wie Dichte, Porosität und innere spezifische Oberfläche sowie die filtrationsrelevanten Eigenschaften, wie Biegefestigkeit, Luftdurchlässigkeit und elektrische Leitfähigkeit.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Siliciumcarbid

Siliciumcarbid gehört zu den wichtigsten nichtoxidischen keramischen Werkstoffen und besitzt neben dem Calciumcarbid die größte technische Bedeutung. Es kommt in der Natur sehr selten und nur in geringen Mengen unter dem Namen Moissanit vor. Den natürlichen Vorkommen wird allerdings keine technische Bedeutung beigemessen. Die Entdeckung der technischen Herstellung von Siliciumcarbid wird dem Amerikaner *E. G. Acheson* zugeschrieben, der bei dem Versuch Diamanten herzustellen, die entstandenen bläulichen Kristalle zunächst für eine Verbindung aus Kohle und Korund hielt. Die analytische Untersuchung dieser Kristalle ergab die chemische Formel SiC [2.16, 2.17].

Siliciumcarbid tritt in Abhängigkeit von der Entstehungstemperatur, dem Umgebungsdruck und der Ausgangszusammensetzung sowohl in einer kubischen Tieftemperaturmodifikation (β -SiC) als auch in einer hexagonalen oder rhomboedrischen Hochtemperaturmodifikation (α -SiC) auf. Die Umwandlungstemperatur der metastabilen β -Phase in die α -Modifikation liegt bei ca. 2100°C, wobei die Transformation als nicht umkehrbar angesehen wird. Siliciumcarbid schmilzt bei normalem Druck nicht, sondern sublimiert und dissoziiert bei Temperaturen über 2300°C, wobei fester Kohlenstoff und gasförmiges Silicium entstehen.

Die Struktur des Siliciumcarbids wird durch die Hybridisierung der Atomorbitale und die vorwiegend kovalente Bindung zwischen den Si- und C-Atomen bestimmt, die eine tetraedrische Koordination (KZ=4) bewirken, bei der jedes Si-Atom von jeweils vier C-Atomen umgeben ist. Seine in vieler Hinsicht überragenden chemischen, physikalischen, mechanischen, elektrischen, thermischen und optischen Eigenschaften lassen sich durch die aus dieser Konfiguration resultierenden hohen Bindungsenergie der Gitteratome direkt ableiten. Die Stapelfolge der elementaren Tetraederschichten kann in drei verschiedenen Möglichkeiten (A, B oder C) wiederholt werden, was zu einer Polytypie des Siliciumcarbids führt. So kommt man bei der Stapelfolge ABCABC.. zum kubischen β -SiC und bei der ABACABAC.. zum hexagonalen α -SiC. Es existieren ca. 150 Polytypen des Siliciumcarbids, von denen 3C-, 4H-, 6H- und 15R-SiC die wichtigsten sind. Bei der Bezeichnung der Polytypen gibt die Zahl an nach wieviel Schichten wieder die gleiche Stapelfolge auftritt und der Buchstabe die Kristallstruktur [2.16-2.19].

Die technische Herstellung von SiC erfolgt nach dem *Acheson-Verfahren* aus Quarzsand und Petrolkoks, die in etwa stöchiometrischem Verhältnis eingesetzt werden, bei Temperaturen von 2000 bis 2300°C gemäß der folgenden Gleichung [2.19, 2.20]:



Der tatsächliche Reaktionsablauf ist jedoch komplizierter, als durch die obige Gleichung ausgedrückt wird, da infolge der Anwesenheit von gasförmigen Silicium- und Kohlenstoffver-

bindungen auch Zwischenreaktionen ablaufen. Das dabei gewonnene α -Siliciumcarbid weist eine Reinheit von 98 bis 99% auf. Die Verunreinigungen, vor allem SiO_2 , Fe, Mg, Al, und Ca sind teilweise in das Gitter eingebaut und an Korngrenzen oder in Poren angereichert. Die verschiedenen Farben des Siliciumcarbids werden durch den Einbau von Fremdatomen in das SiC-Gitter hervorgerufen. Reines SiC ist farblos, die technischen Produkte sind grün (durch Stickstoffatome) bis schwarz (durch Bor- oder Aluminiumatome). Die direkte Verwendung der im Widerstandsofen gebildeten stückigen SiC-Kruste ist nicht möglich, vielmehr muß das Material zerkleinert, gereinigt und in verschiedene Korngrößenfraktionen zerlegt werden. Sinterfähiges Submikronpulver hoher spezifischer Oberfläche mit möglichst niedrigem Verunreinigungsgehalt an metallischen und nichtmetallischen Komponenten erhält man durch intensive Feinstmahlung und anschließend umfangreiche Reinigungsschritte.

β -SiC fällt bei dem *Acheson-Verfahren* in kleiner Menge an, ist chemisch inhomogen und daher als technisches Produkt kaum verwendbar. Reines sinterfähiges β -SiC-Feinkornpulver kann aus der Gasphasereaktion oder Gasphasenzersetzung gewonnen werden (CVD-Verfahren). Die auf diese Weise abgeschiedenen Pulver zeichnen sich durch hohe Reinheit und Feinheit, hohe spezifische Oberfläche sowie Agglomeratfreiheit aus [2.16].

Die Verarbeitung der technisch hergestellten α - und β -Siliciumcarbidpulver zu SiC-Formkörpern ist über die Schmelze nicht möglich, sondern nur über einen Sintervorgang, bei dem die Zugabe von Sinterhilfsmitteln (B, Al, C) meist unentbehrlich ist. Unter Verwendung von hohen Drücken können sogar SiC-Körper angefertigt werden, die eine Dichte von fast 100% TD haben. Als weiteres Verfahren zur Herstellung z. B. poröser SiC-Körper bietet sich die Imprägnierung eines Kohlenstoffgerüsts an.

Anhand der Herstellungsbedingungen, lassen sich die verschiedenen Siliciumcarbidwerkstoffe in die folgenden Gruppen einteilen: keramisch gebundenes SiC, reaktionsgesintertes SiC, rekristallisiertes SiC, heißgepreßtes SiC und gesintertes SiC.

2.2 Coat-Mix-Siliciumcarbid (CM-SiC)

Poröses Siliciumcarbid, das für industrielle Anwendungen im Bereich der Hochtemperaturfiltrations- und Umwelttechnik eingesetzt werden soll, muß neben den Eigenschaften hoher Oxidationsbeständigkeit, guter Temperaturstabilität und guter Temperaturwechselbeständigkeit sowie relativ hoher Festigkeit bei Temperaturen bis zu 1000°C zusätzlich eine homogene und gleichmäßig durchgehende Porosität haben. Zur Herstellung solcher poröser Siliciumcarbidwerkstoffe ist das *Coat-Mix-Verfahren* besonders gut geeignet. Mit Hilfe dieses Beschichtungsverfahrens können einzelne Pulverkörner vollständig mit gleichmäßigen dünnen Binderüberzügen versehen werden, wobei die Erhaltung der positiven Eigenschaften des Siliciumcarbids durch die arteigene Bindung des Werkstoffes gewährleistet ist.

Als Ausgangsprodukte für dieses Verfahren dienen ein *Füller*, d. h. das Pulver, das beschichtet werden soll, ein *Binder* und ein *Lösungsmittel* für den Binder. Das *Coat-Mix-Verfahren* umfaßt eine Reihe von Schritten, die im folgenden im Falle der Herstellung des CM-SiC-Pulvers kurz erläutert werden [2.21]:

Im ersten Schritt wird der Binder, ein Phenolformaldehydharz im Lösungsmittel (Ethanol) gelöst und dann der Füller, in diesem Fall also Kohlenstoff-, Silicium- und α -Siliciumcarbidpulver, in diese Binderlösung unter ständigem Rühren oder Vibrieren eingegeben. In einem weiteren Schritt wird das in der Binderlösung aufgeschlämmte Pulver schnell mit Hilfe einer Düse in eine Abscheidungsflüssigkeit (Wasser) eingespritzt, in der der Binder nicht löslich, mit der das Lösungsmittel jedoch mischbar ist. Hierbei fällt der Binder aus, und jedes Pulverkorn wird vollständig mit einer Binderschicht gleichmäßig überzogen, während das Lösungsmittel durch Mischen mit der Abscheidungsflüssigkeit dem Binder entzogen wird. Um die letzten Lösungsmittelreste aus der Binderschicht zu entfernen, schließt sich eine Wärmebehandlung der aufgeschlämmten beschichteten Pulverkörner bei einer Temperatur von 40 bis 60°C an, die außerdem auch zur Verfestigung der auf den Pulverteilchen abgeschiedenen Binderhaut führt. Anschließend wird der Schlamm aus den binderumhüllten Füllerkörnern durch Dekantieren bzw. Filtrieren vom Wasser-Ethanol-Gemisch getrennt und entweder direkt als Schlamm oder Paste weiterverarbeitet oder getrocknet.

Das Umhüllen nach dem *Coat-Mix-Verfahren* ist auf Korngrößen bis max. 250 μm beschränkt. Bestimmte Porengrößen (Filterfeinheit) erfordern jedoch Pulverkorngrößen, die größer als 250 μm sind. Das wird durch Zusammenballung von Pulverteilchen zu Agglomeraten erreicht. Für diesen Zweck wird das beschichtete Pulver in einem Mischer mit Hilfe geringer Mengen eines Ethanol/Wasser-Gemisches agglomeriert und dann wieder getrocknet. Aus diesem Pulver sowie den daraus hergestellten Granulaten werden bei niedriger Temperatur und geringem Druck Grünkörper geformt, die in der anschließenden Wärmebehandlung verkocht werden. Im letzten Schritt folgt die Silicierung der verkochten Körper.

Ein Vorteil dieser SiC-Herstellungsart ist, daß das Silicium von Anfang an im Gefüge eingebaut ist, während bei anderen Verfahren das Siliciumcarbid durch die Silicierung von Kohlenstoff durch Infiltration von flüssigem oder gasförmigem Silicium gebildet wird. Weitere Vorteile sind ein homogener Gefügebau und damit eine homogene Poren- und Porengrößenverteilung sowie die Möglichkeit das Porensystem durch die eingesetzten Pulver- bzw. Granulatkorngrößen und durch Variation des Preßdruckes in einem weiten Bereich einzustellen. In Abbildung 2.1 ist ein Fließschema zur Herstellung von porösem sowie hochporösem Siliciumcarbid dargestellt.

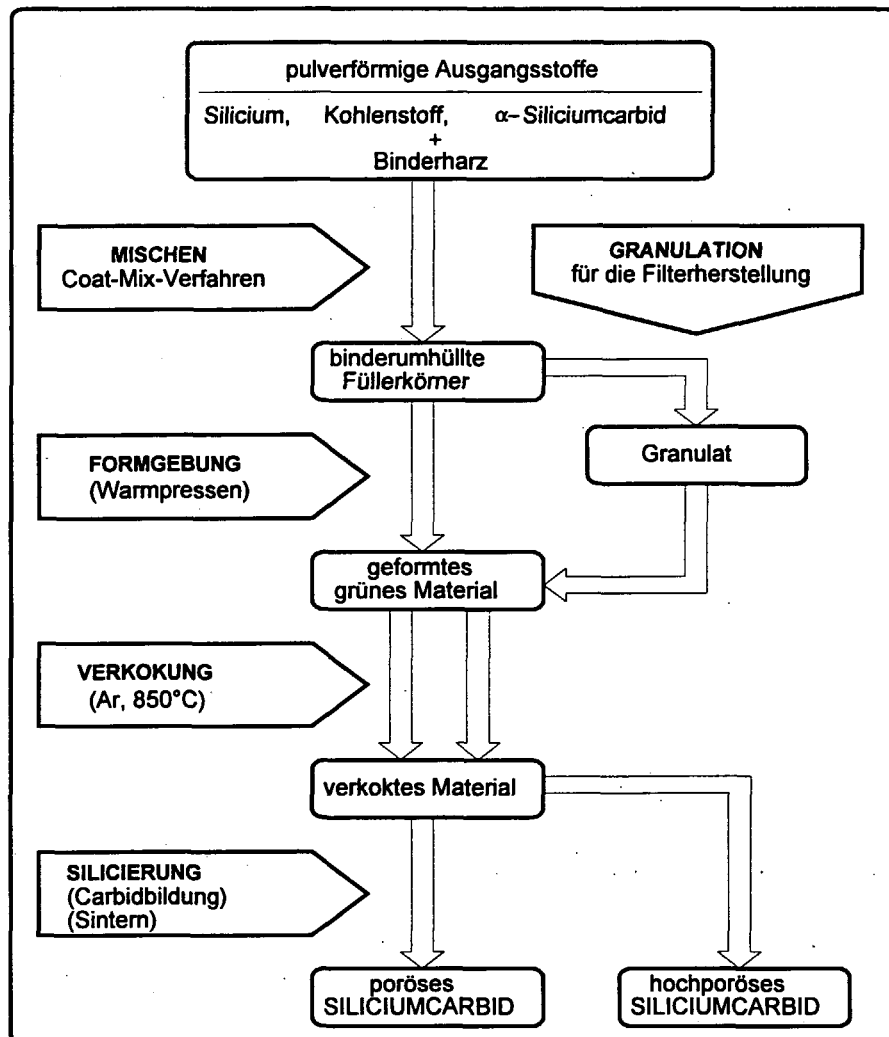


Abb. 2.1: Herstellung des CM-Siliciumcarbids

2.3 Die Begriffe Korrosion und Oxidation

Bestimmte keramische Werkstoffe, die unter dem Begriff *Hochleistungs-* oder *Ingenieurkeramik* zusammengefaßt werden, finden heutzutage einerseits als eigenständige Strukturwerkstoffe und andererseits als Partner in einer Vielzahl Einsatzmöglichkeiten Anwendung. Wegen ihrer besonders für den Hochtemperaturbereich herausragenden Eigenschaften, wie hohem Schmelzpunkt, guter Temperaturstabilität, hoher Festigkeit und hoher Härte und Verschleißfestigkeit ist die Hochleistungskeramik außerordentlich attraktiv für den Maschinen- und Anlagenbau geworden. Außerdem ist ihr Einsatz mittlerweile als biokompatibles Implantatmaterial Stand der Technik. Aber auch auf dem Gebiet der alternativen Energieerzeugung (Gasturbine, Hochtemperatur-Brennstoffzelle) sind Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der keramischen Werkstoffe in den letzten Jahren erheblich intensiviert worden.

Dem Korrosionsverhalten wird häufig nur eine untergeordnete Rolle beigemessen, da sich Keramiken gegenüber Metallen durch wesentlich höhere Korrosionsbeständigkeit auch in aggressiven Medien auszeichnen. Dennoch ist auch bei technischer Keramik ein chemischer Angriff zu beobachten, der aber erst bei sehr hohen Temperaturen und bestimmten korrosiven Medien eintritt.

Unter *Korrosion* bei keramischen Werkstoffen versteht man analog zu den Erscheinungen bei Metallen jede Art des Stoffaustausches von festen Stoffen mit Flüssigkeiten, Gasen oder Schmelzen, der eine meßbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu Materialschäden führen kann. Unter einem *Materialschaden* wird im allgemeinen Sinne jede Beeinträchtigung der Funktion eines Bauteils oder eines Systems verstanden [2.22-2.25]. Die Korngrenzen sind wie auch bei den Metallen die Schwachstellen für einen Korrosionsangriff. Bei ungeschützter Einwirkung und ständiger Nachlieferung der korrosiven Medien wird der Korrosionsangriff bis zur vollständigen Stoffumsetzung und Werkstoffdesintegration fortschreiten. Grundsätzlich kann auch eine Kontamination der Umgebung, d. h. des Mediums, eintreten. So ist z. B. das Rosten massiver Stahlbauteile an feuchter Luft ohne Zweifel Korrosion. Der dadurch bewirkte geringe Materialabtrag führt aber kaum zu einer Beeinträchtigung des Werkstoffs. Störend wirkt sich vielmehr die Verschmutzung der Umwelt durch ablaufendes rostiges Wasser aus.

Die Hauptschwierigkeiten bei der Beschreibung von Korrosionsprozessen liegen zum einen in der großen Zahl an Variablen, wie Temperatur, Konzentration, Viskosität, Benetzung, Grenzflächenspannung, Porosität usw. und zum anderen in der Kinetik der zeitlich und räumlich gleichzeitig ablaufenden und sich gegenseitig beeinflussenden Elementarprozesse, wie Diffusion, Lösungsvermögen, Reaktion, Phasenneubildung, Verdampfung, Zersetzung, Kondensation usw. [2.25]. Die Oxidation ist eine spezielle Art der Korrosion [2.22]. Unter *Oxidation* versteht man allgemein die Umsetzung eines Elements oder einer Verbindung mit einem Stoff, der Elektronen aufnimmt, z. B. die Reaktion mit Sauerstoff [2.26].

Wie bei der Korrosion allgemein können auch bei einer Oxidation die gebildeten Produkte fest, flüssig und/oder gasförmig sein. Bei der in dieser Arbeit beschriebenen SiC-Oxidation liegen die Reaktionsprodukte sowohl in festem als auch in gasförmigem Zustand vor. In welcher Form durch die Oxidation eine korrosive Schädigung des SiC-Werkstoffs eintritt, hängt von den thermodynamischen Zustandsgrößen freie Enthalpie, Bildungsenthalpie, Reaktionsentropie, Partialdruck, Wärmekapazität und Temperatur ab. Hierbei unterscheidet man die thermodynamischen Gleichgewichte, bei denen der Zersetzungsdruck der gebildeten Verbindung gegenüber dem Partialdruck des reagierenden Gases die Stabilität der Korrosionsprodukte bestimmt, von kinetischen Vorgängen, welche den zeitabhängigen Ablauf der Reaktion beschreiben.

2.4 Thermodynamische Betrachtungen der SiC-Oxidation

Siliciumcarbidkeramiken sind gegenüber den meisten Einsatzatmosphären, wie Luft, Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Chlor etc. thermodynamisch instabil, sie oxidieren. Die oxidative Zersetzung von Siliciumcarbid führt in Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck, Temperatur und Gasströmungsgeschwindigkeit zur Bildung von gasförmigen Siliciummonoxid unter Abzehrung des Werkstoffes (*aktive Oxidation*) oder zur Bildung von Siliciumdioxid (*passive Oxidation*). Dieses kann entweder als glasartige oder kristalline und dichte Deckschicht aufwachsen und dadurch zu einer Passivierung des Werkstoffs führen, oder es bildet sich keine geschlossene Schicht. In diesem Falle reagiert das ganze Siliciumcarbid zu Siliciumdioxid und wird zerstört. Im Prinzip finden bei der passiven Oxidation mit einer dichten Siliciumdioxid-Schicht als Reaktionsprodukt gleichzeitig auch aktive Prozesse statt, denn die entstandene Schicht hat auch einen Zersetzungsdruck oder reagiert mit dem Basismaterial. Die Siliciumdioxid-Bildungsreaktion überwiegt jedoch, so daß die passive Oxidation meist mit einer Gewichts- und Volumenzunahme verbunden ist. Dabei nimmt die Oxidationsrate über die Zeit hinweg ab [2.27]. Die aktive Oxidation zeichnet sich durch einen entsprechenden Gewichtsverlust aufgrund der Abdampfung des gebildeten gasförmigen Siliciummonoxids aus. Entscheidend ist hierbei der Sauerstoffpartialdruck an der Reaktionsfläche Basismaterial und Gasatmosphäre bzw. Basismaterial und Oxidschicht. Angesichts der unterschiedlichen Schadensbilder, die bei diesen beiden Oxidationsarten auftreten, ist die Grenze von passiver zu aktiver Oxidation ein wichtiges Einteilungskriterium für die Korrosion [2.27].

Die grundlegende Möglichkeit des Eintretens einer chemischen Reaktion zwischen zwei Reaktionspartnern, kann durch die Heranziehung verfügbarer thermodynamischer Daten überprüft werden. Bei der Reaktion von Siliciumcarbid mit Sauerstoff entsteht ein Oxid. Welches Oxid gebildet wird, hängt von der freien Reaktionsenthalpie ab.

Jede Reaktion kann mit Hilfe der folgenden allgemein formulierten Reaktionsgleichung mit den Ausgangsstoffen A und B und den Produkten C und D beschrieben werden [2.28, 2.29]:



a bis d bedeuten die relative Anzahl der an der Reaktion beteiligten Moleküle.

Die Gleichgewichtskonstante k einer solchen Reaktion läßt sich nach der Beziehung:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln k \quad (2.3)$$

aus der auf Normalzustand bezogenen freien Reaktionsenthalpie (ΔG^0) errechnen, wobei R die Gaskonstante und T die Temperatur in Kelvin darstellen. Sie besagt, daß das Verhältnis der Gleichgewichtsdrücke der gasförmigen Spezies:

$$k_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad (2.4)$$

im Gleichgewichtsfall einen durch ΔG^0 festgelegten, ganz bestimmten Wert annimmt. $p_{A..D}$ sind die Partialdrücke der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte in bar.

Die freien Reaktionsenthalpien und ihre Änderungen sind additive Größen und lassen sich bei einer Temperatur T aus den Reaktionsenthalpie- (ΔH) und -entropiewerten (ΔS) der beteiligten Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte durch die *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T \quad (2.5)$$

berechnen, wobei die Reaktionsenthalpie (ΔH_{298}) der chemischen Elemente bei 25°C definitionsgemäß Null ist. Die günstigen Bedingungen für einen negativen ΔG -Wert, der auf eine spontane Reaktion hindeutet (eine Reaktion wird umso stärker begünstigt, je negativer ΔG ist) sind ein negativer ΔH -Wert zusammen mit einem positiven Wert für ΔS .

Die Temperaturabhängigkeit von ΔH_T , ΔS_T und ΔC_p für eine Reaktion läßt sich mit Hilfe folgender Gleichungen:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT \quad (2.6)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT \quad (2.7)$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 \quad (2.8)$$

und Wertetabellen beschreiben.

Damit kann die freie Standardreaktionsenthalpie bei der Temperatur T aus Gleichung (2.5) nach folgender Gleichung errechnet werden:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT - T \cdot \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT \quad (2.9)$$

Nach *Kubaschewski et al.* [2.28] läßt sich die ΔG_T als Funktion der Temperatur auch anhand der Gleichung:

$$\Delta G_T = A + B \cdot T \cdot \log T + C \cdot T \quad (2.10)$$

angeben. A , B und C sind tabellierte Konstanten [2.28].

Ergibt sich bei einer gegebenen Temperatur $\Delta G_T < 0$, liegt das chemische Gleichgewicht mehr auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung, d. h. die Reaktion läuft von links nach rechts ab, wird dagegen $\Delta G_T > 0$ liegt es mehr auf der linken Seite und die Reaktion läuft von rechts nach

links ab. Hat ΔG_T vor der Reaktion einen von Null verschiedenen Wert, so reagiert es so lange, bis die chemische Gleichgewichtsbedingung $\Delta G_T=0$ erfüllt ist, wobei die Konzentrationen oder die Partialdrücke der einzelnen Komponenten der Reaktion entsprechend der Gleichgewichtskonstante verändert werden. Die berechneten freien Reaktionsenthalpien lassen sich auf chemische Reaktionen anwenden und liefern die Antwort auf die Frage, in welcher Richtung die chemische Reaktion ablaufen wird. Unter der Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichtszustandes können mögliche chemische Reaktionen energetisch bilanziert werden (Tab. 2.1). Eine Auswahl der für diese Arbeit relevanten Reaktionsmöglichkeiten der SiC-Oxidation mit Sauerstoff und Wasserdampf ist in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Tab. 2.1: Mögliche Reaktionsgleichungen von SiC mit Sauerstoff und Wasserdampf

Reaktion	$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei T		
	25°C	1000°C	1500°C
1. $\text{SiC} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{CO}_2$	-450.75	-542.27	-584.90
2. $\text{SiC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{CO}$	-193,56	-370.42	-455.98
3. $\text{SiC} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{C}$	-56,42	-146.26	-189.20
4. $\text{SiC} + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	-1178.00	-1015.82	-934.34
5. $\text{SiC} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}$	-920,90	-851.62	-821.20
6. $\text{SiC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{C}$	-784.30	-601.60	-555.70
7. $\text{SiC} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$	-263.66	-306.71	-339.79

Aus den Enthalpiewerten der Tabelle 2.1 ist ersichtlich, daß eine Anzahl thermodynamisch möglicher SiC-Oxidationsreaktionen existiert. Bezogen auf einer einheitlichen Sauerstoffmolemenge (Tab. 2.2) wird deutlich, daß die passive Oxidation (vgl. Reaktionen 4-7) bei niedrigen Temperaturen begünstigt ist. Mit steigender Temperatur steigen die Enthalpiewerte dieser Reaktionen ebenfalls an, wobei dann die Wahrscheinlichkeit, daß sich eine passivierende SiO_2 -Schicht bildet, kleiner wird. Im Gegensatz dazu wird mit steigender Temperatur die Bildung von SiO (vgl. Reaktionen 1-3) bevorzugt. Demnach muß mit steigender Temperatur und genügend niedrigem Sauerstoffpartialdruck eine verstärkte aktive Oxidation von SiC eintreten.

Tab. 2.2: Auf eine einheitliche Sauerstoffmolmenge bezogene Reaktionen

Reaktion	$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei T		
	25°C	1000°C	1500°C
1. $1/3 \text{ SiC} + 1/2 \text{ O}_2 \rightarrow 1/3 \text{ SiO} + 1/3 \text{ CO}_2$	-150.25	-180.75	-194.96
2. $1/2 \text{ SiC} + 1/2 \text{ O}_2 \rightarrow 1/2 \text{ SiO} + 1/2 \text{ CO}$	-96.80	-185.21	-228.00
3. $\text{SiC} + 1/2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{C}$	-56,42	-146.26	-189.20
4. $1/4 \text{ SiC} + 1/2 \text{ O}_2 \rightarrow 1/4 \text{ SiO}_2 + 1/4 \text{ CO}_2$	-294.50	-253.95	-233.60
5. $1/3 \text{ SiC} + 1/2 \text{ O}_2 \rightarrow 1/3 \text{ SiO}_2 + 1/3 \text{ CO}$	-306.96	-283.87	-273.73
6. $1/2 \text{ SiC} + 1/2 \text{ O}_2 \rightarrow 1/2 \text{ SiO}_2 + 1/2 \text{ C}$	-392.15	-300.80	-277.85
7. $1/4 \text{ SiC} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/4 \text{ SiO}_2 + 1/4 \text{ CO}_2 + \text{H}_2$	-65.92	-76.68	-84.95

2.4.1 Kinetik der passiven Oxidation

Das bei dieser Oxidationsart gebildete Siliciumdioxid übernimmt für das SiC-Ausgangsmaterial eine schützende Funktion, die den Einsatz von SiC-haltigen Werkstoffen in oxidierender Atmosphäre möglich macht. Die Schutzfunktion des SiO₂ basiert auf seiner Gasdichtigkeit. In diesem Falle spricht man von Passivierung des Grundmaterials. Der Begriff Schutzschicht ist dabei nicht als eine jegliche weitere Reaktion unterbindende Deckschicht zu verstehen, sondern vielmehr verzögert sie die weitere Oxidation des Siliciumcarbids, indem mit zunehmender Dicke dieser Schicht der Sauerstofftransport erschwert wird. Folglich besteht hier ein ähnlicher Selbstschutzmechanismus wie bei den speziell legierten korrosions- und zunderfesten Metallegierungen, die eine Chromoxid- und/oder eine Aluminiumoxidschutzschicht in heißen Sauerstoffatmosphären bilden [2.30, 2.31].

2.4.1.1 Mechanismen/Teilschritte der Reaktion

Wenn eine Siliciumcarbidoberfläche dem Angriff des Sauerstoffs oder sauerstoffübertragender Gase ausgesetzt wird, dann bildet sich zwischen Siliciumcarbid und Gas als Reaktionsprodukt eine Siliciumdioxid-Schicht. Das ist das Ergebnis einer heterogenen chemischen Reaktion an der Probenoberfläche, deren Ablauf grundsätzlich in eine Anlaufperiode und in eine Phase diffusionsgesteuerten Schichtwachstums unterteilt werden kann [2.32, 2.33]. Dabei werden während der Anlaufphase folgende weitgehend durch Phasengrenzflächenvorgänge kontrollierte Reaktionsteilschritte vollzogen (Abb. 2.2):

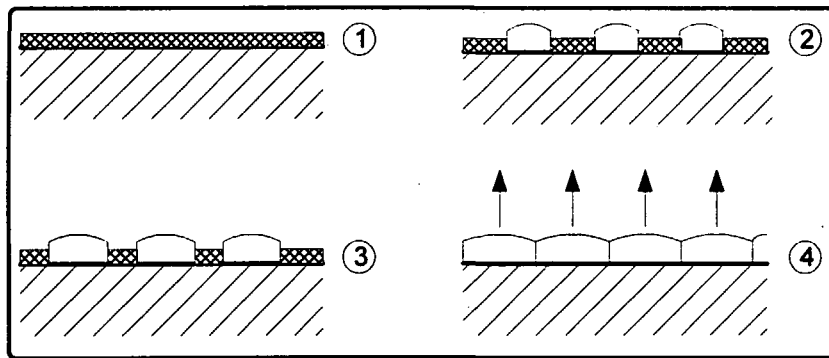


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des Keimwachstums [2.32]

- Antransport der chemisch aktiven Moleküle aus der Gasphase zur Probenoberfläche. Der Transportmechanismus ist die Gasdiffusion infolge eines Konzentrationsgradienten, der von der Probenoberfläche praktisch senkrecht zu der Oberfläche gerichtet ist.
- Chemische Oberflächenreaktion zwischen den adsorbierten Atomen und dem Probenwerkstoff unter Bildung gasförmiger und kondensierter Reaktionsprodukte, ①.
- Aufbau monokristalliner Siliciumdioxidkeime auf der Probenoberfläche aus den kondensierten Reaktionsprodukten und deren Ausbreitung durch seitliches Flächenwachstum, ②, ③.
- Bildung von kompakten Decksichten, ④.

Die genannten Teilschritte des ersten Reaktionsabschnitts werden mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Partialdruck des Oxidationsmittels schneller ablaufen. Nach Bildung einer dünnen Schicht von maximal einigen Mikrometern werden die reagierenden Stoffe durch diese Schicht voneinander getrennt. Der Fortgang der Reaktion bzw. das Wachstum von dickeren Oxidschichten ist nur dann gewährleistet, wenn mindestens einer der an der Reaktion beteiligten Ausgangsstoffe durch die Schicht hindurchdiffundieren kann. Dieser Prozeß wird von den nachstehenden Reaktionsschritten beschrieben (Abb. 2.3):

- Lösung des Oxidationsmittels an der Oberfläche der in der Anlaufphase der Oxidationsreaktion gebildeten Oxidschicht, ①.
- Diffusion des Oxidationsmittels durch die Schicht zur Grenzfläche Schicht/Basismaterial, ②.
- Reaktion des Oxidationsmittels mit dem Basismaterial, ③.

- Abtransport der gebildeten gasförmigen Reaktionsprodukte zur Grenzfläche Oxidschicht/Oxidationsgas durch Gasdiffusion unter gleichlaufendem Wachstum der Oxidschicht, ④.

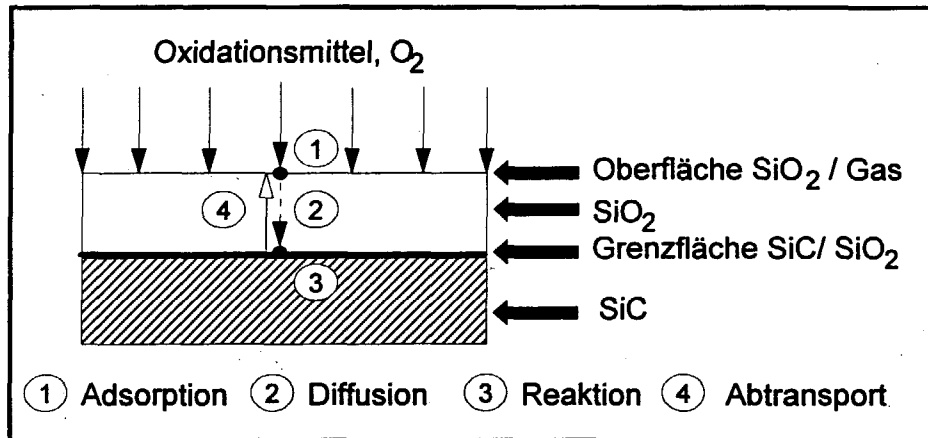


Abb. 2.3: Materietransport durch die Oxidschicht

Das Schichtwachstum erfolgt also unter Sauerstoffpermeation, eine Tatsache, über die bereits mehrfach in der Literatur [2.34, 2.35] berichtet wurde. Die Sauerstoffmoleküle mit einem gaskinetischen Durchmesser von 0,258 nm [2.36] bei 1000°C passen in die Sechseringe des SiO_2 -Glases mit einem freien Durchtrittsquerschnitt von ebenfalls 0,25 nm [2.36-2.38]. Diese Sauerstoffdiffusion durch die schon gebildete Oxidschicht stellt den langsamsten und damit geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang dar. Dieser Vorgang wird durch den Abtransport von an der Grenzfläche SiO_2/SiC gebildetem CO oder CO_2 beeinflusst, indem diese Gase aufgrund des größeren Moleküldurchmessers im Vergleich zu O_2 langsamer durch SiO_2 wandern. Dabei ist der Charakter der entstandenen Siliciumdioxidschicht von grundlegender Bedeutung, z. B. eine auskristallisierte SiO_2 -Schicht kann einen höheren Diffusionswiderstand bieten als eine amorphe SiO_2 -Schicht [2.39].

Nach dem Schichtaufbau läßt sich die Oxidation auf dem Weg über molekularen Korn-, Korngrenzen-, Oberflächen- oder Volumendiffusion von Gasmolekülen fortsetzen und durch entsprechende Zeitgesetze beschreiben [2.32].

2.4.1.2 Zeitgesetze der Oxidation

Die Geschwindigkeit, mit der der Oxidationsvorgang abläuft, wird von der Geschwindigkeitskonstante (oder Reaktionskonstante) k beschrieben. Diese Konstante k gibt das Verhältnis zwischen eines den Oxidationsfortschritt beschreibenden Parameters und der Einwirkungsdauer des Oxidationsmediums wieder. In der Praxis werden entweder die Schichtdicke d

oder die auf die spezifische Oberfläche S_0 bezogene Gewichtszunahme ($\Delta m/S_0$) als Funktion der Zeit gemessen.

Bei dem diffusionsbestimmten Reaktionsablauf, wie er bei der Oxidation von SiC nach dem Schließen der Oxidschicht vorliegt, werden die *Fickschen* Gesetze angewendet, um die Wachstumsgesetze der Oxidschicht zu beschreiben. Sie stellen die allgemeinen Grundlagen zur mathematischen Beschreibung von Diffusionsprozessen dar. Unter *Diffusion* soll ein mit Materietransport verbundener Prozeß verstanden werden, der zum Konzentrationsausgleich innerhalb einer einzelnen Phase führt [2.40].

Unter der Annahme, daß u Mole des diffundierenden Stoffes Sauerstoff mit einem Mol Siliciumcarbid zu einem Mol Siliciumdioxid reagieren, ist die Zunahme der Schichtdicke dx/dt nach dem 1. Fickschen Gesetz, der den durch die Einheitsfläche senkrecht durchtretenden Materiefluß im stationären Zustand beschreibt, proportional dem [2.41]:

- Diffusionskoeffizienten D
- Konzentrationsgradienten dc/dx des diffundierenden Sauerstoffes
- molaren Volumen V

und umgekehrt proportional dem

- Stöchiometrie-Faktor u

Somit ergibt sich folgende Gleichung für das 1. Ficksche Gesetz in eindimensionaler Schreibweise:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{V}{u} \cdot D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (2.11)$$

Hat nun die Sauerstoffkonzentration im SiO_2 an der Grenze Oxid/Gas den Wert c_1 und an der Grenze Oxid/Siliciumcarbid den Wert c_2 , dann erhält nach Trennung der Variablen und Integration nach der Konzentration:

$$x \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{V}{u} \cdot \int_{c_1}^{c_2} D \cdot dc \quad (2.12)$$

Das Integral von $D \cdot dc$ sowie der Quotient V/u können zu einer Konstanten zusammengefaßt werden, so daß sich folgende Beziehung ergibt:

$$x \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{V}{u} \cdot D \cdot (c_2 - c_1) \Rightarrow x \cdot \frac{dx}{dt} = k \quad (2.13)$$

und nach einer weiteren Integration:

$$\int_1^2 x \cdot dx = k \cdot \int_1^2 dt \Rightarrow x_2^2 - x_1^2 = 2k \cdot (t_2 - t_1) \quad (2.14)$$

Durch die Auswahl geeigneter Anfangs- und/oder Randbedingungen können unterschiedliche Zeitgesetze formuliert werden, deren jeweilige Gültigkeit vom Charakter der Oxidschicht stark abhängt [2.42].

Im Fall homogener, dichter Oxidschichten kann die Diffusion gasförmiger Oxidationsmittel zur Grenzfläche Basismaterial/Oxidschicht und der Abtransport der Reaktionsprodukte vom Reaktionsort als geschwindigkeitsbestimmend angesehen werden. Es gelten folgende Anfangsbedingungen:

$t_1=0$ bei $t=0$ und $x_1=0$ bei $t=0$, dann folgt aus Gleichung (2.14):

$$k = \frac{x^2}{2t} \quad (2.15)$$

woraus dann das resultierende Zeitgesetz eine *parabolische Form* hat:

$$x^2 = 2k \cdot t \quad (2.16)$$

Mathematisch kann der Faktor 2 in die Konstante k_p mitberücksichtigt werden, wobei sich dann die bekannte Formulierung aus der Literatur ergibt:

$$x^2 = k_p \cdot t \quad (2.17)$$

Wie anfangs in diesem Kapitel erwähnt wurde, stellt x entweder die Dicke d der Schicht oder die oberflächenbezogene Gewichtszunahme $\Delta m/S_0$ der Proben dar:

$$d^2 = k_p^* \cdot t \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\Delta m}{S_0} \right)^2 = k_p \cdot t \quad (2.18)$$

Entsprechend kommen der parabolischen Geschwindigkeitskonstanten im SI-System die Einheiten $m^2 \cdot s^{-1}$ bzw. $kg^2 \cdot m^{-4} \cdot s^{-1}$ zu. Bei ebener Oxidationsgeometrie, d. h. wenn während der Oxidation die zu oxidierende Fläche konstant bleibt, sind die beiden Geschwindigkeitskonstanten über die Dichte der Oxidschicht miteinander verknüpft:

$$k_p = \rho^2 \cdot k_p^* \quad (2.19)$$

Ist die Oxidschicht für das Oxidationsmittel aufgrund vorhandener Porosität und Risse durchlässig, so ist die Oxidationsgeschwindigkeit unabhängig von der Oxidschichtdicke und die

Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt die Geschwindigkeit des Schichtwachstums. Diese sozusagen offene Oxidschicht bildet kein Diffusionshindernis mehr und ein solcher Sachverhalt wird mit einem linearen Zeitgesetz beschrieben. Die Lösung der Gleichung (2.14) mit den getroffenen Anfangs- und Randbedingungen:

$t_1=0$ bei $t=0$ und $dx=1$, d.h. die Schichtdickenänderung zum beliebigen Zeitpunkt $t \neq 0$ ist konstant, ergibt:

$$x = k \cdot (t_2 - t_1) \quad (2.20)$$

wobei dann ein *lineares Wachstumsgesetz* resultiert:

$$x = k_{\text{lin}} \cdot t \quad (2.21)$$

Die Einheit für die linearen Geschwindigkeitskonstante k_{lin} lautet dann $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Bei Veränderungen des inneren Aufbaus der Oxidschicht durch Auskristallisation steigt der Diffusionswiderstand für die Gasspezies. Die zum Kristallisieren beginnende amorphe SiO_2 -Schicht wirkt als Diffusionsbarriere, wobei die effektive freie Oberfläche mit dem Vorschreiten der Oxidation abnimmt (bei teilkristallisiertem SiO_2 überwiegt die Korngrenzendiffusion entlang der Cristobalitphase mit einer etwa halbierten Aktivierungsenergie gegenüber der Volumendiffusion durch das amorphe Glas, vgl. dazu Kapitel 3.3.2, S. 38ff). Man erhält eine gemäß dem *logarithmischen Wachstumsgesetz*:

$$x = k_{\text{log}} \cdot \log t + c \quad (2.22)$$

rasch abnehmende Oxidationsgeschwindigkeit. Dabei ist k_{log} die logarithmische Geschwindigkeitskonstante und c eine Konstante [2.27].

Über längere Zeit kann die Auskristallisation zu einer praktisch neuen, homogenen Schicht führen, so daß sich nach einiger Zeit ein Wechsel zum parabolischen Verhalten einstellt und man kann hier von *logarithmisch-parabolischem* Verhalten sprechen.

Eine weitere Form der Überlagerung von Oxidationsverläufen stellt das *linear-parabolische* Wachstumsgesetz dar, das oft bei der Oxidation von porösen SiC-Körper beobachtet wird. Hier wird durch die Oxidation die Oberflächenporosität geschlossen oder die Oberflächenrauigkeit ausgeglichen. Dadurch wird ein quasi lineares Verhalten der logarithmischen oder parabolischen Wachstumsgrößen bei kurzen Zeiträumen beobachtet. Anschließend tritt wiederum parabolisches Wachstumsverhalten auf [2.27, 2.42].

Umgekehrt führt die Auskristallisation auch zu mechanischen Spannungen in der Schicht. Dabei wächst zunächst eine Schicht gemäß dem parabolischen Gesetz bis zu einer kritischen Dicke und reißt dann auf, wodurch dem reagierenden Gas neuen, ungehinderten Zutritt zum Reaktionsort zur Bildung neuer Oxidschichten ermöglicht wird. Damit beginnt ein neuer Zyklus von Wachstum bis zum erneuten Aufreißen. Ist die Zyklenfrequenz im Vergleich zur ge-

samten Oxidationszeit klein, so wird dies als *pseudo-* oder *para-lineares Verhalten* sichtbar [2.27, 2.43]. Ist die Frequenz groß, so ergibt sich ein *parabolisch-lineares Verhalten* [2.44].

2.4.1.3 Deal-Grove-Modell

Unter der Voraussetzung, daß sich auf Silicium eine dünne Siliciumdioxidschicht mit der Dicke x_0 gebildet hat, ist in der Abbildung 2.4 schematisch der Transport des Sauerstoffs während der Si-Oxidation dargestellt.

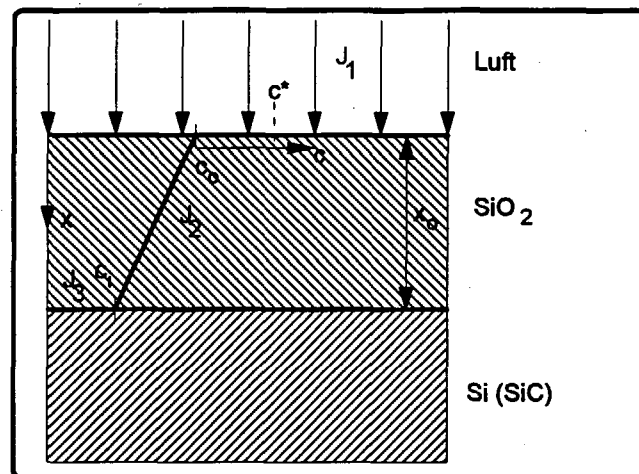


Abb. 2.4: Modell für die Si-Oxidation [2.45]

Die folgende Oxidationsgleichung wurde von *Deal et al.* [2.45] abgeleitet, unter der Annahme, daß die Oxidation durch die Diffusion des Sauerstoffs zur Siliciumoberfläche und weniger des Siliciums durch die Oxidschicht bestimmt wird. Sie dürfte ohne weiteres auf die Oxidationsreaktion des Siliciumcarbids übertragbar sein. Das Oxidationsmittel muß folgende Teilschritte verfolgen:

- Antransport und Adsorption an der Grenzfläche Gas/Oxidschicht
- Transport durch die Oxidschicht an der Grenzfläche Oxidschicht/Silicium
- Reaktion mit dem Silicium unter Bildung neuer Siliciumdioxid-Schichten

Unter stationären Bedingungen sind die einzelnen Teilströme gleich dem Gesamtmaterialstrom:

$$J = J_1 = J_2 = J_3 \quad (2.23)$$

Der Sauerstoffstrom aus der Gasphase zur äußeren Oberfläche der Oxidschicht ist:

$$J_1 = h \cdot (C^* - C_0) \quad (2.24)$$

- mit: h : Gasphasentransportkoeffizient
 C^* : Gleichgewichtskonzentration des Sauerstoffs in der Oxidschicht ($J_1=0$, wenn $C_0=C^*$). Sie ist nach dem Henryschen Gesetz proportional zum Sauerstoffpartialdruck ($C^* = k \cdot P_{O_2}$)
 C_0 : Sauerstoffkonzentration an der äußeren Oxidoberfläche

Der Sauerstoffstrom durch die Oxidschicht läßt sich aus dem 1. Fickschen Gesetz berechnen:

$$J_2 = - D_{\text{eff}} \cdot \left(\frac{dC}{dx} \right) \quad (2.25)$$

- mit: D_{eff} : effektiver Sauerstoffdiffusionskoeffizient
 dC/dx : Sauerstoffkonzentrationsgradient in der Oxidschicht

Unter der Annahme stationärer Bedingungen gilt für den Teilstrom J_2 an jeder Stelle in der Schicht:

$$J_2 = D_{\text{eff}} \cdot \left(\frac{C_0 - C_i}{x_0} \right) \quad (2.26)$$

- mit: C_i : Sauerstoffkonzentration an der Grenzfläche SiO_2/Si
 x_0 : Dicke der Oxidschicht

Schließlich wird der Teilstrom J_3 an der Grenzfläche SiO_2/Si durch die Beziehung einer chemischen Reaktion 1. Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante k dargestellt:

$$J_3 = k \cdot C_i \quad (2.27)$$

Aufgrund der stationären Bedingungen ist $J_1=J_2$ und $J_2=J_3$, woraus man, wenn nach C_i und C_0 aufgelöst wird, erhält:

$$\frac{C_i}{C^*} = \frac{1}{1 + \frac{k}{h} + \frac{k \cdot x_0}{D_{\text{eff}}}} \quad (2.28)$$

$$\frac{C_0}{C^*} = \frac{1 + \frac{k \cdot x_0}{D_{\text{eff}}}}{1 + \frac{k}{h} + \frac{k \cdot x_0}{D_{\text{eff}}}} \quad (2.29)$$

Im Grenzfall, wo die Diffusion des Oxidationsmittels in der Oxidschicht sehr klein im Verhältnis zum Produkt aus der Geschwindigkeitskonstanten k oder des Gasphasentransportkoeffizienten h mit der Schichtdicke x_0 ($D_{\text{eff}}/k \cdot x_0 \rightarrow 0$) wird, gelten die folgenden Konzentrationsbedingungen:

$$C_i \rightarrow 0 \quad \text{und} \quad C_o \rightarrow C^* \quad (2.30)$$

Mit den Gleichungen (2.24), (2.26) und (2.27) ergibt sich aus der Bedingung der Gleichung (2.23):

$$J = J_1 = J_2 = J_3 = \frac{k \cdot C^*}{1 + \frac{k}{h} + \frac{k \cdot x_0}{D_{\text{eff}}}} \quad (2.31)$$

Wenn N die Anzahl der Moleküle des Oxidationsmittels pro Volumeneinheit der Oxidschicht ist, läßt sich die Wachstumsrate der Oxidschicht in Form des 1. Fickschen Gesetzes schreiben:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{J}{N} = \frac{\frac{k \cdot C^*}{N}}{1 + \frac{k}{h} + \frac{k \cdot x_0}{D_{\text{eff}}}} \quad (2.32)$$

Unter der getroffenen Annahme, daß bereits vor der Oxidation eine Oxidschicht der Dicke $x_0 = x_i$ bei $t = t_0 = 0$ auf dem Silicium vorhanden ist, ergibt sich nach Integration der Gleichung (2.32) in den Grenzen von x_0 bis x_i und t_0 bis t :

$$x_0^2 + A \cdot x_0 = B \cdot t + x_i^2 + A \cdot x_i, \quad (2.33)$$

wobei:

$$A \equiv 2 \cdot D_{\text{eff}} \cdot \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{h} \right) \quad (2.34a)$$

$$B \equiv \frac{2 \cdot D_{\text{eff}} \cdot C^*}{N} \quad (2.34b)$$

mit dem Ausdruck:

$$\tau = \left(\frac{x_i^2 + A \cdot x_i}{B} \right), \quad (2.34c)$$

der eine Korrektur der Zeitachse wegen der anfänglich existierenden Oxidschicht darstellt, kann die Gleichung (2.33) wie folgt geschrieben werden:

$$x_0^2 + A \cdot x_0 = B \cdot (\tau + t) \quad (2.35)$$

Diese Gleichung entspricht dem erstmals von *Evans* [2.22] vorgeschlagenen gemischt parabolischen Oxidationsgesetz.

Die Auflösung der quadratischen Gleichung (2.35) liefert:

$$\frac{x_0}{A/2} = \sqrt{1 + \frac{t + \tau}{A^2/4 \cdot B}} - 1 \quad (2.36)$$

die eine Beziehung zwischen Oxidschichtdicke und Zeit wiedergibt.

Interessant ist das Studium zweier Grenzfälle der Gleichung (2.36), nämlich das Wachstum der Oxidschicht bei langen und kurzen Oxidationszeiten:

Bei langen ($t \gg A^2/4B \Rightarrow t \gg \tau$) Zeiten vereinfacht sich die Gleichung (2.36) auf:

$$\frac{x_0}{A/2} \cong \sqrt{\frac{t}{A^2/4 \cdot B}} \quad (2.37)$$

oder

$$x_0^2 \cong B \cdot t \quad (2.38)$$

Die Gleichung (2.38) beschreibt das bekannte parabolische Oxidationsgesetz, wobei der Faktor B , gegeben durch die Gleichung (2.34b) die parabolische Geschwindigkeitskonstante darstellt.

Bei kurzen Zeiten ($t \ll A^2/4 \cdot B$) läßt sich die Gleichung (2.36) auf:

$$\frac{x_0}{A/2} \cong \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1 + \tau}{A^2/4 \cdot B} \right) \quad (2.39)$$

oder

$$x_0 \cong \frac{B}{A} \cdot (t + \tau) \quad (2.40)$$

reduzieren. Dies drückt einen linearen Zusammenhang zwischen Oxidschichtdicke und Oxidationszeit aus, wobei der Term:

$$\frac{B}{A} = \frac{k \cdot h}{k + h} \cdot \left(\frac{C^*}{N} \right) \quad (2.41)$$

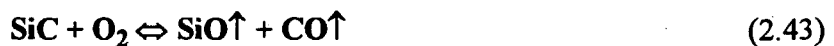
der linearen Geschwindigkeitskonstante entspricht, in welcher der Diffusionskoeffizient D_{eff} nicht auftritt.

2.4.2 Aktive Oxidation

Wie schon in Kapitel 2.4 erwähnt wurde, ist die aktive Oxidation von Siliciumcarbid dadurch gekennzeichnet, daß sämtliche Reaktionsprodukte in gasförmigem Zustand vorliegen. Die Stabilität der in oxidierender Atmosphäre gebildeten SiO_2 -Schicht wird also durch die Verdampfung bzw. Zersetzung des SiO_2 unter Ausbildung gasförmiger Reaktionsprodukte bestimmt, wobei dann eine korrosive Schädigung des Werkstoffes eintritt. Nach thermodynamischen Berechnungen von *Singhal* [2.46] ergibt sich, daß eine Verdampfung der SiO_2 -Schicht nur in reduzierender Umgebung, d. h. bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck, unter Bildung von gasförmigen SiO entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung [2.46]:



als kritisch angesehen werden kann. *Ebi* und *Fitzer et al.* [2.38, 2.47] stellten in Ihren Untersuchungen fest, daß die sogenannte aktive Oxidation bei einem vorgegebenen Sauerstoffpartialdruck von 10^{-5} bar bereits bei 1050°C nach der Reaktion:



einsetzt. Zusätzlich kann die SiO_2 -Schicht bei Temperaturen größer als 1600°C mit dem Basismaterial gemäß der Reaktionsgleichung:



reagieren, wobei sie dann ihre Schutzfunktion verliert [2.48].

Diese Oxidationsart spielt bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen keine Rolle und deshalb wird hier nicht weiter behandelt. Luft, die als Oxidationsmedium eingesetzt wurde, um die Abgase eines dieselbetriebenen Motors zu simulieren, hat einen Sauerstoffpartialdruck von ca. 0.2 bar und kann daher auch niedrigere Oxidationsraten zeigen, [2.47] als diejenigen, die unter Sauerstoff gemessen wurden. Die Befeuchtung des Oxidationsmediums vor dem Eintritt in den Ofen dient zur Erhöhung seiner Reaktivität. In Atmosphären, bei denen ein Sauerstoffpartialdruck von über 0.01 bar herrscht, ist nach allgemeinen Aussagen in der Literatur die Bildung passivierender Oxidschichten bis zu Temperaturen von über 1500°C dominierend.

3. Literaturübersicht zur passiven Oxidation von Siliciumcarbid

Das Oxidationsverhalten von Siliciumcarbid wurde bereits von einer Reihe von Autoren in den verschiedensten Medien sowie unter vielfältigen Bedingungen untersucht. Sämtliche Autoren bestätigen ein parabolisches Wachstum der Deckschicht für die SiC-Oxidation in Sauerstoff und trockener Luft bei Temperaturen von bis zu 1600°C. Eine ausführliche zusammenfassende Literaturstudie ergänzt durch eigene Untersuchungen wurde von *Schlichting* [3.49] 1979 veröffentlicht. Neuere Datensammlungen (bis 1991) über die SiC-Oxidation stammen von *K. G. Nickel* und *P. R. Quirnbach* [2.27]. Anhand dieser beiden Literatursammlungen sowie eigener Literaturrecherchen wird im folgenden ein Überblick über die bis heute erschienenen Arbeiten zur passiven Oxidation von SiC gegeben.

3.1 Oxidation von Siliciumcarbid in trockener Atmosphäre

3.1.1 Reines SiC (Pulver, Einkristalle)

Bei reinem SiC und Temperaturen $\leq 1200^\circ\text{C}$ ist das gebildete SiO_2 amorph. Bei höheren Temperaturen kann SiO_2 kristallisieren, wobei die Grenztemperatur und der Anteil der kristallisierenden Phase nicht exakt bestimmt werden kann. Bei Temperaturen $\geq 1350^\circ\text{C}$ wurde oft die Bildung des Cristobalits beobachtet [2.38, 3.50]. Es gibt jedoch Untersuchungen, bei denen bei Temperaturen $> 1300^\circ\text{C}$ [3.51, 3.52] oder sogar bei 1450°C [3.53] keine Kristallisation festgestellt werden konnte, was in manchen Fällen [3.52] und [3.53] auf die kurzen Oxidationszeiten von 3 bzw. 8 h zurückzuführen ist.

Die in der Literatur [2.38, 2.47, 3.54-3.62] angegebenen Oxidationsraten k_p von reinen Siliciumcarbidpulvern variieren aufgrund der unterschiedlichen Oxidationsatmosphäre und Korngröße des jeweiligen Siliciumcarbidpulvers abhängig von der Temperatur in einem Wertebereich von -9.3 bis -14.40 ($\log k_p / \text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$). Dabei ist die Oxidation durch eine einheitliche Aktivierungsenergie E_A von 83 bis 125 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ gekennzeichnet. Nach *Wiebke* [3.51] und *Lea* [3.63] ist die Oxidationsgeschwindigkeit in Luft bei 1300°C etwa 50% und bei 1500°C etwa 90% von der in Sauerstoff. Da die Oxidation in Luft schneller verläuft als aus dem Volumenanteil des Sauerstoffs in Luft zu erwarten war, liegt nach Angaben der Autoren die Vermutung nahe, daß die Gegendiffusion der Reaktionsgase durch die SiO_2 -Schicht die Oxidation mitbeeinflußt. Abweichend davon hat *Ervin* [3.64] wesentlich größere Unterschiede festgestellt (bei 1300°C etwa den Faktor 8 der Werte in Sauerstoff zu denen in Luft). Unter der Voraussetzung, daß einerseits die Oxidation des SiC entsprechend der Größe seiner Oberfläche verläuft und andererseits bei einer bestimmten Gewichtseinheit von Kugel oder Kuben die Gesamtoberfläche einer Pulvermenge dem einfachen Durchmesser umgekehrt proportional ist [3.51] wurde festgestellt, daß die Oxidation mit abnehmender Korngröße der Pulverteilchen zunimmt [3.51, 3.65].

Außerdem muß in Betracht gezogen werden, daß Untersuchungen an Pulvern bei höheren Temperaturen ($> 1300^{\circ}\text{C}$) zu falschen Ergebnissen führen können, wenn die Neigung des SiO_2 -Glases zur Bildung von Schmelzbrücken infolge einer Erniedrigung seiner Viskosität nicht berücksichtigt wird [3.56, 3.60].

Über den Einfluß der SiC-Modifikation auf das Oxidationsverhalten liegen recht unterschiedliche Angaben vor, die in der jeweiligen Dotierung mit Fremdelementen begründet sein könnten [3.49]. Nach *Suzuki* [3.61] wird β -SiC langsamer als α -SiC angegriffen, während nach *Konopicky et al.* [3.62] schwarzes Al-dotiertes α -SiC und grünes SiC am wenigsten und 1-SiC (N_2 -stabilisiert) am stärksten oxidiert.

Ähnlich wie bei der Oxidation von SiC-Pulver weisen die Oxidationsraten von SiC-Einkristallen aufgrund unterschiedlicher kristallographischer Orientierung Unterschiede auf. Die Polypotypie der Hochtemperaturform des SiC (4H-, 6H-, 15R-SiC) trägt auch zur gefundenen temperaturabhängigen Streubreite der Einkristalldaten ($\log k_p/\text{kg}^2\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$) zwischen -10.3 und -13.4 bei, die etwa der von SiC-Pulver entspricht [2.27, 3.66, 3.67].

3.1.2 SiC-Körper (SiSiC, RBSiC, SSiC, HPSiC)

Das Oxidationsverhalten von gesintertem SiC unterscheidet sich von dem des reinen SiC, da zu dessen Herstellung Sinteradditive verwendet werden müssen oder verunreinigtes metallisches Si-Pulver als Ausgangsmaterial oder als Phase im Werkstoff vorliegt [2.27]. SiSiC-Körper aus reinem Material weisen etwa ähnliche Oxidationsraten wie Si und reines SiC auf. Das Oxidationsverhalten von porösen SiC-Körpern (RBSiC) ist sehr unterschiedlich. Für ein reaktionsgebundenes Material mit einem Porenanteil von 10 Vol.-% sind die Oxidationsisothermen bei tieferen Temperaturen (z. B. 1000°C) durch recht hohe Oxidationsraten gekennzeichnet, während bei höheren Temperaturen ($>1100^{\circ}\text{C}$) die Gewichtszunahme in den ersten Stunden sehr steil und anschließend sehr langsam verläuft [3.49]. Hierbei wachsen im Anfangsstadium der Oxidation SiO_2 -Deckschichten über die offenen Poren unter Ausbildung einer geschlossenen einheitlichen Schicht, wodurch die hohe Reaktionsoberfläche dieser porösen Materialien im Verlauf der Reaktion immer abnimmt [2.38, 2.47]. Folglich ist das Oxidationsverhalten keine stoffspezifische Eigenschaft des Materials, sondern wird von der Porenstruktur, d. h. der jeweils zur Verfügung stehenden effektiven Oberfläche gesteuert. Das resultierende SiO_2 -Schichtwachstum ist logarithmisch-parabolisch und erscheint bei hohen Temperaturen aufgrund der kurzen Zeit für den logarithmischen Teil als linear-parabolisch [2.27, 3.49]. Die in der Literatur [3.68-3.71] angegebenen Oxidationsraten k_p für RBSiC mit unterschiedlicher Porosität liegen uneinheitlich in einem sehr weiten temperaturabhängigen Wertebereich ($\log k_p/\text{kg}^2\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$) von -3.3 und -13.6 und lassen sich nur schwer miteinander vergleichen. Auch der Kornaufbau dieser Materialien übt einen Einfluß auf das Oxidationsverhalten aus. Eine Verfeinerung der Korngröße bewirkt z. B. eine Verbesserung der Oxida-

tionsbeständigkeit [3.69].

Gesintertes SiC (SSiC) enthält immer freien Kohlenstoff und meist Aluminium und/oder Bor als Sinterhilfsmittel und ist, wenn man von wenigen Ausnahmefällen absieht [3.72], oxidationsbeständiger als die heißgepreßten Materialien (HPSiC), die im allgemeinen höhere Sinteradditivanteile enthalten [3.73]. Die von verschiedenen Autoren ermittelten Oxidationsraten k_p schwanken für das gesinterte SiC [3.67, 3.72, 3.74-3.79] zwischen -9.76 und -12.81 ($\log k_p / \text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) und für das heißgepreßte SiC [3.67, 3.73, 3.76, 3.80-3.84] zwischen -9.18 und -12.48 ($\log k_p / \text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) je nach Temperatur, Art der Sinteradditive und in ihrer Konzentration.

Der Einfluß der Sinterhilfen auf die Oxidationsbeständigkeit des Siliciumcarbids ist komplex. Während nach *Schlichting et al.* [3.74] die Zugabe von metallischen Aluminium ($\text{Al} \leq 1$ Gew.-%) eine Verschlechterung der Oxidationsbeständigkeit zur Folge hat, erzielt man durch den Einsatz von Aluminiumoxid ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 2.4$ Gew.-%) beim SSiC im Langzeitversuch eine deutliche Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit [3.76]. Ein Grund hierfür könnte in der Dichte der Al-SSiC-Probe gesehen werden, die umgekehrt proportional zur Oxidationsrate ist [2.27].

Die Verwendung von Bor als Sinteradditiv führt zu einer Beschleunigung der Oxidation, indem es während des Oxidationprozesses rasch durch Korngrenzendiffusion in der Oxidschicht gelangt und deren Viskosität erniedrigt [3.77]. Dabei unterscheiden sich die Oxidationsraten bei hohen B-Gehalten [3.74] kaum von niedrigen Gehalten [3.78]. Diesen Aussagen stehen die Langzeitversuchsergebnisse von *Maeda et al.* [3.76] gegenüber, die dem SiC eine bessere Oxidationsbeständigkeit bei 1300°C bescheinigen. Dabei wurde allerdings Luft statt Sauerstoff [3.74] als Oxidationsmedium und Borcarbid (B_4C) statt elementares Bor in den Ausgangsmaterialien der Probenkörper verwendet.

Gleichermaßen wird das Oxidationsverhalten von heißgepreßtem SiC durch die Sinterhilfsmittel beeinflusst, wobei bei geringen Al-Gehalten ein ähnlicher Oxidationsverlauf wie beim reinen SiC beobachtet und bei längeren Oxidationszeiten Aluminium in den gebildeten SiO_2 -Glaschichten identifiziert wurde [3.83]. Bei Proben mit hohem Aluminiumanteil wurden anhand der experimentellen Daten oft höhere Aktivierungsenergien berechnet [3.79, 3.84]. Auch beim HP-SiC konzentrieren sich die Sinteradditive und etwaige Verunreinigungen schnell in der amorphen SiO_2 -Schicht, wobei sie dann die Oxidation geringfügig verzögern und die Kristallisation der SiO_2 -Schicht fördern. Die alumosilicatische Glasphase weist höhere Sauerstoffdiffusionsraten als reines SiO_2 auf, die wiederum zu einer Zunahme der Oxidationsraten mit steigendem Sinteradditivanteilen führen.

Durch Borzusätze zum Siliciumcarbid werden die Oxidationsraten vor allem bei tiefen Temperaturen (1000 bis 1200°C) deutlich heraufgesetzt. In diesem Fall werden B_2O_3 - SiO_2 -Gläser gebildet, aus denen das B_2O_3 erst ab Temperaturen 1200°C verdampft [3.49].

Der Angriff von CO- und CO₂-haltigen Gasen entspricht einer Oxidation unter vermindertem

Sauerstoffpartialdruck, wobei Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid und Sauerstoff dissoziiert [2.38, 2.47]. Die Oxidationsraten sind erwartungsgemäß geringer als in Sauerstoff und die Aktivierungsenergie beträgt bei CO_2 $126 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, bei 2.5% CO_2 $204 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, wobei oberhalb 1450°C eine Zersetzung der SiO_2 -Schicht eintrat [2.47]. Bei Oxidation in CO erfolgt ab 1350°C eine SiO -Bildung. Eine Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit wird dadurch erzielt, indem man zur Erhöhung des Sauerstoffpotentials Wasserdampf dem CO und CO_2 beimischt [2.38]. Nach *Antill et al.* [3.85] liegen die Oxidationsraten nicht wesentlich tiefer als in Sauerstoff. Nach Angaben von *Ervin* [3.64] wird Siliciumcarbid von CO bei Temperaturen unterhalb 1250°C nicht mehr angegriffen. Die in der Literatur [2.38, 3.64, 3.85-3.87] angegebenen Oxidationsraten k_p variieren abhängig von der Temperatur zwischen -11.05 bis -13.80 ($\log k_p/\text{kg}^2\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$) bzw. -15.85 bis -20 ($\log k_p/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$), wobei sie sich aufgrund der unterschiedlichen Darstellungsformen nicht ohne weiteres vergleichen lassen (vgl. Kap. 2, S. 21, Gl. 2.18 und 2.19).

Zusammenfassend zeigt sich, daß nicht die Elemente Aluminium und/oder Bor allein oder die Herstellungsmethode das Oxidationsverhalten von SiC bestimmen. Durch die Verwendung von möglichst wenig und in geeigneter Form vorliegendem Additiv bei hoher Dichte der Körper konnten die günstigen Oxidationswerte des reinen SiC auch für die SiC -Sinterkörper realisiert werden, was auch bereits *Maeda et al.* [3.76] gelungen ist.

3.2 Das Oxidationsverhalten von SiC in wasserdampfhaltiger Atmosphäre

Die Anwesenheit von Wasserdampf bei der Oxidation von reinem SiC (Pulver, RBSiC) oder HPSiC wird als kritisch angesehen bzw. kontrovers dargestellt. *Wiebke* [3.51], *Li et al.* [3.78], *Antill et al.* [3.85], *Jorgensen et al.* [3.88], *Maeda et al.* [3.89], *Singhal* [3.90] und *Tressler et al.* [3.91] geben einen parabolischen Verlauf der Oxidationsisothermen an, wobei ein erheblich höherer oxidativer Angriff als in trockener Atmosphäre festgestellt wurde. Im Gegensatz dazu finden *Ebi* [2.38] und *Fitzer et al.* [2.47] sowie *Cappelen et al.* [3.92] lineare Gesetze, wobei auch hier höhere Oxidationsraten beobachtet wurden. Sie sind bei 1200°C etwa doppelt so groß, während der Einfluß des Wasserdampfes bei 1600°C geringer ist [2.38]. Für die Oxidation von heißgepreßtem SiC in feuchtem Sauerstoff (H_2O -Partialdruck= $3.3\cdot 10^{-2}$ bar) fand *Singhal* [3.90] eine Erhöhung der Aktivierungsenergie auf $527\pm 35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gegenüber $481\pm 30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in trockenem Sauerstoff. Ein Vergleich der in der Literatur angegebenen Oxidationsrate für die Oxidation von SiC -Pulver [3.88], RBSiC [3.85], HPSiC [3.90] erweist sich als schwierig, aufgrund der eingesetzten SiC -Materialien und den unterschiedlichen wasserdampfhaltigen Atmosphären. *Lea* [3.93] stellt für die beschleunigte Oxidation des SiC in feuchter Umgebung drei potentielle Erklärungen zur Diskussion:

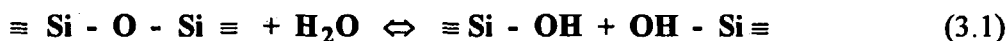
- Die Verdampfung der gebildeten Schicht in der feuchten Atmosphäre

- Die Hydrolyse der SiO₂-Schicht
- Die Änderung des physikalischen Zustandes der gebildeten SiO₂-Schicht,

wobei er die Hydrolyse der Oxidschicht für wahrscheinlicher hält. *Motzfeldt et al.* [3.94] geben die folgenden möglichen Erklärungen:

- Wasserdampf kann leichter als Sauerstoff zur Reaktionszone gelangen und wird dort dissoziieren,
- Wasserdampf bewirkt eine Änderung der Struktur der Glasschicht

Da eine Erhöhung der Oxidationsgeschwindigkeit des SiC durch den Wasserdampfeinfluß vorliegt, obwohl thermodynamisch die Oxidation mit Wasserdampf entsprechend der Reaktion 7 (vgl. Tabelle 2.1, S. 16ff) ungünstiger ist im Vergleich mit den Reaktionen 4-6, müssen die Gründe hierfür durch eine kinetische Betrachtung des Systems gesucht werden. Als diffundierende Spezies tritt neben Sauerstoff auch das Hydroxylion auf. Die Diffusion und der Einbau von Wasser im SiO₂-Glas stellt letztlich auch einen Sauerstofftransport dar, der aber dadurch kompliziert wird, daß durch die Gegenwart von Wasserdampf chemische Reaktionen mit dem Si-O-Netzwerk ablaufen [3.95]. Dabei wird das Si-O-Netzwerk aufgespalten, was man schematisch vereinfacht wie folgt schreiben kann:



Wenn alle Bindungen eines [SiO₄]-Tetraeders nach diesem Schema reagiert haben, dann liegt formal das lösliche monomere Si(OH)₄ vor [3.96]. Die Grenzflächenreaktion H₂O/SiO₂ und der Einbau der Hydroxylgruppen im Glas ist noch nicht vollständig geklärt. *Boulos und Kreidl* [3.97] haben experimentell die Hydratation des SiO₂ gemäß der beiden folgenden Techniken demonstriert:

- Durch Erhitzen der Glas-Proben in Wasserdampf-, mit Wasserdampf gesättigten Sauerstoffatmosphäre oder durch Schmelzen der Proben unter einem Sauerstoff-Dampf-Gasgemisch, wobei die Diffusion des Wassers eindeutig abhängig von der Temperatur und Größe der im Glas vorhandenen Spannungen ist.
- Beim Quarzglas durch Erhitzen der Proben in Wasserstoff bei Temperaturen > als 500°C.

Die OH-Gruppen können entweder *frei schwingen* oder sind durch Wasserstoffbrücken miteinander fixiert. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie wurde eine bevorzugte Adsorption des Wassers an den durch Wasserstoffbrücken verbundenen Hydroxylgruppen und eine Adsorption von Molekülen, die Ionenpaare enthalten an den frei schwingenden OH-Gruppen festgestellt [3.98]. Durch das Aufbrechen der starken Si-O-Si-Bindungen wird die Struktur erheblich ge-

schwächt, wobei schon geringe OH-Konzentrationen (genauso wie Alkaliionen in Alkali-Quarzglas) die physikalischen Eigenschaften merklich verändern aufgrund der Modifizierung der Glasstruktur [3.99]. D. h. der Einbau von OH-Gruppen in SiO₂-Glas verursacht den Bruch der Si-O-Brücken ähnlich wie bei einem Depolymerisationsprozeß, wobei dies zur Erniedrigung der Viskosität η der SiO₂-Schicht führt. Es wurde gefunden, daß $\log\eta$ umgekehrt proportional zur Wasserkonzentration in der SiO₂-Schicht ist [3.96]. Aufgrund der Herabsetzung der Schichtviskosität kann durch das leichtere Fließen des SiO₂ eine erhöhte Oxidationsrate in feuchter Luft auftreten.

Der Wassertransport durch das Glas findet durch die Reaktion an der Grenzfläche H₂O/SiO₂ und der weitere Transport über die Si-O-H-Gruppe statt. Für den Permeationskoeffizienten für Wasserdampf gilt [3.95]:

$$P'_{\text{H}_2\text{O}} \propto D_{\text{OH}} \cdot C_{\text{OH}} \quad (3.2)$$

wobei der Diffusionskoeffizient D_{OH} und die Konzentration C_{OH} des chemisch gelösten Wassers ihrerseits jeweils der Wurzel aus der Konzentration des noch frei beweglichen Wassers $C_{\text{H}_2\text{O}}$ proportional sind, wodurch dann der Wasserdampfpermeationskoeffizient direkt $C_{\text{H}_2\text{O}}$ proportional ist. Experimentell wurde dies von *Deal et al.* [3.100] bei der Siliciumoxidation bestätigt, bei welcher die parabolischen Oxidationsraten gemessen im Temperaturbereich von 900 bis 1100°C direkt dem H₂O-Gehalt in der Oxidationsatmosphäre proportional sind. Diese Abhängigkeit wurde auch in Sauerstoff-Argon-Wasserdampfgemischen im Temperaturbereich 850 bis 1000°C gefunden, wenn der Wasserdampfpartialdruck kleiner als 0.15 bzw. 0.06 bar ist. Bei höheren Wasserdampfpartialdrücken wurde von anderen Autoren [3.100] eine Abweichung von der Proportionalität zu niedrigen Oxidationsraten festgestellt, was im Widerspruch mit den Schlußfolgerungen von *Deal et al.* [2.45] steht, die eine lineare Abhängigkeit der Oxidationsrate vom Wasserdampfpartialdruck bis zu 1 bar gefunden haben. Bei der SiC-Oxidation bei 1300°C wurde von anderen Autoren [3.51] ein Anstieg der Oxidationsrate bis 0.05 bar (5 Vol.-% Wasserdampf), und mit steigendem Wasserdampfpartialdruck wieder ein Absinken beobachtet. Dieser Effekt wird dadurch erklärt, daß die H₂O-Adsorption an der SiO₂-Oberfläche eine Sättigung erreicht [3.101].

Über eine logarithmische Abhängigkeit der SiC-Oxidation vom Wasserdampfpartialdruck wurde von *Jorgensen et al.* [3.88] berichtet, wobei ähnliche Kurvenzüge wie bei der Abhängigkeit der Oxidation vom Sauerstoffpartialdruck erhalten wurden [3.102]. Das deutet darauf hin, daß der Wasserdampf auf ähnliche Weise bei der SiC-Oxidation wirkt, wie der Sauerstoff. Dieses Verhalten konnte mit Hilfe der Theorie über die Entstehung dünner Schichten [3.103] erklärt werden, während die Theorie der Änderung der freien Adsorptionsenergie mit steigender Bedeckung der Oberfläche mit SiO₂ die SiC-Oxidation in Sauerstoff beschreibt [3.104].

Eine weitere Einflußmöglichkeit des Wasserdampfes auf das Oxidationsverhalten der SiC-Werkstoffe ergibt sich durch die Auskristallisation der SiO₂-Schicht. In feuchter Atmosphäre gebildeten SiO₂-Schichten kristallisierten schon bei niedrigerer Temperatur aus als in trockener Atmosphäre bzw. es setzte eine Kristallisation nur in feuchter Atmosphäre ein. Nach Angaben von *Kohn und Kolthoff* [3.105] wird die Kristallisation von Glas sehr stark von Wasserspuren in der Oxidationsatmosphäre beeinflusst und zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Es konnte schon bei 865°C die Bildung von Cristobalit beobachtet werden.

Oxidationsversuche an SiC-Pulvern [3.88], die zunächst in Wasserdampf oxidiert wurden, um eine kristalline Schicht zu bilden, und anschließend in trockener Sauerstoffatmosphäre weiteroxidiert wurden, um die Differenz der Aktivierungsenergie in den beiden Oxidationsatmosphären (Wasserdampf und Sauerstoff) zu verstehen, ergaben gleiche Oxidationsraten. Es wurde daraus geschlossen, daß bei beiden Bedingungen gleiche Spezies durch die SiO₂-Schicht diffundieren. Das könnte möglicherweise mit der Änderung des Diffusionsmechanismus zusammenhängen, nämlich von Volumendiffusion zur Korngrenzendiffusion.

3.3 Siliciumdioxid

3.3.1 Struktur und Eigenschaften

Das Siliciumdioxid stellt bei der passiven Oxidation von Siliciumcarbid das wichtigste Reaktionsprodukt dar und aus diesem Grund ist hier eine genaue Betrachtung bzw. Beschreibung dieser Verbindung angebracht. Unter Zuhilfenahme von Arbeiten von Fenner [3.106] erstellte Sosmann [3.107] ein hypothetisches Zustandsdiagramm des Systems Si-O (Abb. 3.1), in dem nur zwei Verbindungen existieren: das oberhalb 1180°C stabil vorliegende Siliciummonoxid (SiO) und das Siliciumdioxid (SiO₂), das unterhalb 1180°C je nach herrschenden Bedingungen amorph oder kristallin vorliegt. Sowohl das amorphe als auch das kristalline Siliciumdioxid müssen aufgrund der geringen Energieunterschiede zwischen diesen beiden physikalischen Formen derselben Zusammensetzung dieselben Bindungszustände oder Struktureinheiten aufweisen [3.96].

Sämtliche Erscheinungsformen des Siliciumdioxids sind aus SiO₄-Tetraedern aufgebaut, wobei dieser strukturelle Aufbau eine Frage der Kationen-Anionen-Radienverhältnisse ist. Drei Anionen A mit dem Radius 1 bilden ein Dreieck KA₃, in dessen Mitte ein Kation K mit dem Radius 0.155 paßt. Wird das Kation größer, ist beim Radienverhältnis $r_K:r_A=0.225$ die nächste stabile Koordinationsmöglichkeit das KA₄-Tetraeder. Im Falle des Siliciumdioxids wird das Ionenradienverhältnis $r_{Si}:r_O=0.30$, so daß SiO₄-Tetraeder ausgebildet werden. Während im Kristall die SiO₄-Tetraeder regelmäßig angeordnet sind, bilden sie im amorphen Zustand ein unregelmäßiges Netzwerk [3.96].

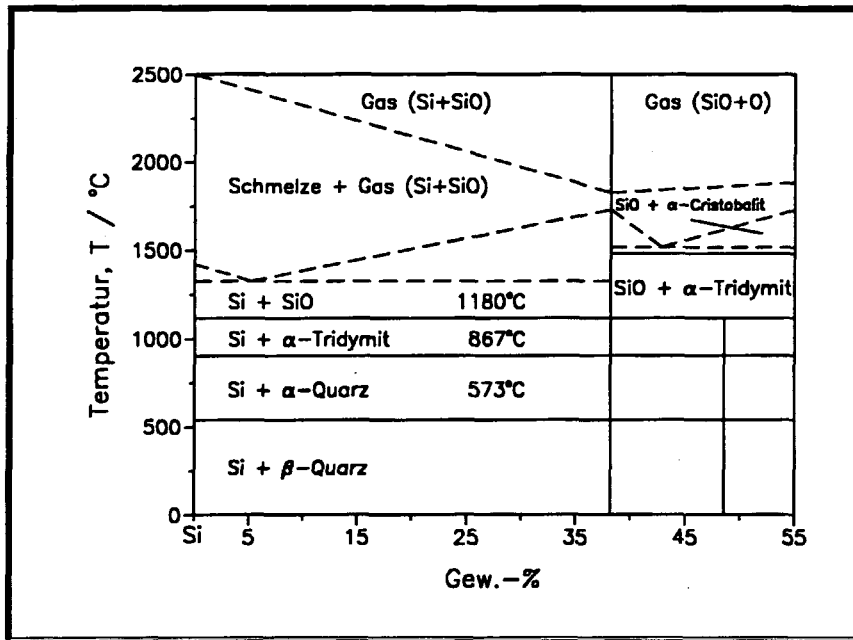


Abb. 3.1: Hypothetisches Phasendiagramm des Si/O-Systems nach [2.38, 3.106, 3.107]

Die Tetraederanordnung wird als Ionenbindung dargestellt, woraus das Modell des kleinen Si^{4+} -Kations ($r=0.04$ nm) und des großen O^{2-} -Anions ($r=0.14$ nm) resultiert. An dieser Modellvorstellung wird weitgehend immer noch festgehalten, obwohl seit langem bekannt ist, daß erhebliche ($> 50\%$) kovalente Bindungsanteile ($r_{\text{O}}=0.066$ nm und $r_{\text{Si}}=0.117$ nm) in der Si-O-Bindung vorliegen [3.96]. In Wirklichkeit liegt also ein gemischter Bindungszustand vor, der schließlich für die Schwierigkeit verantwortlich ist, Bindungsenergien zu berechnen. Der ionische bzw. kovalente Charakter der SiO_2 -Bindung wird durch die Ionizität f_i beschrieben [3.108]. Die einfachste Möglichkeit, den Anteil an Ionenbindung zu ermitteln, bieten die von *Pauling* [3.109] abgeleiteten Elektronegativitäten. Diese sind ein Maß für die Anziehungskraft für Elektronen in kovalenter Bindung, und je größer die Differenz der Elektronegativitäten zweier Komponenten ist, um so größer ist der partielle Ionencharakter dieser Bindung. Für die Si-O-Bindung im amorphen SiO_2 ergibt sich eine Elektronegativitätendifferenz von 1.7, was einem Ionencharakter von etwa 45% entspricht [3.96].

Freies Siliciumdioxid findet sich in der Natur als Quarz, Cristobalit, Tridymit und Kieselglas, wovon der Quarz bei weitem das wichtigste Mineral ist [3.110]. Bei der Oxidation von Siliciumbasiswerkstoffen entsteht je nach Reinheit des Werkstoffes entweder Cristobalit oder Tridymit. Die bei einem Druck von 1 bar möglichen SiO_2 -Phasen sind in der Abbildung 3.2 dargestellt. Der Cristobalit entsteht nur bei höheren Temperaturen ($\geq 1200^\circ\text{C}$), daher kommt er in der Natur nur in vulkanischen Gesteinen vor. Der Cristobalit tritt in zwei Modifikationen auf. Der Tief- oder β -Cristobalit kristallisiert tetragonal-trapezoedrisch mit den Gitterkonstanten $a_0=0.497$ nm und $c_0=0.693$ nm und hat eine theoretische Dichte von 2.33 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Der Hoch- oder α -Cristobalit kristallisiert kubisch mit einer Kantenlänge des Elementarwürfels

von $a_0=0.713$ nm statt.

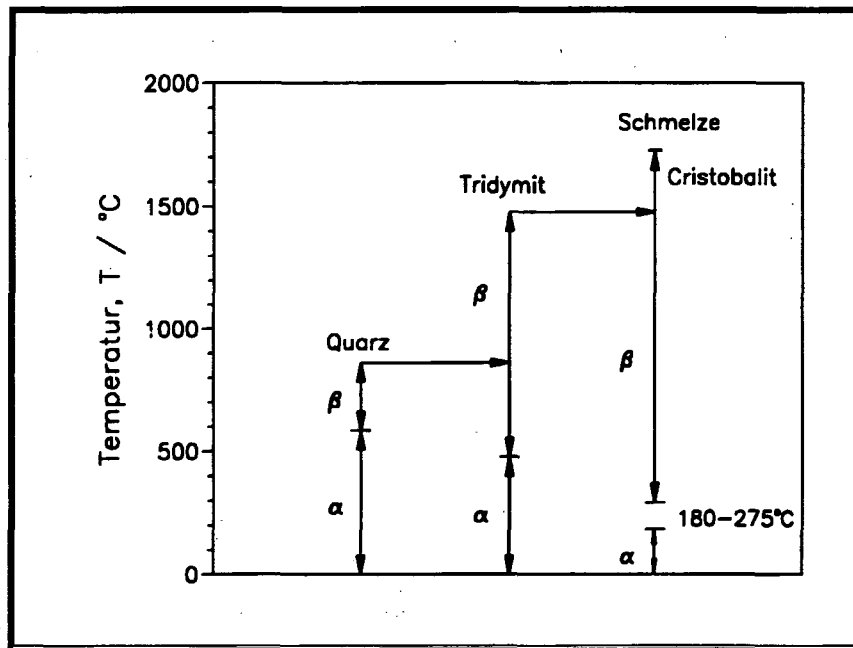


Abb. 3.2: Mögliche Modifikationen von SiO₂, [3.108]

Für die Temperatur der Hoch-Tief-Umwandlung, die mit einer Volumenausdehnung von bis zu 7% verbunden ist, geben die einzelnen Autoren unterschiedliche Werte an. Die Umwandlungstemperatur liegt zwischen 180° und 275°C, wobei einige Autoren zusätzlich fanden, daß sie sowohl von der Entstehungstemperatur des Cristobalits [3.111] als auch von der Fehlordnung des Cristobalitgitters, die durch die Einlagerung von Fremdionen hervorgerufen wird, abhängig ist [3.112]. Die Fehlordnung des Kristallgitters verschiebt die Umwandlungstemperatur zu niedrigen Werten. Außerdem wurde eine Hysterese (Tief-Hoch-Umwandlung findet bei niedrigeren Temperaturen als der reversible Vorgang statt) beobachtet [3.113]. Der Ionenanteil des β -Cristobalits wurde mit Hilfe der Dielektrizitätskonstanten und dem Abstand zwischen den am nächsten liegenden Atomen zu 61% berechnet [3.108].

Die Kristallstruktur des β -Quarzes ist trigonal-trapezodrisch und die Gitterkonstanten betragen $a_0=0.4913$ nm und $c_0=0.54045$ nm (Achsenverhältnis $c_0:a_0=1,1$). Die Dichte beträgt 2.651 g·cm⁻³. Bei 573°C (diese Temperatur kann durch Verunreinigungen herabgesetzt werden) wandelt sich der β -Quarz in seine Hochtemperaturform, den α -Quarz um, dabei findet eine Volumenausdehnung von 1.35% statt. α -Quarz kristallisiert hexagonal-trapezodrisch mit den Gitterkonstanten $a_0=0.4999$ nm und $c_0=0.5457$ nm [3.110].

Das dritte natürliche SiO₂-Mineral ist der Tridymit. Es kristallisiert rhombisch-dipyramidal, pseudo-hexagonal mit den Gitterkonstanten $a_0=0.99$ nm, $b_0=1.71$ nm und $c_0=1.63$ nm. Seine Dichte beträgt 2.27 g·cm⁻³. Der Tridymit erfährt ebenfalls beim Erhitzen mehrere Umwandlungen, wobei sich der Umwandlungsbereich von 100° bis 410°C erstreckt [3.110]. Tridymit

ist nicht als reine SiO_2 -Phase anzusehen, da er nur bei Anwesenheit von Fremdionen in den genannten Temperaturbereichen stabil ist.

Bei genügender Reinheit des SiC-Werkstoffs und des gebildeten amorphen SiO_2 erfolgt im Temperaturbereich 1000-1200°C eine Auskristallisation des SiO_2 -Glasses über Quarz zum Cristobalit. Dabei hängt die Zersetzungsrate des Quarzes von der Quarzkorngröße ab, während die Bildung von Cristobalit fast unabhängig von der Korngröße ist [3.114].

Strukturuntersuchungen des SiO_2 -Glasses weisen darauf hin, daß amorphes SiO_2 eine gewisse Ähnlichkeit mit einer verzerrten Gitteranordnung des Hochtemperaturcristobalits hat, eine Tatsache, die zusätzlich durch die nahezu identischen Molvolumina von $V(\text{SiO}_2\text{-Glas})=27.2 \text{ cm}^3$ und $V(\beta\text{-Cristobalit})=27.3 \text{ cm}^3$ erhärtet wird [3.95, 3.114]. Demnach liegt die Vermutung nahe, daß das in den ersten Stunden der SiC-Oxidation gebildete amorphe SiO_2 durch Auskristallisation in β -Cristobalit überführt wird. Aufgrund dieser strukturellen Ähnlichkeit zwischen SiO_2 -Glas und Hochtemperaturcristobalit kann außerdem angenommen werden, daß die Sauerstoffdiffusion in einem teilweise auskristallisierten SiO_2 -Glas nur wenig verändert wird [3.95]. Bei den Untersuchungen der Kristallisation des amorphen SiO_2 wurden stets Kurven gefunden, die sich in drei Abschnitte einteilen lassen [3.110]:

1. Abschnitt: Die Konzentration C_k des kristallisierten SiO_2 (Cristobalit) ist null ($C_k=0$).
2. Abschnitt: Die Konzentration des kristallisierten Anteils nimmt proportional mit der Zeit zu ($dC_k/dt=0 \text{ const.}$).
3. Abschnitt: Der kristallisierte Anteil der Probe bleibt unverändert ($C_k=\text{const.}$).

Der erste Abschnitt wird als Keimbildungszeit t_k bezeichnet und von den folgenden Parametern beeinflusst [3.110]:

- kleinste Fremd Beimengungen (z. B. Alkalien und Erdalkalien behindern die Ausbildung der SiO_4 -Tetraeder),
- die Gegenwart verschiedener Gasatmosphären (die Keimbildungszeit ist am kürzesten bei der Kristallisation des SiO_2 im Vakuum),
- die Veränderung der Oberfläche, in der die Keimbildung abläuft (eine Zunahme der Oberfläche bewirkt eine Erhöhung der Reaktionsdauer),
- die Temperatur

Die Anwesenheit von Wasser begünstigt die Kristallisation des amorphen SiO_2 in einem solchen Maße, daß es den Einfluß der Verunreinigungen übertreffen kann. *Wagstaff et al.* [3.115] fanden, daß Wasser die Kristallisation des amorphen SiO_2 auf folgenden zwei Wege be-

schleunigt:

1. Wasser kann als Sauerstoffquelle zur Ergänzung der genauen Stöchiometrie angesehen werden
2. Hydroxyl-Gruppen im SiO₂-Glas bedingen eine Schwächung der SiO₂-Struktur und somit kommt es zur einen leichteren Wiederanordnung des Glases in einem kristallinen Gitter

3.3.2 Mechanismus des Sauerstofftransportes durch Siliciumdioxid

Zur Beschreibung des Oxidationsverhaltens von SiC ist die Betrachtung des Sauerstofftransportes durch die im Laufe der Oxidation gebildete SiO₂-Schicht von grundlegender Bedeutung. Dieser Stofftransport wird, wie im Kapitel 2.4.1.2, S. 19ff geschildert wurde, durch das 1. und im Falle einer zeitlich abhängigen Konzentration des Oxidationsmittels durch das 2. Ficksche Gesetz beschrieben. Der Transport des Sauerstoffs durch eine glasartige SiO₂-Schicht geschieht über Volumendiffusion und durch eine teilkristalline bzw. kristalline Schicht über Volumen- und Grenzflächendiffusion. Die Grenzflächendiffusion basiert auf Diffusionsvorgängen längs einer Phasengrenze, d. h. entlang von Korngrenzen oder Oberflächen [2.38]. Solche Diffusionsvorgänge an Korngrenzen und Oberflächen laufen häufig mit erheblich größeren Geschwindigkeiten ab als solche durch das Kristallinnere (Volumendiffusion). Während im Gebiet niedriger und mittlerer Temperaturen der Materietransport infolge Korngrenzen- (D_K) und Oberflächendiffusion (D_F) im allgemeinen um mehrere Zehnerpotenzen schneller ist als der durch Volumendiffusion (D_V), wird bei höheren und hohen Temperaturen in zahlreichen Fällen der Materietransport durch Volumendiffusion überwiegen, d. h. der Beitrag der Grenzflächendiffusion verschwindet [3.116]. In Abbildung 3.3 ist ein Diffusionsmodell dargestellt, das aus zwei Kristallen (1 und 2) besteht, in die von oben her (y-Achse) Atome eines Fremdmetalls M infolge Oberflächen-, Korngrenzen- und Volumendiffusion eindringen. Die zwei Kristalle werden durch eine Korngrenze der Dicke d_K getrennt. Die Diffusionskoeffizienten und die Aktivierungsenergien der drei Diffusionsarten nehmen in der folgenden Reihenfolge ab:

$$D_F \gg D_K \gg D_V \quad \text{und} \quad E_V \gg E_K \gg E_F \quad (3.3)$$

Eine Abgrenzung zwischen Korngrenzen- und Volumendiffusion konnte von *Jost und Hauffe* [3.116] bzw. *Shewmon* [3.117] bestimmt werden. Für den Grenzfall wurde folgende Beziehung zwischen den Koeffizienten der Korngrenzen- D_K und Volumendiffusion D_V gefunden:

$$D_K / D_V \gg 10^5 \quad (3.4)$$

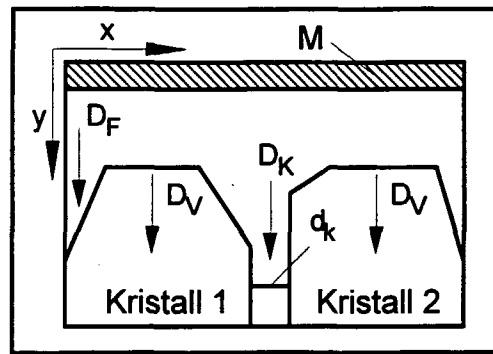


Abb. 3.3: Schematisches Diffusionsbild mit Volumen-, Korngrenzen- und Oberflächendiffusion, [3.116]

Der Mechanismus der Volumendiffusion kann primär anhand von zwei Mechanismen beschrieben werden.

1. Ionenwanderung

Sie kann durch Platzwechselforgänge vor allem über örtliche Fehlstellen in Ionenkristallen, d.h. über Frenkel oder Schottky-Fehlordnungen und Fremdionen erfolgen. Der Diffusionskoeffizient für die Ionenwanderung kann mit dem Isotopenaustauschverfahren ermittelt werden, das darauf beruht, daß eine mit ^{18}O angereicherte Sauerstoffatmosphäre auf ein Festkörpersystem einwirkt. Die Abnahme des Anreicherungsgrades in der Gasatmosphäre, also die Abnahme des Isotopenverhältnisses $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, bedingt durch einen Austausch mit der SiO_2 -Schicht wird massenspektrometrisch als Funktion der Zeit verfolgt [3.95].

2. Permeation des Gases im Molekularzustand

Eine Permeation von Gasmolekülen ist nur dann möglich, wenn die freien Durchtrittsflächen eines Kristalls oder einer amorphen Phase und der Gasmoleküldurchmesser etwa gleich groß sind. Die Permeationsmessungen [2.34] basieren auf dem Einstellen eines bestimmten Konzentrationsgradienten entlang eines Probenquerschnittes, wobei die Änderung der Menge mit der Massenzahl 32 im Massenspektrometer dem Diffusionskoeffizienten der Permeation entspricht.

Welcher Mechanismus bei der Volumendiffusion vorliegt, hat sich erstmals bei den Permeationsmessungen von *Motzfeld* [2.41] gezeigt. Durch Vergleich der Oxidationsraten des elementaren Siliciums sowie des Siliciumcarbids mit den Permeationsraten des molekularen Sauerstoffs, konnte er zeigen, daß die Oxidation von Si und SiC genau im Einklang mit der Permeation von O_2 -Molekülen durch die amorphe SiO_2 -Schicht steht. Parallel dazu wurden Versuche unternommen, den Sauerstoffdiffusionskoeffizienten durch Messung des Isotopenaustausches unter Verwendung von ^{18}O im Oxidationsgas zu bestimmen [3.95, 3.118]. Die

aus diesen Versuchen errechneten Werte der Aktivierungsenergie zeichnen sich durch erhebliche Unterschiede aus, die möglicherweise auf eine Reihe von Einflußgrößen, wie Phasengrenzreaktionen, Verunreinigungen im SiO₂-Glas, Zusammensetzung der Gasatmosphäre und nicht zuletzt Kristallisationserscheinungen des amorphen SiO₂ zurückzuführen sind. Frühere Ergebnisse [3.95] aus Versuchen von bis zu 170 h mit genau charakterisierten Proben lieferten eine Aktivierungsenergie von $82.5 \pm 17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, die sich nicht beträchtlich von denen aus den Permeationsversuchen und den Si- und SiC-Oxidationsversuchen unterscheidet [2.34]. In Tabelle 3.1 sind die aus den Atomabständen und den Bindungswinkeln des SiO₂ errechneten freien Durchtrittsquerschnitte für einen Sechser-SiO₂-Ring aufgelistet.

Tab. 3.1: Freie Durchtrittsfläche verschiedener SiO₂-Modifikationen [2.38]

SiO ₂ -Modifikation	Freie Durchtrittsweite/nm
SiO ₂ -Amorph	0.25
β-Quarz	0.18
β-Cristobalit	0.22

Tabelle 3.2 zeigt die gaskinetischen Durchmesser in nm einiger Gase bei verschiedenen Temperaturen. Aus diesen beiden Tabellen erkennt man, daß die Permeation des Sauerstoffs durch das SiO₂-Glas bzw. Cristobalit mit dem Überwinden einer bestimmten Aktivierungsschwelle möglich sein sollte [2.38].

Tab. 3.2: Gaskinetische Durchmesser verschiedener Gasen [2.36, 2.38]

Gas	Temperatur/°C	
	20	1000
O ₂	0.298	0.258
CO	0.319	0.273
CO ₂	0.334	0.30
N ₂	0.315	0.27

Die Sauerstoffdiffusion im SiO₂ ist über die Diffusion von Netzwerksauerstoff D_O und im SiO₂ molekular gelöstem Sauerstoff D_{O₂} möglich. Der entscheidende Ansatzpunkt zur Aufklärung des Diffusionsmechanismus bei der Sauerstoffdiffusion im SiO₂-Glas ist die Abhän-

gigkeit des Diffusionskoeffizienten D_O vom Sauerstoffpartialdruck. Dieser Zusammenhang sowie die Größe der Aktivierungsenergie des Diffusionsvorganges, die mit ca. $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erheblich kleiner ist als die Bindefestigkeit¹ der Si-O-Einzelbindung mit $465 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und somit kein Aufbrechen dieser Bindung stattfinden kann, deuten die Mitwirkung des im SiO_2 molekular gelösten Sauerstoffs beim Diffusionsvorgang an. Es bietet sich die Vorstellung an, das O_2 -Molekül als Vehikel für den Transport des Netzwerksauerstoffs anzusehen, der mit einem in seiner Nähe befindlichen Sauerstoffatom eines O_2 -Moleküls ausgetauscht wird. Das sodann im O_2 -Molekül eingebaute Sauerstoffatom kann dann an anderer Stelle nach demselben Austauschmechanismus als Netzwerksauerstoff wieder eingebaut werden.

Die parabolische Oxidationsrate (mit der Einheit $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) ist mit dem Sauerstoffdiffusionskoeffizienten wie folgt verknüpft [3.95]:

$$k_p = 2D_{\text{O}_2} \cdot \frac{C_{\text{O}_2}}{C_{\text{O}}} \quad (3.5)$$

Ferner sind die Konzentration und Diffusionskoeffizienten von molekularem und Netzwerksauerstoff mit der folgenden Beziehung verbunden:

$$D_{\text{O}} \cdot C_{\text{O}} = D_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{O}_2} \quad (3.6)$$

wobei sich dann anhand dieser beiden Gleichungen die parabolische Oxidationsrate direkt als Funktion des Netzwerksauerstoffdiffusionskoeffizienten ergibt:

$$k_p = 2D_{\text{O}} \quad (3.7)$$

Eine weitere Konsequenz der Gleichung (3.7) ist, daß die Aktivierungsenergie der parabolischen Wachstumsrate mit derjenigen der O_2 -Diffusion übereinstimmen sollte. Analog ergibt sich die parabolische Oxidationsrate in Wasserdampfatmosfera zu:

$$k_p^{\text{H}_2\text{O}} = D_{\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.8)$$

¹Die Bindefestigkeit ist definiert als die Atomisierungsenergie (die Energie, die zur Dissoziation der festen Verbindung in atomare, gasförmige Bestandteile benötigt wird.) dividiert durch die Koordinationszahl KZ, z. B. für SiO_2 : $E_{\text{at}}/\text{KZ} = 1860/4 = 465 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

4. Experimentelle Durchführung

4.1 Probenmaterial

4.1.1 Probenkörperherstellung

Zur Untersuchung des Oxidations- bzw. Korrosionsverhaltens des Coat-Mix-Siliciumcarbidwerkstoffes in bei Raumtemperatur mit Wasserdampf gesättigter Luft wurden Probenkörper aus den folgenden CM-SiC-Qualitäten angefertigt:

- dem feinporigen Standard CM-SiC-Material aus dem Pulver CS 99 (Si:C=0.99 und β -SiC: α -SiC=1.9) (CM-SiC-Fein),
- dem grobporigen Filtermedium aus CM-SiC-Granulaten des gleichen Pulvers (CM-SiC-Grob) sowie
- einem heißisostatisch nachverdichteten SiC-Strukturwerkstoff (HD-SiC), der zum Vergleich herangezogen wurde. Dieser SiC-Werkstoff wird kommerziell von der Fa. ESK (Elektroschmelzwerk Kempten) vertrieben.

Der Herstellungsprozeß der CM-Probenkörper verlief nach dem Fließschema der Abb. 2.1 (S. 12). Die dazu benötigten mit Binder beschichteten CM-Pulver bzw. -Granulate, die nach dem im Kapitel 2.2 beschriebenen CM-Verfahren hergestellt wurden, waren vorhanden, so daß mit der Formgebung der Probenkörper angefangen werden konnte.

4.1.1.1 Formgebung

Zur Anfertigung der Probenkörper aus dem feinporigen Standard CM-SiC-Material wurde ein Pulver verwendet, bei dem 95% aller Körner kleiner als 127 μm waren. Eine Pulvermenge von ca. 360 g wurde zuerst mit Hilfe eines haushaltsüblichen Mixers 5 min lang gemischt und anschließend in eine rechteckige Aluminium-Matrize gleichmäßig eingefüllt. Diese wurde vorher mit Graphitfeinpulver besprüht, um den Grünkörper aus der Matrize nach der Formgebung leichter entnehmen zu können. Zum Schluß wurde die Matrize mit einem Preßstempel sowie geringem Gewicht versehen und für 140 min bei 120°C in einem Trockenschrank gehalten. Durch das temperaturbedingte Erweichen der Binderschicht verkleben die Pulverkörner an allen Berührungspunkten miteinander. Die so gebildeten Binderbrücken sind eine gute Voraussetzung für eine relativ hohe Festigkeit und für einen homogenen Gefügebau der porösen Grünkörper.

Im Hinblick auf den Zielwert der Dichte ($1.68 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) der silicierten Probenkörper wurde mit Hilfe einer hydraulischen Presse ein Druck von ca. 9 bar 3 min lang auf das plastisch gewor-

dene Pulver ausgeübt. Danach wurde die Matrize unter Preßdruck auf Raumtemperatur abgekühlt und der Probenkörper entformt.

Zur Herstellung der Probenkörper aus dem grobporigen Filtermedium in Form von Filterscheiben wurde ein CM-SiC-Granulat mit einer Kornfraktion von 1.0-1.5 mm eingesetzt. Die Filterscheiben wurden mit einem geringeren Druck ebenfalls gesenkgepreßt, wobei hier die Schwierigkeit darin bestand, daß die beiden Scheibenflächen trotz der geringen vorgegebenen Filterscheibenhöhe von ca. 10 mm planparallel sein mußten. Durch den Gebrauch einer speziellen Matrize, die aus einer kreisförmigen Bodenplatte bestand und auf die ein Ring aufgeschraubt war, konnte diese Schwierigkeit überwunden werden. Nach möglichst gleichmäßiger Füllung dieser Matrize mit Granulat wurde ein zweiter Ring aufgesetzt, der als Führung für den Preßstempel diente. Zur Anfertigung der Filterscheibe wurde eine Granulatmenge von 139 g bis zur oberen Kante des ersten Ringes in die Matrize eingefüllt und dann der zweite Ring und der Preßstempel aufgesetzt. Um die vorgegebenen Luftdurchlässigkeit von $LD \leq 100 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{dm}^{-2}$ der silicierten Filterscheiben bei einer Druckdifferenz von 2 mbar einzustellen, wurde aus einer Reihe von Vorversuchen ein Druck von ca. 107 mbar ermittelt (vgl. Eichdiagramme der Abbildungen 4.1 und 4.2). Das gefüllte Preßwerkzeug wurde ebenfalls in einem Trockenschrank bis zum Erweichen des Binders (140 min bei 120°C) gehalten. Nach dem Abkühlen wurde dann die Filterscheibe aus der Matrize entnommen und charakterisiert (Tab. 4.3, S. 47).

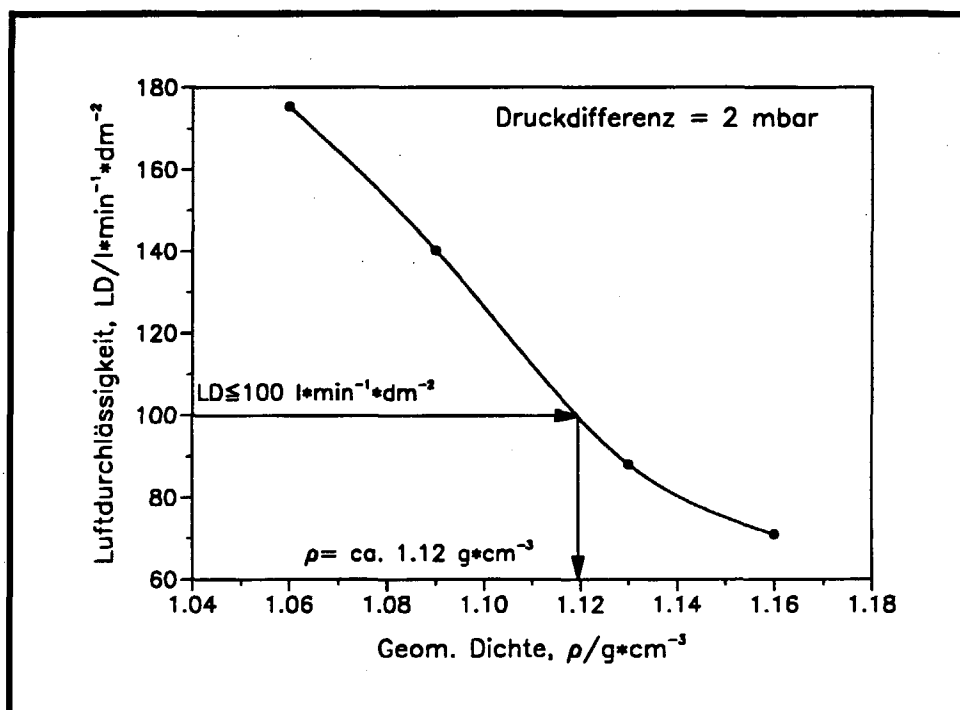


Abb. 4.1: Abhängigkeit der Luftdurchlässigkeit der silicierten Filterscheibe von der Dichte

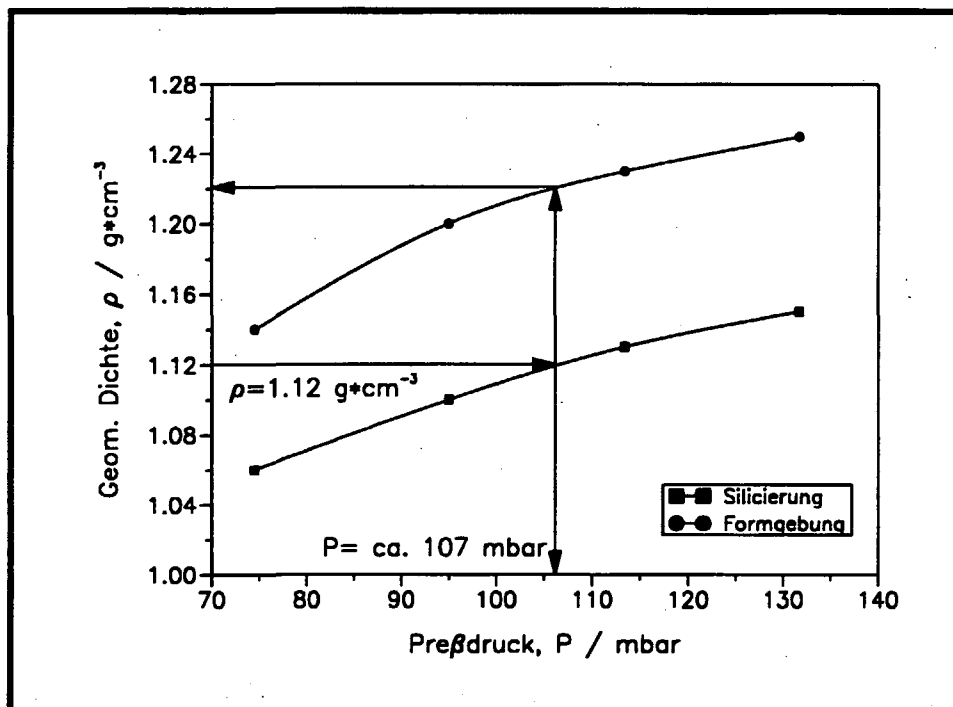


Abb. 4.2: Abhängigkeit der Gründichte vom Preßdruck

4.1.1.2 Verkokung

An die Formgebung schließt sich ein Verkokungsschritt an, bei dem der Binder in Kohlenstoff und damit die Binderbrücken zwischen den Pulverkörnern in Binderkoksbrücken überführt werden. Die Verkokung oder Pyrolyse des Binders erfolgte durch Aufheizen der Grünkörper auf einer Graphitunterlage in einem Verkokungs-ofen mit gasdichten Einsatz (Heraeus-Muffelofen) unter Spülung mit einem Inertgas (Argon) auf 850°C nach einem erprobten Aufheizprogramm (Tab. 4.1). Die freiwerdenden flüchtigen Pyrolyseprodukte wurden mit dem langsam strömenden Inertgasstrom abgeführt. Die anschließende Charakterisierung der verkokten Probenkörper ergab eine Volumenschrumpfung von 11.20 ± 0.3 % gegenüber der Grünkörper ergab.

Die Verkokung der *grünen* Probenkörper aus dem feinporigen CM-SiC-Material mit dem Aufheizprogramm der grünen Filterscheiben hat nach der Verkokung zu durchgehenden Rissen in den Probenkörpern geführt und somit waren sie für einen weiteren Einsatz nicht geeignet. Die Entstehung solcher Risse läßt sich durch die schnelle Aufheizung der Proben (20 bzw. 80 °C/min) und darüberhinaus zu schnelle Entgasung der Pyrolyseprodukte erklären. Außerdem könnte eine Restfeuchtigkeit im Ausgangspulver für die Rißbildung nach der Verkokung verantwortlich gewesen sein. Dieser Rißbildung konnte dadurch abgeholfen werden, daß das Ausgangspulver vor der Formgebung zusätzlich getrocknet wurde (80°C, 24h) und die Verkokung mit einem geänderten Aufheizprogramm (langsamere Aufheizrate, Tab. 4.1) erfolgte,

wobei sich dann in der Tat rißfreie Probenkörper ergaben. Die Volumenschrumpfung betrug nach der Verkokung $10.39 \pm 0.77 \%$.

Tab. 4.1: Verkokungsprogramm der Grünkörper

Verkokungsprogramm				
			Grob	Fein
Schritt-Nr.	Temperatur / °C	Dauer / min	Aufheizrate / °C/h	
1	15 - 400	-	20	5
2	400	60	-	
3	400 - 500	-	20	5
4	550 - 850	-	80	20
5	850	120	-	

4.1.1.3 Silicierung

In der abschließenden thermischen Behandlung werden die verkokten Probenkörper unter Argon siliciert. Dabei reagiert das zugemischte Silicium mit dem Kohlenstoff, der nach der Verkokung im stöchiometrischen Verhältnis (Si:C=1:1) vorliegt, zu β -Siliciumcarbid. Die Reaktion verläuft in einem Temperaturbereich zwischen 1500-1900°C sehr schnell und ist exotherm ($\Delta H = -122 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), wodurch im Augenblick der Carbidbildung eine erhebliche Wärmemenge entsteht, die zügig abgeführt werden muß. Anderfalls kann das Silicium gasförmig entweichen bevor es mit Kohlenstoff reagiert hat, wobei dann eine unvollständige Silicierung stattfindet [4.119]. Das neu direkt aus den Elementen entstandene β -Siliciumcarbid bildet seinerseits die Verbindungsbrücken zwischen den ursprünglich vorhandenen α -Siliciumcarbidkörnern und zwischen den Pulver- bzw. Granulatkörnern. Für diesen Behandlungsschritt wurden die verkokten Probenkörper in einen Tiegel aus Elektrographit (Innendurchmesser 70 mm, Innenhöhe 80 mm und Wandstärke 10 mm) jeweils zu fünf eingesetzt und in Petrolkoks eingebettet, um der oben erwähnten unvollständigen Silicierung vorzubeugen. Die Silicierung wurde für beide CM-SiC-Qualitäten mit dem gleichen Aufheizprogramm [1.15] (Tab. 4.2) in einem widerstandsbeheizten Ofen (Fa. Balzers, Asslar COV 651 R) vorgenommen. Diese Behandlung lief automatisch nach folgendem Programm ab:

- Evakuieren des Rezipienten bis auf einen Druck 0.1 mbar
- Spülen des Rezipienten mit Argon (bis Atmosphärendruck)
- Evakuieren des Rezipienten bis auf einen Druck 0.1 mbar
- Aufheizen mit konstanter Heizleistung ungergelt auf 800°C (in 157 min)

- Geregelttes Aufheizen (Temperaturüberwachung durch Pyrometer) unter Argon (Überdruck 1050-1080 mbar) mit einer Aufheizrate von 5 °C/min bis auf 1350°C
- Aufheizen mit verringerter Aufheizrate von 2°C/min bis auf 1650°C
- Halten der Proben bei 1650°C 80 min
- Aufheizen mit 5°C/min auf 1900°C
- Halten der Proben bei 1900°C 240 min
- Abkühlen des Ofens

Tab. 4.2: Silicierungsprogramm der verkokten Probenkörper

Silicierungsprogramm (Progr. 4)				
Schritt-Nr.	Zeit/min	Temperatur/°C	Rate/°C/min	Dauer/min
1	267	15 - 1350	5	-
2	150	1350 - 1650	2	-
3	-	1650	-	80
4	50	1650 - 1900	5	-
5	-	1900	-	240

Bei der Silicierung wurde die Erfahrung gemacht, daß die quaderförmigen Probenkörper aus den feinporigen CM-SiC-Material Risse aufwiesen, die jedoch nur an der oberen Stirnfläche kreuzförmig gebildet waren und bis zu einer Tiefe von max. 10 mm verliefen. Solche Risse könnten dadurch entstanden sein [4.120], daß der Kohlenstoff der verkokten Körper eine andere thermische Ausdehnung hat als das gebildete SiC. Abhilfe wurde hier dadurch geschaffen, daß die Probenkörper vor der Silicierung quer zur Hälfte geschnitten wurden. Nach der Silicierung wurde der an den Probenkörpern anhaftende Petrolkoksstaub abgesaugt. Die feinporigen Probenkörper dehnten sich nach der Silicierung geringfügig aus (<0.5 %), während die grobporigen Probenkörper weiterhin schrumpften (0.95 ± 0.2 %). Der bei der Silicierung auftretende Masseverlust der Probenkörper läßt sich aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Verflüchtigung von Silicium als SiO erklären. Dieses bildet sich durch die Zersetzungsreaktion des in der Regel auf der Oberfläche der Si- bzw. primär α -SiC-Kristallen anhaftenden Siliciumdioxids [4.120]. In der Tabelle 4.3 sind die Abmessungen, die Masse sowie die Dichte der Probenkörper und deren Änderungen nach den jeweiligen Behandlungsschritten angegeben.

In der Abbildung 4.3 sind die silicierten Probenkörper aus grobporigem (oben) und feinporigem (unten) CM-Material dargestellt.

Tab. 4.3: Dimensions-, Masse- und Dichteänderungen der Probenkörper während des Herstellungsprozesses (Mittelwerte aus 30 Filterscheiben bzw. 5 Quadem)

		CM-SiC-Grob	CM-SiC-Fein
Formgebung	Breite / mm	-	70.11±0.02
	Tiefe / mm	-	80.18±0.06
	Höhe / mm	10.93±0.04	35.66±0.03
	Durchmesser / mm	115.00±0.02	-
	Masse / g	139.10±0.20	359.72±0.60
	Dichte / g·cm ⁻³	1.23±0.01	1.79±0.01
Verkokung	Breite / mm	-	67.40±0.15
	Tiefe / mm	-	77.10±0.19
	Höhe / mm	10.49±0.07	34.57±0.18
	Durchmesser / mm	109.73±0.33	-
	Masse / g	117.20±0.74	309.96±0.30
	Dichte / g·cm ⁻³	1.18±0.01	1.72±0.01
Änderung nach der Verkokung	Breite / %	-	3.87±0.23
	Tiefe / %	-	3.84±0.20
	Höhe / %	2.44±0.33	3.04±0.40
	Durchmesser / %	4.60±0.12	-
	Masse / %	15.76±0.60	13.83±0.15
	Dichte / %	5.25±1.00	3.78±0.84
Silicierung	Breite / mm	-	67.38±0.11
	Tiefe / mm	-	77.10±0.09
	Höhe / mm	10.47±0.07	34.70±0.26
	Durchmesser / mm	109.40±0.02	-
	Masse / g	113.6±1.10	305.00±0.16
	Dichte / g·cm ⁻³	1.15±0.01	1.69±0.01
Änderung nach der Silicierung	Breite / %	-	0.17±0.07
	Tiefe / %	-	0.17±0.09
	Höhe / %	0.25±0.09	0.41±0.44
	Durchmesser / %	0.30±0.08	-
	Masse / %	3.00±0.30	1.60±0.06
	Dichte / %	2.33±0.70	1.85±0.80

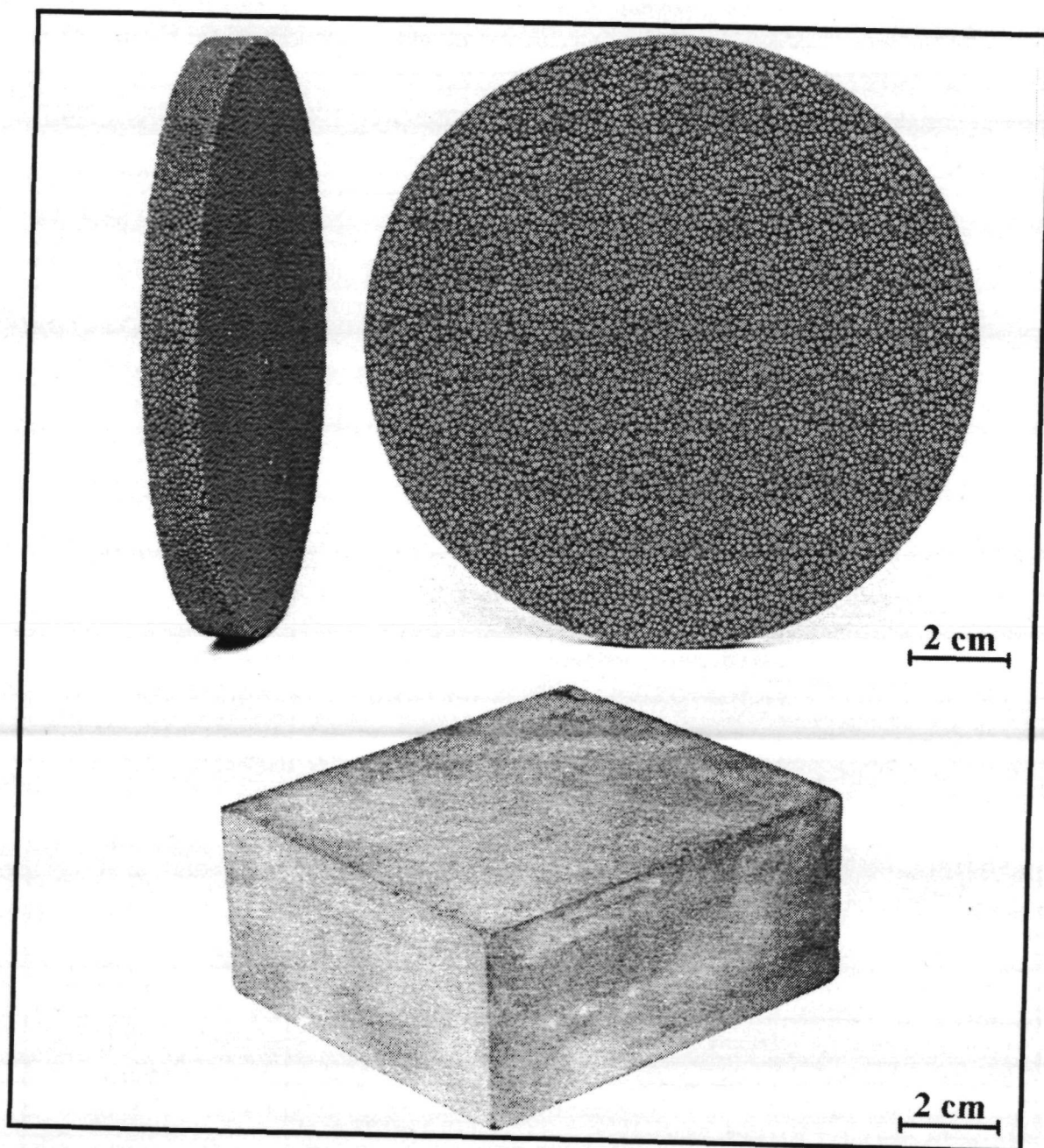


Abb. 4.3: Probenkörper aus grob- und feinporigem CM-SiC-Material

4.1.2 Probenvorbereitung

Zur geplanten material- und anwendungsspezifischen Charakterisierung der Proben wurden aus den CM-SiC- bzw. HD-SiC-Probenkörpern Proben mit festgelegten Abmessungen angefertigt (Abb. 4.4). Dabei wurden einerseits bereits vorhandene verlässliche Charakterisierungsmethoden angewendet und andererseits klassische bzw. herkömmliche Methoden entsprechend der Eigenart der hochporösen Proben modifiziert sowie neue entwickelt.

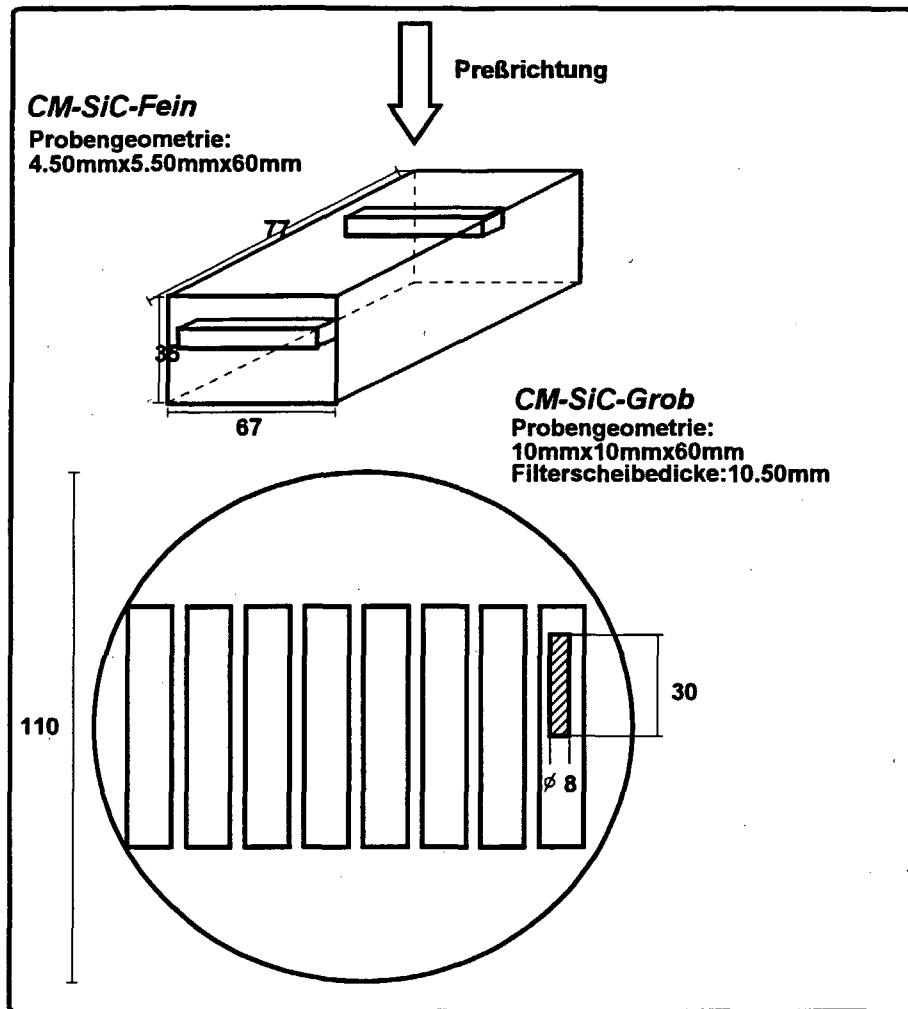


Abb. 4.4: Probenentnahmeplan

Feinporiges CM-SiC: Zur Untersuchung der Oxidationskinetik sowie für die Langzeitoxidationsversuche dieses Materials und angesichts der vorgesehenen Untersuchungen zur Bestimmung der Biegebruchfestigkeit wurden aus den quaderförmigen Probekörpern Proben in Form von Biegebruchstäbchen ($4.50 \times 5.50 \times 60 \text{ mm}^3$) herausgeschnitten. Für die chemische Analyse sowie für die röntgenographische Phasenbestimmung und die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden pulverisierte Proben bzw. einfache Probenbruchstücke eingesetzt.

Grobporiges CM-SiC: Für die Oxidationsversuche wurden aus den kreisförmigen Filterplatten gleichfalls Biegebruchstäbchen in den Dimensionen $10 \times 10 \times 60 \text{ mm}^3$ herausgearbeitet. Zur thermogravimetrischen Untersuchung wurden 9 Biegebruchstäbchen aufgrund der Abmessungen der Probenaufnahme in der Thermowaage bis zu einem Durchmesser von 8 mm heruntergedreht und auf eine Länge von 30 mm gekürzt (Abb. 4.4). Für die restlichen Charakterisierungsuntersuchungen wurden pulverförmige Proben und Probenbruchstücke eingesetzt.

Dichtes SiC (HD-SiC): Die HD-SiC-Probenkörper lagen in quaderförmiger Form vor, aus denen für die Oxidationsuntersuchungen wiederum Biegebruchstäbchen mit den HD-SiC Standardabmessungen $3.5 \times 4.5 \times 50 \text{ mm}^3$ herausgetrennt wurden. Für die anderen Untersuchungen wurden Probenbruchstücke verwendet.

Der mechanischen Bearbeitung folgte eine 3-5malige Reinigung der Stäbchen bzw. zylindrischen Proben aller SiC-Materialien im Ultraschallbad mit Aceton. Anschließend wurden sie über Nacht im Trockenschrank bei 100°C getrocknet und dann im Exsikkator abgekühlt.

4.1.3 Anforderungen an das Filtermedium

Ein Filtermedium, daß bei Temperaturen bis zu 1000°C als Heißgas- oder Dieselrußfilter eingesetzt werden soll, muß bestimmte Eigenschaften haben. Als wichtigste sind zu nennen [4.119]:

- eine ausreichende Beständigkeit gegenüber korrosiven Gasen und korrosiv und abrasiv wirkenden Stäuben
- eine hinreichende Festigkeit zur Handhabung und während des Betriebes bei 1000°C , insbesondere gegenüber dem Gasdruckstoß beim Abreinigen
- eine Porosität, deren durchströmbarer Anteil einerseits einen möglichst hohen Gasdurchfluß erlaubt, andererseits aber möglichst viel Staub oder Ruß zurückhält
- eine gute Temperaturstabilität und Temperaturwechselbeständigkeit
- eine genügend hohe elektrische Leitfähigkeit, im Falle der elektrisch regenerierbaren Dieselrußfilter

Ausgehend von diesen Anforderungen wurden die entsprechenden Eigenschaften des Filtermediums mit dem im folgenden beschriebenen apparativen Aufbau untersucht.

4.2 Apparativer Aufbau

4.2.1 Thermogravimetrische Untersuchungen

Die Massenänderung der Proben während der Oxidation wurde thermogravimetrisch mit Hilfe der im folgenden beschriebenen Anlage (Abb. 4.5) verfolgt. Die Hauptkomponenten dieser Anlage waren:

Elektrowaage (Typ Cahn-RH):

Sie arbeitet nach der Nullpunktmethode, d. h. der Waagebalken wird nach jeder durch Masseänderung verursachten Auslenkung wieder mittels einer stromdurchflossenen Spule in die Ausgangsposition zurückgebracht. Die Stromzufuhr zur Spule wird so geregelt, daß das magnetische Moment gleich ist mit dem, das durch die Änderung der Probenmasse hervorgerufen ist. Dies erfolgt mit einer Photozelle, welche die Balkenstellung überwacht. Der in der Photozelle erzeugte Strom wird verstärkt und auf den Drehmomentmotor geleitet. Auf der einen Seite des Waagebalkens befindet sich die Aufhängung aus Platindraht zur Befestigung der Probenaufnahme aus Quarzglas und auf der anderen Seite die Vorrichtung zur Aufnahme der Tariergewichte. Der Meßbereich der Thermowaage beträgt 1000 mg, bei einer Einstellgenauigkeit von ± 0.1 mg. Die Registrierung der Daten (Probenmasse, Reaktionszeit und Reaktionstemperatur) erfolgt mit Hilfe eines Datenerfassungsgerätes und ihre Weiterverarbeitung (Einlesen der Daten sowie ihre Auswertung) mit dem angeschlossenen Personalcomputer, mittels speziell hierfür geschriebener Programme. Zur ständigen Kontrolle werden die Versuchsdaten auf einem Drucker ausgegeben [4.121, 4.122].

Röhrenofen (Fa. W. C. Heraeus, Typ RO K5/30):

Die Temperaturregelung des vertikal verschiebbaren widerstandsbeheizten Röhrenofens ($T_{\max} = 1100^{\circ}\text{C}$) erfolgt durch einen PID-Regler (Fa. Eurotherm, Typ PID/SCR). Dabei sind Aufheizraten zwischen 0.1°C/h bis ca. 400°C/h einstellbar. Die Temperatur wird anhand zweier NiCr-Ni-Thermoelemente gemessen, die in Probenhöhe im Abstand von ca. 10 mm von der Probenaufnahme positioniert sind. Als Reaktionstemperatur wird der Mittelwert beider Thermoelemente bestimmt.

Reaktionsgefäß:

Das Reaktionsgefäß ist aus Quarzglas gefertigt und besteht aus zwei konzentrischen Rohren. Das Reaktionsgas wird durch das äußere Rohr heruntergeführt, wobei es aufgeheizt wird und dann von unten nach oben die Probe anströmt. Durch diese Konstruktion wird gewährleistet, daß das Gas und die Probe nahezu die gleiche Temperatur besitzen. Oberhalb der geheizten Zone wird das Quarzrohr mit Wasser gekühlt. Auf diese Weise wird verhindert, daß das herausströmende Reaktionsgas die in unmittelbarer Nähe des Reaktionsgefäßes befindlichen Anlageteile erwärmt. Das Reaktionsgefäß ist am unteren Ende des äußeren Zylinders mit zwei Thermoelementführungen versehen. Das Reaktionsgefäß bzw. der Röhrenofen werden so fixiert, daß der Platindraht mit der Probenaufnahme genau in der Mitte dieser Thermoelementführungen hängt und sich die Mitte des Ofens, die beiden Thermoelemente und die Proben auf gleicher Höhe befinden.

Befeuchtungsvorrichtung: Zur Beladung des Reaktionsgases mit Wasserdampf dient eine Befeuchtungsvorrichtung, die im wesentlichen aus einem mit Wasser gefüllten Glasgefäß besteht, das wiederum in einem Thermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht wird. Die über einem Druckminderer aus Gasflaschen entnommene synthetische Luft wird vor dem

Eintritt in den Ofen durch das Glasgefäß geleitet und dabei mit einem definierten Wasserdampfanteil beladen. Die Wassermenge und der Wasserdampfpartialdruck im Reaktionsgas wird mit Hilfe eines Hygrometers und einer anschließenden graphischen und rechnerischen Auswertung ermittelt. Die Temperatur des mit Wasserdampf beladenen Reaktionsgases T_G und die des Thermostaten T_T sowie die Umgebungstemperatur T_U wird mit Thermometern mit 0.1°C -Genauigkeit gemessen. Um ein Kondensieren des Wasserdampfes in der Zuleitung zu vermeiden, wurde darauf geachtet, daß T_G immer kleiner als T_U ist.

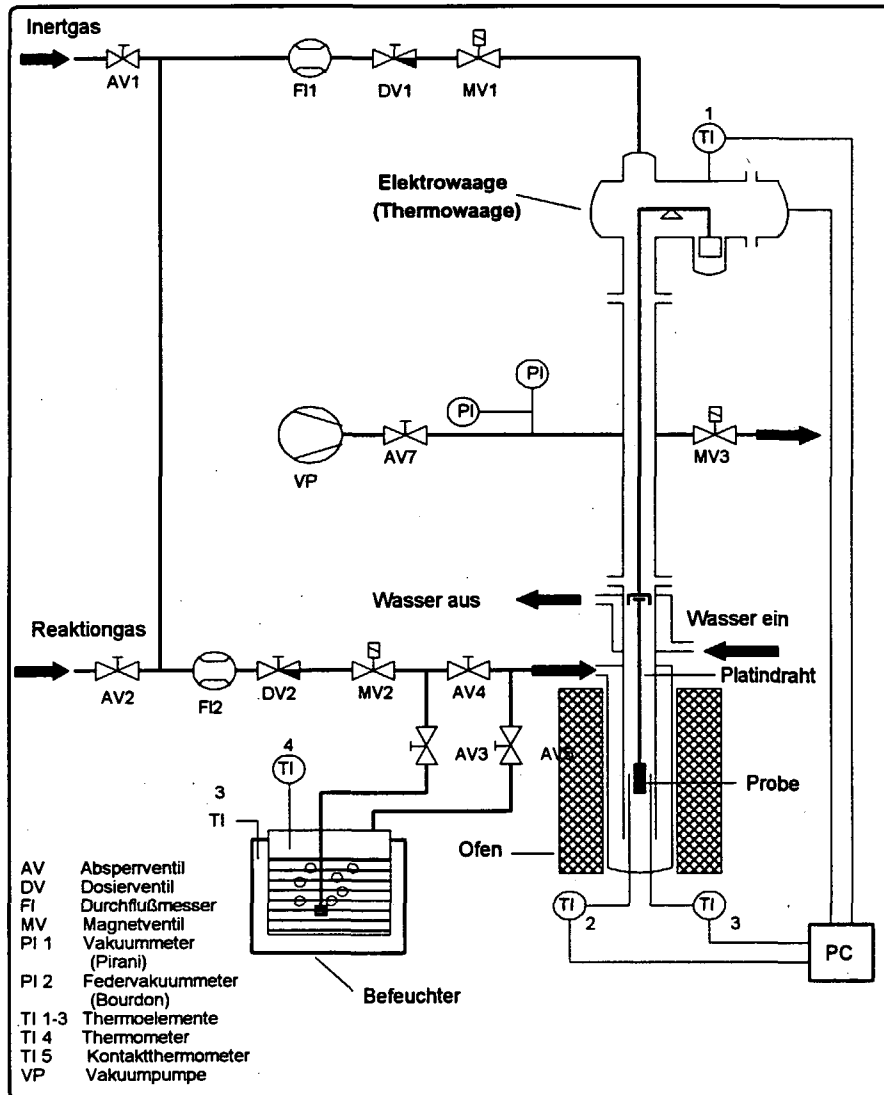


Abb. 4.5: Schematische Darstellung der Apparatur zur kinetischen Untersuchung

4.2.2 Langzeitoxidationsversuche

Für die Langzeitoxidationsversuche standen zwei identische Öfen zur Verfügung, die mit Siliciumstäben in drei separat geregelten Zonen beheizbar waren. Die Arbeitsrohre ($d=120\text{ mm}$,

L=2000 mm, Abb. 4.6) sind aus Quarzglas angefertigt und wurden für die Aufnahme von Biegebruchstäbchen bzw. von Filterscheiben an den festgelegten Oxidationsbedingungen durch den Anschluß der notwendigen Peripheriegeräte angepaßt. Die Temperaturregelung wurde hier ebenfalls mit einem PID-Regler und mit Hilfe eines Pt-PtRh-Thermoelements vorgenommen. Die Gasversorgung findet in der gleichen Weise statt wie bei den thermogravimetrischen Untersuchungen.

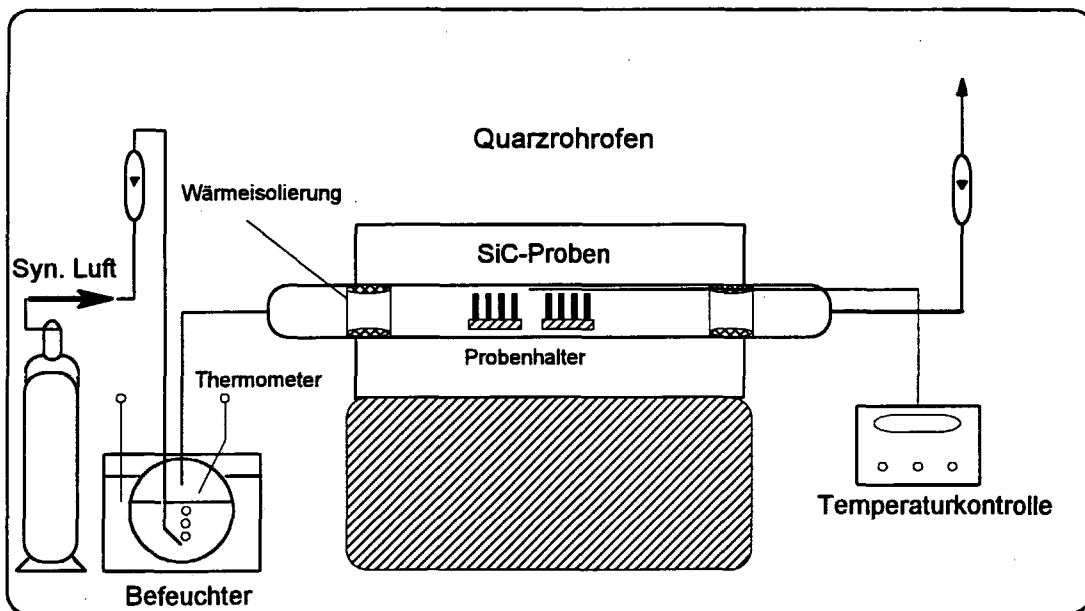


Abb. 4.6: Schematische Darstellung der Apparatur für die Langzeitoxidationsversuche

4.2.3 Bestimmung der Biegebruchfestigkeit

Für die Festigkeitsprüfung keramischer Werkstoffe existierte bis vor kurzem keine Norm. Es hatte sich aber der 4-Punkt-Biegeversuch allgemein durchgesetzt. Seit Februar 1990 liegt ein Entwurf des Deutschen Instituts für Normung (DIN) vor über die Festigkeitsprüfung von keramischen Hochleistungswerkstoffen bei Raumtemperatur, (DIN 51110, Teil 1) und seit April 1990 über die Prüfung bei erhöhten Temperaturen (51110, Teil 2), der vom 4-Punkt-Biegeversuch ausgeht [4.123]. Nach diesen Normen dient der 4-Punkt-Biegeversuch zur Bestimmung der Biegefestigkeit von Probenkörpern aus keramischen Hochleistungswerkstoffen mit linear elastischem Verhalten bei Raumtemperatur bzw. bei erhöhten Temperaturen ($T > 28^\circ\text{C}$). Dabei sind Stäbe mit rechteckigen Querschnitt und mit den Abmessungen $h \times b \times l = 3 \pm 0,1 \times 4 \pm 0,1 \times (\geq 45) \text{ mm}^3$ zu verwenden.

Der 4-Punkt-Biegeversuch erfolgte für die HD-SiC-Proben sowie für die feinporigen CM-SiC-Proben mit einer INSTRON-1121 Maschine, die mit einer Belastungseinrichtung gemäß Abbildung 4.7 versehen ist. Das auf zwei in Abstand L_{4B} von einander befindlichen Stützrol-

len frei aufliegende Biegebruchstäbchen wird über zwei Lastrollen senkrecht belastet. Das Biegemoment und damit die maximale Spannung ist innerhalb der Lastrollen konstant, wenn keine Störeinflüsse wie z. B. Reibung und unsymmetrische Krafteinleitung vorhanden sind. Um diese Störeinflüsse auszuschalten oder zu minimieren, werden drei der vier Auflagerrollen beweglich gelagert. Diese konstruktiven Maßnahmen und eine zusätzlich bewegliche Lagerung des oberen Auflagerjochs um die zentrale Krafteinleitungslinie garantieren eine ungestörte Biegeprüfung.

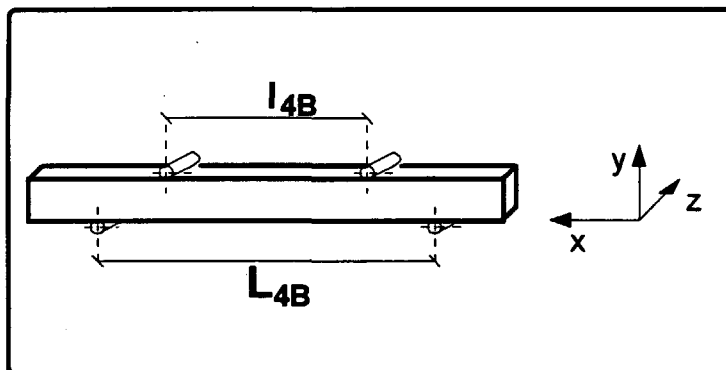


Abb. 4.7: Belastungseinrichtung beim 4-Punkt-Biegeversuch nach DIN 51 110

Die Festigkeitsprüfung der Biegestäbe aus dem grobporigen CM-SiC wurde nach dem 3-Punkt-Biegemethode (Abb. 4.8) mit einer Festigkeitsprüfapparatur (Typ PFG) der Fa. Georg Fischer AG vorgenommen [4.124]. Sie dient in erster Linie zur Festigkeitsbestimmung von Formsanden, und ihre Biegevorrichtung wurde zur Messung der Druck- und Biegefestigkeit sowie des statischen Elastizitätsmoduls von graphitischen Werkstoffen umgebaut [4.125].

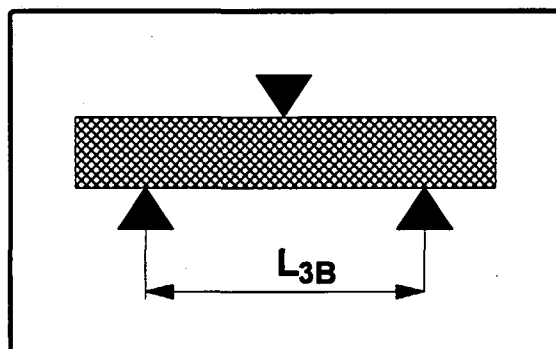


Abb. 4.8: Belastungseinrichtung bei 3-Punkt-Biegeversuch

4.2.4 Messung der Luftdurchlässigkeit

Die Messung der Luftdurchlässigkeit (LD) der Filterscheiben - d.h. des Luftvolumens, das bei einem bestimmten Druckunterschied und in bestimmter Zeitspanne durch eine Fläche be-

stimmter Größe hindurchtritt - wurde mit Hilfe einer speziell für diesen Zweck konzipierten Meßapparatur [4.126] durchgeführt, da aufgrund der unterschiedlichen Geometrien der existierenden Filterelemente im Fachhandel kein normiertes Meßgerät zu beziehen war. Mit dieser Meßapparatur ist die Messung der Luftdurchlässigkeit von Filterelementen unterschiedlicher Form (Filterkerze oder -scheibe) in einem weiten Bereich bei einem Differenzdruck von bis zu 100 mbar bei Raumtemperatur möglich (Abb. 4.9). Wichtig dabei ist nur, daß der zu messende Körper luftdicht gegen die Probenhalterung abschließt und keine Nebenströmung vorliegt, die zu einer Fehlmessung führen würde.

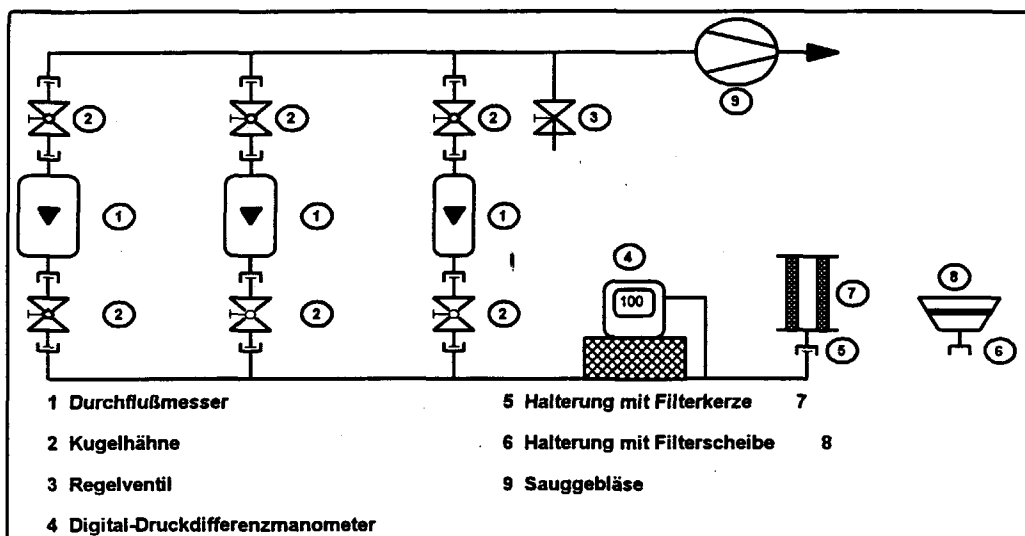


Abb. 4.9: Schematische Darstellung der Luftdurchlässigkeitsapparatur

Die Apparatur besteht im wesentlichen aus drei unterschiedlichen Gasdurchflußmessern (1), die an einem Rohrleitungssystem aus PVC senkrecht angeordnet und jeweils mit zwei Kugelhähnen (2) versehen sind. Diese dienen entweder als Regulierventile zur groben Einstellung des Luftdurchflusses des jeweils in Betrieb befindlichen Durchflußmessers oder zum Absperren der anderen. Die Feineinstellung der Luftdurchflußmenge geschieht mit einem Nebenluftventil (3). An einem Ende der Rohrleitungen befindet sich die Halterung (5) oder (6) für den Prüfling (7) oder (8) und am anderen Ende ein Sauggebläse (9) mit einer Luftleistung von 280 m³/h bei einem Unterdruck von 200 mbar. Die Druckdifferenz Atmosphäre/Rohrsystem, die sich bei einem gegebenen Durchflußstrom einstellt, wird mittels eines digitalen Differenzdruckmanometers (4) zwischen der Halterung und den Durchflußmessern gemessen. Die drei Durchflußmesser wurden so gewählt, daß sich teilweise die jeweiligen Meßbereiche überschneiden und damit der gesamte Durchflußbereich abdeckt werden konnte. Der untere Bereich liegt bei 0.8-5 Nm³/h, der mittlere bei 4-34 Nm³/h und der obere Bereich bei 22-190 Nm³/h.

Zur Meßanordnung gehören zwei unterschiedliche Probenhalterungen. Die eine ist eine einfache

che Acrylglasscheibe (5) von 100 mm Durchmesser, in deren Mitte sich ein Ansaugstutzen von 25 mm Innendurchmesser mit einer Überwurfverschraubung befindet. Die zweite Probenhalterung, ebenfalls aus Acrylglas, hat eine trichterförmige Aufnahme (6) von 150 mm Außendurchmesser, an dessen unteren Ende sich gleichermaßen ein Ansaugstutzen von 25 mm Durchmesser und eine Überwurfverschraubung befindet. Mit Hilfe der Überwurfverschraubung sind die Probenhalterungen leicht austauschbar.

4.2.5 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Wie anfangs erwähnt wurde (vgl. S. 7ff) soll sich die Regenerierung des Rußbeladenen Filters durch direkte elektrische Aufheizung vollziehen. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der CM-SiC-Proben zielte deshalb sowohl auf die quantitative Ermittlung als auch qualitative Änderung der elektrischen Leitung des CM-SiC-Materials ab. Die Messung erfolgte nach der Vierpunktmethode mit Hilfe einer Meßapparatur¹, die die Möglichkeit bietet, die elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur sowie bei Temperaturen bis 900°C und unter verschiedenen Gasatmosphären zu messen. Sie besteht im wesentlichen aus vier Komponenten, dem Probenhalter, dem Rohrofen (Fa. Heraeus) mit einer Länge von 600 mm, einem Rohrdurchmesser von 65 mm und einer Leistung von 3.3 kW, der Stromquelle (Keithley 224, Auflösung 1 μ A) und dem Multimeter (Keithley 177, Microvolt DMM, Auflösung 1 μ V). Der Probenhalter aus einem elektrisch isolierten keramischen Material ist am Ende eines Quarzrohres montiert, der außerdem als Durchführung für die Strom- und Spannungsleitungen dient.

4.3 Gefügecharakterisierung

Zur Ermittlung von Zusammenhängen zwischen dem Oxidationsverhalten der CM-SiC-Materialien und ihrer Struktur, Textur und ihren Verunreinigungen wurde eine Reihe von umfangreichen Charakterisierungsuntersuchungen vorgenommen. Sie werden im folgenden vorgestellt.

4.3.1 Licht- und Rasterelektronenmikroskopie

Zur Charakterisierung der Gefügestruktur der verschiedenen CM-SiC-Qualitäten wurden keramographische Schlitte angefertigt und mit Hilfe der Licht- und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die Präparation beider CM-SiC-Probenarten hatte sich aufgrund der großen

¹Die Apparatur wurde von Herrn Dr. E. Syskakis entwickelt und konstruiert.

Porosität als schwierig erwiesen. Da beim Schleifen und nachfolgenden Polieren der Proben zum Ausbruch der Porenändern hätte kommen können bzw. kleine Poren mit Polierpaste zugeschmiert werden könnten, was zur einen fehlerhaften Interpretation der Porosität bzw. Gefügeauswertung geführt hätte, wurden die Proben mit einer Einbettmasse vakuumimpägniert, wobei reproduzierbare Anschliffe hergestellt werden konnten. Die Einbettmasse erscheint im Lichtmikroskop als schwarze Phase und stellt die Poren im Material dar. Diese Art der Schliffpräparation hat sich später bei der Bestimmung der Makroporosität mit der quantitativen Bildanalyse als vorteilhaft gezeigt. Zur Untersuchung der Gefügestruktur wurde zusätzlich die Rasterelektronenmikroskopie (Fa. CamScan, Typ S4 DV) eingesetzt, wobei ungeschliffene bzw. -polierte Probenbruchstücke verwendet wurden. Zur Vermeidung von Aufladungseffekten während der Analyse wurden die Proben mit Kohlenstoff bedampft. Die Verteilung einzelner Elemente (hauptsächlich Sauerstoff in oxidierten CM-SiC-Proben) erfolgte mittels energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX, Fa. Tracor Europa, Typ TN 5502/LSI 73). Sauerstoffprofilmessungen entlang des Probenquerschnittes wurden mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde der Fa. CAMECA (Typ Camebax MBX 100) ebenfalls durchgeführt. Betrachtet man die lichtmikroskopischen Gefügaufnahmen von keramographischen Anschliffen der zwei CM-SiC-Materialien (Abbildungen 4.10 und 4.11), so zeichnen sich beide durch eine homogene zusammenhängende Porenstruktur aus, die eine hohe offene Porosität verursacht. Die ebenfalls bei den Granulatkörnern gleichmäßig verteilte Feinporosität, (10-200 μm , Abb. 4.10 unten und 4.12) trägt ebenso zum hohen Rückhaltevermögen des Filters bei wie auch die zwischen den Granulatkörnern ausgebildete durchgehende Kanalporosität (100-1500 μm), die entscheidend die Luftdurchlässigkeit beeinflusst. Die sowohl auf den Granulatkörnern als auch entlang der Porenkanäle vorhandenen Sackporen können als Oberflächenrauigkeit angesehen werden, an der der Ruß abgeschieden wird. Hierbei handelt es sich um eine kombinierte Oberflächen- und Tiefenfiltration. Bei der Tiefenfiltration findet im beladenen Filter durch die kinetische Energie der eintretenden Rußpartikel und des Abgases eine Impulsfortpflanzung statt, die einen Rußaustritt bewirkt [4.127]. Diese Tiefenfiltration ist immer mit einer Oberflächenfiltration gekoppelt, da sich grundsätzlich filtrierend wirkende Rußschichten auf der Filterscheibe absetzen. Eine ausschließliche Rußabscheidung an der Oberfläche der Filterscheibe ist nur dann gegeben, wenn der maximale durchgehende Porendurchmesser kleiner ist als der minimale Durchmesser der Rußpartikeln ($<0.6 \mu\text{m}$). Das ist allerdings unmöglich, da der maximale Porendurchmesser so klein sein müßte, daß dies nahezu zu einer Gasundurchlässigkeit des Filters führen würde.

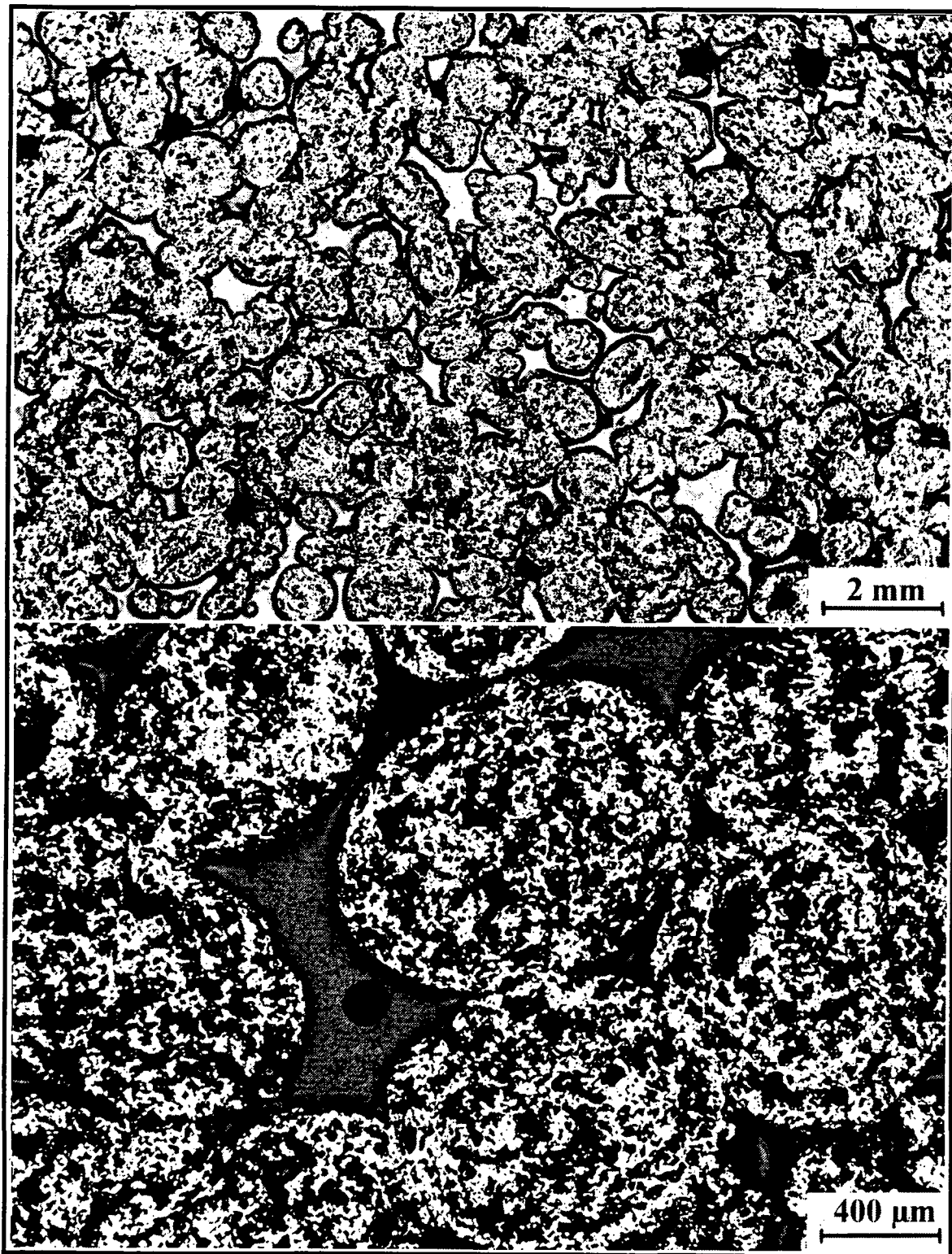


Abb. 4. 10: Lichtmikroskopische Gefügaufnahme einer grobporigen CM-SiC-Probe

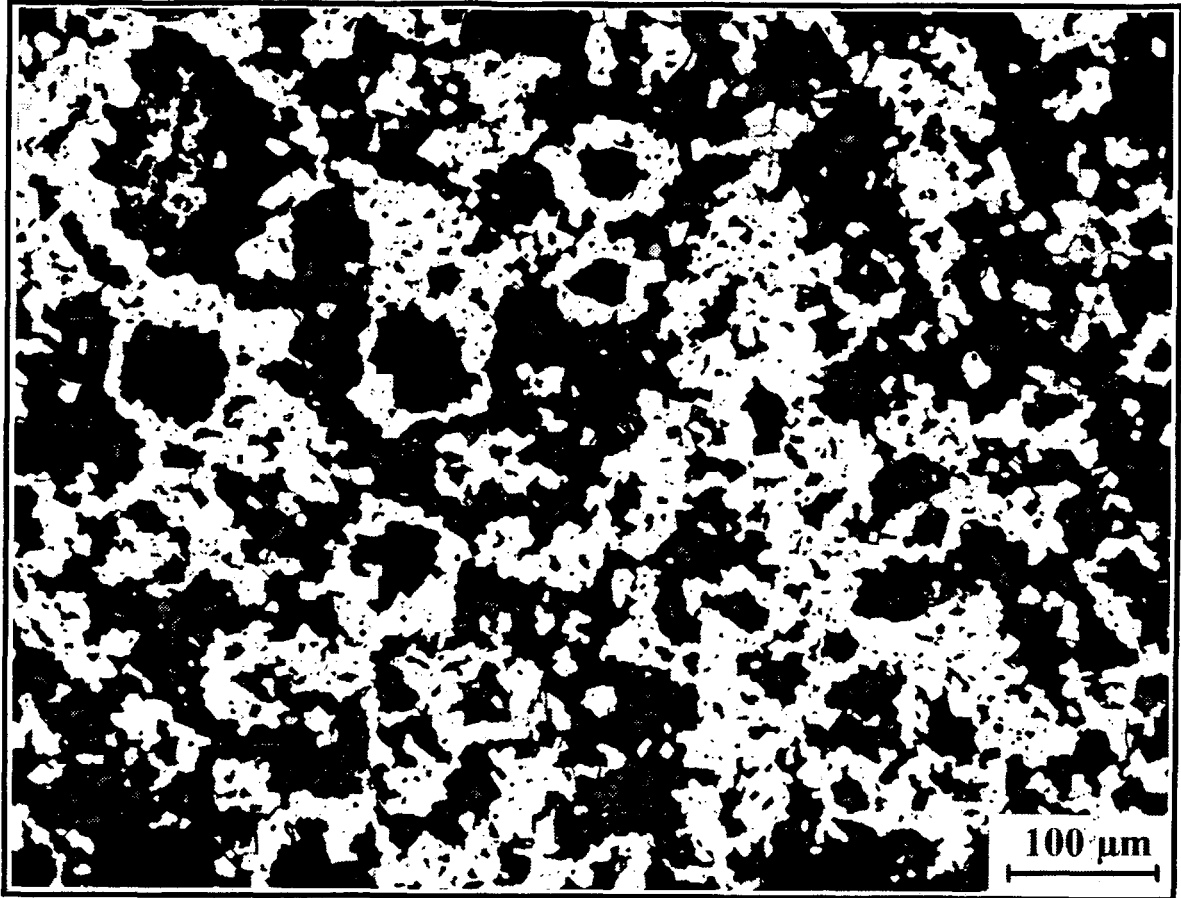


Abb. 4. 11: Lichtmikroskopische Gefügeaufnahme einer feinporigen CM-SiC-Probe

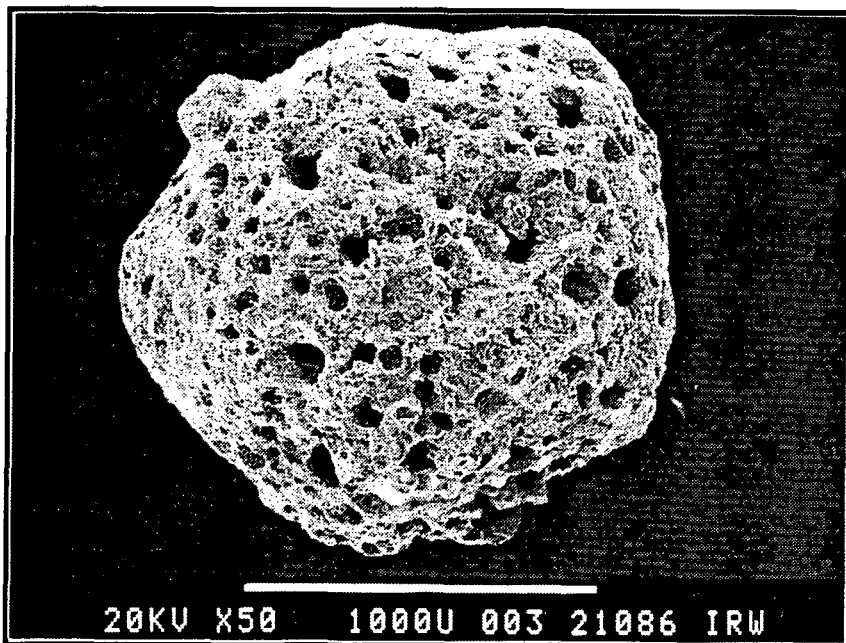


Abb. 4.12: REM-Aufnahme eines Granulatkorns mit einem Durchmesser von ca. 1500 μm

4.3.2 Chemische Analyse und röntgenographische Phasenbestimmung

Die im CM-SiC-Verfahren zur Herstellung von SiC eingesetzten Füllermaterialien waren großtechnisch hergestellte Produkte, die einen gewissen Grad an Verunreinigungen haben. Das als Binder verwendete Phenolformaldehydharz ist vergleichsweise rein. Die Bestimmung metallischer und nicht metallischer Verunreinigungen im CM-SiC-Material wurde bei beiden CM-SiC-Sorten an pulverisierten Proben durchgeführt, wobei diese vor der Analyse bei 750°C bis zur Gewichtskonstanz gegläht wurden. Freier Kohlenstoff wurde mit der IR-Spektroskopie nach Verbrennung im Sauerstoffstrom (System LECO) sowie Stickstoff und Sauerstoff durch Heißextraktion im Heliumgas mit anschließender Wärmeleitfähigkeitsdetektion bzw. IR-Spektroskopie bestimmt. Das freie Silicium wurde naßchemisch mit der ICP-OES-Analysenmethode, das Gesamtsilicium mit der gravimetrischen Methode gemessen. Die Tabelle 4.4 gibt die Ergebnisse der chemischen Analyse wieder, bei der Sauerstoff, freier Kohlenstoff, Aluminium und Eisen als Hauptverunreinigungen vorkommen. Aluminium und Eisen dürften in Silicium- bzw. α -Siliciumcarbidpulver enthalten sein. Sauerstoff liegt in Verbindung mit dem Silicium als SiO_2 vor. Siliciumcarbid wurde als Rest auf 100% angegeben. Die Standardabweichung der Analysenwerte wurde bei den ersten drei Elementen (O, C, N) aus jeweils 6 Bestimmungen je Probe (2) und bei den restlichen aus einer Bestimmung je Probe (2) gebildet. Bei der chemischen Analyse des dichten Siliciumcarbids handelt es sich um Herstellerangaben.

Tab. 4.4: Chemische Analyse der Proben im unoxidierten Zustand (Angaben in Gew.-%)

	CM-SiC-Grob	CM-SiC-Fein	HD-SiC
Siliciumcarbid	99.18	99.21	98.5
Kohlenstoff (gesamt)	29.75±0.1	29.60±0.01	-
Silicium (gesamt)	69.65±0.4	69.37±0.3	-
freier Kohlenstoff	0.05±0.002	0.065±0.005	1.0
freies Silicium	0.36±0.05	0.35±0.03	-
Sauerstoff	0.41±0.018	0.377±0.02	<0.01
Stickstoff	0.02±0.002	0.022±0.005	<0.01
Aluminium	0.10±0.003	0.14±0.03	0.3
Calcium	0.021±0.0035	0.016±0.003	-
Eisen	0.084±0.022	0.12±0.02	-
Vanadium	0.010±0.0007	0.063±0.001	-
Natrium	0.025±0.02	<0.01	-
Titan	0.01±0.0014	0.026±0.02	-
Nickel	0.008±0.002	0.014±0.001	-

Es wurden auch andere Elemente gefunden (Ca, Na, Cd, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Zr), die jedoch nur in Spuren (< 0.005%) im CM-SiC-Material vorkommen. Kohlenstoff und Aluminium werden bei der HD-SiC-Herstellung als Sinterhilfen zugesetzt. Kohlenstoff liegt nach dem Sinterprozeß bevorzugt an den Korngrenzen vor [4.128].

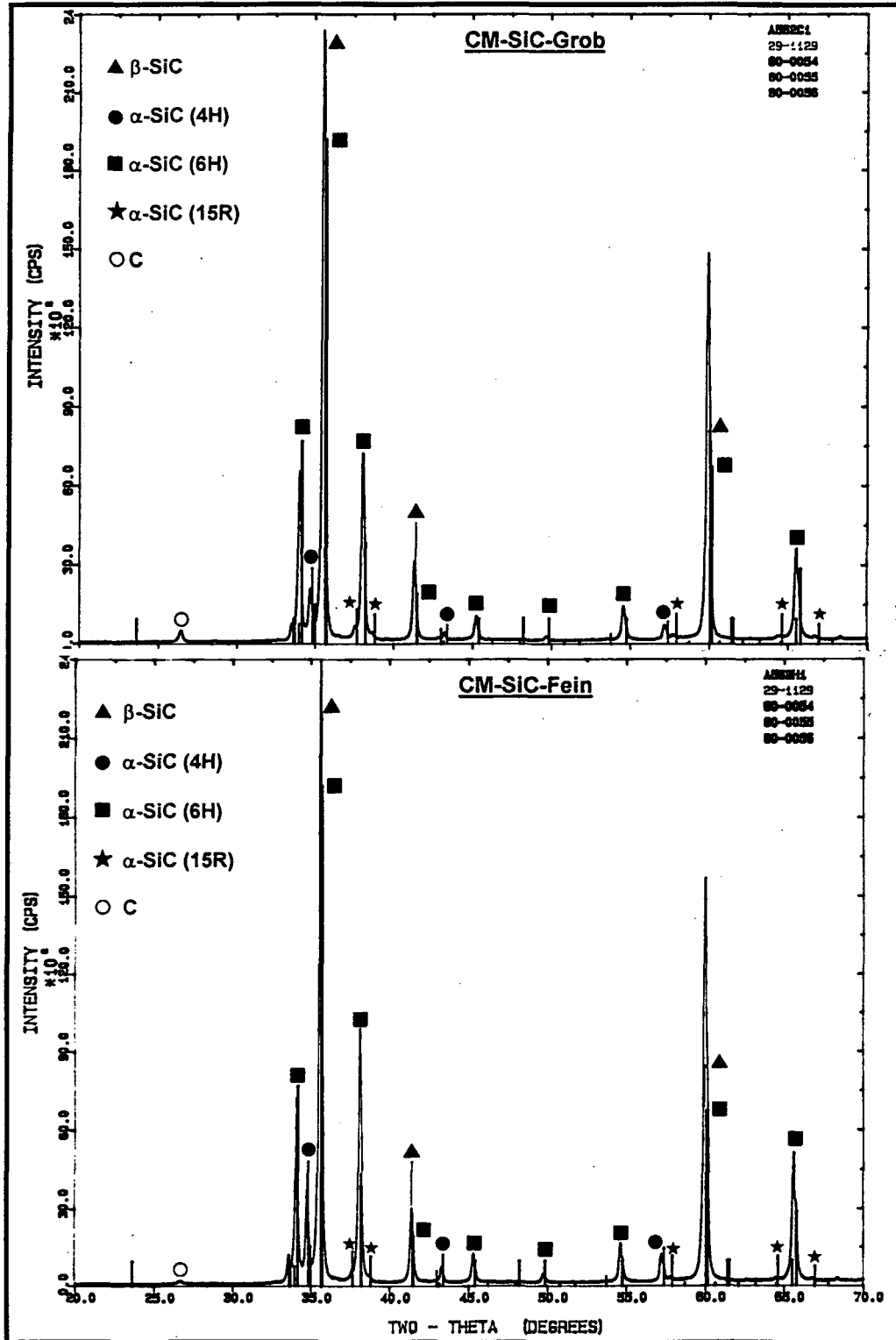


Abb. 4.13: Diffraktometeraufnahmen der unoxidierten CM-SiC-Qualitäten

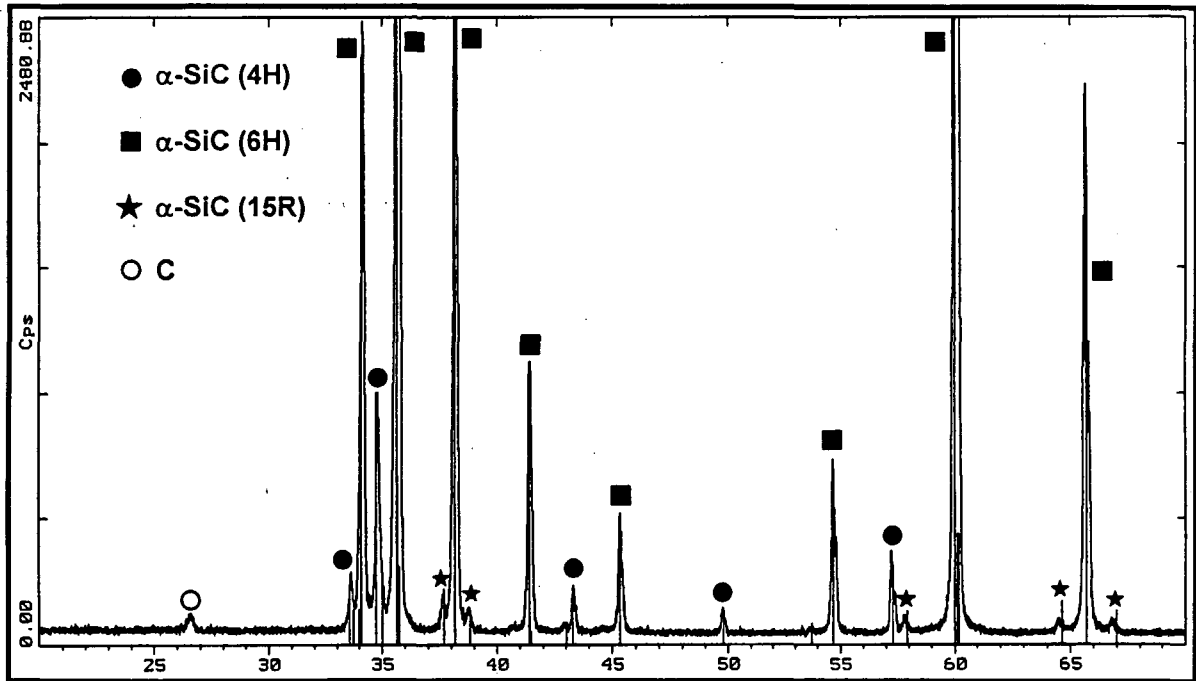


Abb. 4.14: Diffraktometeraufnahme einer HD-SiC-Probe im Anlieferungszustand

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie sollten wichtige Informationen über die Struktur der untersuchten SiC-Materialien sowohl vor als auch nach den Oxidationsversuchen erhalten werden. Die qualitative Bestimmung der kristallinen Phasen wurde mit einer Diffraktometeranlage der Fa. Siemens (Typ 5000) vorgenommen. Außer den vier SiC-Modifikationen 3C, 4H, 6H und 15R liegen bei beiden CM-SiC-Materialien noch Reste des eingesetzten Kohlenstoffs in Form von Graphit vor, der anhand der charakteristischen Interferenz bei $2\theta = 26.5^\circ$ nachgewiesen werden konnte (Abb. 4.13). Infolge der Anwesenheit des α -Siliciumcarbids in den CM-SiC-Proben war die Identifizierung des in den Proben enthaltenen β -SiC schwierig. Da aber während des Herstellungsprozesses (*CM-Verfahren*) zu keinem Zeitpunkt die Temperatur von 1900°C und damit die β - α -Umwandlungstemperatur überschritten worden ist, kann mit Sicherheit gesagt werden, daß die CM-SiC-Proben das stöchiometrische Verhältnis (β -SiC/ α -SiC) ≈ 1.9 des CS99-Pulvers aufweisen. Außerdem fällt der höhere 4H-SiC-Anteil im Vergleich zu den anderen Modifikationen bei den feinporigen Proben auf. Die Interferenzen der verschiedenen SiC-Modifikationen zeigen geringfügige Abweichungen von den theoretischen Intensitätsverhältnissen möglicherweise aufgrund des Wachstums dieser Phasen nach dem *Coat-Mix-Verfahren*. Das dichte Siliciumcarbid (Abb. 4.14) lag in der α -Modifikation vor und zwar vornehmlich in den Polytypen 4H, 6H, und 15R. Kohlenstoff aus der Sinterhilfe kommt ebenfalls vor.

4.3.3 Texturuntersuchungen

Der größte Teil der Charakterisierung der Proben befaßte sich mit der Dichte, Porosität und

reaktiven Oberfläche, d.h. mit Untersuchungen, die Aufschluß über die Textur der CM-Materialien geben.

4.3.3.1 Dichte

An den Proben wurden die geometrische Dichte, Auftriebsdichte als Rohdichten sowie die theoretische Dichte gemessen und berechnet. Die geometrische Dichte wurde aus der durch Wägung ermittelten Masse der Probe und dem aus den Lineardimensionen berechneten äußeren Volumen die Auftriebsdichte mittels Xyloimprägnierung bestimmt, wobei die Auftriebsmethode genauere Werte für die Rohdichte der Proben liefert. Die theoretische Dichte läßt sich aus dem mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie ermittelten Schichtebenenabstand berechnen. Sie beträgt $3.215 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

4.3.3.2 Porosität und Porengrößenverteilung

Bevor Angaben zur Porosität gemacht werden können, ist es sinnvoll zu definieren, was unter Poren, Porosität, effektivem Porendurchmesser, und zugehörigen Begriffen zu verstehen ist. Als *Pore* wird hier der Hohlraum verschiedener Größe und Gestalt zwischen den Körnern eines Feststoffes bezeichnet. Das Verhältnis des gesamten Porenraumes zum Rauminhalt des Werkstoffes wird als seine *Gesamtporosität* bezeichnet. Von dieser Kennzahl hängen das Gewicht, die Festigkeit und die Geschwindigkeit der Energiefortpflanzung (Wärme, Schall) im Werkstoff ab [4.129]. Die Poren werden entsprechend ihrer Funktionsmöglichkeit unterteilt in:

- *geschlossene Poren*, d.h. Poren, die für Gase und Flüssigkeiten unzugänglich und darüberhinaus weder füllbar noch entleerbar sind
- *offene Poren*, die miteinander und mit der Umgebung in Verbindung stehen

Eine weitere Aufteilung des offenen Porenraumes ist dadurch möglich, daß nicht unbedingt alle offenen Poren an einem Strömungsvorgang durch das Filter beteiligt sein müssen (einseitig offene Poren, die zwar füllbar und entleerbar aber nicht durchströmbar sind). Alle diejenigen Poren, die sich an einem Strömungsvorgang beteiligen, faßt man unter der Bezeichnung der *durchströmbar Porosität* (Porenkanäle, die für Gase und Flüssigkeiten frei durchströmbar sind) zusammen. Bezieht man die durchströmbar Porosität auf die Gesamtporosität, so ergibt sich die effektive Porosität eines Filters, derjenige Anteil der Gesamtporosität, der sich am Strömungsvorgang effektiv beteiligt. Zumeist werden alle Porositätsarten in Volumenprozenten des äußeren Volumens der Probe angegeben. Zur Beschreibung der Vertei-

lung der Porengröße wird als wirksamer Porendurchmesser die engste Stelle eines Porenkanals in Strömungsrichtung angenommen. Jede weitere Verengung nach einer Verzweigung ist danach eine weitere Pore mit eigenem Durchmesser. So kann ein Porenkanal, der von einer Seite des porösen Körpers bis zur gegenüberliegenden Seite reicht, aus mehreren Poren bestehen [4.130]. Nach IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) werden die Poren nach Größe ihres mittleren Radius der kreisrunden Querschnitten in drei Gruppen eingeteilt: *Mikroporen* (< 1 nm), *Mesoporen* (1-25 nm) und den *Makroporen* (> 25 nm) [4.131].

Die gesamte offene Porosität der grobporigen Proben setzt sich einerseits aus einer großen Anzahl feiner und feinsten Poren zusammen, die in den Granulaten vorhanden sind und andererseits aus den Zwickel- oder Lückenvolumina, die sich durch die Anordnung der Granulatkörner ausbilden. Die großen Kanalporen zwischen den Körnern entstehen also zum einen aus der Durchmesser- und zur Lagerungsdichte der Granulatkörner, zum anderen aus deren Lagerungsdichte. Mikro-, Meso- und Makroporen entstehen im Binderbereich, wenn sich während der Verkokung Pyrolysegase entwickeln und dadurch im fluiden Binderbereich Blasen gebildet werden. Da die Pyrolysegase aus dem Probenkörper entweichen, bewirken sie Kanäle, die nach der Erstarrung als offene Poren zurückbleiben. Die gesamte offene Porosität der feinporigen Proben setzt sich dagegen nur aus Poren zusammen, die sich zwischen den Pulverkörnern ausbilden.

Die Erfassung des offenen Porenraumes und der Porenstruktur erfolgte neben der Sichtbarmachung im Licht- und Rasterelektronenmikroskop auch durch indirekte Verfahren, die auf der Gas- oder der Flüssigkeitsdiffusion beruhen. Es wurde versucht, die Mikroporen mit der Helium-Vergleichspyknometrie zu erfassen, da Helium den kleinsten Atomdurchmesser (0.219 nm) aller Edelgase besitzt und in sehr kleine Poren eindringen kann. Dabei wurde ein Heliumpyknometer der Fa. Beckmann, Modell 930 verwendet. Die Meso- und Makroporen wurden dadurch bestimmt, indem man die in diesen Poren befindliche Luft durch Xylol bekannter Dichte verdrängt (Xylolimprägnierung). Der Makroporenanteil ließ sich bis zu ca. 7.5 μm mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie und darüberhinaus mit der qualitativen Bildanalyse bestimmen. Die geschlossene Porosität wurde aus der Differenz der gesamten und offenen Porosität berechnet.

Die Mikroporositätsmessungen sowohl an unoxidierten als auch an oxidierten Proben ergaben keine reproduzierbaren Werte bei beiden CM-SiC-Qualitäten. Der Anteil der sicherlich während der Verkokung entstehenden Mikroporen wurde deshalb rechnerisch als Differenz zwischen den gesamten offenen Porenvolumen und den Volumen der Meso- und Makroporosität erfaßt. Dabei erfolgte die Einteilung der Porenbereiche nicht streng nach IUPAC, da nur so aufgrund der Meßergebnisse der Quecksilberporosimetrie eine Bestimmung der Mikroporen möglich war. Es wurden folgende drei Porenbereiche festgelegt, die entsprechend der IUPAC-Poreneinteilung folgendermaßen definiert wurden (Abb. 4.15):

- Mikroporen plus ein Anteil an Mesoporen ($0 < r < 3.6$ nm) \propto Bereich P_1

- Restlicher Mesoporenanteil plus ein Makroporenanteil ($3.6 \text{ nm} < r < 7.5 \text{ }\mu\text{m}$)
 \propto Bereich P_2
- Restlicher Makroporenanteil ($r > 7.5 \text{ }\mu\text{m}$) \propto Bereich P_3

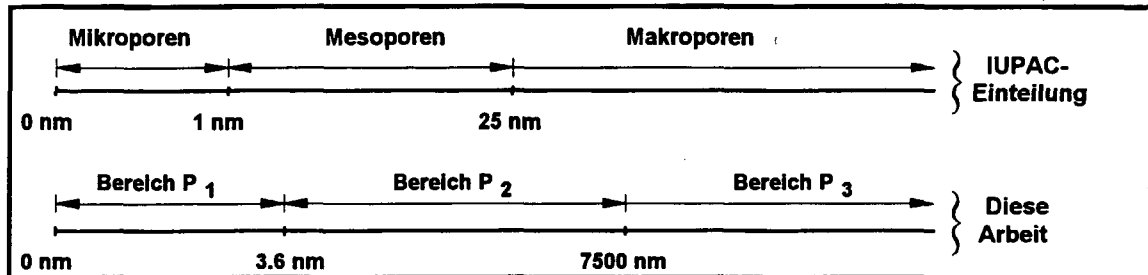


Abb. 4.15: Einteilung der Porenbereichen nach IUPAC

In Tabelle 4.5 (S. 70) sind die gemessenen Porositätswerte der Proben aufgelistet. Diese zeigen, daß die Durchmesser der bei beiden CM-SiC-Materialien existierenden Poren vom nm- bis zum mm-Bereich reichen. Die hohe Porosität in den Granulaten erklärt auch die hohe Gesamtporosität, die im Bereich von 60.5% gelegen hat. Bemerkenswert ist auch, daß die Gesamtporosität vollständig aus offenen Poren besteht.

Die für Filtermedien entscheidende Charakterisierungsgröße der durchströmbaren Porosität konnte mangels entsprechender Meßgeräte (*Bubble Point-Methode, Luft-Flüssigkeit-Verdrängungsverfahren*) nicht gemessen werden. Die durchströmbare Porosität stellt das durchgehend miteinander in Verbindung stehende Porensystem dar. Im Falle des aus mehr oder weniger runden Granulatkörnern aufgebauten Filtermaterials besteht die durchströmbare Porosität hauptsächlich aus den Hohlräumen zwischen den kugelförmigen Körnern. Diese Hohlräume sind durch dünne Kanäle miteinander verbunden. Die auf den Granulatkörnern ausgebildete Porosität wirkt sich vorrangig auf die Rußabscheidung günstig aus. Als Maß für den Gasdurchgang wurde die Luftdurchlässigkeit mit einer speziell dafür entwickelten Apparatur gemessen (vgl. Kap. 4.2.4, S. 54 bzw. Kap. 4.4.4, S. 74). Zur meßtechnischen Bestimmung der durchströmbaren Porosität wurde der Weg über eine iterative Berechnung der Lückenvolumina aus der Widerstandsfunktion gewählt (vgl. S. 75).

Die Bestimmung der Porosität liefert aber noch keine Aussage darüber, ob das gefundene Porenvolumen durch wenige große oder durch viele kleine Poren zustande kommt. Gerade die Verteilungskurve, die den Zusammenhang zwischen Größe und relativer Häufigkeit der Poren wiedergibt, ist aber von ausschlaggebender Bedeutung. Viele kleine Poren besitzen unter Umständen bei gleichem Porenvolumen eine wesentlich größere Oberfläche als wenige große. Ein übliches Verfahren zur Bestimmung der Verteilung der Makroporosität ist die Quecksilberporosimetrie [4.132]. Allerdings ist diese Methode hinsichtlich der Porengröße beschränkt auf Poren bis max. $7 \text{ }\mu\text{m}$, so daß Poren mit größeren Durchmessern nicht erfaßt werden können, solche Poren sind jedoch im CM-SiC-Material vorhanden. Außerdem sind Absolutwerte

der Porengröße mit der Quecksilberporosimetrie nicht zu erhalten, da die bei der Auswertung gemachten Annahmen bezüglich der Porenform im realen Material nur bedingt zutreffen. Deshalb kommt der Interpretation der mit der Quecksilberporosimetrie erhaltenen Ergebnisse nur eine relative Bedeutung zu.

Abbildung 4.16 gibt die Porengrößenverteilung beider CM-SiC-Qualitäten unterhalb $10\ \mu\text{m}$ wieder. Danach befindet sich ein Maximum der Poren im Radiusbereich von etwa $7\ \mu\text{m}$. Die Tatsache, daß die gemessenen Werte des spezifischen Porenvolumens nicht von Null anfangen, deutet daraufhin, daß die Proben noch Poren haben, die größer als $7\ \mu\text{m}$ sind.

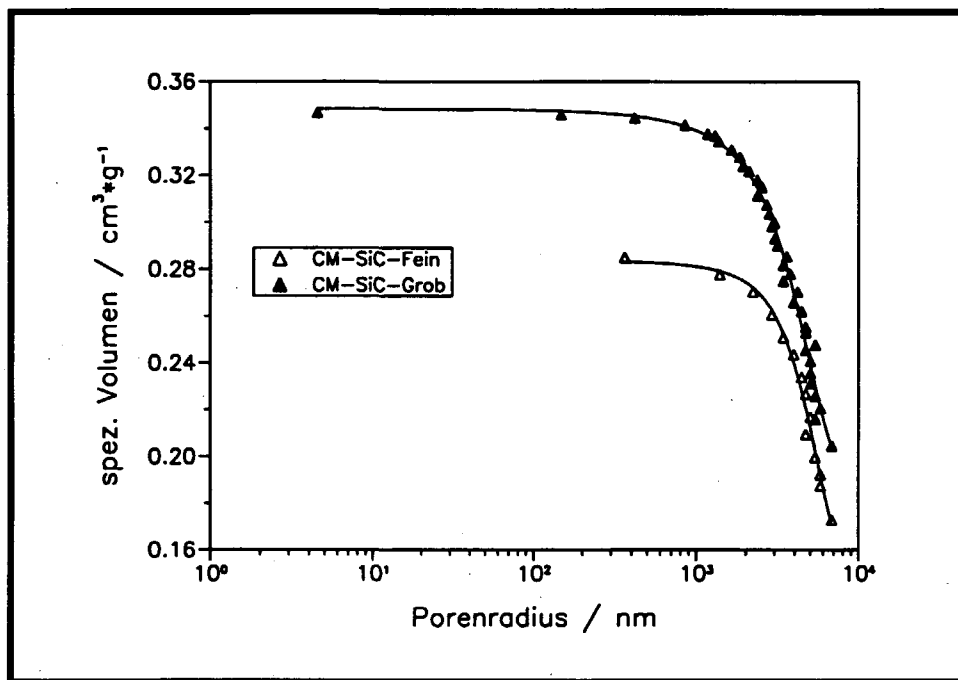


Abb. 4.16: Porengrößenverteilung im CM-SiC-Material bestimmt mit Quecksilberporosimetrie

Poren mit einem Durchmesser größer als $10\ \mu\text{m}$ konnten durch Anwendung der quantitativen Bildanalyse bestimmt werden. Dabei wurde die Linearanalyse angewandt, bei der die Schlifffläche entlang mehrerer Meßlinien abgesucht wird. Die Schnittsehnen zwischen den Körnern des Materials, die als Porendurchmesser angesehen werden können, werden ausgemessen und ausgezählt. Die so bestimmte Porengrößenverteilung ist in den Abbildungen 4.17 und 4.18 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, daß sowohl die grobporigen (Abb. 4.17, oben) als auch die feinporigen Proben (Abb. 4.17, unten) bei $1,5\ \mu\text{m}$ und im Bereich zwischen 3 bis $30\ \mu\text{m}$ ein Maximum der Poren aufweisen. Zusätzlich existieren bei den grobporigen Proben (Abb. 4.18) noch Poren zwischen den Granulatkörnern, und ihre Verteilung zeigt ein Maximum zwischen 30 - $200\ \mu\text{m}$. Aus der Statistik der Messungen ergab sich, daß die durch die quantitative Bildanalyse erfaßten Porengrößen zwischen $1,5$ und $230\ \mu\text{m}$ bei den feinporigen bzw. $1,5$ und $1540\ \mu\text{m}$ bei den grobporigen Proben betragen. Die unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung der Porengröße haben also ergeben, daß das feinporige in zwei ($1,5\ \mu\text{m}$ und

3-30 μm) und das grobporige Material in drei Bereichen (1.5 μm , 3-20 μm und 30-200 μm) Porengrößenmaxima aufwies.

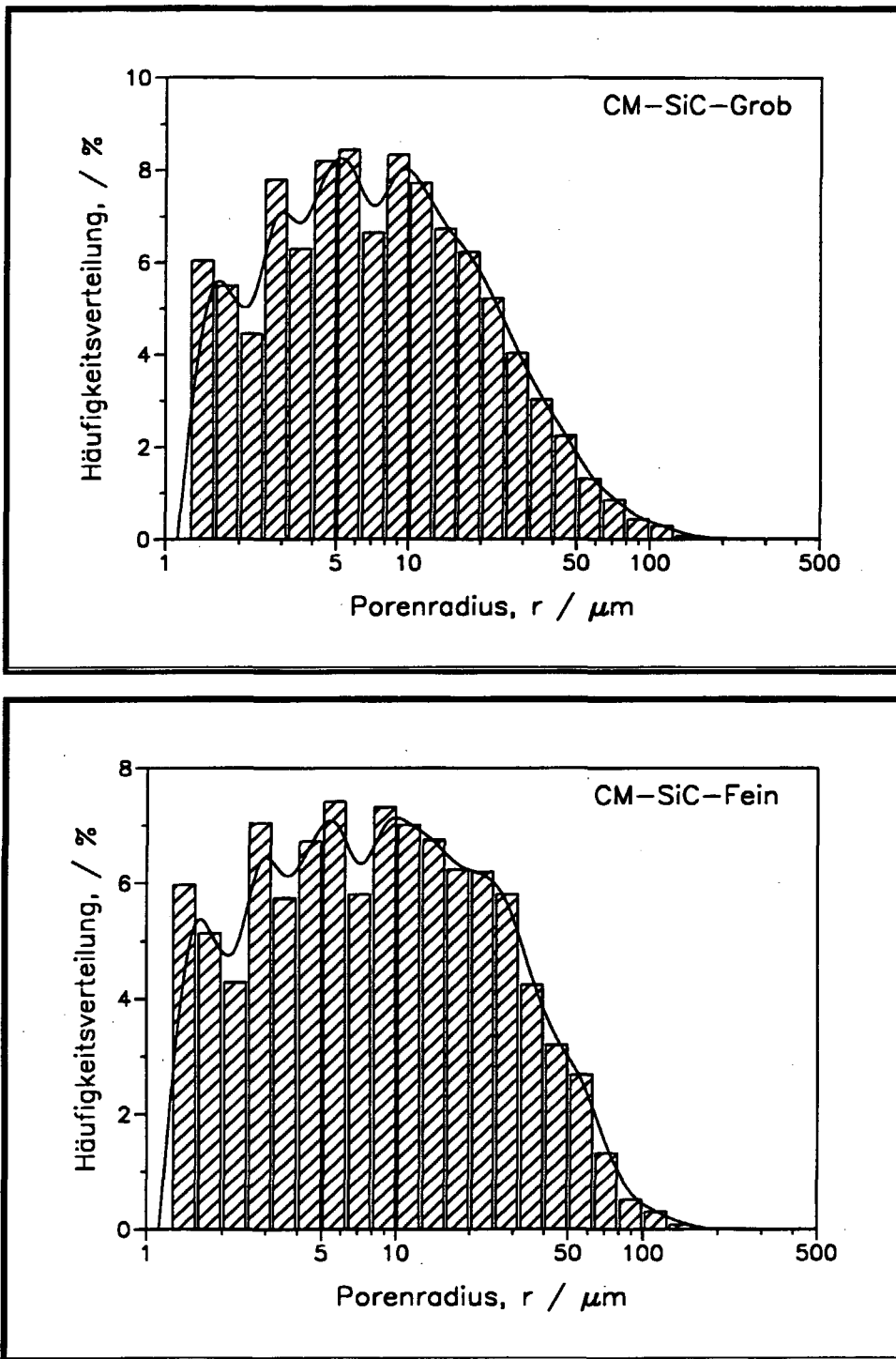


Abb. 4.17: Porengrößenverteilung im grobporigen (oben) und feinporigen (unten) CM-SiC-Material bestimmt mit der Bildanalyse

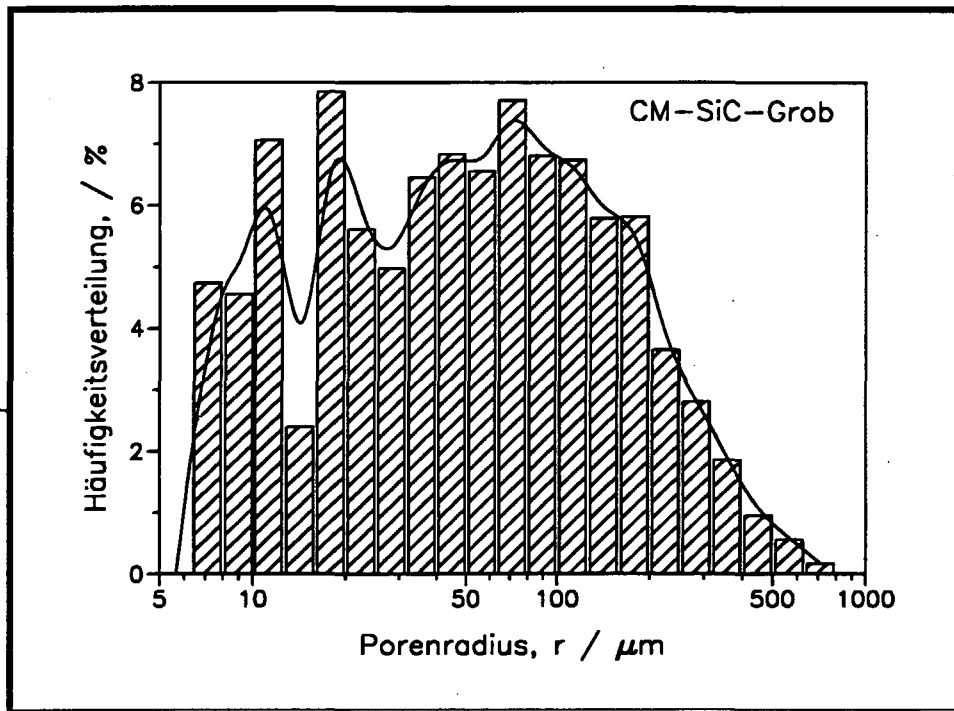


Abb. 4.18: Porengrößenverteilung im CM-SiC-Material bestimmt mit der Bildanalyse

4.3.3.3 Reaktive Oberfläche

Im Zusammenhang mit der Textur ist auch die Größe der inneren Oberfläche der porösen Proben von großer Bedeutung. Sie beeinflusst zusammen mit vielen anderen Einflußgrößen die Geschwindigkeit der chemischen und katalytischen Prozesse, die beim Eindringen von Fremdstoffen in den Werkstoff ablaufen. Bei der Betrachtung poröser Körper ist unter der *Oberfläche* der Proben die direkt sichtbare, geometrisch meßbare Fläche zuzüglich der inneren Hohlräume und Kanäle zu verstehen. Da für die Adsorptions- und Filtrationseigenschaften eines porösen Körpers nur die zugängliche Oberfläche wirksam sein kann, versucht man, diese als die wahre Oberfläche zu definieren. Dabei stößt man aber auf die Schwierigkeit, daß für verschieden große Moleküle verschiedene Oberflächen zugänglich sind. Als einfaches Hilfsmittel erscheint es hier, die jeweils gefundene Oberfläche auf ein bestimmtes Testverfahren zu beziehen, also z. B. die *BET-Oberfläche* anzugeben usw. Die Messung der spezifischen Oberfläche erfolgte durch Tieftemperatur-Stickstoff-Adsorption nach *Brunauer, Emmett und Teller* (BET) [4.133]. Aufgrund der erwarteten kleinen spezifischen Oberfläche der porösen CM-SiC-Proben wurde eine für solche Zwecke von *Frisch et al.* [4.134] entwickelte Meßapparatur auf der Basis des volumetrischen Prinzips eingesetzt. Da das *Totvolumen* ($V_{\text{tot}} = V_{\text{LT}} + V_{\text{RT}}$, Abb. 4. 19) mit der Empfindlichkeit des Verfahrens direkt verknüpft ist, wurde es bei der Konzipierung dieser Apparatur so klein wie möglich gehalten ($V_{\text{LT}} = 3 \text{ cm}^3$ und $V_{\text{RT}} = 6 \text{ cm}^3$), wobei die entscheidende Reduzierung beim V_{LT} durch einen geeigneten Probenmetall-

behälter, der optimal der Probengeometrie angepaßt ist, erreicht wurde. Die Reduzierung des V_{RT} wurde durch die Entwicklung eines elektromechanischen Einspritzsystems erzielt, bei dem die Gase in die Apparatur mit Hilfe einer gasdichten Spritze eingeführt werden (Abb. 4.20).

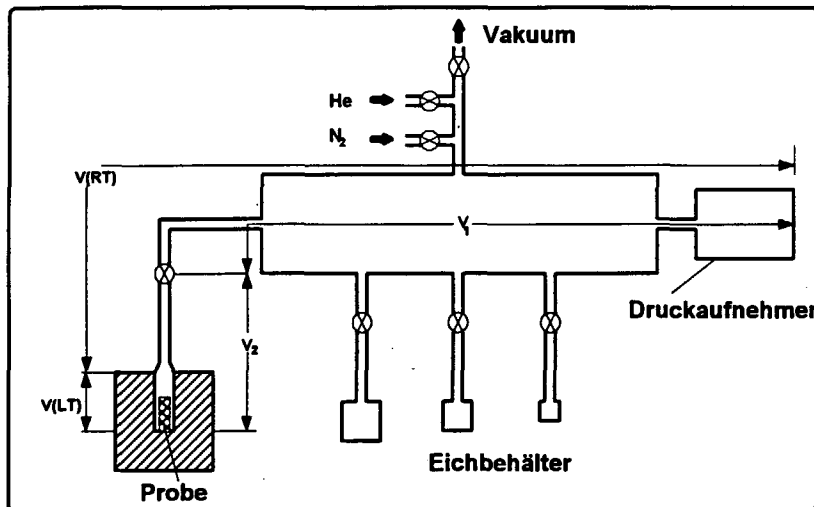


Abb. 4.19: Konventionelle BET-Apparatur, [4.134]

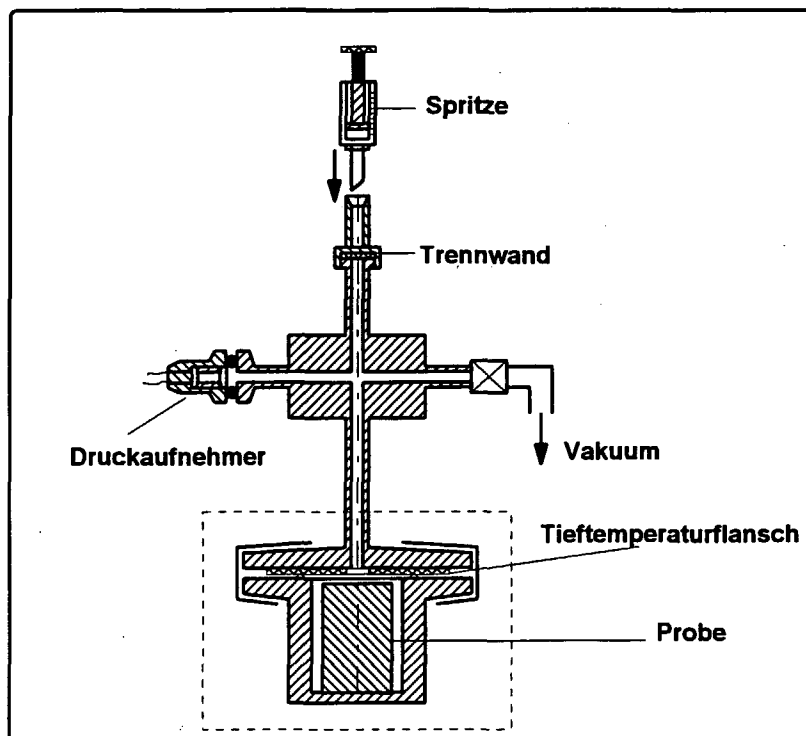


Abb. 4.20: Prinzip der modifizierten BET-Apparatur, [4.134]

Mit Hilfe der BET-Methode ließ sich die spezifische Oberfläche der Proben aus der Gasadsorptionsisothermen ermittelt. Dazu wurde die von der Probe adsorbierte Gasmenge V als

Funktion des Druckes P im Bereich $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.35$ aufgenommen. Dabei ist P_0 der Sättigungsdruck (2.35 mbar) des Adsorbates (Krypton). Die so erhaltenen Meßwerte wurden nach der BET-Gleichung $[P/V \cdot (P_0 - P)]$ gegen P/P_0 aufgetragen [4.135, 4.136]:

$$\frac{P/P_0}{V \cdot (1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot P/P_0 \quad (4.1)$$

Aus dem Achsenabschnitt dieser Geraden und ihrer Steigung ließ sich die Monoschichtmenge V_m bestimmen, die man benötigen würde, um eine monomolekulare Schicht auf der Probenoberfläche aufzubauen. C ist eine Stoffkonstante. Aus dem Platzbedarf f eines Moleküls (für Krypton $22 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$) und mit Hilfe der folgenden Gleichung wurde die Oberfläche S berechnet:

$$S = L \cdot f \cdot \frac{V_m}{V_0} \quad (4.2)$$

Hierbei bedeuten L die Loschmidt-Zahl und V_0 das Molvolumen des adsorbierten Gases. Tabelle 4.5 zeigt die berechneten Werte der spezifischen Oberfläche der eingesetzten Proben.

Tab. 4.5: Angaben über die Textur der untersuchten CM-SiC-Materialien

	CM-SiC-Fein	CM-SiC-Grob
geometrische Dichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.678±0.01	1.159±0.009
Auftriebsdichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.703±0.02	1.267±0.03
Gesamtporosität / %	47.80±0.7	60.53±0.7
Bereich P_1 ($0 < r < 3.6 \text{ nm}$) / %	0.83±1.0	14.25±1.8
Bereich P_2 ($3.6 \text{ nm} < r < 7.5 \text{ } \mu\text{m}$) / %	16.82±1.7	18.10±0.6
Bereich P_3 ($r > 7.5 \text{ } \mu\text{m}$) %	30.15±1.5	28.17±1.0
offene Porosität (Xylol) / %	47.2±0.8	59.6±0.5
Geschlossene Porosität / %	0.0	0.0
spezifische Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	0.071±0.002	0.080±0.004

Der geringe Unterschied zwischen den spezifischen Oberflächenwerten der beiden CM-SiC-Materialien weist daraufhin, daß der Anteil an kleinen Poren bei den feinporigen Proben größer sein muß als der Anteil von großen Poren bei den grobporigen Proben. Die enorme Wichtigkeit der reaktiven Oberfläche solcher poröser Materialien ist aus der Abbildung 4.21 ersichtlich, wo die innere spezifische Oberfläche um ca. 2 Zehnerpotenzen größer ist als die äußere geometrische Oberfläche. Außerdem fällt bei diesem Diagramm auf, daß die spezifische geometrische Oberfläche der feinporigen Proben größer ist als die der grobporigen Proben.

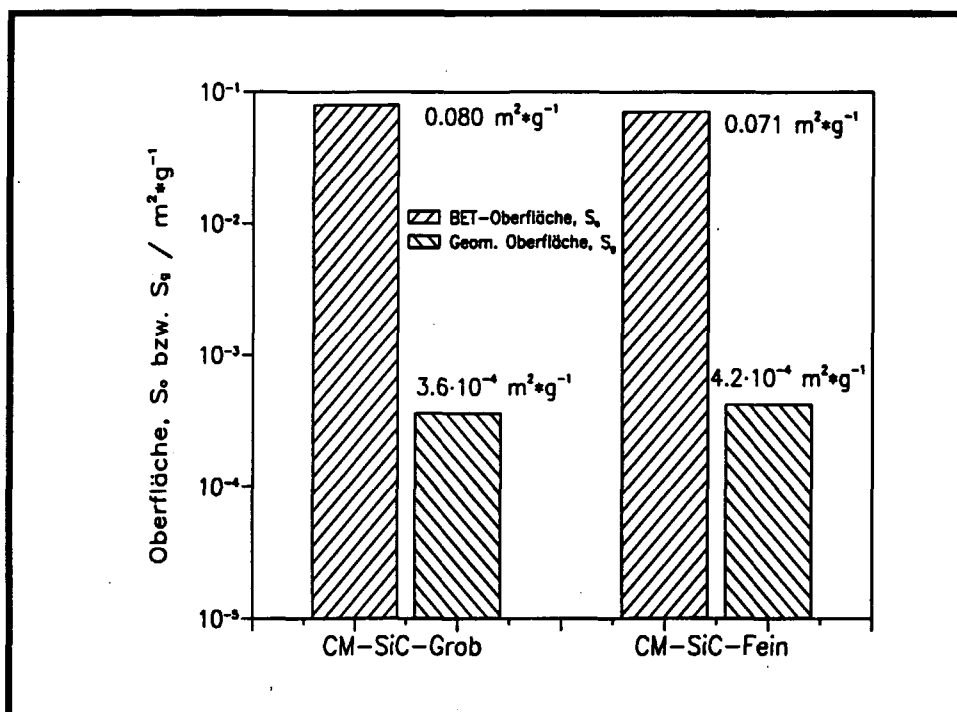


Abb. 4.21: Vergleich zwischen geometrischer und BET-Oberfläche

4.4 Versuchsdurchführung

4.4.1 Thermogravimetrische Untersuchungen

Zunächst wurde die gesamte Versuchsanordnung auf 10^{-1} mbar bis zur Massenkonstanz evakuiert, um die Probe zu entgasen und von Feuchtigkeit zu befreien. Anschließend wurde der Ofen bis auf die Oxidationstemperatur aufgeheizt unter gleichzeitiger langsamer Strömung des Oxidationsmediums. Der Gasfluß verzweigte sich hinter dem Absperrventil AV2 (vgl. Abb. 4.5, S. 52) in zwei Teilströme. Der Hauptstrom diente zur Spülung der Probe im Reaktionsgefäß mit der nötigen bei Raumtemperatur befeuchteten (≈ 35 mbar H_2O) synthetischen Luft (21% O_2 und 79% N_2), während der Nebenstrom die Elektronik der Elektrowaage vor den Reaktionsprodukten schützte. Beide Gasströme flossen jeweils über einen Durchflußmesser, deren meßbarer Gasfluß bei einem Druckbereich von 10^{-5} bis 1 bar und bei Raumtemperatur im Bereich von 0.2 bis $42 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ lag. Es wurde ein Hauptvolumenstrom des Oxidationsmediums von ca. $8 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ bei einem Systemgesamtdruck von 1 bar eingestellt (Nebenstrom $2 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$), wobei somit gewährleistet war, daß sich der Sauerstoffpartialdruck nicht gravierend während des Versuches veränderte. Das entsprach einer Strömungsgeschwindigkeit des Gases von ca. $1.2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Die Registrierung der Datensätze erfolgte in der Regel alle 10 Minuten, wobei aufgrund der erwarteten Masseveränderungen in der Anfangsphase des Versuchs ein Zeitintervall von 10 Sekunden gewählt wurde. Es wurde über einen Zeitraum von ca. 150 h oxidiert.

4.4.2 Langzeitoxidationsversuche

Es wurden insgesamt neun isotherme Oxidationstests bei 800, 900 und 1000°C mit den drei SiC-Materialien durchgeführt. Die Auslagerungszeiten betragen jeweils 150 und 840 h. Alle SiC-Proben wurden auf Schiffchen aus feinporigen CM-SiC-Material in dem Ofen senkrecht so angeordnet, daß sie nur an den Enden Kontakt zum Probenträger hatten. Diese Enden wurden bei dem späteren Biegebruchversuch nicht belastet. Für jede Versuchsreihe wurde mit Rücksicht auf die Statistik der Festigkeitsuntersuchungen mindestens 24 Proben von jeder Probenart eingesetzt. Die jeweils drei Probenträger mit jeweils 12 bzw. 10 Proben wurden in die temperaturkonstante Zone des Ofens positioniert. Mit einer Aufheizrate von 150°C/h wurde die Betriebstemperatur erreicht, wobei dann die befeuchtete Luft den Versuchsstand mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0.2 mm·s⁻¹ durchströmte. Damit war gewährleistet, daß die befeuchtete Luft vorgeheizt die Proben erreicht hat. Vor Versuchsbeginn wurden die Proben mit einer 1 mg-Genauigkeit gewogen und zunächst bis zu ca. 150 h oxidiert. Der Ofen kühlte dann langsam durch freie Konvektion ab, wobei dann eine erneute Wägung der Proben erfolgte. Die Hälfte der Proben wurde anschließend bis zu 840 h weiteroxidiert. Alle isotherme Oxidationsversuche wurden ebenfalls bei Umgebungsdruck durchgeführt.

4.4.3 Bestimmung der Biegebruchfestigkeit

Die Bestimmung der Biegebruchfestigkeit der feinporigen CM-SiC- sowie HD-SiC-Proben wurde, wie schon erwähnt, mit der 4-Punkt-Biegebruchmethode vorgenommen. Das von der Norm bei Raumtemperatur verlangte linear elastische Verhalten kann bei den in dieser Arbeit untersuchten keramischen Werkstoffen vorausgesetzt werden [4.137]. Die Probe wurde auf den zwei aus gehärtetem Stahl bestehenden Stützrollen gelegt und über zwei Lastrollen (ebenfalls aus gehärtetem Stahl) mit einer Kraft F belastet. Solange die Durchbiegung des Probenkörpers kleiner ist als seine halbe Dicke, liegt im Mittelbereich der gedehnten Proben-seite ein konstantes Spannungsfeld. Die Belastung der Probe wurde dabei unter konstantem Vorschub der Lastrollen von ca. 0.5 mm·min⁻¹ bis zum Bruch aufgebracht, wobei dann die Höchstkraft an der Kraftmeßeinrichtung der Prüfmaschine abzulesen war. Der Bruch der Probe ging, abgesehen von wenigen Ausnahmefällen, erwartungsgemäß vom maximal beanspruchten Oberflächenbereich innerhalb der Lastrollen aus. Die Abmessungen der Biegeproben sowie die Vorschubgeschwindigkeit der Lastrollen (nach DIN 51 110 Teil 1 ist die Zunahme der Prüfkraft so zu wählen, daß der Bruch der Probe innerhalb 5 bis 10 s eintritt) entsprachen nicht den von der Norm vorgeschriebenen Werten, da diese zur Zeit der Festigkeitsprüfung noch nicht vorlag. Für die Auswertung wurden nur Proben herangezogen, bei denen der Bruchausgang innerhalb des von den Lastrollen begrenzten Bereichs lag. Die zur Höchst-

Kraft F_{\max} gehörende Biegefestigkeit σ_{4B} (in MPa) wurde nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$\sigma_{4B} = 30 \text{ mm} \cdot \frac{F_{\max}}{b \cdot h^2} \quad (4.3)$$

Unter Beachtung der vorgegebenen Abstände der Stütz- ($L_{4B}=40$ mm) und Lastrollen ($L_{3B}=20$ mm) wird die Biegebruchfestigkeit nach Gleichung 4.3 aus der beim Brucheintritt angezeigten maximalen Kraft und den Probenabmessungen b und h berechnet.

Für die Festigkeitsversuche der grobporigen CM-SiC-Proben wurde - wie schon erwähnt - die 3-Punkt -Biegebelastung angewendet, die als die einfachste und gebräuchlichste Art zur Bestimmung konventioneller Biegefestigkeiten gilt. Für die Auswahl der Probenabmessungen wurde davon ausgegangen, daß die Kantenlänge a der Probe etwa zehnmal so groß sein muß als der Granulatdurchmesser d . Die quadratischen Biegestäbe wurden auf den Probenhalter gelegt und hydraulisch bis zum Bruch belastet. Dabei wurde am Manometer der Apparatur der Anzeigewert W durch einen Schleppzeiger festgehalten. Die Biegebruchfestigkeit σ_{3B} (in MPa) wurde dann nach folgender Gleichung ermittelt:

$$\sigma_{3B} = \frac{375 \text{ cm}^3 \cdot \pi \cdot W}{8 \cdot a^3} \quad (4.4)$$

Die Festigkeitsversuche fanden bei einer Luftfeuchtigkeit von 60-80 % und Raumtemperatur von $21 \pm 2^\circ\text{C}$ statt. Da bei den Biegeproben die Maximalspannung an der Oberfläche liegt, wird daher mit dem Biegeversuch die Festigkeit der Oberfläche beschrieben. Die berechneten Festigkeitswerte wurden für alle drei untersuchten SiC-Materialien mit Hilfe der sogenannten Weibull-Statistik [4.138] ausgewertet. Dadurch konnten die oxidationsbedingten Änderungen der Biegefestigkeit festgestellt werden. Nach dieser Statistik wird das Volumen eines mechanischen Körpers als Gesamteinheit mehrerer gleichartiger Teilvolumina aufgefaßt. Der Bruch eines einzigen Teilvolumens führt zum Versagen des ganzen Systems, wie bei einer Kette das Versagen eines einzigen Kettengliedes zum Versagen der ganzen Kette führt. Nach dem Weibull'schen Modell ergibt sich für einen Werkstoff unter der Spannung σ_B die Überlebenswahrscheinlichkeit $W_{\bar{U}}(V)$ zu:

$$W_{\bar{U}}(V) = \exp \left[-\frac{V}{V_0} \cdot \left(\frac{\sigma_B - \sigma_{B,u}}{\sigma_{B,0}} \right)^m \right] \quad (4.5)$$

mit:

V = Gesamtvolumen

V_0 = Teilvolumina

σ_B = gemessene Festigkeit

$\sigma_{B,u}$ = 0 für keramische Werkstoffe

$\sigma_{B,0}$ = Materialkonstante, (charakteristische Materialfestigkeit)

m = Weibull-Parameter, er ist ein Maß für die Streubreite der Meßwerte

Für Auswertezwecke wird die Gleichung (4.5) als Bruchwahrscheinlichkeit $W_B=1-W_{\bar{U}}$ geschrieben und umgeformt:

$$W_B = 1 - e^{-\frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma_B}{\sigma_{B,0}} \right)^m} \quad \text{oder} \quad 1 - W_B = e^{-\frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma_B}{\sigma_{B,0}} \right)^m} \quad (4.6)$$

Bei zweifacher Logarithmierung der Gleichung (4.6) ergibt sich die Geradengleichung:

$$\ln \ln(1 - W_B)^{-1} = m \cdot \ln \sigma_B + \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) - m \cdot \ln \sigma_{B,0} \quad (4.7)$$

Plottet man $\ln \ln(1 - W_B)^{-1}$ als Funktion von $\ln \sigma_B$, erhält man aus der Ausgleichsgerade den Weibullparameter m . Aus dem Achsenabschnitt oder für $\ln \ln(1 - W_B)^{-1} = 0$ mit $V = V_0$ erhält man den Wert für $\sigma_{B,0}$.

4.4.4 Messung der Luftdurchlässigkeit

Vor Beginn der Luftdurchlässigkeitsmessungen mußte zunächst der Druckverlust der Meßanordnung für den vorgesehenen Meßbereich ohne Filterelement bestimmt werden. Dies geschah durch Einschalten des Sauggebläses und schrittweises Öffnen der Kugelhähne für den entsprechenden Durchflußmesser bis zur maximal erreichbaren Durchflußmenge der Meßapparatur. Anschließend erfolgte die eigentliche Messung mit der Filterscheibe, wobei darauf geachtet wurde, daß sie luftdicht gegen die trichterförmige Probenaufnahme mit Hilfe einer handelsüblichen plastischen Dichtmasse abgeschlossen wurde. Die Messung erfolgte jeweils nur an einem der drei Durchflußmesser.

Zur Auswertung der gemessenen Durchflußmengen bzw. Durchlässigkeiten (Durchflußmenge bezogen auf die Fläche des Filters) und Druckverlusten mußten die Werte wegen des Eigenwiderstandes der Meßanordnung korrigiert werden. Dies wird erreicht, indem der Druckverlust der Apparatur vom gemessenen Druckverlust mit dem Filterelement bei gleichem Luftdurchsatz subtrahiert wird. Allerdings ist mit diesem Verfahren kein weiterer Schluß auf die Art der Durchlässigkeit möglich. Vielmehr ist die Porenstruktur innerhalb des Filtermediums wichtig und vor allem die Größe der Poren und die Häufigkeit, mit der die einzelnen Größen vertreten sind.

Berechnungsansätze für den Druckverlust liegen entweder als vereinfachte Modellvorstellungen oder als empirische Näherungsgleichungen vor. Die ersten Modellvorstellungen wiesen im laminaren Bereich einen linearen Zusammenhang zwischen Luftdurchlässigkeit (in l·dm²·

min^{-1}), die im Grunde genommen die Anströmgeschwindigkeit des Filters darstellt, und Druckverlust nach. Bei turbulenter Strömung steigt der Druckverlust quadratisch mit der Gasgeschwindigkeit an. Dies wird in den Widerstandsgesetzen berücksichtigt, die den funktionalen Zusammenhang zwischen der Widerstandszahl ψ und der Reynoldszahl Re wiedergeben [4.139]. Die Bestimmung der durchströmbaren Porosität erfolgte iterativ aus solchen Widerstandsgesetzen. Da die Filterscheiben aus kugelförmigen Granulatkörnern aufgebaut waren (vgl. Abb. 4.12), konnte hierfür die mathematische Beschreibung der Widerstandscharakteristik für regellose Kugelschichten nach *Brauer* verwendet werden [4.139]:

$$\psi = \frac{160}{\text{Re}} + \frac{3.1}{\text{Re}^{0.1}} \quad 4 \cdot 10^{-2} < \text{Re} < 3 \cdot 10^4 \quad \text{und} \quad \varepsilon < 0.4 \quad (4.8)$$

Die Widerstandszahl und die Reynoldszahl sind durch die folgenden Gleichungen (4.9) und (4.10) definiert:

$$\psi = \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} \cdot \frac{\Delta P \cdot d}{h \cdot \rho \cdot u_0} \quad (4.9)$$

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot u_0 \cdot d}{\eta \cdot (1-\varepsilon)} \quad (4.10)$$

Darin bedeuten ε die durchströmbare Porosität, ΔP der Druckverlust ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$), d der Partikeldurchmesser (m), h die Dicke (m) des Filters, ρ die Gasdichte ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), u_0 die Filteranströmgeschwindigkeit des Gases ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), und η die Gasviskosität ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Die Anströmgeschwindigkeit des Gases ist vom Ort und somit von der Filterform abhängig. Diese ist definiert durch das Verhältnis aus Gasvolumenstrom und wirksamer Filterfläche.

Voraussetzung für eine iterative Berechnung der durchströmbaren Porosität mit Hilfe der Widerstandsgesetze ist die Kenntnis des Druckverlustes bei einer bestimmten Anströmgeschwindigkeit. Die bei den Luftdurchlässigkeitsuntersuchungen gemessenen Druckverluste und Anströmgeschwindigkeiten sind in die Gleichungen (4.9) und (4.10) eingesetzt und aus der Gleichung (4.8) ein zu einer Filterscheibe gehöriges Lückenvolumen (hier durchströmbares Volumen) berechnet worden. Den Gleichungen 4.8-10 nach sinkt die Widerstandszahl bei überwiegendem Einfluß der Viskosität und somit einer laminaren Durchströmung der durchströmbaren Poren linear mit ansteigender Reynoldszahl. Bei turbulenter Durchströmung und überwiegendem Einfluß der Trägheitskräfte bleibt sie nahezu konstant [4.139].

4.4.5 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit aller drei untersuchten SiC-Qualitäten wurde sowohl bei Raumtemperatur als auch bei höheren Temperaturen (bis 900°C) nach der Vier-

punktmethode durchgeführt, d. h. die Proben wurden jeweils an 4 Stellen mit Silberdraht ($d=0.2\text{ mm}$) kontaktiert, der zum besseren Stromübergang mit Leitsilber auf der Probenoberfläche fixiert wurde. Es konnten vier Proben auf dem Probenhalter montiert und pro Versuch gemessen werden. Diese wurden in Reihe geschaltet, wobei der Strom über die äußeren Kontakte floß und der Spannungsabfall jeder Probe an den inneren Spannungsklemmen separat gemessen werden konnte (Abb. 4.22).

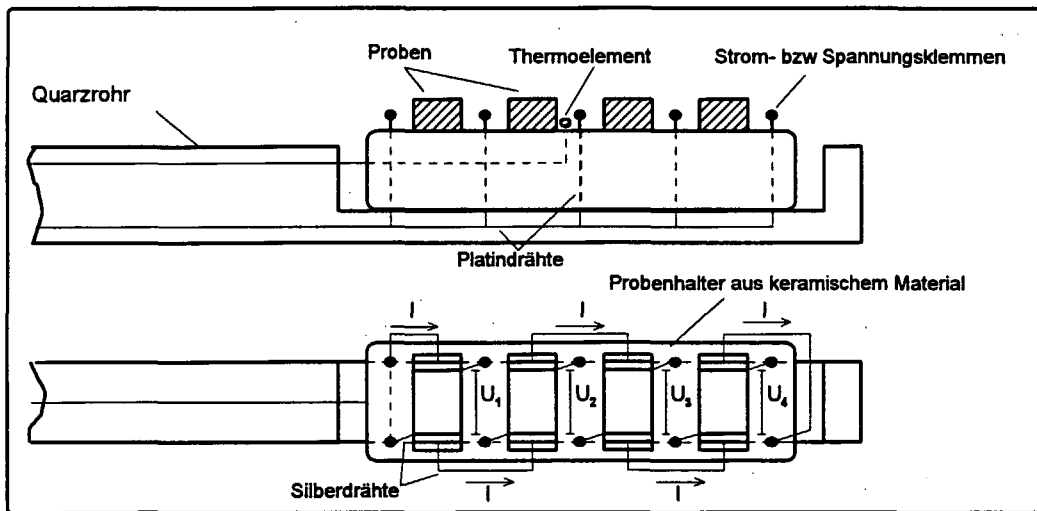


Abb. 4.22: Anordnung der Proben auf dem Probenhalter

Da Thermospannungen zwischen Silber und SiC auftreten können, wurde jede Probe bei jeder Temperatur jeweils zweimal unter Umkehrung der Strompolung gemessen. Aus den beiden Spannungswerten wurde der Mittelwert gebildet. Zur Messung bei höheren Temperaturen wurden die Proben schrittweise unter leichtem Argonstrom aufgeheizt. Die eingestellte Temperatur wurde ca. 5 min konstant gehalten und erst dann der Spannungsabfall gemessen. Der Strom lag dabei abhängig von der SiC-Art zwischen $1\ \mu\text{A}$ und $10\ \text{mA}$. Um einen möglichen Einfluß der Gasatmosphäre auf die elektrischen Leitfähigkeit der Proben festzustellen, wurden diese auch unter ruhender, trockener Luft gemessen. Die Messung wurde auch bei der Abkühlphase des Ofens wiederholt.

Unter der Voraussetzung, daß die Proben im untersuchten Temperaturbereich *Ohmsches* Verhalten zeigen, gilt zwischen Strom I und Spannung U :

$$R = \frac{U}{I} \quad (4.11)$$

Die Probe läßt sich als ein Leiter betrachten und somit steht der gemessene Widerstand mit dem Abstand L zwischen den Spannungsklemmen, der Querschnittsfläche A der Probe sowie der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit κ in folgenden Zusammenhang:

$$R = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{L}{A} \quad (4.12)$$

Aus den Gleichungen (4.11 und 4.12) folgt dann die Berechnungsgleichung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der Probe:

$$\kappa = \frac{I}{A} \cdot \frac{L}{U} \quad [\Omega \cdot \text{cm}]^{-1} \quad (4.13)$$

Die Reproduzierbarkeit einer derartigen Messung (wie auch der Festigkeit bzw. Luftdurchlässigkeit) hängt natürlich stark von der Gleichmäßigkeit der Arbeitsweise ab.

5. Versuchsauswertung und Diskussion der Ergebnisse

5.1 Thermogravimetrische Untersuchungen

Zur Untersuchung der Oxidationskinetik der CM-SiC-Materialien diente die Thermogravimetrie, bei der die Massenänderung der Proben in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen wird. Die Massenzunahme der Proben wurde auf die Anfangsmasse bezogen und in % gegen die Oxidationszeit aufgetragen, da nur so aufgrund unterschiedlicher Ausgangsmassen der Proben ein Vergleich möglich ist (Abb. 5.1 bzw. 5.2).

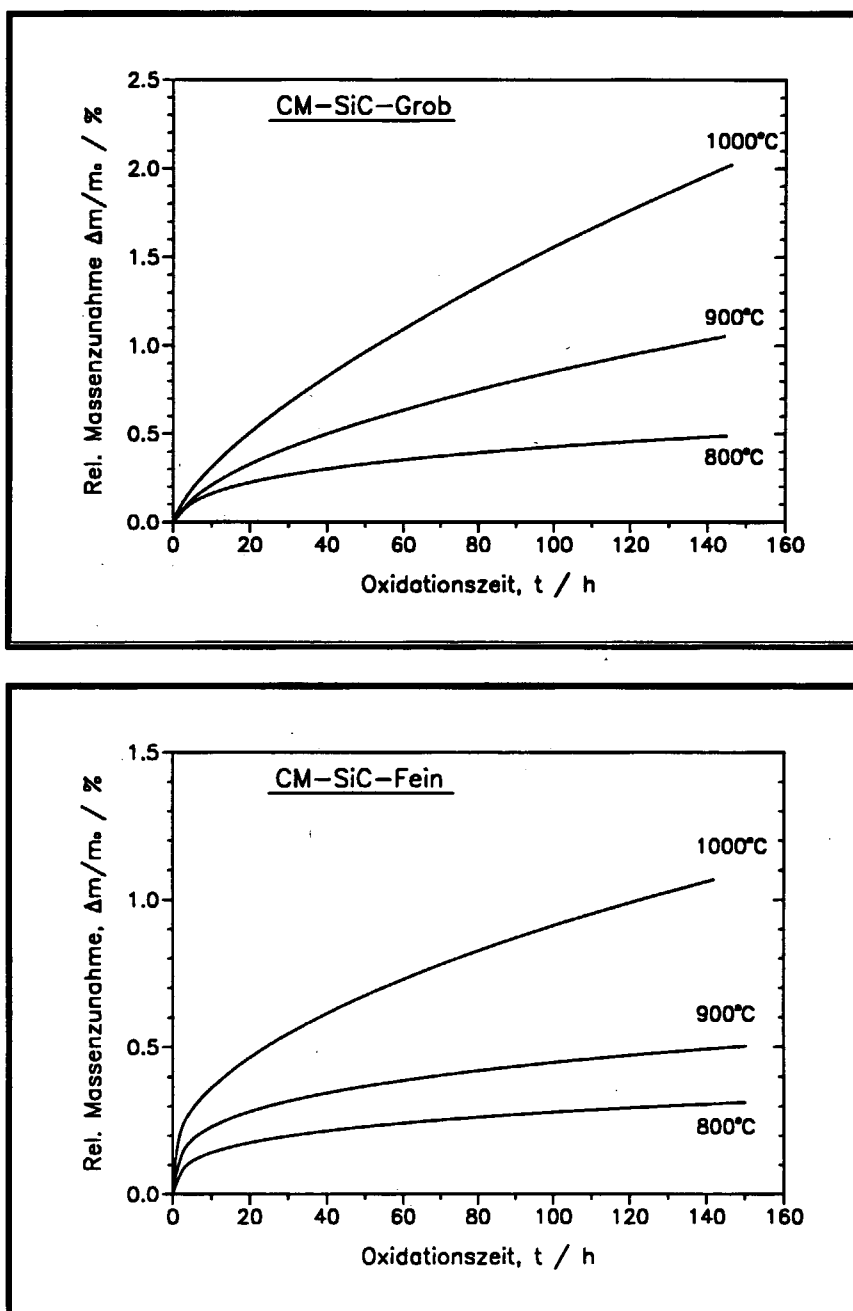


Abb. 5.1: Oxidationsisothermen der CM-SiC-Materialien

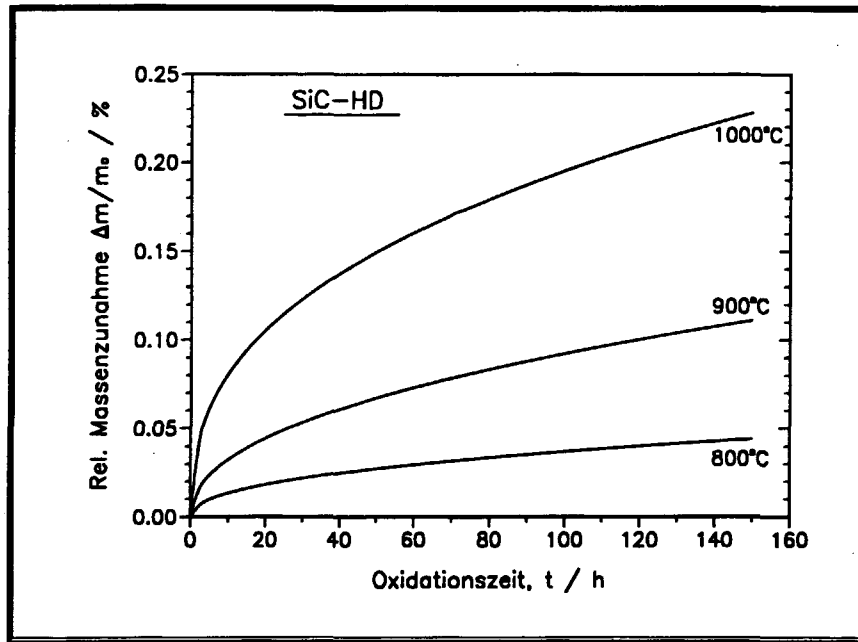


Abb. 5.2: Oxidationsisothermen für das dichte Siliciumcarbid

Dabei erkennt man, daß bei allen SiC-Proben passive Oxidation entsprechend der Reaktionen 4-7 der Tabelle 2.1, S. 16 eingetreten ist, bei der mit steigender Temperatur der relative Anteil der Massenzunahme zu- und mit fortschreitender Oxidationszeit abnimmt. Die relative Massenzunahme ist, von der Porenstruktur der Proben abhängig, unterschiedlich groß. Die durchgeführte Regression bei den Meßwerten läßt außerdem erkennen, daß das Wachstum der gebildeten Oxidschicht bei allen SiC-Proben unter den genannten Oxidationsbedingungen durch linear-parabolische Zeitgesetze beschrieben werden kann. Das lineare Oxidationsverhalten wurde in den ersten Stunden der Oxidation beobachtet, vermutlich solange durchgehende Porenkanäle oder zugängliche aber nicht durchgehende Sackporen existieren, die noch nicht mit dem Sauerstoff des Oxidationsmediums reagiert haben. Sobald sich eine homogene und dichte bzw. poröse (Oberflächenporosität) SiO₂-Schicht gebildet hat, wird die Diffusion des Sauerstoffs zur Grenzfläche SiC/SiO₂ durch diese Schicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Oxidationsreaktion und das weitere Schichtwachstum folgt einem parabolischen Zeitgesetz der Form $y = a \cdot x^b + c$. In der vorliegenden Arbeit ließen sich Abweichungen vom parabolischen Wachstumsgesetz nachweisen. Solche Abweichungen kommen aufgrund der Bildung einer kristallinen Phase sowie der in den SiC-Materialien enthaltenen Verunreinigungen zustande (vgl. Tab. 4.4, S. 60), die bei der Oxidation in die Oxidschicht wandern und die Diffusion des Sauerstoffs beeinflussen. Nach einer genauen Analyse des Kurvenverlaufs in den Diagrammen der Abbildung 5.1 ist der lineare Bereich in den ersten Stunden der Oxidation beim feinporigen CM-SiC-Material stärker ausgeprägt als beim grobporigen Material. Unter der Voraussetzung, daß in den ersten Stunden der Reaktion eine Oxidation der äußeren geometrischen Oberfläche stattfindet, läßt sich der anfängliche steile lineare Anstieg der Mas-

senzunahme der feinporigen Proben durch ihre um ca 16 % größere äußere geometrische Oberfläche (vgl. Abb. 4.21, S. 71) erklären. Infolge der kleineren äußeren geometrischen Oberfläche des dichten SiC im Vergleich zur großen inneren spezifischen Oberfläche der CM-SiC-Qualitäten fällt der anfängliche lineare Anteil der Kurve dieses Materials erwartungsgemäß verschwindend klein aus.

Die gemessenen Werte der parabolischen Gleichung $y=a \cdot x^b+c$ sowie der lineare Regressionskoeffizient R^2 der jeweiligen Kurve sind in der folgenden Tabelle 5.1 zusammengefaßt. Je nachdem in welcher Konzentration die angesprochenen Verunreinigungen in den Probenmaterialien und welcher Kristallisationsgrad des SiO_2 vorliegen, kommt es zu den erwähnten Abweichungen des parabolischen Exponenten b . Dabei zeigt das dichte Siliciumcarbid die geringste Abweichung vom parabolischen Oxidationsverhalten. Bei 700°C ergab sich innerhalb der Meßempfindlichkeit der Thermowaage keine meßbare Massenzunahme der Proben.

Tab. 5.1: Zahlenwerte zur Darstellung der Oxidationsisothermen der SiC Proben

Temperatur / °C		800	900	1000
CM-SiC-Fein	a	0.107	0.133	0.73510-1
	b	0.24	0.27	0.51
	c	-0.44·10-1	-0.202·10-1	0.122
	R ²	0.975	0.988	0.994
CM-SiC-Grob	a	0.141	0.735·10-1	0.677·10-1
	b	0.30	0.54	0.68
	c	-0.111	-0.4610-1	-0.133·10-1
	R ²	0.994	0.994	0.999
HD-SiC	a	0.482·10-2	0.107·10-1	0.326·10-1
	b	0.44	0.46	0.39
	c	0.885·10-4	0.11510-2	0.16·10-2
	R ²	1.0	1.0	1.0

Zur Beschreibung des Oxidationsverhaltens der untersuchten SiC-Qualitäten wurden die parabolischen Oxidationsraten des jeweiligen Materials in den drei Oxidationstemperaturen berechnet. Dazu wurde die Massenzunahme der CM-SiC-Proben bezogen auf die BET-Oberfläche ($\Delta m/S_0$) und die der HD-SiC-Proben auf die geometrische Oberfläche ($\Delta m/S_g$) quadratisch gegen die Oxidationszeit t aufgetragen, wobei die Werte, die den linearen Anteil der Oxidationsisothermenkurve der CM-SiC-Proben beschreiben, weggelassen wurden, um eine Verfälschung des parabolischen Oxidationskoeffizienten k_p auszuschließen.

Zur Darstellung der linearisierten Form der Oxidationsisothermen wurden Gleichungen der Form $(\Delta m/S_0)^2=k_p \cdot t+b$ aufgestellt. Allerdings gibt der Vergleich der Massenzunahme aller

drei SiC-Proben bei dieser Darstellung Anlaß zu falschen Interpretationen. Wegen der kleineren geometrischen Oberfläche der dichten Proben wird der Eindruck erweckt, daß das dichte SiC höhere Oxidationsraten aufweist als die porösen CM-SiC-Materialien (vgl. Abb. 5.3 und 5.4). Aus der Steigung der in Abbildungen 5.3 bzw. 5.4 dargestellten Geraden lassen sich die parabolischen Oxidationsraten k_p ermitteln, deren logarithmische Darstellung gegen die reziproke Temperatur als Steigung die jeweilige Aktivierungsenergie der SiC-Oxidation aus der Arrhenius-Gleichung ergibt.

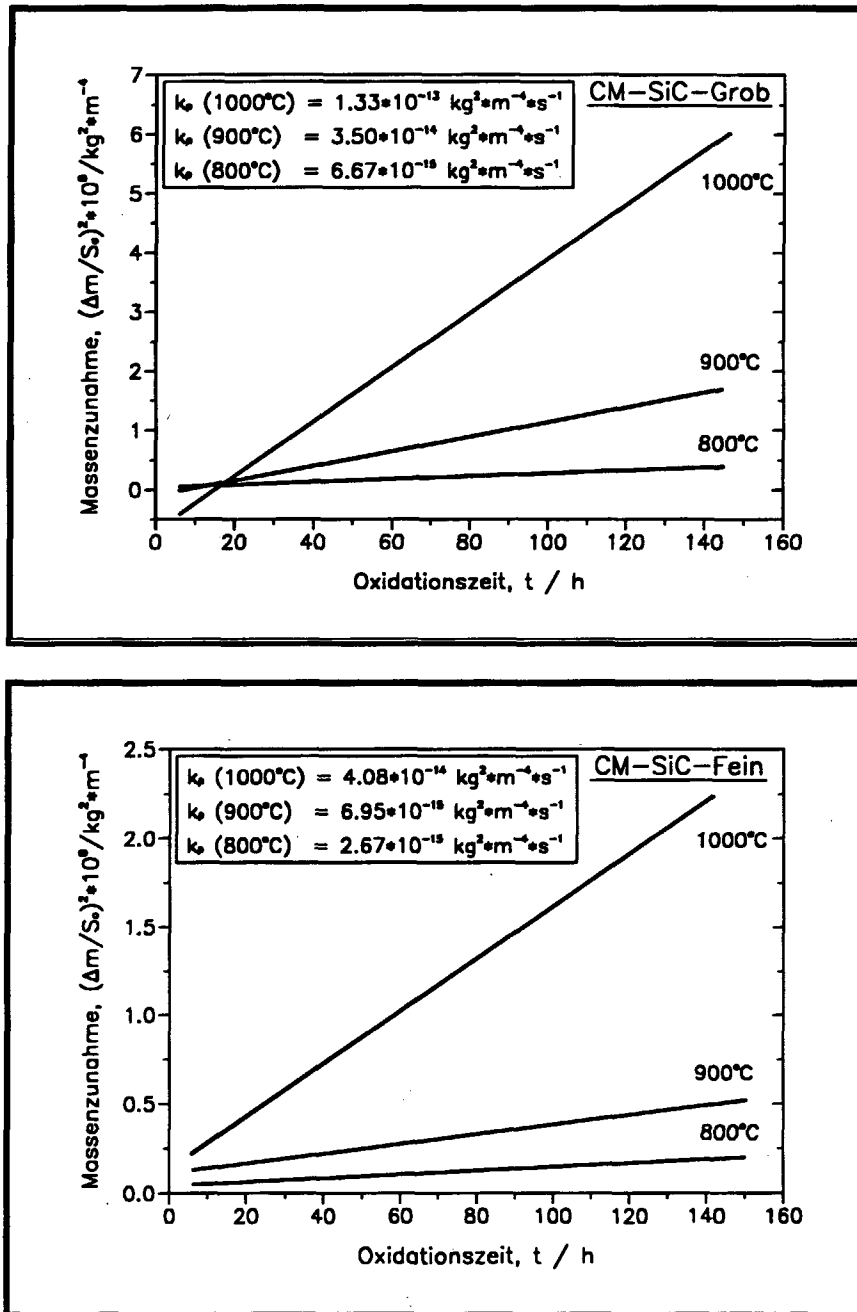


Abb. 5.3: Oxidationsisothermen der CM-SiC-Materialien in parabolischer Auftragung

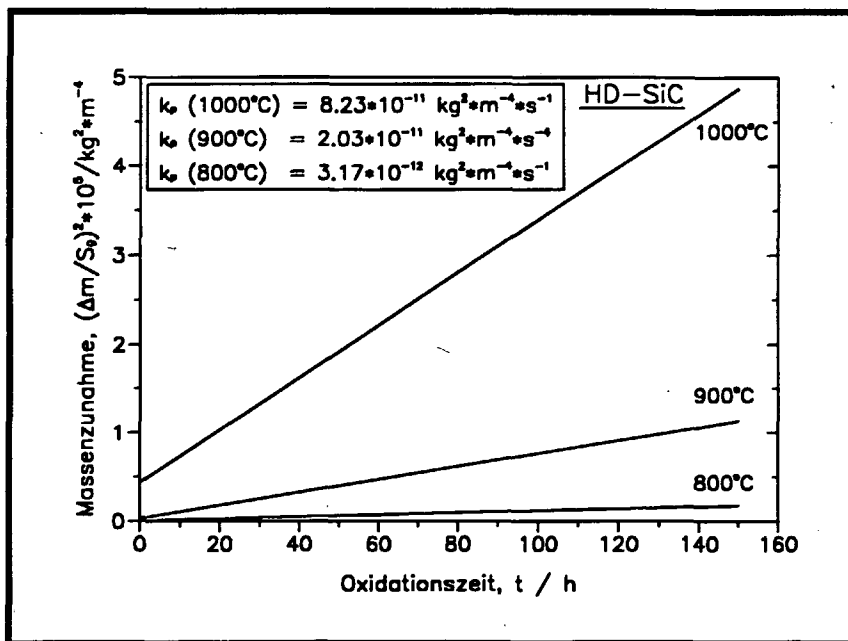


Abb. 5.4: Oxidationsisothermen des dichten SiC in parabolischer Auftragung

Diese drückt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k von der Temperatur aus [5.140]:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (5.1)$$

Darin sind A eine für die untersuchende Reaktion charakteristische Konstante, E_A die Aktivierungsenergie, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Da der logarithmische Ausdruck der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_p :

$$\log k_p = \log A - \frac{E_A}{2.303 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T} \right) \quad (5.2)$$

der Hauptform einer Geradengleichung entspricht, entsteht beim Auftragen von $\log k$ gegen $1/T$ eine Gerade, aus deren Steigung ($-E_A/2.303 \cdot R$) sich die Aktivierungsenergie E_A berechnen und aus dem Ordinatenabschnitt der Faktor $\log A$ ablesen lassen (Abb. 5.5). Da zwischen k und T eine exponentielle Beziehung besteht, bewirken geringe Temperaturänderungen relativ große Änderungen von k , d.h. je größer die Aktivierungsenergie ist, um so größer ist der Effekt eines gegebenen Temperaturanstiegs. Bezogen auf die Oxidation von SiC besagt dies, daß eine größere Aktivierungsenergie ein stärkeres Ansteigen der Oxidationsrate mit der Temperatur bedeutet.

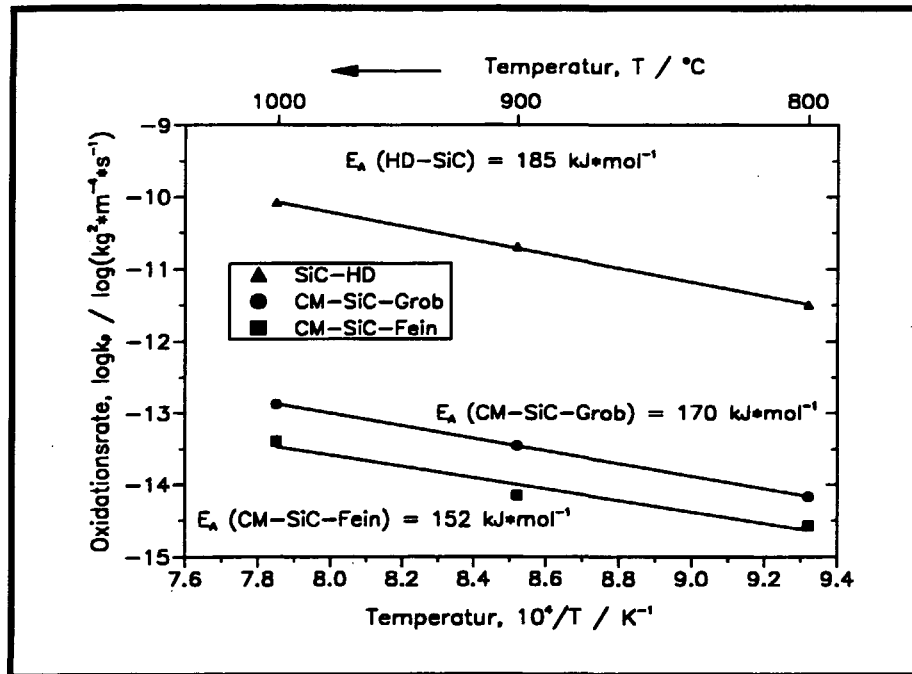


Abb. 5.5: Temperaturabhängigkeit der parabolischen Oxidationsraten

Es lassen sich Aktivierungsenergien für die SiC-Oxidation bei Temperaturen zwischen 800 und 1000°C von 152 kJ·mol⁻¹ für das feinporige und 170 kJ·mol⁻¹ für das grobporige CM-SiC-Material errechnen. Für das dichte SiC ergibt sich zwar eine ähnliche Aktivierungsenergie von 185 kJ·mol⁻¹, jedoch liegen die parabolischen Oxidationsraten, wie erwähnt, auf einem anderen Niveau. Die aus den aufgestellten Gleichungen $(\Delta m/S_0)^2 = k_p \cdot t + b$ errechneten Konstanten und die dazugehörigen linearen Anpassungskoeffizienten R^2 sind in der Tabelle 5.2 aufgelistet.

Tab. 5.2: Zahlenwerte zur linearisierten Darstellung der Oxidationsisothermen der SiC-Proben (k_p in kg²·m⁻⁴·s⁻¹ und b in kg²·m⁻⁴)

Temperatur / °C		800	900	1000
CM-SiC-Fein	k_p	$2.67 \cdot 10^{-15}$	$6.95 \cdot 10^{-15}$	$4.08 \cdot 10^{-15}$
	b	0.5310-1	0.13	0.15
	R^2	0.987	0.989	1.0
CM-SiC-Grob	k_p	$6.67 \cdot 10^{-15}$	$3.50 \cdot 10^{-14}$	$1.33 \cdot 10^{-13}$
	b	0.42·10-1	-0.12	-0.89
	R^2	0.997	0.999	0.994
HD-SiC	k_p	$3.17 \cdot 10^{-12}$	$2.03 \cdot 10^{-11}$	$8.23 \cdot 10^{-11}$
	b	$0.76 \cdot 10^{-2}$	$0.34 \cdot 10^{-1}$	0.44
	R^2	0.998	0.999	0.992

Diese errechneten Aktivierungsenergien zeigen, daß für alle drei Materialien der gleiche Oxidationsmechanismus vorliegt. Die gefundenen Werte liegen damit innerhalb der in der Literatur angegebenen Werte von 80 bis 210 kJ·mol⁻¹ für die Oxidation von Siliciumcarbidpulvern. Diese lassen sich am ehesten aufgrund der vergleichbaren Größe der spezifischen Oberfläche für einen Vergleich mit den in dieser Arbeit vorwiegend aus β -SiC eingesetzten CM-Materialien heranziehen (Abb. 5.6), da poröses, gasdurchlässiges SiC bisher kaum untersucht worden ist. Dieser Vergleich sollte aber unter großen Vorbehalten geschehen, da die meisten Autoren, die sich mit der Oxidation von SiC-Pulvern befaßt haben, überwiegend α -SiC bei Temperaturen ab 1000°C einsetzten. Trotzdem lassen sich die in dieser Arbeit errechneten parabolischen Oxidationsraten gut in das Gesamtbild einfügen.

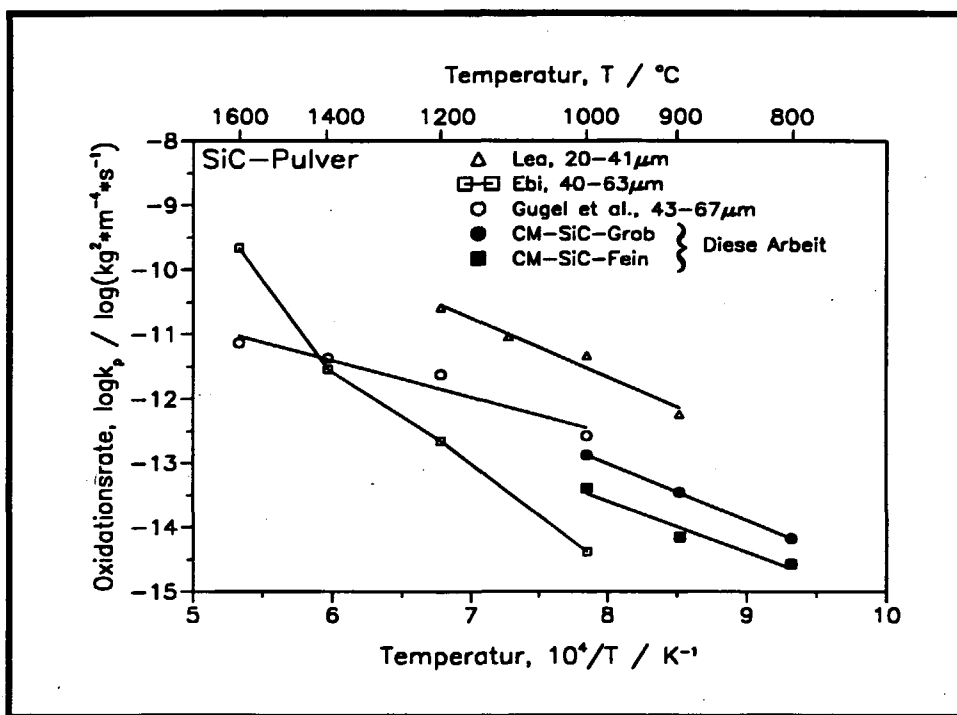


Abb. 5.6: Parabolische Oxidationsraten für SiC-Pulver und CM-SiC-Material

5.2 Auslagerungsversuche

Die bisher dargestellten Experimente wurden nur über relativ kurze Oxidationszeiten durchgeführt (150 h). Bei einem praktischen Einsatz dieser Materialien, wie z. B. bei der Rußfiltration bzw. Filterregeneration, wo die Betriebstemperatur nicht kontinuierlich beibehalten wird, werden jedoch Zeiten verlangt, die höher liegen als 1000 h. Die Auswertung der Ergebnisse aus den Auslagerungsversuchen und deren Darstellung (Abb. 5.7-5.9) wurde genauso wie bei den thermogravimetrischen Untersuchungen vorgenommen.

Dabei haben sich Kurvenzüge ergeben, die erwartungsgemäß einen parabolischen Verlauf haben, was auf die Bildung einer schützenden Deckschicht hinweist.

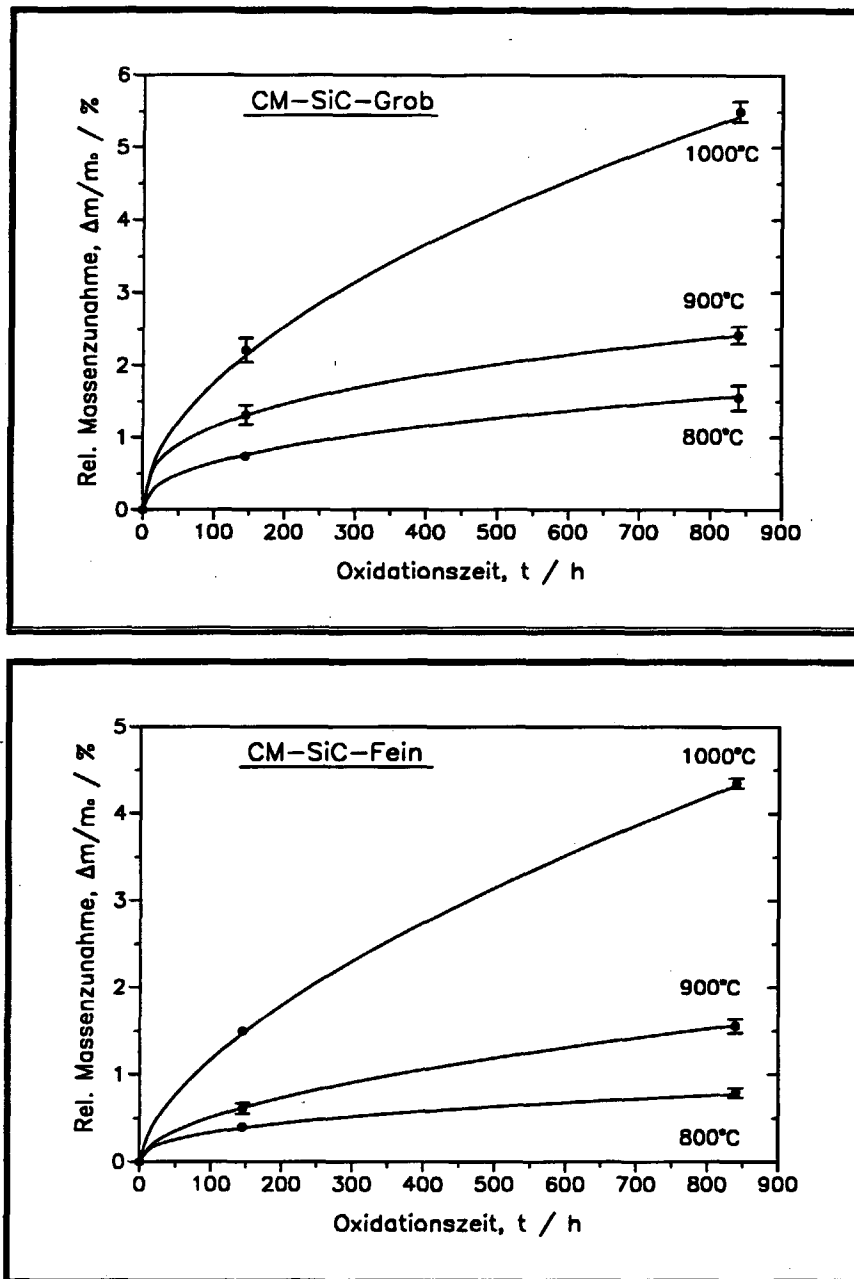


Abb. 5.7: Oxidationsisothermen der CM-SiC-Proben aus der Langzeitoxidation

Trotz der Zwischenabkühlung der Proben auf Raumtemperatur - und damit unter die $\beta \rightarrow \alpha$ -Cristobaliumwandlungstemperatur - und der somit verbundenen Gefahr der Rißbildung in der Oxidschicht, die zu einer verstärkten Oxidation beim Wiederaufheizen der Proben führen würde, kam es bei keiner der SiC-Proben zu erhöhten Massenzunahmen bei längeren Oxidationszeiten. Das bedeutet, daß sich dichte Oxidschichten oder solche mit einer Oberflächenporosität oder -rissen gebildet haben, die beim Weiteroxidieren bis zu 840 h durch die erneute SiO_2 -Bildung ausheilen. Eine längere Auslagerung der Proben bei Oxidationszeiten über 1000 h hinaus führt theoretisch zu einer immer dicker werdenden Oxidschicht. Aufgrund der zu-

nehmenden Schichtdicke wird der Diffusionsweg des Oxidationsmittels zur Reaktionsgrenzfläche SiC/SiO₂ immer länger, was eine immer langsamer parabolisch wachsende Schicht bzw. allmähliche Verlangsamung der Oxidation zur Folge hat. Bei langen Oxidationszeiten wird die Zunahme der Oxidation immer geringer bis schließlich ein vernachlässigbar kleiner Wert erreicht wird, wobei dann angenommen werden kann, daß die Oxidationsreaktion zum Stillstand gekommen ist.

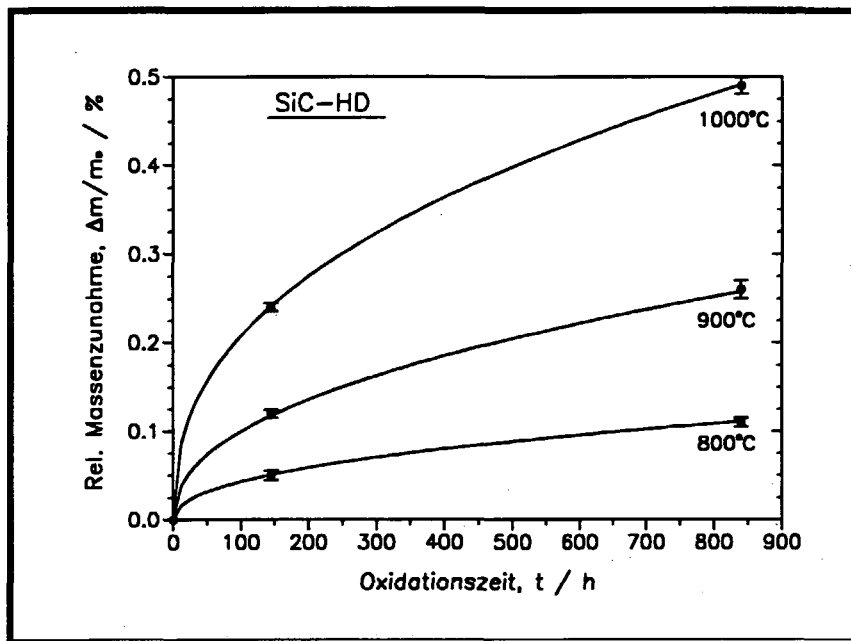


Abb. 5.8: Oxidationsisothermen des dichten SiC aus der Langzeitoxidation

Die Abhängigkeit der Oxidation von der Porosität der Proben ist in Abbildung 5.9 dargestellt, wobei die relative Massenzunahme der Proben als Funktion der offenen Porosität aufgetragen wurde. Die relative Massenzunahme bei der Oxidation nimmt mit steigender offener Porosität der Proben zu. Obwohl sich die Darstellung über einen weiten Porositätsbereich erstreckt (Porosität Null für das HD-SiC) ist hier noch eine gut ausgeprägte lineare Abhängigkeit zu erkennen. Da erwartungsgemäß die relative Massenzunahme von der reaktiven Oberfläche abhängt, nimmt die reaktive Oberfläche mit zunehmender Porosität proportional zu. Die Oxidationsdauer scheint hier, wie auch bei den anderen Oxidationstemperaturen keinen Einfluß auf diese einfache Proportionalität zwischen der offenen Porosität und der Oxidation zu haben. Analog verlaufen die Kurven bei 800 und 900°C, die allerdings aus Übersichtlichkeitsgründen nicht mit in das Diagramm aufgenommen wurden.

Auf der anderen Seite macht ein Zahlenbeispiel den starken Einfluß der Dichte auf die Oxidation deutlich. Eine Dichteabnahme um ca. 30% [1.67 g·cm⁻³ (CM-SiC-Fein) → 1.19 g·cm⁻³ (CM-SiC-Grob)] verursacht bei einer Oxidationsdauer von 145 h bei 800°C eine Steigerung der Massenzunahme um ca. 400%.

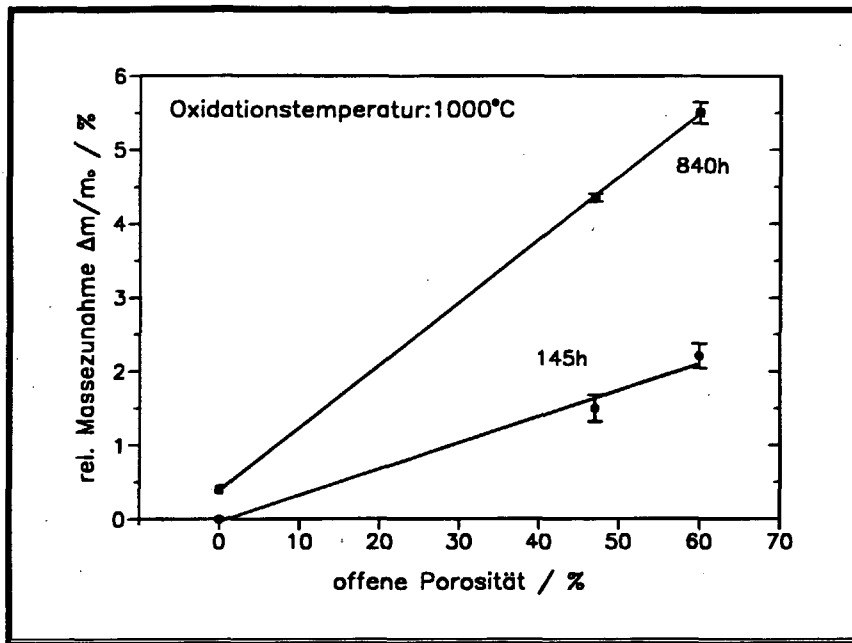


Abb.5.9: Abhängigkeit der Oxidation von der offenen Porosität

Ähnliche lineare Abhängigkeiten zwischen Massenzunahme und Dichte, die als grobes Maß für die Porosität angesehen werden kann, wurden ebenfalls in der Literatur bei der Oxidation von $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ festgestellt, wobei herausgefunden wurde, daß sich die Massenzunahme der Proben mit Hilfe der folgenden Gleichung beschreiben läßt [5.141]:

$$\Delta m = k_1 \cdot S_g + k_T \frac{3 \cdot f}{R} \cdot (1 - \tau) \quad (5.3)$$

Hierbei sind S_g die geometrische Oberfläche, f der Anteil der offenen Porosität, R der mittlere Porenradius und τ die relative Dichte (ρ_g/ρ_{th}) der Proben und k_1 ein Koeffizient. Die Gleichung 5.3 besagt, daß die Massenzunahme einer Probe einerseits mit zunehmender relativer Dichte abnimmt und andererseits umgekehrt proportional zu dem mittleren Porenradius ist. Es ist jedoch ziemlich sicher, daß nicht der Porenradius, sondern der Radius der Verbindungskanäle dieser Poren diejenige Größe ist, die den entscheidenden Einfluß auf die Oxidationsbeständigkeit poröser Materialien ausübt.

5.3 Gefüge

5.3.1 Chemische Analyse und röntgenographische Phasenbestimmung

Nach der Oxidation wurden CM-Proben chemisch analysiert. Der bestimmte Sauerstoffgehalt ist in den Diagrammen der Abbildung 5.10 zum Vergleich zusammen mit dem des unbehandelten Materials dargestellt. Die unterschiedlichen Sauerstoffanteile der unbehandelten Proben

lassen sich darauf zurückführen, daß für jeden Oxidationsversuch jeweils ein anderer Probenkörper eingesetzt wurde, also herstellungsbedingt sind.

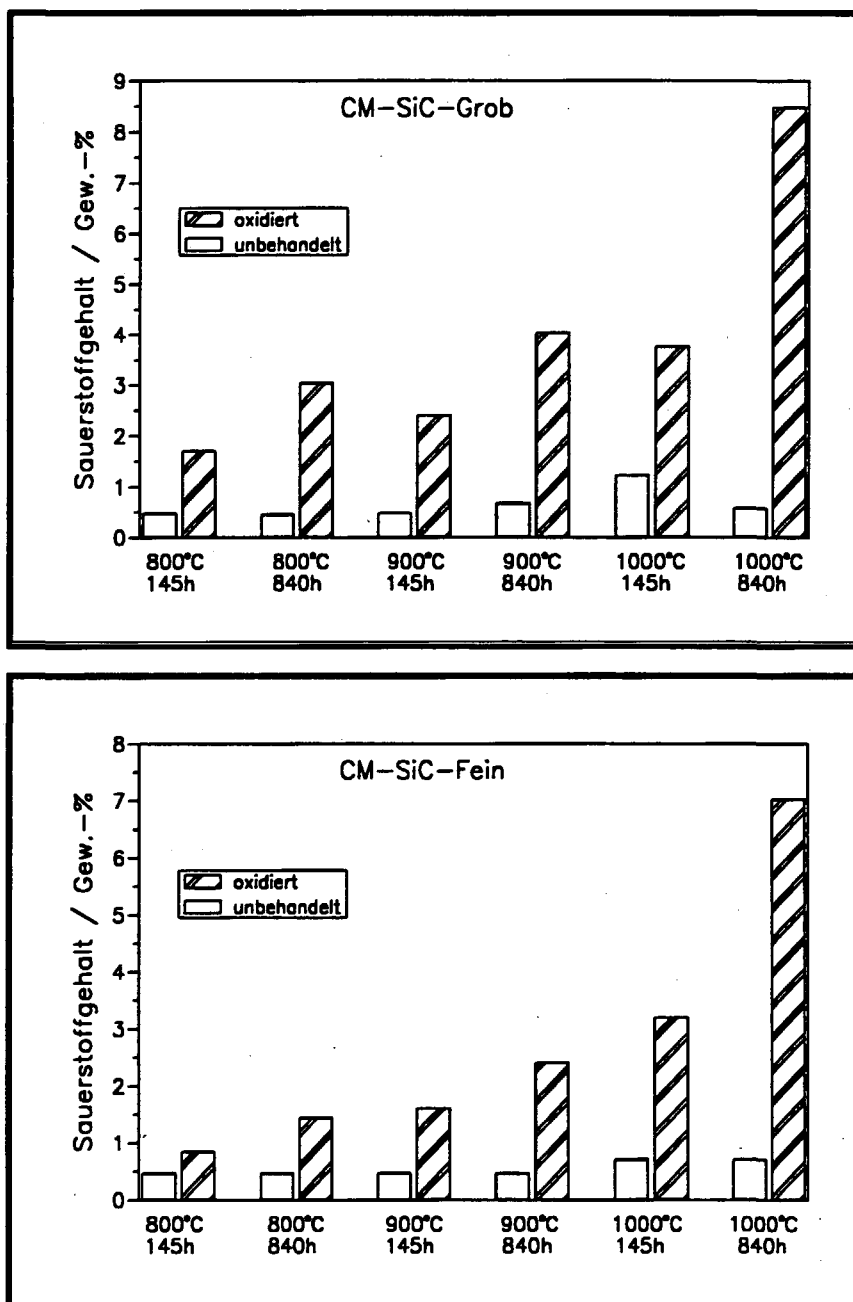


Abb. 5.10: Sauerstoffkonzentration in den oxidierten CM-SiC-Proben

Mit steigender Oxidationstemperatur und -zeit weisen die oxidierten Proben entsprechend ihrer reaktiven Oberfläche zunehmende Sauerstoffgehalte auf. Der sowohl in den nicht oxidierten als auch oxidierten Proben nachgewiesene Sauerstoff liegt als stabiles SiO₂ vor. Die Diagramme der bei Raumtemperatur röntgenographisch untersuchten Proben aus den Auslagerungsversuchen (Abb. 5.11-5.13) zeigen neben den Reflexen von SiC auch Reflexe ei-

ner kristallinen Phase, die anhand der charakteristischen Interferenz bei $2\theta=21.8^\circ$ dem α -Cristobalit zugeordnet werden können.

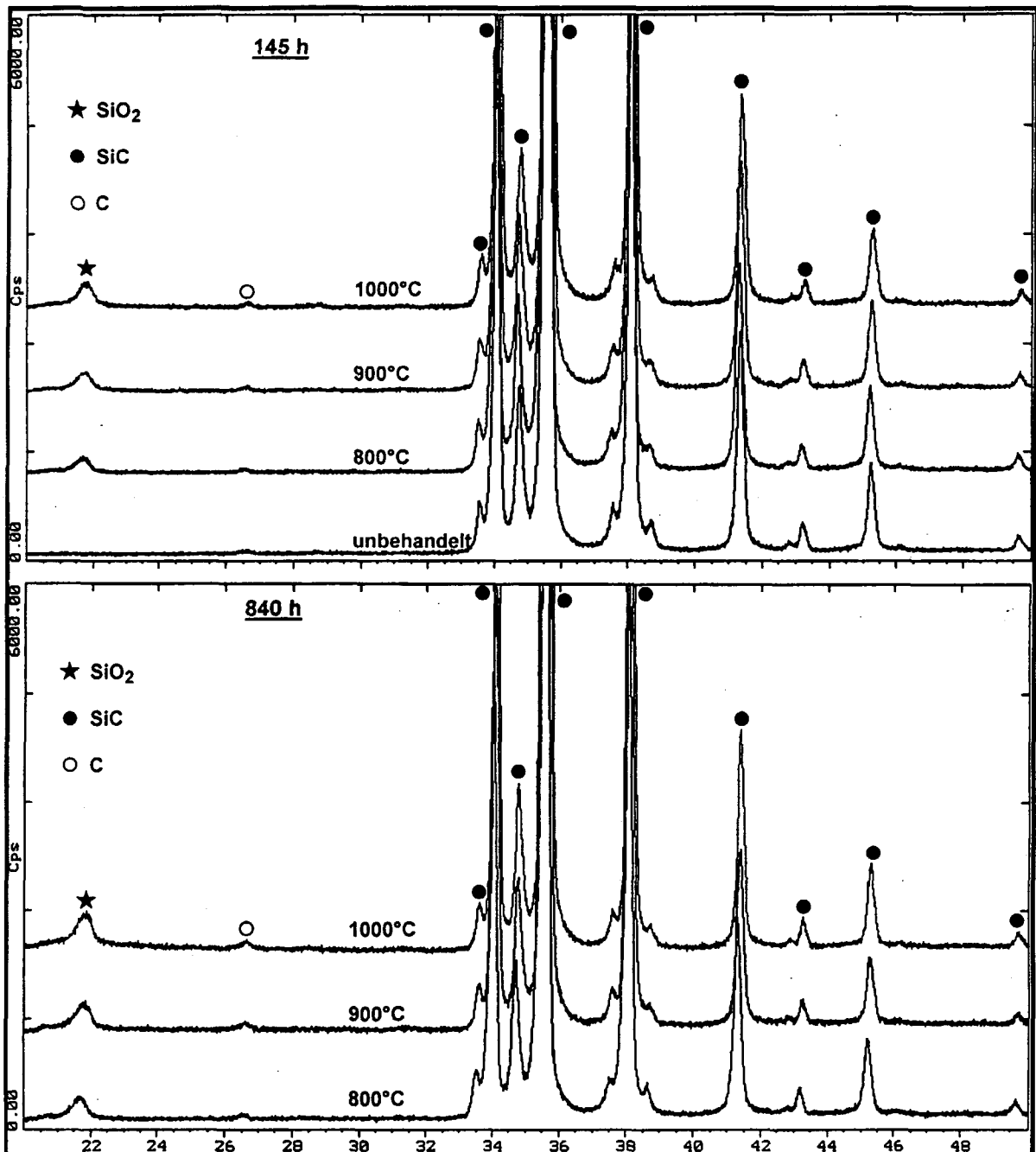


Abb. 5.11: Röntgenaufnahmen der oxidierten grobporigen SiC-Proben

Bei der Oxidation wird zunächst amorphes Siliciumdioxid gebildet, das mit fortschreitender Zeit teilweise als β -Cristobalit kristallisiert. Der nachgewiesene α -Cristobalit dürfte sich bei Abkühlung aus der β -Modifikation im Temperaturbereich zwischen 300 und 200°C gebildet haben (vgl. Kap. 3.3.1, S. 36). Die Bildung dieser kristallinen Phase, schon ab 800°C macht den Einfluß der Feuchtigkeit des Oxidationsmittels sowie der Verunreinigungen in den Aus-

gangsmaterialien deutlich (vgl. Kap. 3.2, S. 34). Eine quantitative Bestimmung dieses kristallinen SiO_2 -Anteils war aufgrund fehlender Eichsubstanzen und weiterer SiO_2 -Peaks röntgenographisch nicht möglich.

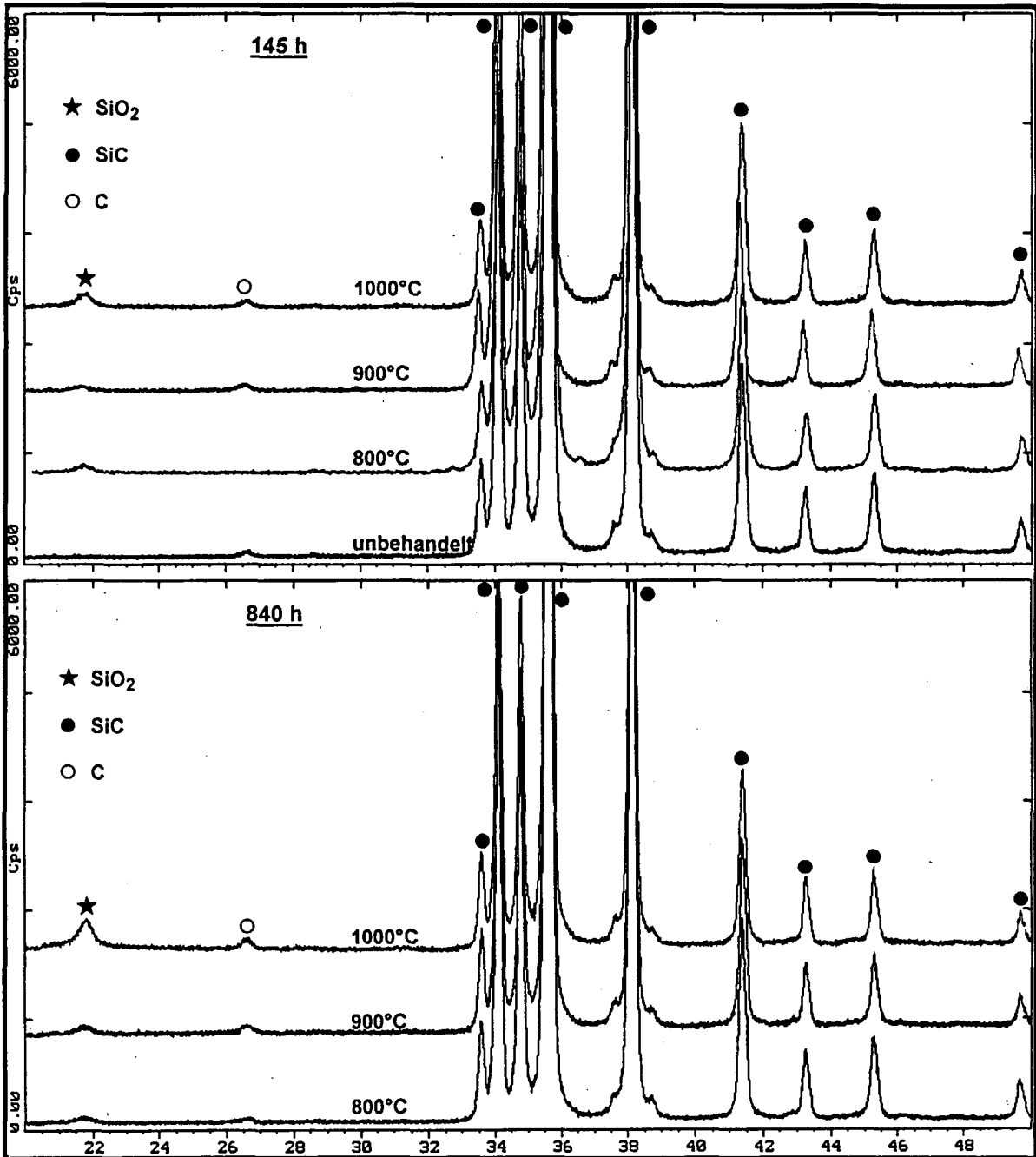


Abb. 5.12: Röntgenaufnahmen der oxidierten feinporigen SiC-Proben

Der kristalline SiO_2 -Anteil nimmt mit steigender Oxidationstemperatur und -zeit zu. Auf der anderen Seite beeinflussen die Verunreinigungen die Bildung des Tridymits als SiO_2 -Kristallphase nicht. Bei keiner SiC-Probe konnte nach der Oxidation Tridymit röntgenographisch identifiziert werden.

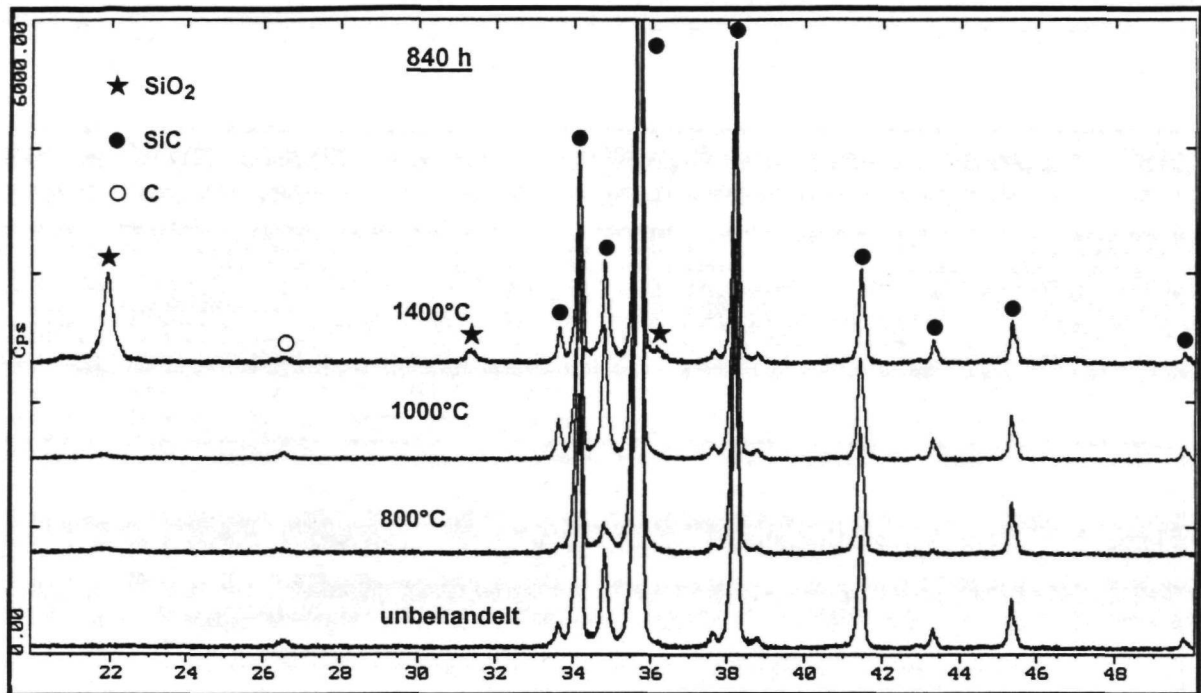


Abb. 5.13: Röntgenaufnahmen der oxidierten dichten SiC-Proben

Die dichten Proben wiesen bei den genannten Oxidationstemperaturen und -zeiten keine charakteristischen Peaks auf, die auf die Existenz einer kristallinen Phase schließen lassen (Abb. 5.13). Erst ab Temperaturen oberhalb 1000°C konnten Anteile einer gut kristallisierten SiO₂-Phase nachgewiesen werden (1400°C). Hier handelt es sich ebenfalls um β -Cristobalit. In Gegensatz dazu deuten die auffallenden breiten SiO₂-Peaks der fein- und grobporigen Proben (Abb. 5.11 und 5.12) im Vergleich zu den schmalen SiC-Peaks darauf hin, daß die amorphe SiO₂-Schicht noch nicht vollständig kristallisiert ist, d.h. die Schutzschicht setzt sich aus einer Mischung aus amorphem und kristallinem SiO₂ zusammen.

Die durch die $\beta \rightarrow \alpha$ -Phasenumwandlung des kristallinen Anteils der gebildeten SiO₂-Schicht hervorgerufenen Volumenänderung kann bis zu 7 % betragen und zu einer Reißbildung in dieser Schicht während des Abkühlens führen. Weil dann das Oxidationsmedium einen direkten Zugang zum darunter liegenden SiC hat, erfolgt die Bildung einer neuen SiO₂-Schicht (vgl. Kap. 2.4.1.2, S. 22). Die Ergebnisse der Auslagerungsversuche zeigten allerdings keine verstärkte Oxidation beim Weiteroxidieren der Proben, dies kann als ein Zeichen dafür angesehen werden, daß die Risse durch erneute SiO₂-Bildung ausheilen. Über solche Ausheileneffekte wurde auch in der Literatur berichtet [5.142]. Schließlich enthalten die Diagramme Reflexe einer anderen Phase die dem Graphit zugeordnet wurden. Daß nach einer längeren Oxidation immer noch freier Kohlenstoff in den Proben vorhanden ist, läßt sich anhand der folgenden Gefügebildung in Abbildung 5.14 erklären. Der überschüssige Kohlenstoff wird während des Silicierungsprozesses von dem gebildeten Siliciumcarbid umhüllt und kann damit mit dem Sauerstoff nicht mehr reagieren. Beim Pulverisieren der Probe zur röntgenographischen bzw.

chemischen Untersuchung, wird der Kohlenstoff vom Siliciumcarbidgebiet befreit und somit auch identifiziert.

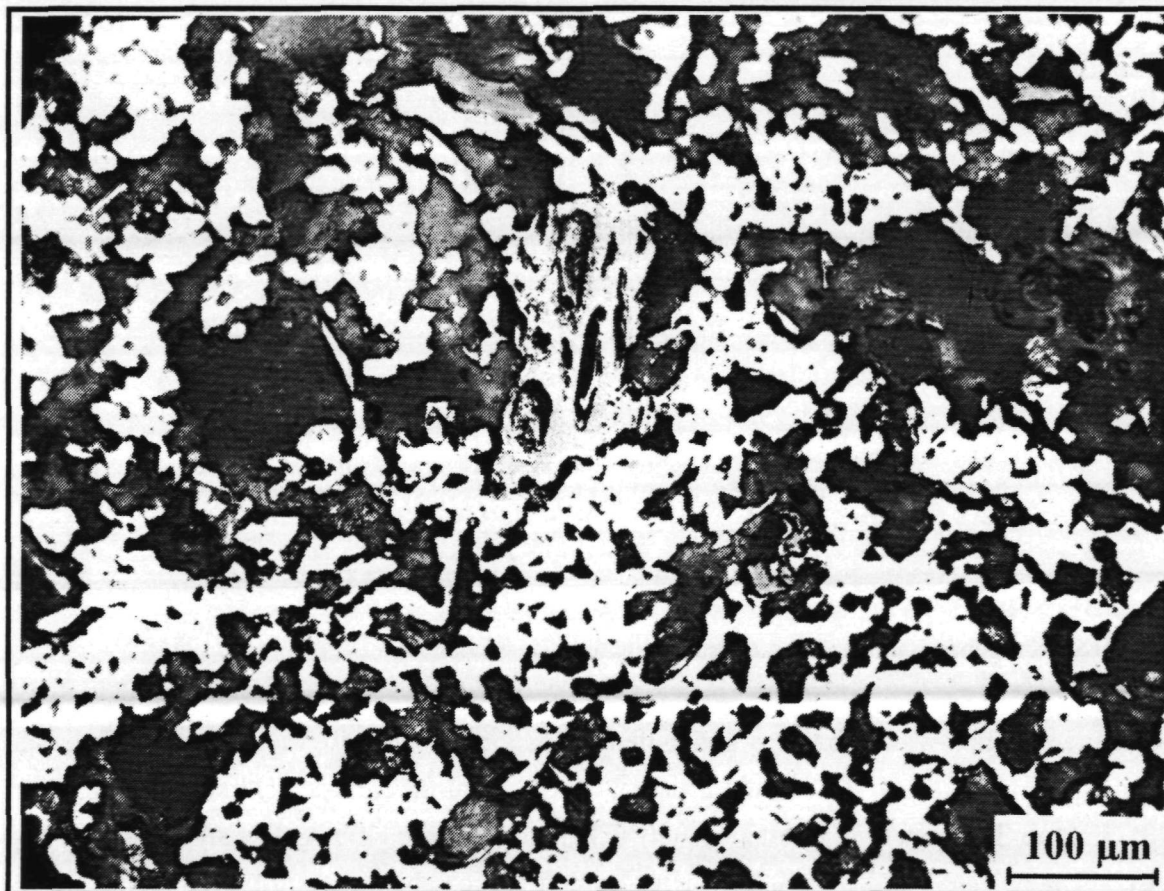


Abb. 5.14: Gefügaufnahme einer silicierten Probe zur Identifizierung des freien Kohlenstoffs

Anhand der Ergebnisse dieses sowie des vorgehenden Kapitels weist die Oxidation der untersuchten CM-SiC-Proben mehr oder minder Ähnlichkeiten mit der Oxidation von Siliciumcarbidgebiet auf, wodurch die Modelldarstellung (Abb. 5.15) nach *Frisch et al.* [3.55] über die Zusammensetzung der SiO_2 -Schicht bei der Oxidation von SiC ab 870°C auch bei den porösen CM-SiC-Materialien Gültigkeit hat.

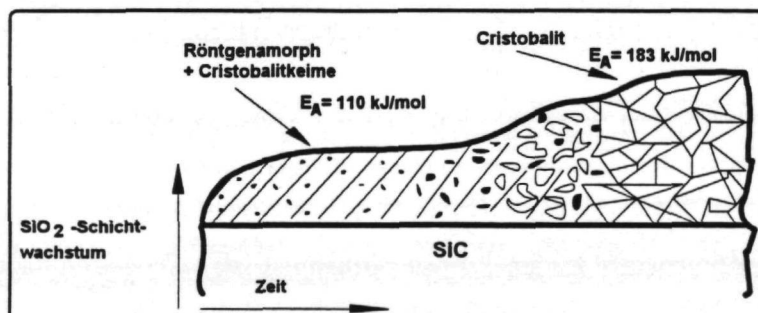


Abb. 5.15: Modelldarstellung der Siliciumcarbidgebietoxidation, [3.55]

5.3.2 Licht- und Rasterelektronenmikroskopie

Die auch bei 1000°C und nach langen Oxidationszeiten an der Oberfläche nur sehr dünn gebildeten Oxidschichten waren lichtoptisch in keramographischen Querschliffen nicht zu erkennen. Oxidative Veränderungen der Proben waren meist nur mit dem Rasterelektronenmikroskop sichtbar. Die Ausbildung einer kontinuierlichen, teils amorphen, teils kristallinen Oxidschicht bei einer oxidierten grobporigen Probe (800°C/145 h) ist aus der Abbildung 5.16 ersichtlich, wobei zum Vergleich eine unbehandelte Probe mit aufgenommen wurde.

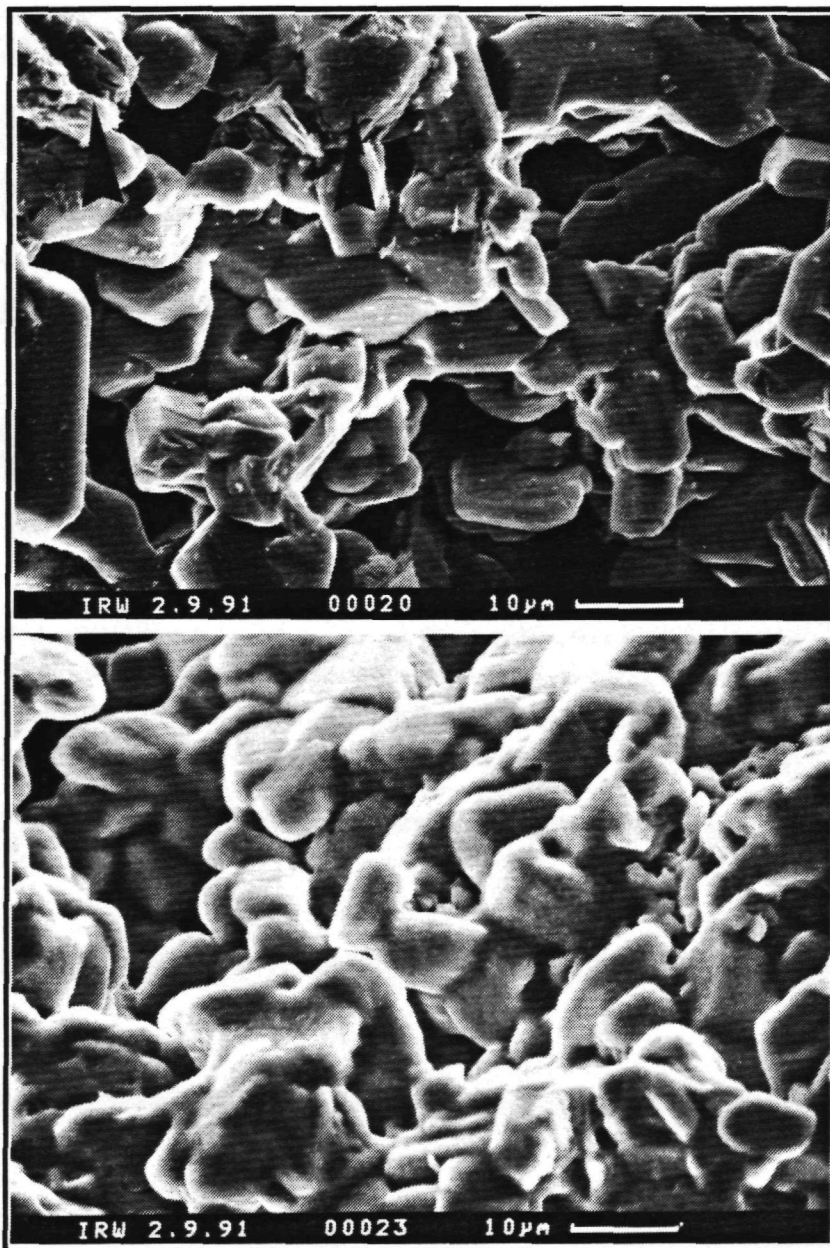


Abb. 5.16 : REM-Aufnahmen einer unbehandelten (oben) bzw. oxidierten (unten) grobporigen Probe

Dabei erkennt man die großen Poren zwischen den dichten und mehr oder weniger eckigen, gleich großen SiC-Körnern der unbehandelten Probe, die nach der Oxidation mit einer homogenen, gleichmäßigen und dichten SiO₂-Schicht bedeckt und somit abgerundet wurden. Die Poren haben sehr unterschiedliche Formen, die in keinem Fall der idealen Approximation von Kugel oder Zylinder entsprechen, die bei der Berechnung von Porenvolumen und Porenradius mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie angenommen wurde.

Die teilweise rauhe Oxidschichtoberfläche ergibt sich durch die Umwandlung des amorphen SiO₂ in Cristobalit. Da die Atome an der Oberfläche thermisch weniger stabil als im Innern und daher auch leichter zu aktivieren sind, setzt die Kristallisation des SiO₂ bevorzugt an der Oberfläche ein. Wenn auch über den Haftmechanismus dieser Deckschicht eingehende Untersuchungen nicht durchgeführt wurden, läßt die bei der Oxidation von SiC primär gebildete amorphe SiO₂-Schicht mit einer Grenzflächenspannung von 3.40 dyn/cm [5.143] bei 900°C eine gute Haftung auf der SiC-Phase erwarten.

Die Oberflächenporosität dieser Schicht (Abb. 5.16 unten, linker unterer Rand) wird auf die Blasenbildung durch die Oxidation des freien Kohlenstoffs zu gasförmigen CO oder CO₂ zurückgeführt. Bei höherem Partialdruck an der Grenzfläche SiC/SiO₂ als dem Umgebungsdruck und oberhalb einer kritischen SiO₂-Schichtdicke ist die Wanderung der CO- und CO₂-Gase mit einer Blasenbildung verbunden [5.144]. Diese Oberflächenporosität wird durch die weitere Bildung von SiO₂ geschlossen und ist für die Probe nicht repräsentativ und deshalb kaum erwähnenswert. Außerdem kommt bei der unbehandelten Probe eine zweite Phase vor (Abb. 5.16 oben, Pfeile), die mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse als freier Kohlenstoff identifiziert wurde (vgl. Abb. 5.14).

Das Gefüge der feinporigen Proben (Abb. 5.17 oben) ist dagegen inhomogen und gleichermaßen aus kleinen und großen SiC-Körnern aufgebaut, die folgerichtig ebenfalls Poren unterschiedlicher Größe und Gestalt bilden. Die hier gebildete Oxidschicht ließ sich aufgrund der geringeren Dicke erst bei einer Probe erkennen, die bei 800°C 840 h oxidiert wurde (Abb. 5.17 unten) bzw. mittels EDX-Analyse (Abb. 5.18). Dabei wurde neben dem Silicium aus dem Siliciumcarbid noch Sauerstoff identifiziert, der als SiO₂ vorliegt. Eine deutliche Abrundung der SiC-Körner wie bei den grobporigen Proben ist allerdings auch bei einem anderen Maßstab nur schwer feststellbar. Die Dicke D der gebildeten SiO₂-Schichten konnte an REM-Aufnahmen der betreffenden Proben infolge der großen Porosität sowie deren geringen Stärke nicht gemessen werden. Statt dessen wurde diese anhand der folgenden in der Literatur [3.64] verwendeten Gleichung abgeschätzt. Die Gleichung (5.4) gibt die Tiefe des reagierten Siliciumcarbids wieder, unter der Annahme, daß die relative Massenzunahme Δm durch die Umwandlung des SiC ($M_{\text{SiC}}=40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) in SiO₂ ($M_{\text{SiO}_2}=60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) verursacht wird:

$$D_{\text{SiO}_2} = \left(\frac{\Delta m}{100 \cdot S_0} \right) \cdot \left(\frac{40}{60 - 40} \right) \cdot \left(\frac{1}{\rho_{\text{th}}} \right) \quad (5.4)$$

Darin bedeuten:

S_o = spezifische Oberfläche der Probe in $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

ρ_{th} = theoretische Dichte des Siliciumcarbids in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Da die Gleichung (5.4) von *Ervin* [3.74] zur Berechnung der Oxidschichtdicke bei der Oxidation von α -SiC-Pulvern verschiedener Körnungen verwendet wurde, stellen die daraus berechneten mittleren Schichtdicken bei den grob- bzw. feinporigen CM-SiC-Proben nur eine grobe Abschätzung des Oxidfilms dar.

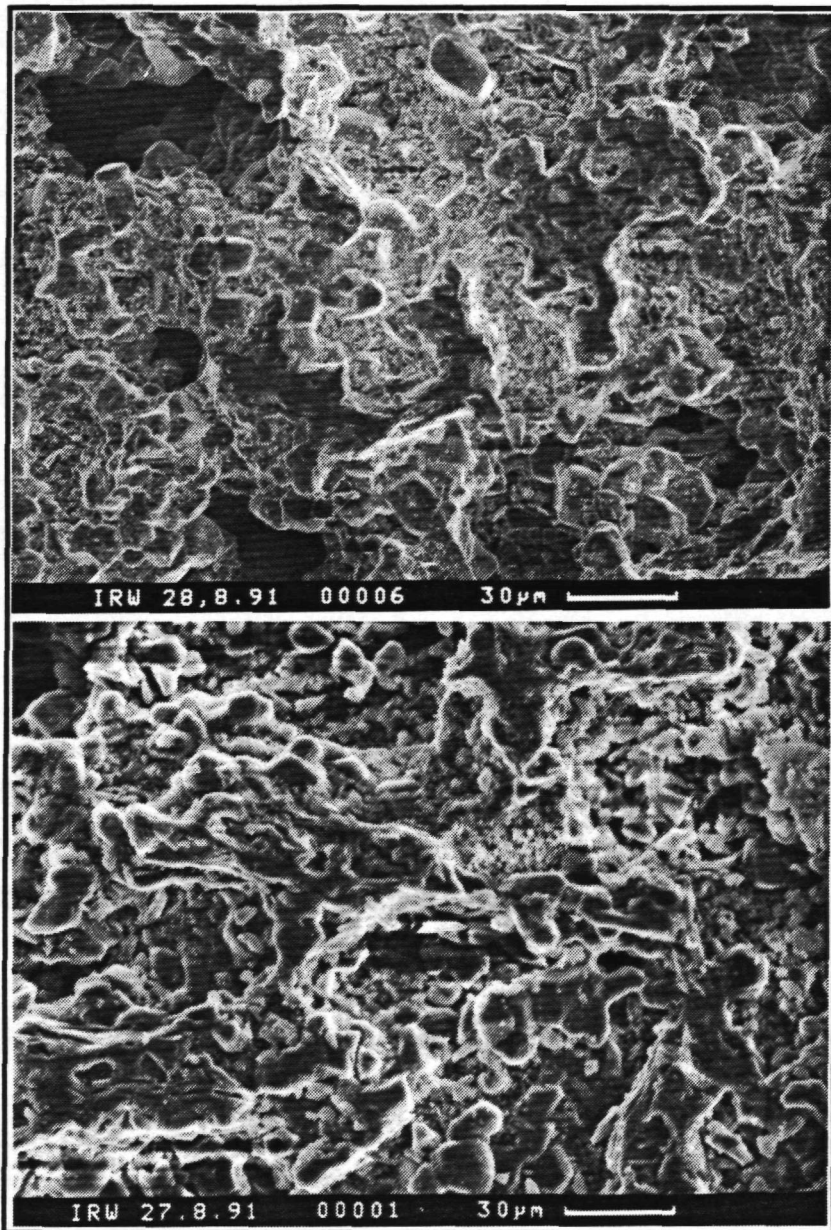


Abb. 5.17: REM-Aufnahmen einer unbehandelten (oben) bzw. oxidierten (unten) feinporigen Probe

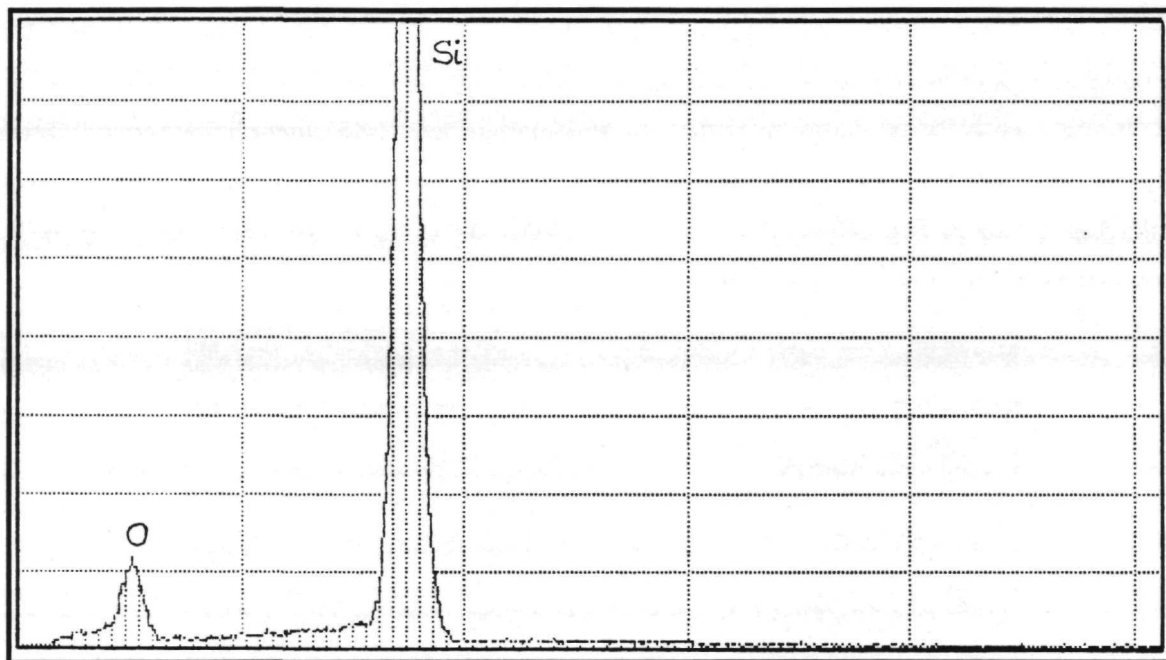


Abb. 5.18: EDX-Analyse einer oxidierten (800°C/145h) feinporigen Probe

Die in Abhängigkeit von der Temperatur und Oxidationszeit gebildeten SiO_2 -Schichten liegen im Bereich von einigen Nanometern (Tab. 5.3). Diese Ergebnisse korrelieren mit denen aus der Oxidation von SiC-Pulvern [3.55], bei denen eine mittlere Schichtdicke von einigen 10 nm im Temperaturbereich von 300 bis 1300°C berechnet wurden. Dabei haben die Autoren feinkörniges α -SiC-Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von $2.18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ eingesetzt.

Tab. 5.3: Berechnete Oxidschichtdicken für die grob- und feinporigen Proben

		Dicke / nm	
		CM-SiC-Grob	CM-SiC-Fein
800°C	145h	0.576	0.348
	840h	1.207	0.670
900°C	145h	1.036	0.531
	840h	1.87	1.384
1000°C	145h	1.71	1.305
	840h	4.28	3.78

Um festzustellen, wie tief die Oxidation bei den porösen SiC-Proben fortgeschritten ist, d. h. ob das Oxidationsmittel bis ins Probeninnere gelangt ist, um dort an einer großen inneren Oberfläche mit SiC zu reagieren, wurden zusätzliche REM-Aufnahmen an mehreren Stellen

am Probenrand und -mitte angefertigt. Parallel dazu wurde ferner mit Hilfe der Mikrosonde entlang einer Probenschnittfläche nach Sauerstoff gesucht. Dabei wurden die stabförmigen Proben in der Mitte geschnitten und danach geschliffen und poliert. Bei den feinporigen Proben wurde so verfahren, daß längs der Probenoberfläche je nach einem halben Millimeter 10 Messungen erfolgten, während bei den grobporigen Proben aufgrund der größeren Porosität zunächst am Rand in einem Bereich von 1 mm und dann in der Mitte der Probe auf einer Fläche von 2 mm² je 30 Messungen durchgeführt wurden. Die Ergebnisse der Mikrosondeuntersuchungen an Proben, die bei 800°C 840 h oxidiert wurden, sind aus den Abbildungen 5.19 und 5.20 ersichtlich. Die bei den Diagrammen aufgetragenen Y-Zahlen sind unkorrigierte Sauerstoffkonzentrationswerte und deshalb als Vergleichs- und nicht als Absolutwerte anzusehen.

Repräsentativ für alle anderen Stellen sind in den Abbildungen 5.21 und 5.22 zwei REM-Aufnahmen des Rand- sowie Kernbereiches einer grobporigen bzw. feinporigen Probe dargestellt, die bei 1000°C 840h oxidiert wurden. Obwohl die Stirnflächen aller Proben [Grob:≈32cm²; Fein:≈25cm²] nur ca. 1/5 des Arbeitsrohrquerschnittes des Ofens ausmachen und man annehmen könnte, daß das Oxidationsmedium um und nicht durch die Proben strömen würde, läßt sich aus den Diagrammen der Abbildungen 5.19, 5.20 sowohl bei den grobporigen als auch bei den feinporigen Proben kein sogenanntes *Wannenprofil* für die Sauerstoffkonzentration entlang des Probenquerschnittes erkennen. Diese Ergebnisse werden auch von denen der REM-Bilder bestätigt, auf denen eine deutliche Abrundung der SiC-Körner sowohl am Rand als auch im Kernbereich erkennbar ist. Diese Abrundung wird durch die leicht körnig erscheinende Siliciumdioxidschicht verursacht.

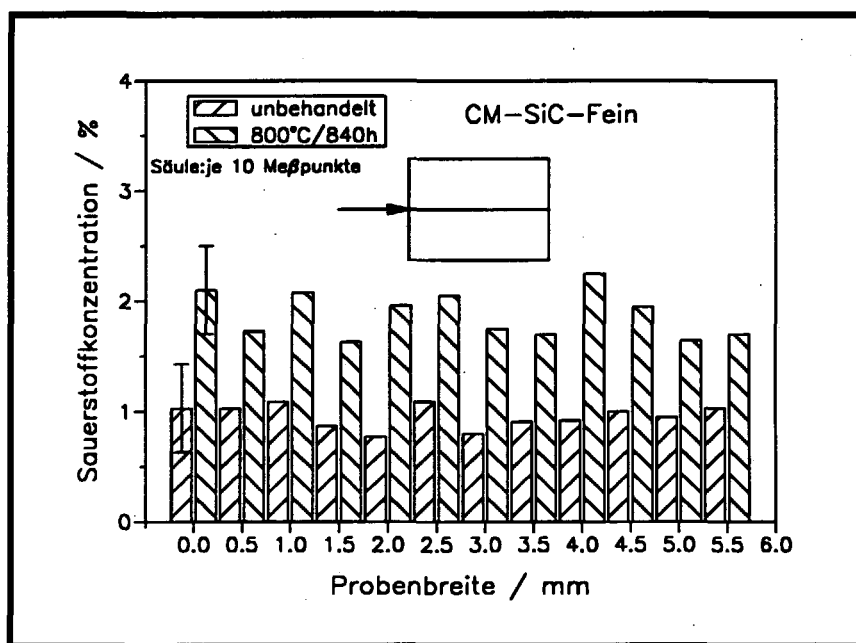


Abb. 5.19: Sauerstoffgehalt entlang der Probenbreite einer feinporigen Probe

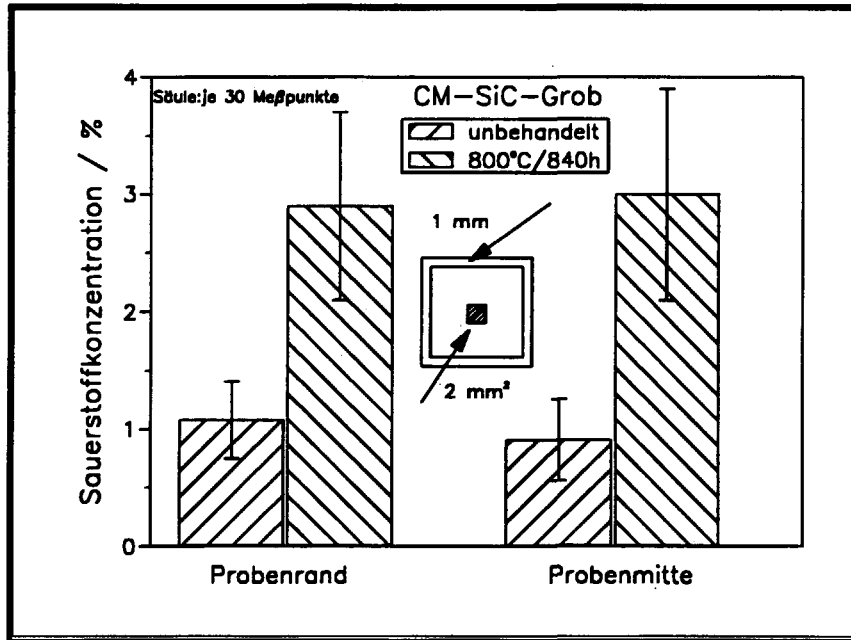


Abb. 5.20: Sauerstoffgehalt am Rand und in der Mitte einer grobporigen Probe

Daraus kann man schließen, daß, obwohl keine Verstärkung des Diffusionstransportes durch Turbulenz eintritt (alle Oxidationsversuche wurden mit laminar strömender Luft, $Re=d \cdot l/v=1.0 \ll 2300=Re_{krit.}$ durchgeführt), die Oxidation bis ins Probeninnere ausgeweitet ist. Dies spricht für eine nahezu ungehinderte Diffusion des Sauerstoffs ins Probeninnere.

Während bei den grobporigen Proben auch nach der Abkühlung weitgehend dichte und rißfreie Oxidschichten entstanden sind, weisen diese bei den feinporigen Proben Risse auf, die vermehrt am Rand der Probe gebildet werden (Abb. 5.22). Diese Risse entstehen, wie an anderer Stelle schon erwähnt, bei der $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung des Cristobalits während der Abkühlung.

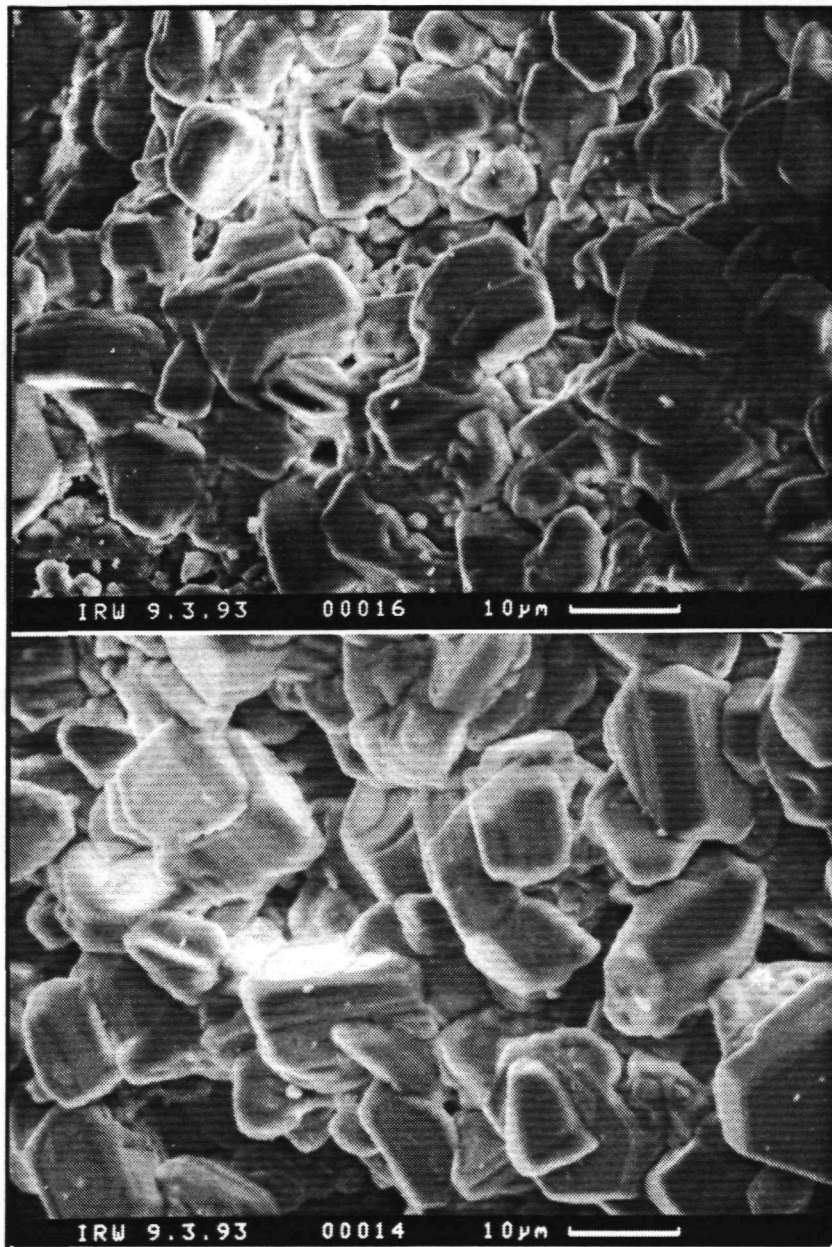


Abb. 5.21: REM-Aufnahmen des Rand- (oben) und Kernbereiches (unten) einer oxidierten grobporigen Probe

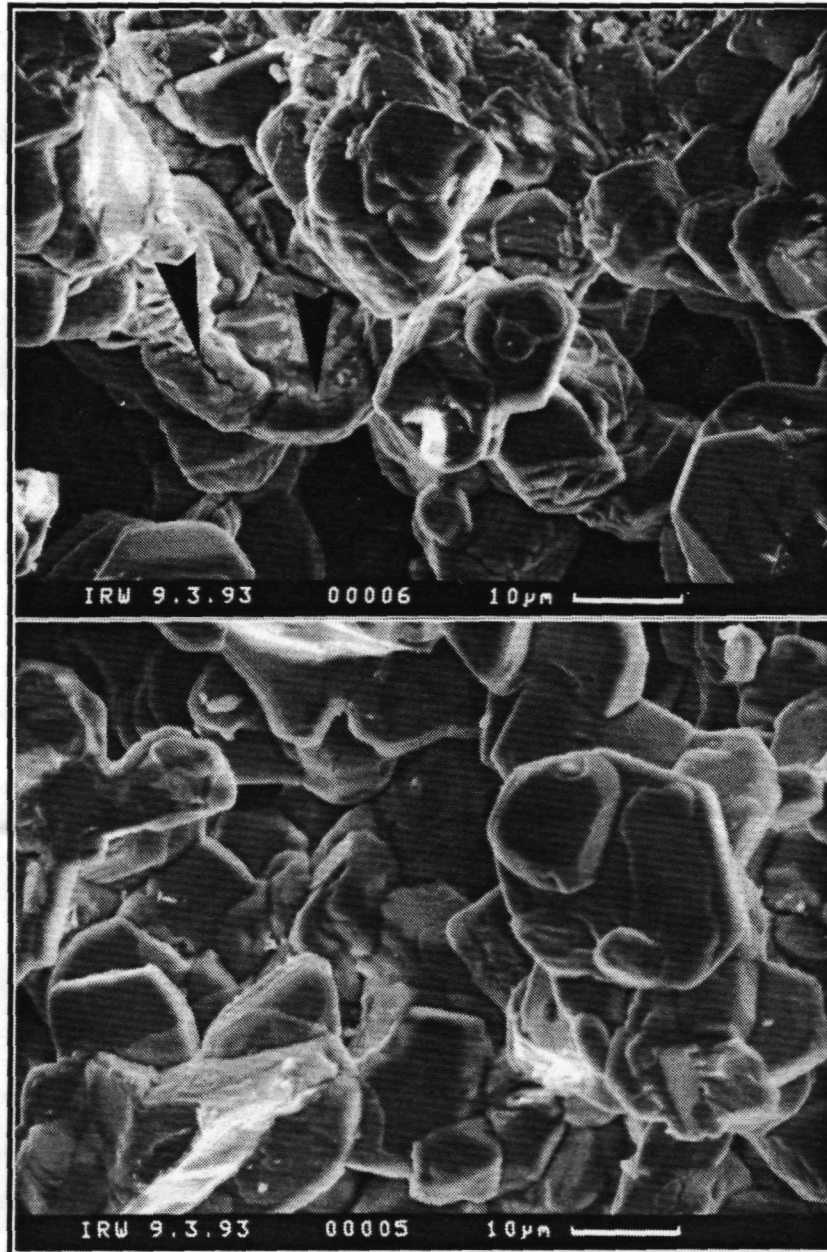


Abb. 5.22: REM-Aufnahmen des Rand- (oben) und Kernbereiches (unten) einer oxidierten feinporigen Probe

5.3.3 Texturuntersuchungen

5.3.3.1 Dichte und Porosität

Mit wachsender SiO_2 -Schichtdicke an den Wänden der Poren und in den Porenkanälen werden diese wegen des um den Faktor 2 größeren Volumen- ($\Delta V=107\%$) und um den Faktor 0.5 größeren Massenbedarfs ($\Delta m=50\%$) des SiO_2 gegenüber dem verbrauchten SiC immer enger bis sie sich schließlich unter Umständen verschließen. Der Einfluß der Oxidation auf die Auftriebsdichte und offene Porosität der Proben läßt sich anhand der folgenden Diagramme der Abbildungen 5.23 und 5.24 verfolgen. Danach ist eine Zunahme der Auftriebsdichte bei gleichzeitiger Abnahme der offenen Porosität festzustellen. Dem Diagramm der Abbildung 5.23 kann ebenfalls entnommen werden, daß bei der Zunahme der Auftriebsdichte beider CM-SiC-Qualitäten keine eindeutige Abhängigkeit von den Oxidationsbedingungen existiert.

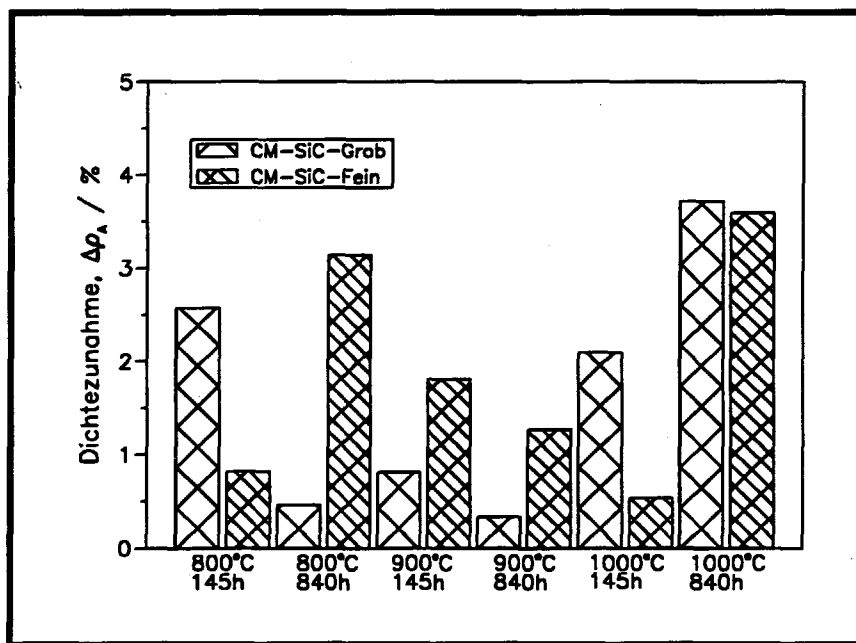


Abb. 5.23: Oxidationsbedingte Änderung der Auftriebsdichte

Dies ist auf die Entwicklung der realen Porenstruktur während des Herstellungsprozesses und auf die Verteilung des gebildeten SiO_2 in den Poren zurückzuführen. Das Porensystem der Proben besteht aus Poren mit über ihre Länge variierendem Durchmesser und aus deren Verbindungskanälen, so daß ein dreidimensionales Porennetzwerk mit sehr großer offener Porosität vorliegt. In diesem Porensystem sind größere Hohlräume vorhanden, die nur über unterschiedlich enge Zugänge erreicht werden können. Bei der Oxidation werden die engen Porenkanäle als erstes verschlossen, wodurch dann die dahinter liegenden Porenräume nicht mehr zugänglich sind. Allgemein kann man sagen, daß die unbehandelten Proben, die bei den verschiedenen Versuchsbedingungen oxidiert wurden, aus verschiedenen Probenkörpern stam-

men und herstellungsbedingt unterschiedliche Porenstrukturen aufweisen, was sich jeweils mit unterschiedlichen Dichte- und Porositätswerten äußert.

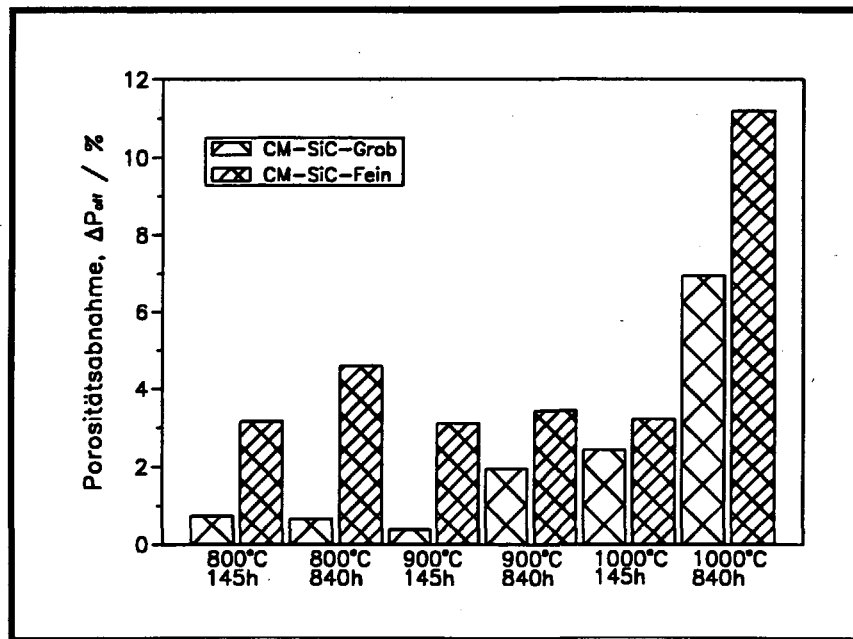


Abb. 5.24: Oxidationsbedingte Änderung der offenen Porosität

Bei einer beispielsweise bei 800°C oxidierten Probe, die eine größere prozentuale Dichteänderung aufweist im Vergleich zu einer Probe, die bei 900°C oxidiert wurde, muß ihr Porensystem aus Poren bestehen, deren Verbindungskanäle weiter sind, als diejenigen der bei 900°C oxidierten Probe. So kommt es, daß eine stärker oxidierte Probe trotzdem eine geringere prozentuale Dichteänderung zeigt. Mit Ausnahme des 800°C-Versuchs nimmt die Abnahme der offenen Porosität in Abhängigkeit von den Oxidationsbedingungen bei den grobporigen Proben zu. Dabei handelt es sich um die offenen Poren der Proben gemessen mit Xylol und deshalb um die offene Porosität ohne die offenen Mikroporen (Abb. 5.24). Es wurden Dichte- bzw. Porositätsänderungen von einigen Prozenten gemessen, wobei die größte Dichtezu- und Porositätsabnahme erst bei Proben auftraten, die bei 1000°C oxidiert wurden.

5.3.3.2 Porengrößenverteilung

Die Porengrößenverteilung in den Proben und ihre Änderung nach der Oxidation sind in der Abbildung 5.25 dokumentiert. Dabei läßt sich erkennen, daß der Porenradius nur geringfügig zu kleineren Werten verschoben ist, was allzu verständlich erscheint, wenn man bedenkt, daß SiO₂-Schichtdicken von nur einigen Nanometern gebildet wurden. Darüberhinaus nimmt das spezifische Volumen des eingedrungenen Quecksilbers, das genau dem zugänglichen Porenvolumen der Probe entspricht, mit steigender Oxidationstemperatur ab.

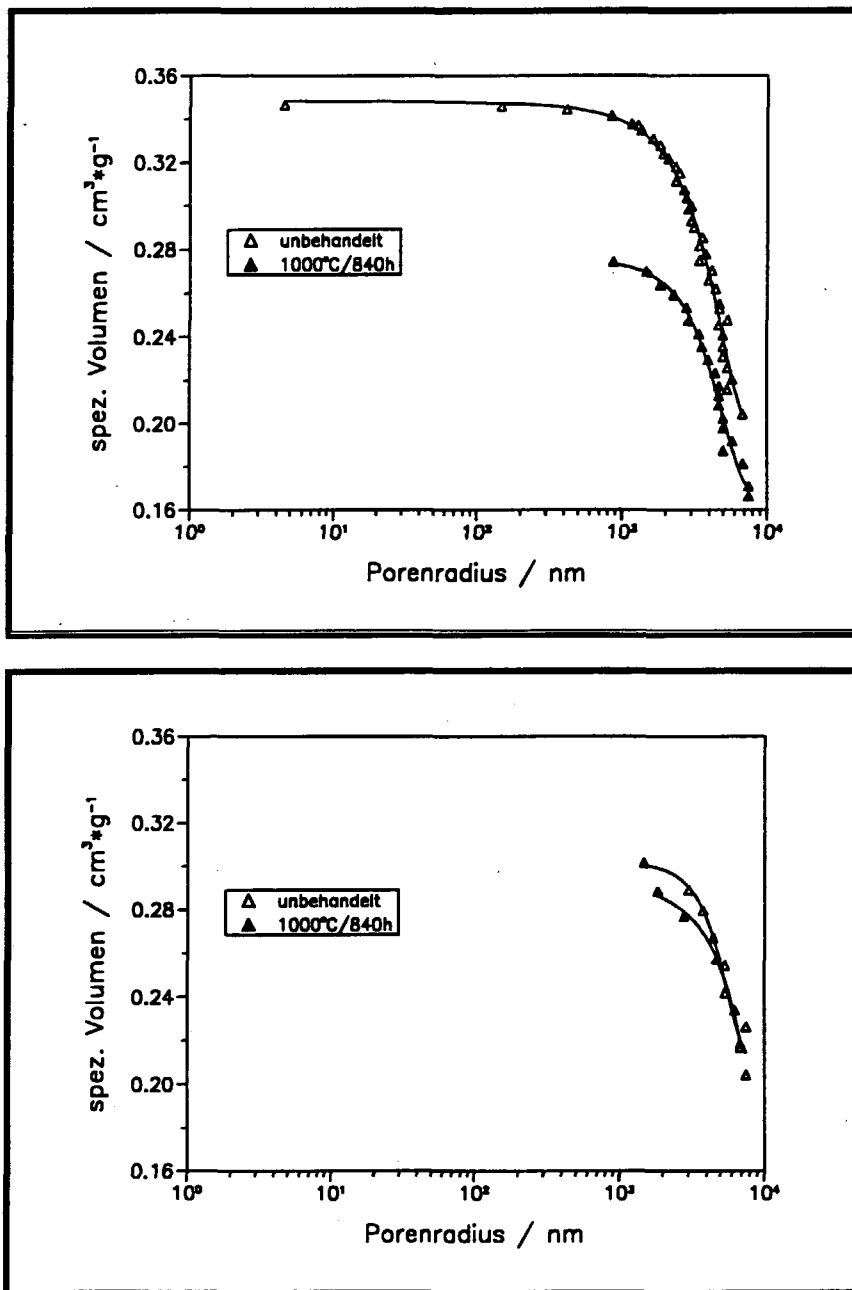


Abb. 5.25: Porengrößenverteilung nach der Oxidation

Unter der Annahme, daß die Proben aus N Kapillaren bzw. Porenkanälen mit streng konstantem kreisförmigen Querschnitt ($V_p = N \cdot \pi \cdot R^3 / 3$) bestehen, was einem Modell aus parallelen Zylindern unterschiedlichen Durchmessers entspricht, und weiterhin, daß der Porenradius nur wenig abnimmt, dann muß eine Anzahl von Mikro- und Mesoporen während der Oxidation verschlossen worden sein. Da die Berechnungsgleichung für den Porenradius von ideal zylindrischen Poren ausgeht, ist der aus der Quecksilberporosimetrie errechnete Durchmesser einer nicht runden Pore kleiner als die tatsächliche Porenöffnung. Die Verteilung der Porengrößenbereiche nach der Oxidation, wie diese in dieser Arbeit festgelegt wurden, ist aus der Tabelle

5.4 ersichtlich. Dabei ist die Verteilung der Porenbereiche vor der Oxidation zum Vergleich mitaufgeführt. Es zeigt sich, daß nach der Oxidation bei allen Experimenten ein Anstieg des Porenanteils zwischen 0 und 3.6 nm erfolgte, der mit Ausnahme des 800°C/145 h-Versuchs durch Verkleinerung der größeren Poren der anderen zwei Bereiche zustande kam. In diesem Anstieg ist natürlich der Anteil der Mikroporen enthalten, die durch die Oxidation verschlossen wurden.

Tab. 5.4: Verteilung der Porengrößen der grobporigen Proben nach der Oxidation

Porengrößenbereich	Oxidationsbedingungen					
	800°C		900°C		1000°C	
	unb./145h	unb./840h	unb./145h	unb./840h	unb./145h	unb./840h
P ₁ (0<r<3.6nm)/%	14.5/16.6	12.9/20.1	12.2/19.3	13.4/18.1	14.8/16.5	17.8/21.8
P ₂ (3.6nm<r<7.5µm)/%	18.6/19.0	18.4/16.4	18.1/18.1	18.1/23.6	18.6/17.3	16.8/14.2
P ₃ (r>7.5 µm)/%	27.4/23.6	28.7/23.1	29.3/21.9	29.1/17.9	28.2/26.1	26.4/21.4
Gesamte Porosität/%	60.5/59.2	60.0/59.6	59.4/59.3	60.6/59.5	61.5/59.9	60.9/57.4
Offene Porosität/%	59.1/58.7	59.4/59.1	58.9/58.6	60.0/58.8	59.8/59.1	60.5/56.3
Mikroporen (0<r1nm)	1.4/0.5	0.6/0.5	0.5/0.7	0.6/0.7	1.7/0.8	0.4/1.1

Der jeweilige Anteil des Porenvolumens, der während der einzelnen Experimente mit SiO₂ ausgefüllt wurde, ist in der Tabelle 5.5 aufgelistet. Dabei nimmt erwartungsgemäß der relative Volumenanteil, der durch die Bildung des SiO₂ verschlossen wurde, mit steigender Temperatur und Zeit zu. Bei den am weitesten bei 1000°C oxidierten Proben beträgt die Massenzunahme nach 840 h für die grobporigen Proben 0.39 g und für die feinporigen Proben 0.103 g. Das entspricht einem SiO₂-Volumen von 0.532 cm³ bzw. 0.140 cm³. Dies bedeutet, daß die Poren der grobporigen Proben nur zu etwa 16 % und die der feinporigen Proben zu 23.5 % ausgefüllt wurden und somit eine noch ausreichende Größe besitzen. Daß die relative Massenzunahme der Proben noch nach 840 h Oxidation bei 1000°C eine steigende Tendenz zeigt (vgl. Abb. 5.7, S. 85), spricht dafür, daß die Poren, die an die äußere geometrische Oberfläche der Proben münden, durch SiO₂ nicht vollständig ausgefüllt wurden. Dadurch ist die innere freie Oberfläche der Oxidation weiter zugänglich.

Tab. 5.5: Ausfüllen des Porenvolumens in Abhängigkeit von den Oxidationsbedingungen ($\rho_{\text{SiO}_2} = 2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

Oxidationsbedingungen °C / h	Porenvolumen cm ³	Massenzunahme $\Delta m / \text{g}$	SiO ₂ -Masse m / g	SiO ₂ -Volumen V / cm ³	Ausfüllung %
800/145	Grob	0.0525	0.1575	0.0716	2.13
	Fein	0.0158	0.0475	0.0216	2.91
800/840	Grob	0.9090	0.2727	0.124	3.63
	Fein	0.0209	0.0627	0.0285	3.73
900/145	Grob	0.9090	0.2727	0.124	3.65
	Fein	0.0172	0.0516	0.0234	2.98
900/840	Grob	0.1715	0.5145	0.234	6.66
	Fein	0.0421	0.1263	0.05741	7.25
1000/145	Grob	0.1661	0.4983	0.2265	6.48
	Fein	0.036	0.108	0.0491	7.63
1000/840	Grob	0.390	1.1709	0.532	15.9
	Fein	0.103	0.309	0.140	23.50

5.3.3.3 Spezifische Oberfläche

Durch die innere Oxidation der Proben mit der Schichtbildung an den Poren- und Porenkanalwänden ist zu erwarten, daß die spezifische Oberfläche mit zunehmender Oxidationstemperatur und -zeit geringer wird. Diese Erwartung konnte durch die experimentellen Ergebnisse nur bei den feinporigen Proben bestätigt werden. Bei den grobporigen Proben wurde sogar nach der Oxidation eine beträchtliche Zunahme der spezifischen Oberfläche der Proben festgestellt (Abb. 5.26 und Abb. 5.28).

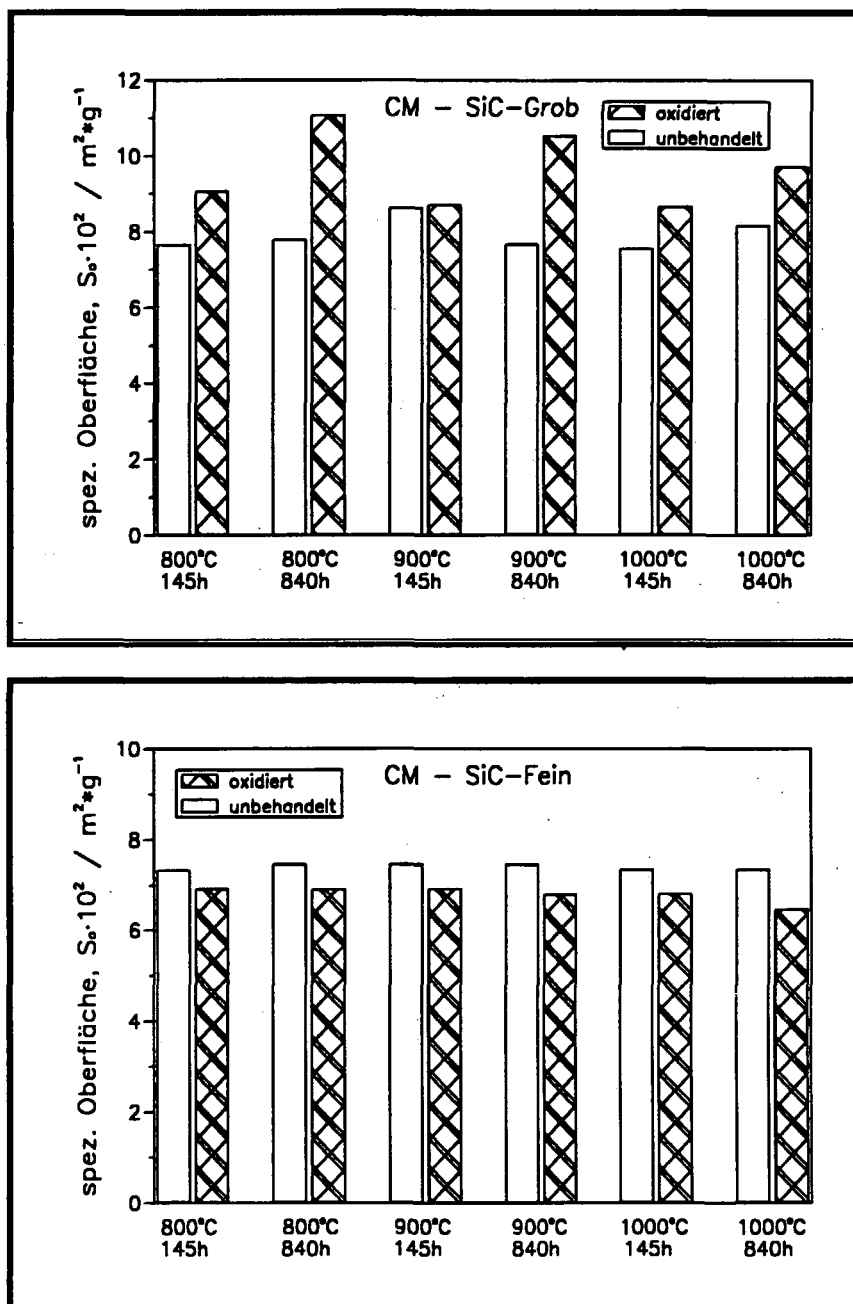


Abb. 5.26: Veränderung der spezifischen Oberfläche durch die Oxidation

Der Grund hierfür ist auf die grobkörnige oder raue Oberfläche der SiO_2 -Schicht (Abb. 5.27) zurückzuführen, die sich teilweise in den Poren der Proben während der Oxidation entwickelt hat und eine größere Oberfläche besitzt als eine plane bzw. glatte Struktur. Eine solche grobkörnige Struktur des Oxidfilms konnte bei keiner der oxidierten feinporigen Proben gefunden werden, was mit den unterschiedlich dick gebildeten SiO_2 -Schichten zusammenhängen könnte. Die relative Zunahme der spezifischen Oberfläche bei den grobporigen Proben nimmt mit der Oxidationstemperatur und -zeit ab (Abb. 5.28).

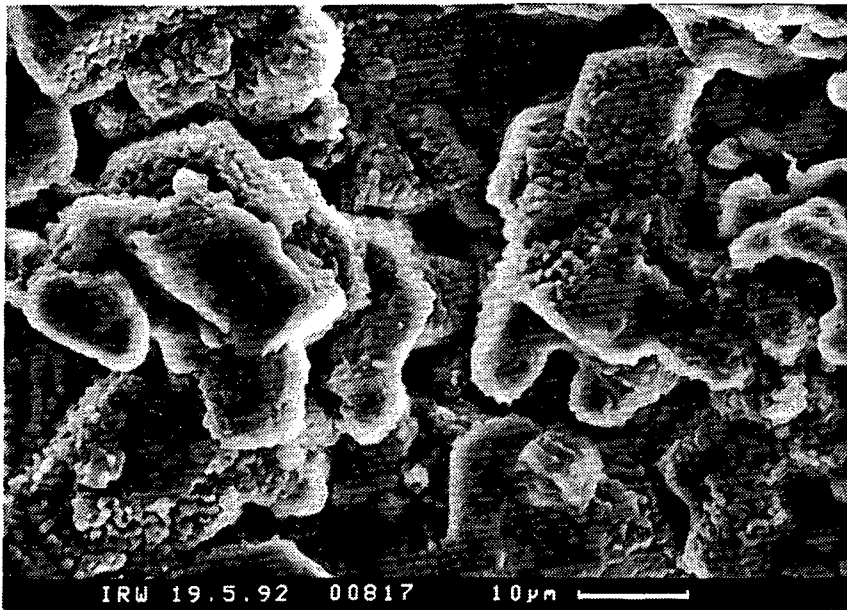


Abb. 5.27: REM-Aufnahme einer oxidierten grobporigen SiC-Probe (800°C/840h)

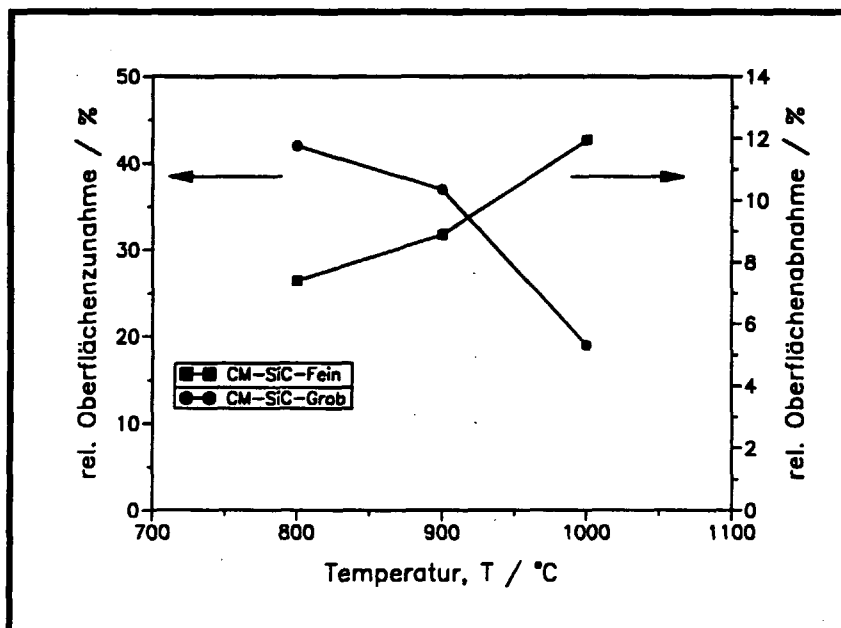


Abb. 5.28: Relative Änderung der spezifischen Oberfläche durch die Oxidation (nach 840 h)

Das bedeutet, daß diese grobkörnige Oxidoberfläche mit fortschreitender Oxidation immer glatter wird. Auf der anderen Seite nimmt die relative Abnahme der spezifischen Oberfläche der feinporigen Proben mit steigender Oxidationstemperatur und -zeit dagegen zu, was auf die weitere Bildung glatter Oxidschichten hinweist (vgl. Abb. 5.21 und 5.22).

5.4 Biegebruchfestigkeit

Da bei den spröden Keramiken Spannungsspitzen nicht durch plastische Verformung abgebaut werden können, versagen sie, ausgehend von der Stelle, an der eine durch einen Fehler verursachte Spannungsspitze den kritischen Wert erreicht. Ein vorhandener Fehler (z. B. ein Riß der Länge $2a$) breitet sich aus, wenn die zur Bildung einer neuen Bruchfläche nötige Oberflächenenergie γ geringer ist, als die Änderung der elastischen Energie bei der Rißausbreitung. Nach Griffith gilt für die mechanische Bruchspannung σ_B ideal spröder Werkstoffe [5.145, 5.146]:

$$\sigma_B = \sqrt{\frac{\gamma \cdot E}{a_c}} \quad (5.5)$$

mit E = Elastizitätsmodul und a_c = kritische Rißlänge

Als Maß für die Verstärkung der angelegten Spannung durch einen Fehler wurde der Begriff des Spannungsintensitätsfaktors K_{Ic} eingeführt. Dieser erreicht einen kritischen Wert, wenn die Spannung soweit erhöht wird, daß der kritische Fehler a_c katastrophal wächst und zum Bruch der Probe führt. Für den Fall der Rißausbreitung unter Zugspannung (Belastungsmodus I) wird K_{Ic} mit Faktor Y (abhängig von der Riß- und Probengeometrie) definiert:

$$K_{Ic} = Y \cdot \sigma_B \cdot \sqrt{a_c} \quad (5.6)$$

Die nach der 4-Punkt-Methode bei Raumtemperatur gemessenen Biegefestigkeiten an Proben ohne besondere Oberflächenbehandlung wurden mit Hilfe der Weibull-Statistik ausgewertet. Diese ermöglicht die Berechnung der Bruchwahrscheinlichkeit bei einer vorgegebenen maximalen Belastung des keramischen Werkstoffs. Die folgenden Festigkeitsdiagramme (Abb. 5.29-30) zeigen die Biegefestigkeiten der CM-SiC-Materialien in unbehandeltem Zustand sowie nach 145 h und 840 h Auslagerung bei 800 bis 1000°C. Bei beiden CM-SiC-Qualitäten wurde eine deutliche Festigkeitszunahme der Proben nach den ersten 145 h der Oxidation festgestellt. Dabei liegt der Medianwert σ_M der gemessenen Biegefestigkeiten um ca. 50 % höher als vor der Auslagerung, bei gleichzeitiger Verbesserung des Weibullparameters m bei den feinporigen Proben. Bei den grobporigen Proben blieb der Weibullparameter mit Ausnahme der Auslagerung bei 1000°C/145 h unverändert. Der Medianwert gibt die 50%-ige Wahrscheinlichkeit ($W=0.5$) an, daß es kleinere Festigkeiten gibt als die vorgegebene. Sie läßt sich rechnerisch bestimmen oder aus den Festigkeitsdiagrammen ablesen (Schnittpunkt der

gestrichelten Linie mit den jeweiligen Geraden, vgl. Abb. 5.29). Der Weibullparameter ist ein Maß für die Streubreite der Meßwerte, wobei hohe Werte eine enge, niedrige m -Werte eine breite Festigkeitsverteilung bedeuten.

Die Auslagerung der Proben bis zu 840 h führt zur einem weiteren, aber nur geringfügigen Anstieg der Festigkeit. Dabei kommt es bei den grobporigen Proben sowohl zu einer markanten Steigerung (900°C) als auch einer geringfügigen Abnahme (1000°C) des Weibullparameters im Vergleich zur 145 h-Auslagerung. Bei den feinporigen Proben liegen die Weibullparameter bei allen Temperaturen nach 840h niedriger als bei der 145 h-Auslagerung. Dies hängt wahrscheinlich mit den aus der $\beta \rightarrow \alpha$ -Phasenumwandlung des Cristobalits hervorgerufenen Oberflächenrissen in der gebildeten SiO_2 -Schicht und ihrer Verteilung zusammen (vgl. Abb. 5.22).

Außerdem fällt in den Diagrammen auf, daß die grobporigen Proben aufgrund der größeren Porosität, bei der die Poren weitgehend ein zusammenhängendes, die Struktur *auflockern*des Netzwerk bilden, eine zehnfach niedrigere Festigkeit als die feinporigen Proben besitzen. Durch die Verringerung des tragenden Querschnittes wird die zulässige Belastung herabgesetzt.

Die Erhöhung der Festigkeit der Proben nach der Oxidation läßt sich in erster Linie mit der Bildung und Verteilung des Siliciumdioxids in den Poren erklären, das eine Abrundung der Poren und zwangsläufig, bei gleichbleibendem äußeren Volumen der Proben, eine Erhöhung ihrer Auftriebsdichte zur Folge hat. Bei den eingesetzten Temperaturen wurde nur eine dünne Oxidschicht gebildet, welche wahrscheinlich ausreicht irgendwelche Fehler auf der Porenoberfläche abzurunden, aber noch nicht selbst Fehler verursacht. Der Bruch der Proben wird durch Risse ausgelöst, die an den kantigen Poren initiiert werden. Die Porenabrundung führt zu erhöhten Werten des Spannungsintensitätsfaktors [5.145], was wiederum erhöhte Bruchspannungen bedeutet (vgl. Gl. 5.5). Es gibt jedoch Hinweise darauf, daß es bei der weiteren Oxidation, die zu einer größeren Auftriebsdichte der Proben führt, trotzdem doch noch zu einem Festigkeitsverlust kommt, aufgrund der Zunahme des verbrauchten SiC bzw. gebildeten SiO_2 .

Als weiterer Grund für die Festigkeitszunahme könnte die Anwesenheit von freiem Silicium in den unbehandelten Proben angesehen werden, das mit dem Stickstoff der Luft zu Siliciumnitrid reagiert und somit eine Verfestigung der Proben bewirkt [5.147]. Inwieweit ein ähnlicher Mechanismus auch bei den porösen CM-SiC-Materialien für die Festigkeitssteigerung der Proben nach der Oxidation verantwortlich ist, wurde nicht weiter untersucht, zumal keine Stickstoffverbindung in den Proben mit Hilfe der Mikrosonde identifiziert werden konnte.

Eine korrosive Schädigung des CM-SiC-Grundwerkstoffs hinsichtlich seiner Festigkeit durch die Oxidation unter den genannten Oxidationsbedingungen ist also nicht gegeben.

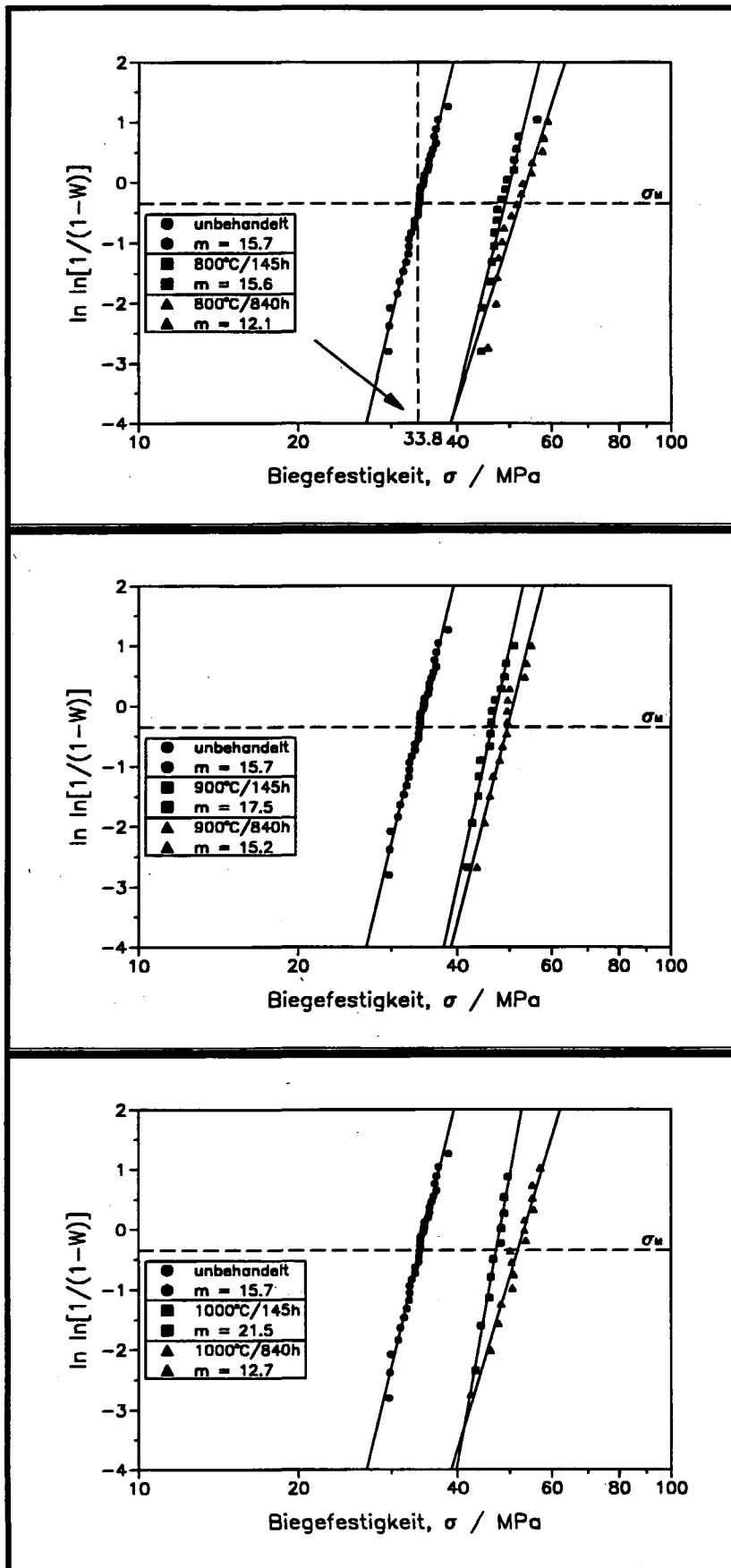


Abb. 5.29: Weibullplots gemessener Biegebruchfestigkeiten feinporiger Proben

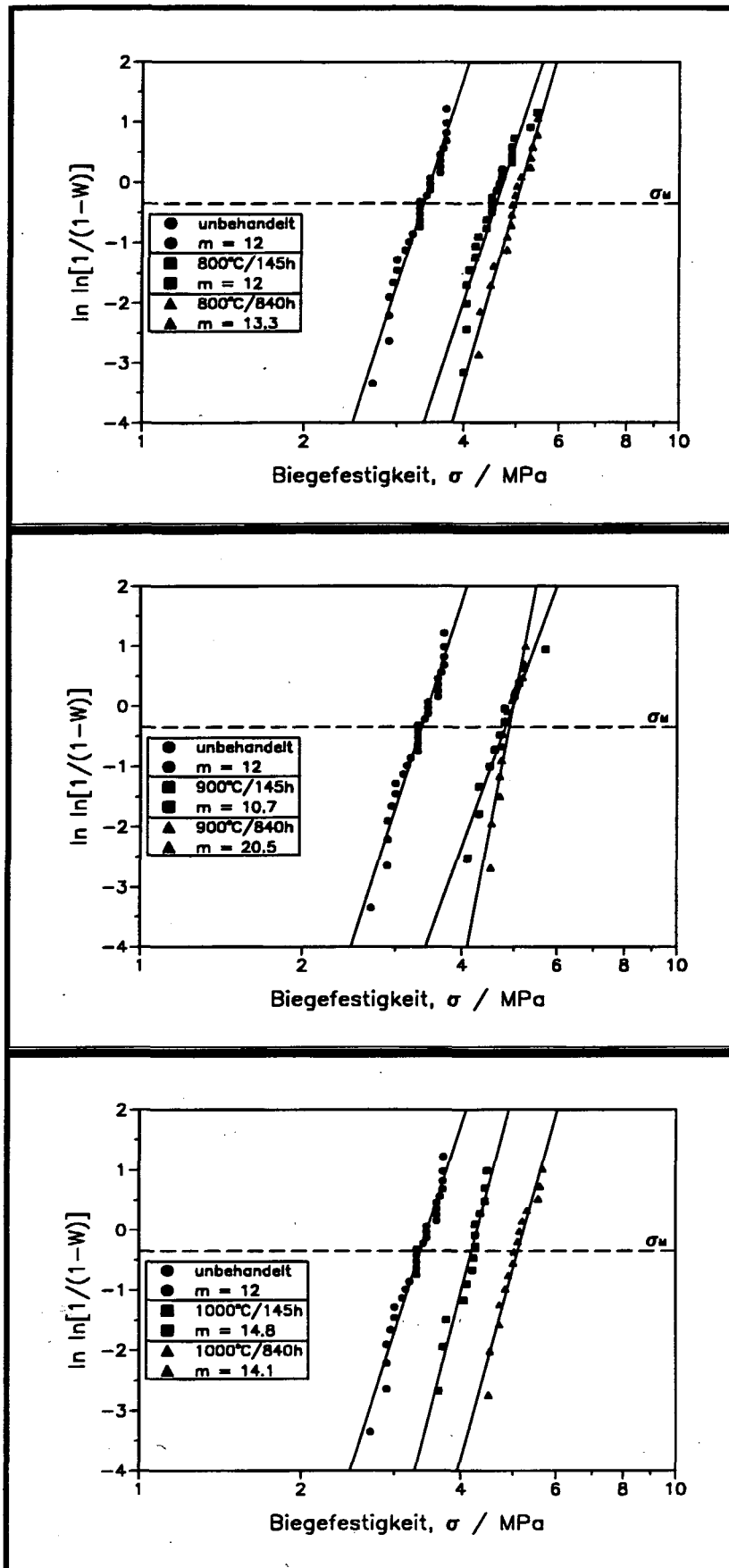


Abb. 5.30: Weibullplots gemessener Biegebruchfestigkeiten grobporiger Proben

Der Einfluß der Oxidation auf die Biegefestigkeit der dichten SiC-Proben ist in der Abbildung 5.31 repräsentativ an Proben, die bei 800°C 840 h oxidiert wurden, dargestellt.

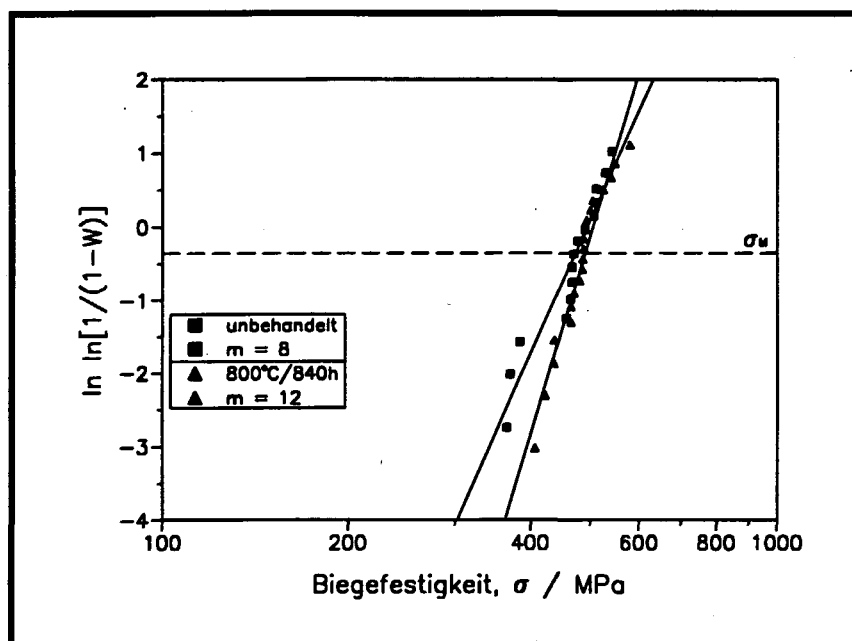


Abb. 5.31: Weibullplot gemessener Biegefestigkeiten dichter SiC-Proben

Bei allen Oxidationstemperaturen wurde eine Verbesserung des Weibullparameters ohne eine Festigkeitsänderung der Proben festgestellt (Abb. 5.32). Die gemessenen Festigkeitswerte passen vollständig in die Weibullstatistik der unbehandelten Proben, so daß eine oxidationsbedingte Festigkeitsänderung statistisch nicht nachweisbar ist. Der niedrige Weibullparameter der unbehandelten Proben von $m=8$ läßt sich auf Oberflächenfehler zurückführen, die besonders als Folge der mechanischen Bearbeitung vermutlich gerade dort auftreten, wo ohnehin durch Agglomeration von Poren geschwächte Bereiche vorhanden sind. Solche Oberflächenfehler in Form durchlaufender Oberflächenrisse werden durch die Bildung der SiO_2 -Schicht ausgeglichen, so daß die brucheinleitende Stelle an der Oberfläche mehr oder weniger eliminiert wird. Außerdem sind Dichteinhomogenitäten verursacht z. B. durch Fremdphaseneinschlüsse in Materialien hoher Dichte mit kleinen und inhomogen verteilten Poren oft festigkeitsbestimmend. Bei Belastung tritt an solchen Inhomogenitäten eine Spannungserhöhung auf, die zur Rißbildung und zum Bruch führen kann [5.146].

Bei der Auswertung des 4-Punkt-Biegeversuchs geht man davon aus, daß die Probe ein homogener Werkstoff darstellt. Die Annahme der Homogenität - hier Porenhomogenität - trifft aber nicht immer zu. Um die unterstellte gleichmäßige Porositätsverteilung im Probenvolumen der CM-Materialien zu untermauern, wurde an 16 oxidierten feinporigen Proben die Biegefestigkeit zweimal gemessen. Die untersuchten Proben waren lang genug, so daß bei beiden Messungen das Probenversagen am Ort maximaler Zugspannung, d. h. an der Zugfläche innerhalb der inneren Auflagerrollen eintrat.

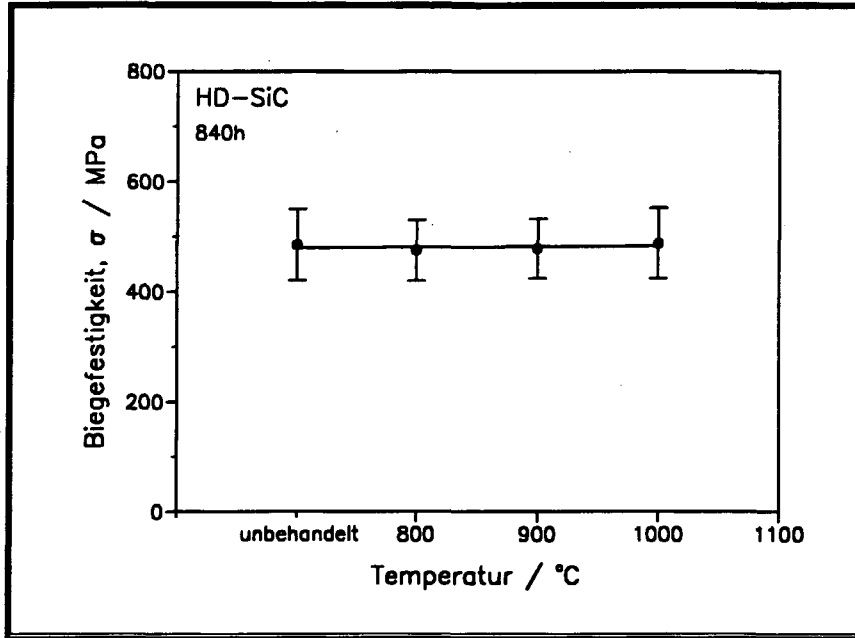


Abb. 5.32: Einfluß der Oxidationstemperatur auf die Festigkeit der HD-SiC-Proben

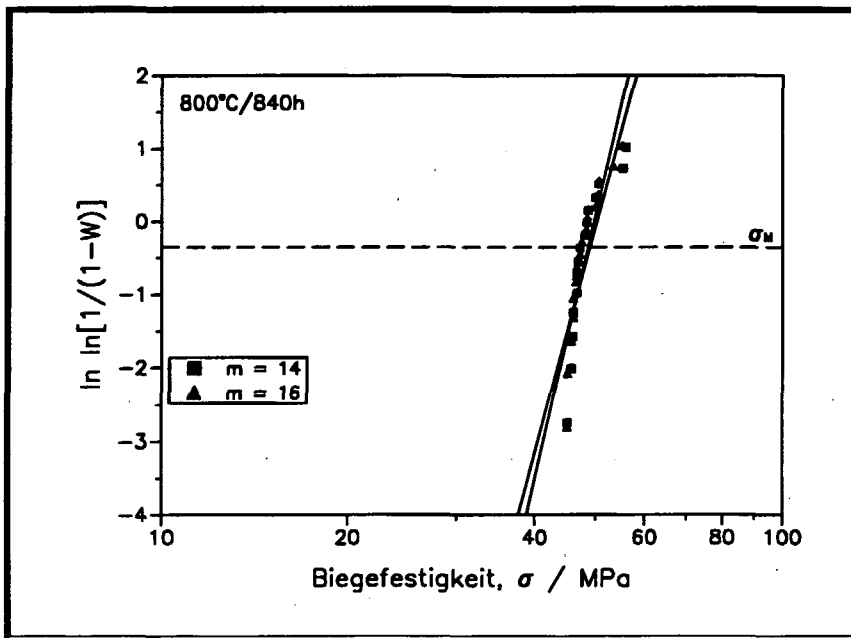


Abb. 5.33: Homogenität der Festigkeit

Die Ergebnisse dieses Versuchs (Abb. 5.33) zeigen, daß bei der zweiten Messung eine praktisch gleiche Festigkeit mit nur geringfügig erhöhtem Weibullparameter gefunden wurde. Dieses Ergebnis spricht einerseits für eine gleichverteilte Porosität und andererseits für eine mehr oder minder gleichmäßige Oxidation bis ins Probeninnere, was durch den einheitlichen Weibullparameter zum Ausdruck kommt. Ein ähnlicher Versuch mit dem grobporigen Material war aufgrund der kürzeren Länge der Proben nicht möglich.

Der Einfluß der Oxidationstemperatur auf die Biegefestigkeit der CM-SiC-Proben ist aus dem Diagramm der Abbildung 5.34 ersichtlich. Dabei ist der arithmetische Mittelwert der Festigkeit in Abhängigkeit von der Oxidationstemperatur aufgetragen. Die Festigkeitswerte zeigen keine Änderung mit steigender Oxidationstemperatur. Es scheint so, als ob die relative Massenzunahme (gebildete SiO_2 -Menge) keinen Einfluß auf die Festigkeit der Proben hat. Eine Mindestmenge an SiO_2 , wie sie sich z. B. bei 800°C gebildet hat, ist offensichtlich genug, um die Poren abzurunden und somit eine Festigkeitssteigerung zu bewirken. Die geringfügige Festigkeitsabnahme bei 900°C und die Festigkeitszunahme bei 1000°C ist ohne Bedeutung, wenn man die Standardabweichung der einzelnen Messungen betrachtet.

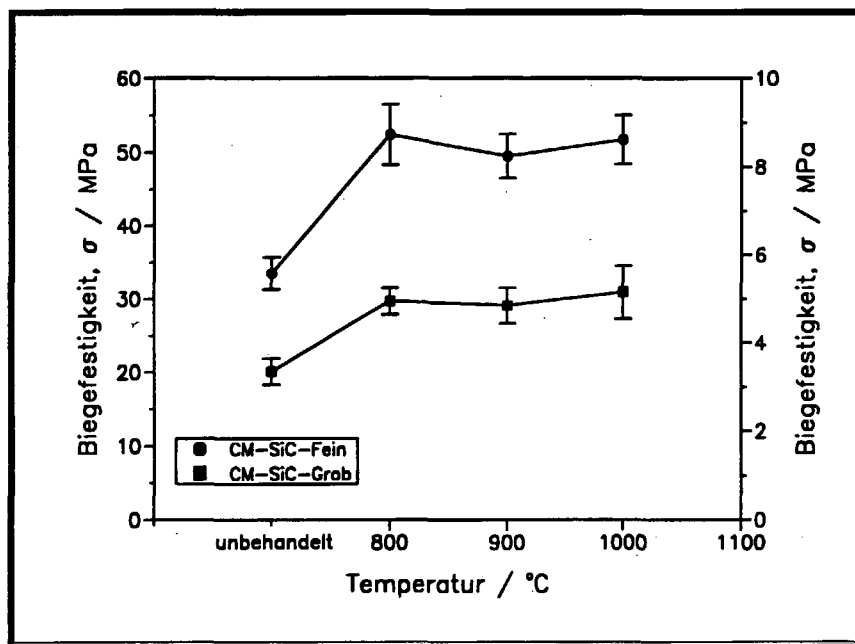


Abb. 5.34: Einfluß der Oxidationstemperatur auf die Festigkeit der CM-SiC-Proben

Über den Einfluß der Porosität auf die Festigkeit von Werkstoffen wurde wiederholt in der Literatur berichtet. Besonders oft erfolgten derartige Untersuchungen im Zusammenhang mit keramischen Werkstoffen [5.148, 5.149]. Die in der Literatur verwendeten Ansätze zur Beschreibung von Festigkeiten in Abhängigkeit von der Porosität benutzen meist eine Gleichung der Form:

$$\sigma = f(\sigma_0, P) \quad (5.7)$$

Darin bedeuten σ_0 die Materialfestigkeit bei Nullporosität. Die Porosität P wird als Volumenanteil der Poren am Gesamtvolumen ausgedrückt. Die bekanntesten Ansätze sind diejenigen von:

Balshin $\sigma = \sigma_0 \cdot (1 - P)^b$ [5.146]

Hasselmann $\sigma = \sigma_0 \cdot (1 - b \cdot P)$ [5.146]

Ryshkewitch $\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-b \cdot P}$ [5.148]

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \ln(b/P) \quad [5.149]$$

Die obigen Gleichungen bilden halbempirische Ansätze, in denen die Parameter σ_0 und b aus Meßwerten zu bestimmende Materialkenngrößen darstellen. Daraus geht hervor, daß offensichtlich kein allgemeiner Zusammenhang zwischen Porenvolumen und Festigkeit vorliegt, zumal die Porenform (Kugel oder Zylinder) einen wesentlichen Einfluß auf die Bruchfestigkeit ausübt [5.150].

Bei den in dieser Arbeit untersuchten CM- und HD-SiC-Materialien (Abb. 5.35) zeigt sich, daß ein linearer Ansatz die Meßwerte am besten beschreibt. Allerdings fehlen Meßwerte im Porositätsbereich zwischen 0 und 50%.

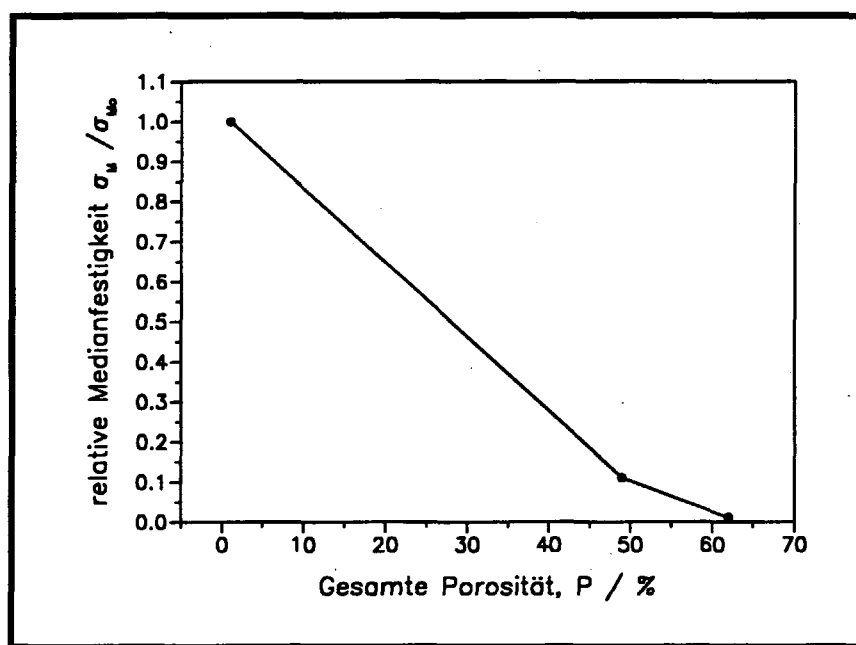


Abb. 5.35: Einfluß der Porosität auf die Festigkeit

5.5 Luftdurchlässigkeit

Bei der Strömung eines Gases durch einen porösen Körper der Gesamtfläche A und der Dicke h wird der freie Strömungsquerschnitt um die in der Fläche A von fester Substanz besetzte Fläche verringert. Dabei dürfen alle geschlossenen und sackförmigen Poren nicht berücksichtigt werden, ferner alle Porenkanäle, an deren Enden keine Druckdifferenz auftritt. Außerdem ist die je Zeiteinheit durch das Filter durchgehende Stoffmenge kleiner, wenn die Poren krummlinig und verschlungen verlaufen, also die Porenlänge größer als die Filterdicke ist. Insgesamt spricht man von der durchströmbaren Porosität, die für die Luft- oder Gasdurchlässigkeit des Filters maßgebend ist. Die Durchmesser- und Oberflächenrauhigkeit beeinflussen die

Höhe des Druckverlustes und die Abscheideeigenschaften des Filters. Insbesondere bestimmt der Porenbereich oberhalb $1\ \mu\text{m}$ die Durchlässigkeit und Abscheideeigenschaften des Filters. Im Labyrinthfaktor x , der durch das Verhältnis der durchströmbaren zur gesamten Porosität definiert ist, kommen die Besonderheiten der Gefügeausbildung zum Ausdruck [5.151]. Für das einfachste Gefügemodell mit einem System gerader, parallel verlaufender zylindrischer Poren ist $P=P_{\text{eff}}$. Bei einer gleichmässigen Verteilung der zylindrischen Poren auf alle möglichen Lagen im Raum, aber ohne Durchkreuzung, gilt einfach $P_{\text{eff}}=(1/3)P$, d.h. der Labyrinthfaktor beträgt 0.33. Für verschiedene Gefügemodelle sich durchkreuzender Kapillarsysteme haben *Manegold et al.* die Größe der effektiven Porosität rechnerisch ermittelt [5.152].

Die aus den Druckverlustmessungen iterativ berechnete durchströmbare Porosität der in dieser Arbeit untersuchten Filter beträgt ca. 20 %, was einem Labyrinthfaktor von ca. 0.32 entspricht. Das bedeutet, daß die Porenstruktur der CM-SiC-Filter durch ein Gefügemodell beschrieben werden könnte, bei dem die zylindrischen Poren gleichmässig auf alle möglichen Richtungen im Raum ohne Durchkreuzung verteilt sind.

Die Widerstandscharakteristik eines Filters mit einer durchströmbaren Porosität von ca. 20 % ist in der Abbildung 5.36 als Funktionsverlauf der Widerstandszahl ψ in Abhängigkeit von der Reynoldszahl Re dargestellt. Dabei läßt sich eine gute Beschreibung der Widerstandscharakteristik durch das Widerstandsgesetz nach *Brauer* erkennen (vgl. S. 75). Die Kurve a nähert sich im Bereich kleiner Werte der Reynoldszahl der Kurve b und im Bereich großer Werte der Reynoldszahl der Kurve c an. Das heißt, daß man in Gl. 4.8, S. 75 für kleine Reynoldszahlen den zweiten Summanden vernachlässigen kann, so daß für die Kurve b die Beziehung $\psi_l = 160/Re$ gilt. Entsprechend wird bei großen Reynoldswerten der erste Summand vernachlässigbar klein, und für die Kurve c gilt: $\psi_t = 3.1/Re^{0.1}$. Die Indizes l und t stehen für laminar und turbulent. *Jollst et al.* haben festgestellt, daß die Strömung durch Kugelschüttungen im Bereich von $Re=170$ bis $Re=250$ vom laminaren in den turbulenten Zustand übergeht [4.153]. Daher darf man die Gleichung $\psi_l = 160/Re$ als Grenzzustand für die laminare und die Gleichung $\psi_t = 3.1/Re^{0.1}$ für die turbulente Strömung ansehen [4.139]. Der Abbildung 5.36 nach ist die Luftströmung durch das Porensystem der Filter bei den Luftdurchlässigkeitsmessungen sowohl im laminaren Bereich als auch mit steigendem Gasvolumenstrom im Anfangsbereich einer turbulenten Strömung.

Da diese Berechnungsgleichung (vgl. S. 75, Gl. 4.8) für idealisierte Bedingungen gültig ist, kann die berechnete durchströmbare Porosität nur zu relativen Aussagen verwendet werden. So wird z. B. eine gleichmäßige Lagerungsdichte gleich großer, undurchlässiger Kugeln angenommen und eine ausgebildete laminare Strömung vorausgesetzt.

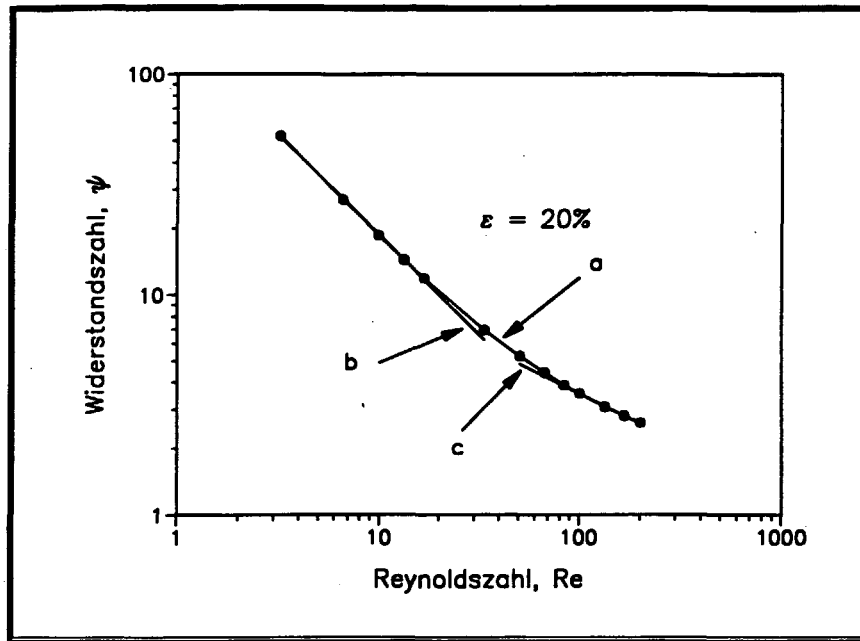


Abb. 5.36: Widerstandszahl in Abhängigkeit von der Reynoldszahl

Als Maß für die Durchlässigkeit eines Kapillarsystems bei Strömung definieren *Manegold et al.* die spezifische Durchlässigkeit (LD). Ist V das Volumen, das durch ein Kapillarsystem der Schichtdicke h und der Fläche A unter dem Druckgefälle ΔP in der Zeit t hindurchtritt, und η die Viskosität des Strömungsmediums, so gilt:

$$LD = \frac{V \cdot h \cdot \eta}{A \cdot \Delta P \cdot t} \quad (5.9)$$

Die Dimension der Größe LD ist die einer Fläche, was darauf hindeutet, daß die Durchlässigkeit nur von dem inneren Gefügebau des untersuchten Kapillarsystems abhängig ist. Den Zusammenhang zwischen den Kapillardimensionen und der Durchlässigkeit liefert das *Hagen-Poiseuillesche* Gesetz, nach welchem bei laminarer Strömung durch eine zylindrische Kapillare vom Radius r und der Länge l pro Zeiteinheit das Gasvolumen:

$$\frac{v}{t} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta P}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad (5.10)$$

hindurchtritt.

Für ein Kapillarsystem der Fläche A aus parallel nebeneinander liegenden, zur Oberfläche senkrechten Poren ($l=h$) mit N Poren je cm^2 ist dann das durchtretende Volumen $V = v \cdot N \cdot A$. Für dieses idealisierte Gefügemodell folgt aus Gl. (5.9) und (5.10):

$$LD = \frac{r^2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot N}{8} = \frac{r^2 \cdot P}{8} \quad (5.11)$$

Da $\pi r^2 \cdot l$ das Volumen einer Kapillare, also $A \cdot N \cdot \pi r^2 \cdot l = V_g$ das gesamte Volumen des Kapillarsystems ist, so wird $N \cdot \pi r^2$ gleichbedeutend mit dem Porenvolumen je Volumeneinheit, also zahlenmäßig gleich der Porosität P [5.151].

Für reale Porensysteme kann das genannte einfache Gefügemodell natürlich nur näherungsweise zutreffen. Wie am Anfang des Kapitels erwähnt wurde, ist bei der Durchströmung poröser Systeme mit einer durchströmbaren Porosität zu rechnen. Nun darf aber nicht einfach in Gl. (5.11) an Stelle von P die durchströmbare Porosität eingeführt werden, da die spezifische Durchlässigkeit stark vom Porenradius, die durchströmende Menge V , also sehr von den Verteilungskurven der Porenradien abhängt. Man erhält aus Gl. (5.11) die Gleichung:

$$LD = \frac{1}{8} \cdot r_{\text{eff}}^2 \cdot \varepsilon \quad (5.12)$$

Der Wert dieser Gleichung liegt vor allem darin, daß aus den experimentell bestimmbar GröÙen LD und ε der für die Durchströmung wirksame mittlere Porenradius ermittelt werden kann.

Abbildung 5.37 zeigt den effektiven Porenradius, berechnet aus den MeÙdaten der Luftdurchlässigkeitsuntersuchungen, als Funktion des Druckverlustes. Für die vorgegebene Luftdurchlässigkeit von $LD \leq 100 \text{ l} \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ bei einer Druckdifferenz von 2 mbar wurde für die Durchströmung der Filter ein effektiver Porenradius von ca. 0.25 mm berechnet. Die Größenordnung der berechneten Zahlenwerte für den Porenradius zeigt eine gute Übereinstimmung mit der, die mit Hilfe der Bildanalyse gemessen wurde (vgl. Kap. 4.3.2, S. 67ff). Alle gemessenen Filter ergaben ein Maximum der effektiven Porenradien, das ungefähr bei 5 mbar Druckverlust liegt.

Eine Aussage über die Geschwindigkeitsverteilung des Gases innerhalb des Filters kann anhand der experimentellen Daten nicht gemacht werden. Um einen genauen Aufschluß über die Geschwindigkeitsverteilung zu erhalten, müssen einige Schwierigkeiten überwunden werden, die dadurch bedingt sind, daß das Gas das Filter in vielen einzelnen Teilströmen durchströmt, deren Größe und Richtung vom örtlichen Lückengrad oder durchströmbaren Porosität und von der Lage der Granulatkörner abhängen und somit sehr unterschiedlich sind. In der Literatur wird über eine über den Porenradius veränderliche Verteilung der Gasgeschwindigkeit berichtet [4.139]. An der Porenwand ist die örtliche Geschwindigkeit des Gases auf Grund der Haftbedingung gleich Null. Mit zunehmendem Wandabstand steigt die Geschwindigkeit zunächst sehr steil an, durchläuft ein örtliches Maximum und sinkt dann auf einen annähernd konstanten, vom Ortsradius unabhängigen Wert ab. Diese Ausbildung des Geschwindigkeitsprofils steht in Zusammenhang mit der ortsabhängigen durchströmbaren Porosität [4.139].

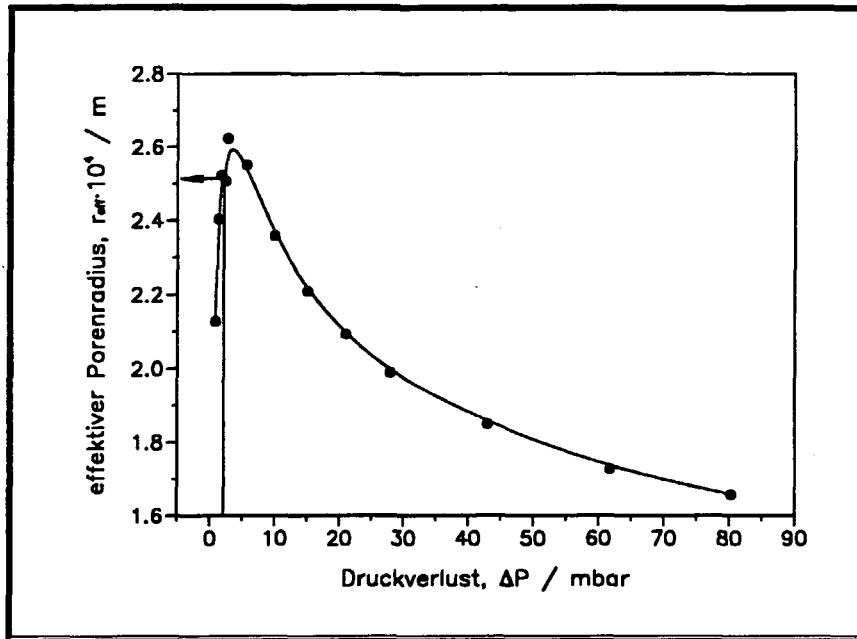


Abb. 5.37: Abhängigkeit des effektiven Porenradius vom Druckverlust

Die Auswirkungen der Oxidation auf die Luftdurchlässigkeit wurde an drei Filtern untersucht, die aus grobporigem CM-SiC-Material hergestellt waren. Dabei wurden die Filter jeweils getrennt bei 1000°C 1350 h lang oxidiert. Die Filter waren im Ofen so positioniert, daß eine Durchströmung der Filter gewährleistet werden konnte. Die Massenzunahme aller drei Filter betrug nach der Oxidation ca. 7 ± 0.5 %. Die im Diagramm der Abbildung 5.38 aufgetragenen Luftdurchlässigkeitswerte im oxidierten Zustand sind Mittelwerte aus den drei untersuchten Filtern. Die Standardabweichung war sehr klein, so daß diese im Diagramm nicht sichtbar ist. Der Einfluß der Rußverbrennung auf die Luftdurchlässigkeit der Filter wurde ebenfalls untersucht, indem die Filter abwechselnd mehrmals berußt und bei 750°C regeneriert wurden. Beim durch die Luftdurchlässigkeitsmessungen simulierten Filtrationsprozeß setzt das Filter den rußbeladenen Abgasen einen Strömungswiderstand entgegen. Bedingt durch die Rußabscheidung auf dem Filter ändert sich die Durchmesser- und Verteilung der durchgehenden Poren des Filters, wobei dies zu einem zeitlichen Anstieg des Strömungswiderstandes während der Filtrationsdauer führt. Der Anstieg des Druckverlustes bei einem bestimmten Luftdurchlässigkeitswert ist infolge der Oxidation verschwindend klein. Ebenfalls tritt keine Verschlechterung der Luftdurchlässigkeit des Filters auch nach der zehnmaligen Regenerierung ein. Nach der Regenerierung erreicht die Luftdurchlässigkeit den gleichen Wert wie nach der Oxidation. Das bedeutet, daß der Ruß vollständig verbrannt wurde, ohne irgendwelche Strukturveränderungen im Filter hervorzurufen.

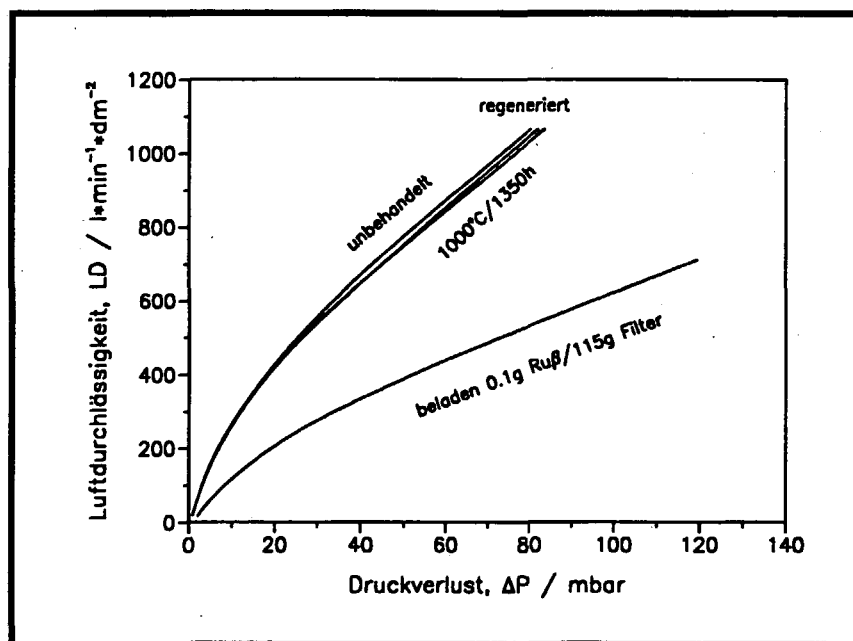


Abb. 5.38: Einfluß der Oxidation und Rußverbrennung auf die Luftdurchlässigkeit

5.6 Elektrische Leitfähigkeit

Der Einsatz der Dieselfilter erfolgt in der Regel unter erhöhten Temperaturen (700-1000°C) und in oxidierenden Atmosphären. Damit solche Filter aus CM-SiC-Material zur Regenerierung elektrisch beheizbar im Niedervoltbereich (bis 50V) sein können, sollte ihre spezifische elektrische Leitfähigkeit einen Wert von ca. $3 (\Omega\text{-cm})^{-1}$ bei Raumtemperatur nicht unterschreiten. Zweck der Messung der elektrischen Leitfähigkeit vor und nach der Oxidation war die Erhaltung von Eckdaten über die Veränderung der elektrischen Leitung der Proben aufgrund der Bildung des Siliciumdioxids. Da der elektrische Widerstand bei Siliciumcarbid nach einer Hyperbelfunktion mit abfallender Dichte zunimmt [3.70], ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit der in dieser Arbeit untersuchten porösen CM-SiC-Materialien erwartungsgemäß sehr niedrig. Durch einen kontrollierten Einbau von Stickstoff in das SiC-Gitter während der Silicierung der verkokten Proben konnten allerdings bei den CM-SiC-Werkstoffen mit Porositäten von 60 % spezifische elektrische Widerstände kleiner als $0.1\Omega\text{-cm}$ erreicht werden [1.15]. Im Gegensatz dazu sind die hier eingesetzten Proben undotiert und besitzen folgerichtig eine schlechtere elektrische Leitfähigkeit als die dotierten CM-SiC-Werkstoffe, so daß der oben erwähnte Einsatz dieses undotierten SiC-Materials ungünstig erscheint.

Der Einfluß des bei der Oxidation gebildeten SiO_2 , das als Oxid einen Isolator darstellt [5.154], auf die elektrische Leitfähigkeit der CM-SiC-Materialien ist in den Abbildungen 5.39 und 5.40 dargestellt.

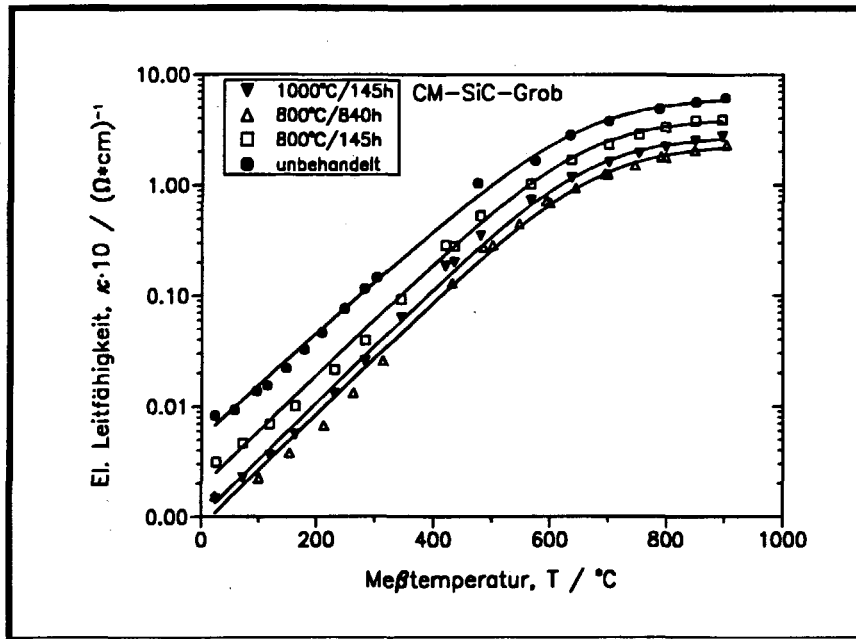


Abb. 5.39: Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der grobporigen Proben mit der Oxidations-, Meßtemperatur und Oxidationszeit

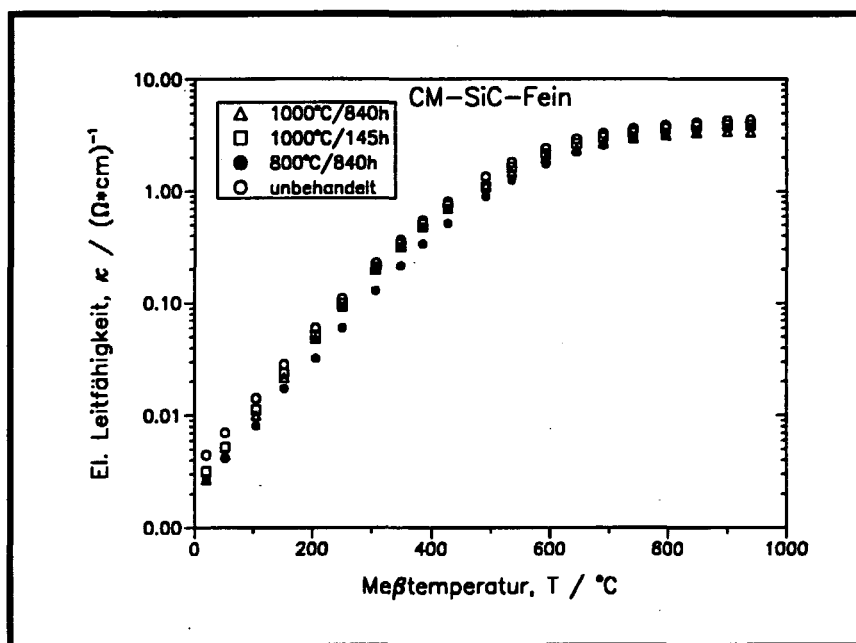


Abb. 5.40: Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der feinporigen Proben mit der Oxidations-, Meßtemperatur und Oxidationszeit

Daraus wird ersichtlich, daß bei beiden CM-SiC-Qualitäten erwartungsgemäß eine Verringerung ihrer elektrischen Leitfähigkeit mit zunehmender Oxidationstemperatur und -zeit eintritt. Dabei ist der bei Raumtemperatur gemessene Leitfähigkeitsverlust bei den grobporigen Proben nach der Oxidation bei 800°C/840 h deutlich höher als der der feinporigen Proben, d. h. die Abnahme der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit scheint von der Menge, aber haupt-

sächlich von der Dicke des gebildeten Siliciumdioxids an den Kontaktpunkten der einzelnen Körner abhängig zu sein. Diese Leitfähigkeitsabnahme zwischen der unbehandelten und oxidierten Probe wurde größenordnungsmäßig auch mit steigender Meßtemperatur beibehalten. Eine lineare Abhängigkeit zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der relativen Massenzunahme der Proben wurde angedeutet. Da aber die bei 900°C oxidierten Proben nicht gemessen wurden, kann eine derartige Abhängigkeit nicht mit Sicherheit aufgestellt werden.

Das von den Halbleitern bekannte Verhalten des Anstiegs der elektrischen Leitfähigkeit mit steigender Meßtemperatur wurde ebenfalls bei CM-SiC beobachtet. Der Leitfähigkeitsanstieg zwischen Raumtemperatur und 900°C betrug bei beiden CM-SiC-Materialien ca. 3 Zehnerpotenzen. Bei Halbleitern sind bekanntlich bei niedrigen Temperaturen keine oder nur wenige freie Ladungsträger vorhanden. Die Elektronen sind an die Atome und somit im Kristallgitter gebunden. Die Bindung der Elektronen ist nicht sehr stark, so daß die Energiezufuhr beim Erwärmen genügt, um die Zahl freier Ladungsträger zu erhöhen. Das Material wird mit zunehmender Temperatur leitfähiger [5.155, 5.156].

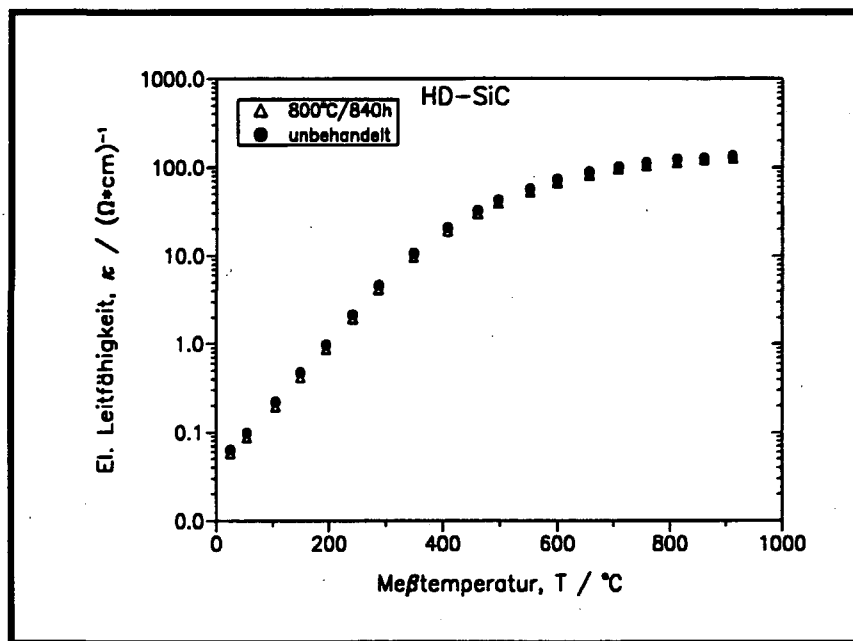


Abb. 5.41: Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der dichten SiC-Proben mit der Oxidations- und Meßtemperatur

Aufgrund der geringeren Oxidation der dichten SiC-Proben im Vergleich zu CM-SiC-Proben ist die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit (Abb. 5.41) verhältnismäßig gering. Die elektrische Leitfähigkeit der bei 1000°C oxidierten Proben fällt nicht weiter ab, da bei der Oxidation nur auf der äußeren geometrischen Oberfläche der Proben das SiO₂ gebildet wird und der Strom durch das nicht oxidierte dichte Material fließt. Die Atmosphäre (Argon/Luft) während der Messung hat offensichtlich keine Auswirkung auf die elektrische Leitfähigkeit der Proben (Abb. 5.42). Die Meßwerte beider Versuche liegen auf derselben Kurvenlinie. Ähnlich verhal-

ten sich auch die grobporigen Proben.

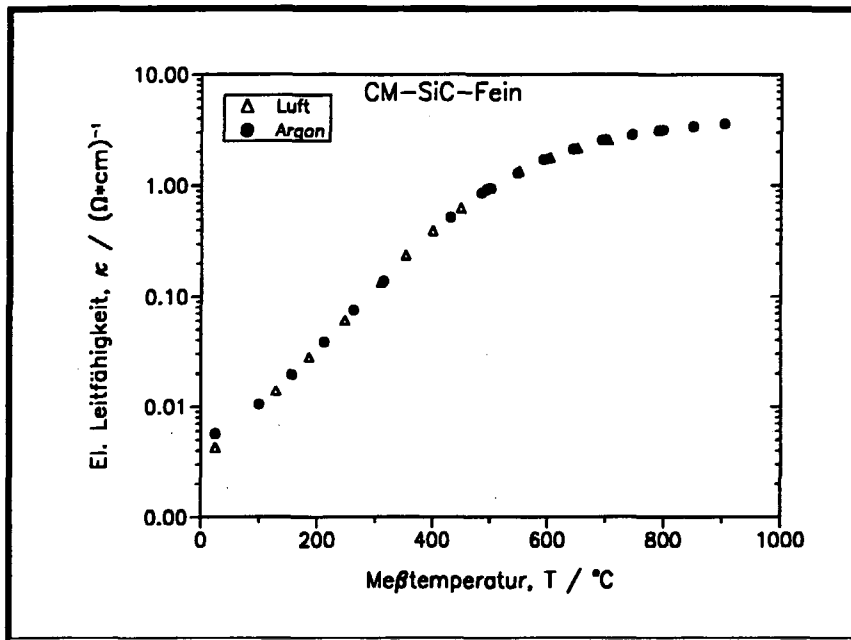


Abb. 5.42: Einfluß der Ofenatmosphäre auf die elektrische Leitfähigkeit einer feinporigen Probe

Die elektrische Leitfähigkeit der beiden CM-SiC-Qualitäten hat während der Aufheiz- bzw. Abkühlphase des Ofens durch die Messung keine Veränderung erfahren (Abb. 5.43). Das bedeutet, daß durch die Aufheizung der Proben keine Änderung bzw. wenn eine Änderung der Struktur des Siliciumdioxids erfolgt ist, diese keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit hat. Eine solche Änderung könnte z. B. die Umwandlung des Cristobalits von der α - in die β -Modifikation sein.

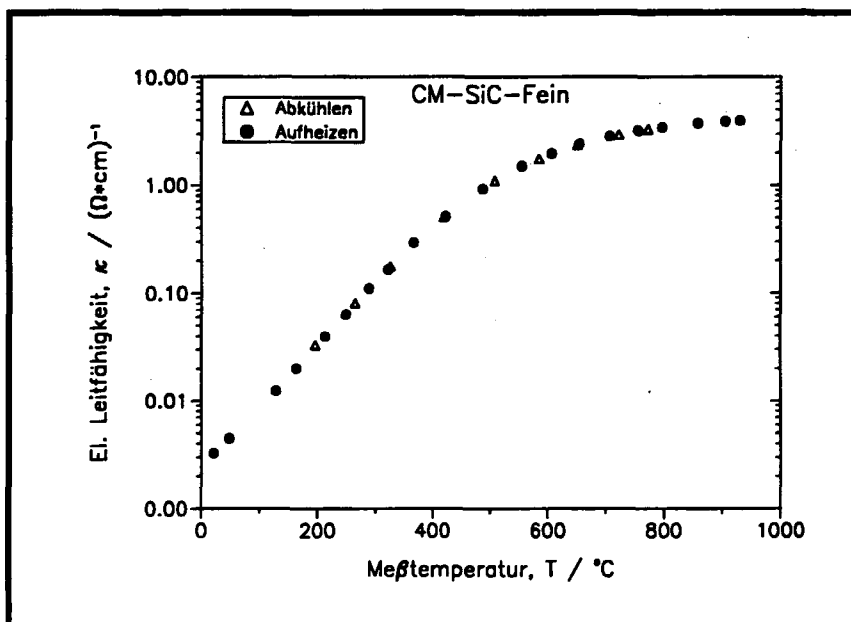


Abb. 5.43: Einfluß einer möglichen Strukturveränderung des SiO_2 auf die elektrische Leitfähigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit läßt sich analog zur Arrhenius-Gleichung durch den folgenden Ausdruck beschreiben [5.157, 5.158]:

$$\log(\kappa \cdot T) = \log(\kappa_0) - \frac{E_A}{R \cdot \ln 10} \cdot \left(\frac{1}{T} \right) \quad (5.8)$$

Darin ist κ die elektrische Leitfähigkeit und E_A die Aktivierungsenergie des Leitfähigkeitsmechanismus. κ_0 ist proportional der Zahl der bei einer Temperatur zur Verfügung stehenden Ladungsträger. Trägt man $\log(\kappa \cdot T)$ über der reziproken absoluten Temperatur auf, erhält man Geraden, aus deren Steigung sich die Aktivierungsenergie ermitteln läßt. In den folgenden Abbildungen 5.44-46 ist die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der untersuchten SiC-Materialien dargestellt. Aus den Diagrammen ist ersichtlich, daß die dargestellten Kurven bei allen SiC-Qualitäten zwei Abschnitte mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie durchlaufen. Das bedeutet, daß die elektrische Leitung in den Proben über zwei Mechanismen zustande kommt.

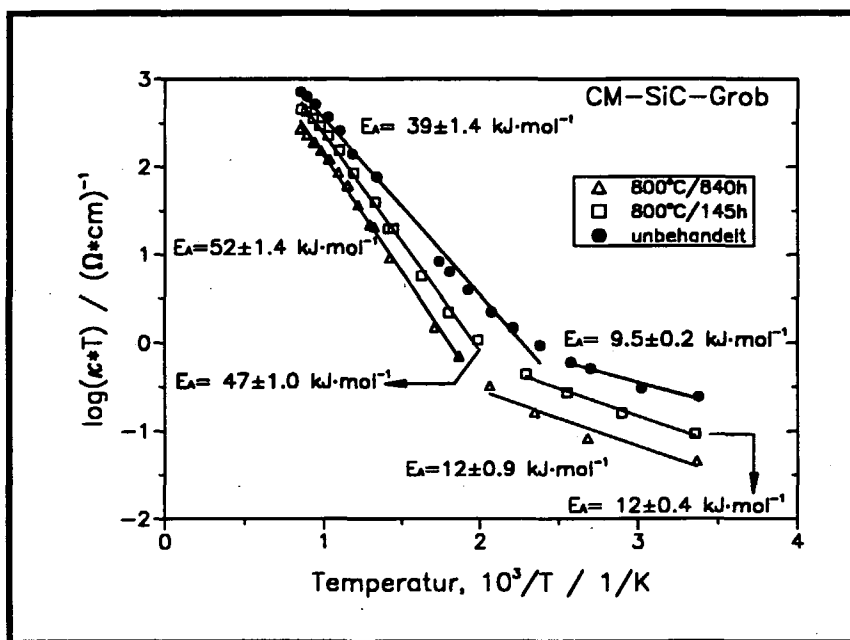


Abb. 5.44: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der grobporigen SiC-Proben

Zwischen Raumtemperatur und ca. 500°C erfolgt der Transport der Elektronen vom Valenz- zum Leitungsband für die grobporigen SiC-Proben mit einer Aktivierungsenergie von ca. 10 kJ·mol⁻¹, während bei den feinporigen und dichten Proben der Leitfähigkeitsmechanismus die doppelte Aktivierungsenergie (20 kJ·mol⁻¹) hat. Oberhalb 500°C findet man für die elektrische Leitfähigkeit bei allen SiC-Proben eine fast identische Aktivierungsenergie von ca. 38 kJ·mol⁻¹. Dieser direkte Vergleich aller unbehandelten SiC-Proben in den beiden Temperaturbereichen macht den Einfluß der Verunreinigungen auf die elektrische Leitfähigkeit deutlich.

lich. Hierbei kommt hauptsächlich freier Kohlenstoff als Verunreinigung in Frage, da die bei den Leitfähigkeitsmessungen eingesetzten CM-SiC-Proben zur Verbrennung des freien Kohlenstoffs bei 750°C nicht geblüht waren.

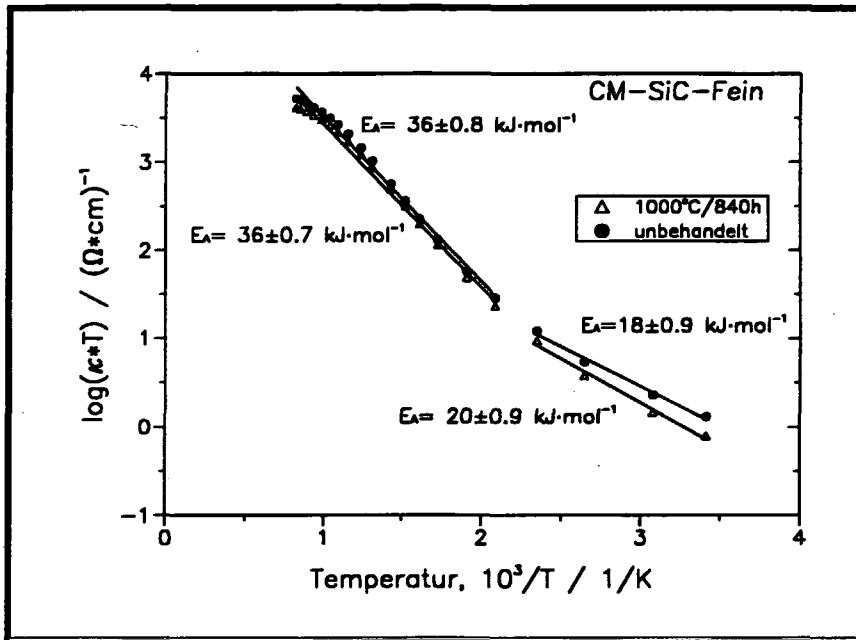


Abb. 5.45: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der feinporigen SiC-Proben

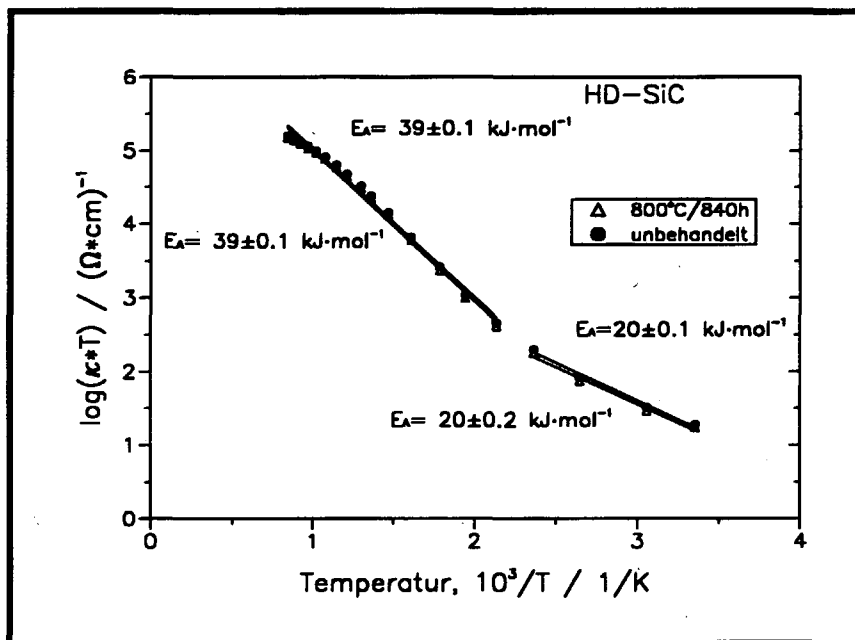


Abb. 5.46: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der dichten SiC-Proben

Die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit bei allen untersuchten Proben nach der Oxidation resultiert in erster Linie aus der Vergrößerung der effektiven Abmessungen der Proben infolge der SiO_2 -Bildung. Während sich die Aktivierungsenergie des Leitfähigkeitsmechanismus bei

den feinporigen und dichten SiC-Proben nach der Oxidation kaum geändert hat, nahm diese bei den grobporigen SiC-Proben mit steigender Oxidationszeit zu. Wie bereits ausgeführt wurde, wird der Widerstand der Proben durch die engen Kontaktbrücken, die die einzelnen Körner miteinander verbinden, bestimmt. Nur bei den grobporigen Proben werden diese engen Kontaktbrücken durch die stärkere Oxidation im Vergleich zu den feinporigen Proben auch stärker beeinflusst.

6. Einfluß der Rußverbrennung auf das Siliciumdioxid

Der Einfluß der Rußverbrennung auf den während der Regenerierungsphase des Filters gebildeten Siliciumdioxidfilm wurde an dichten Siliciumcarbid-Proben untersucht, um dann die Ergebnisse unter Umständen auf die porösen Materialien zu übertragen. Nach Angaben in der Literatur [2.20] wird das Einsetzen chemischer Reaktionen zwischen Siliciumdioxid und Kohlenstoff im allgemeinen bei Temperaturen oberhalb 1300°C angenommen. Bei welcher Temperatur eine erste Reaktion zwischen SiO_2 und C festzustellen ist, hängt neben der Versuchszeit weniger von der Temperatur oder Korngröße als von der Art der Atmosphäre ab. So konnte in Ar-Strom bei 1250°C SiO_2 (10 bis 20 μm) +C (<32 μm), 1:3 Mol, in 55 Stunden zu etwa 50% zu SiC umgesetzt werden, während sich in CO-Atmosphäre kein SiC gebildet hatte [2.20].

Da während des Regenerierungsvorganges Temperaturen zu erwarten sind, die örtlich oberhalb 1000°C liegen, erschien eine solche Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit sinnvoll. Zu diesem Zweck wurden oxidierte (1400°/150h, feuchte Luft), dichte Proben ($3 \times 15 \times 15 \text{mm}^3$) mit Ruß, durch unvollständige Verbrennung von Xylol, beladen. Abbildung 6.1 zeigt die Bruchfläche einer bei 1400°C 150 h oxidierten SiC-Probe, bei der eine dichte SiO_2 -Schicht (Pfeil) mit einer Dicke von ca. 1.5 μm gebildet wurde.

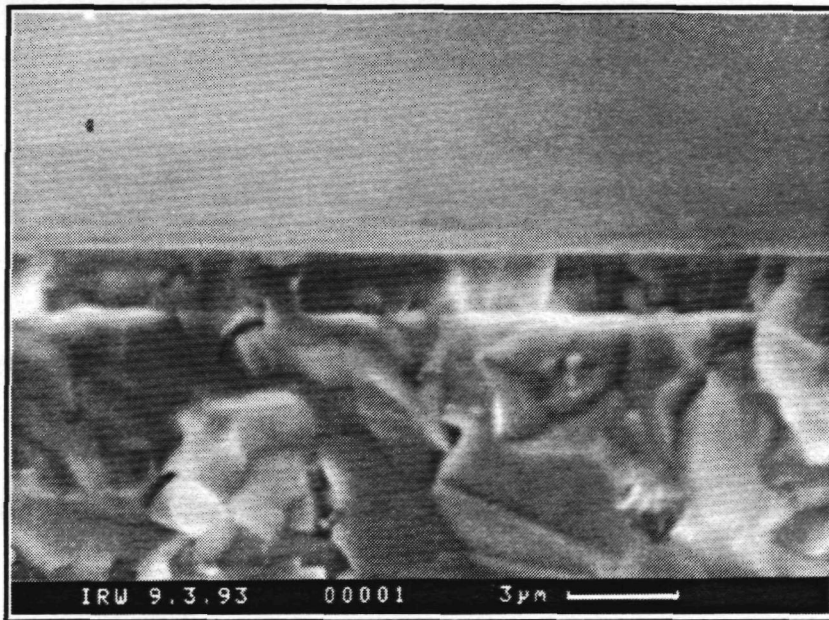


Abb. 6.1: Bruchfläche einer bei 1400°C 150h oxidierten dichten SiC-Probe

Anschließend wurden diese bei 750°C in einem Ofen unter ruhender trockener Luft zur Verbrennung des Rußes auf einem Probenhalter aus CM-SiC geglüht. Nach 15 min wurden die Proben aus dem heißen Ofen entnommen und im Exsikkator abgekühlt. Diese Prozedur wurde bis zu fünfmal wiederholt. Anschließend wurden die Proben mit dem Rasterelektronenmikro-

skop untersucht, um Veränderungen der SiO_2 -Schicht, bedingt durch die Rußverbrennung, festzustellen. Die in der Abbildung 6.2 dargestellten REM-Aufnahmen zeigen die Oberfläche der Proben vor (oben) und nach der Oxidation (unten). Es läßt sich sehr deutlich erkennen, daß die weder polierte noch geschliffene Oberfläche der unbehandelten Probe durch eine inhomogene SiO_2 -Schicht bedeckt wurde. Dabei kommen sowohl glatte als auch körnige Bereiche vor, die allerdings gleichmäßig auf der Probenoberfläche verteilt sind. Obwohl diese Schicht hauptsächlich aus Cristobalit (vgl. Abb. 5.13) besteht, ist auf der ganzen Probenoberfläche kein Aufreißen der Oxidschicht, etwa bedingt durch die allotrope Umwandlung des Cristobalits von der β - in die α -Modifikation, sichtbar.

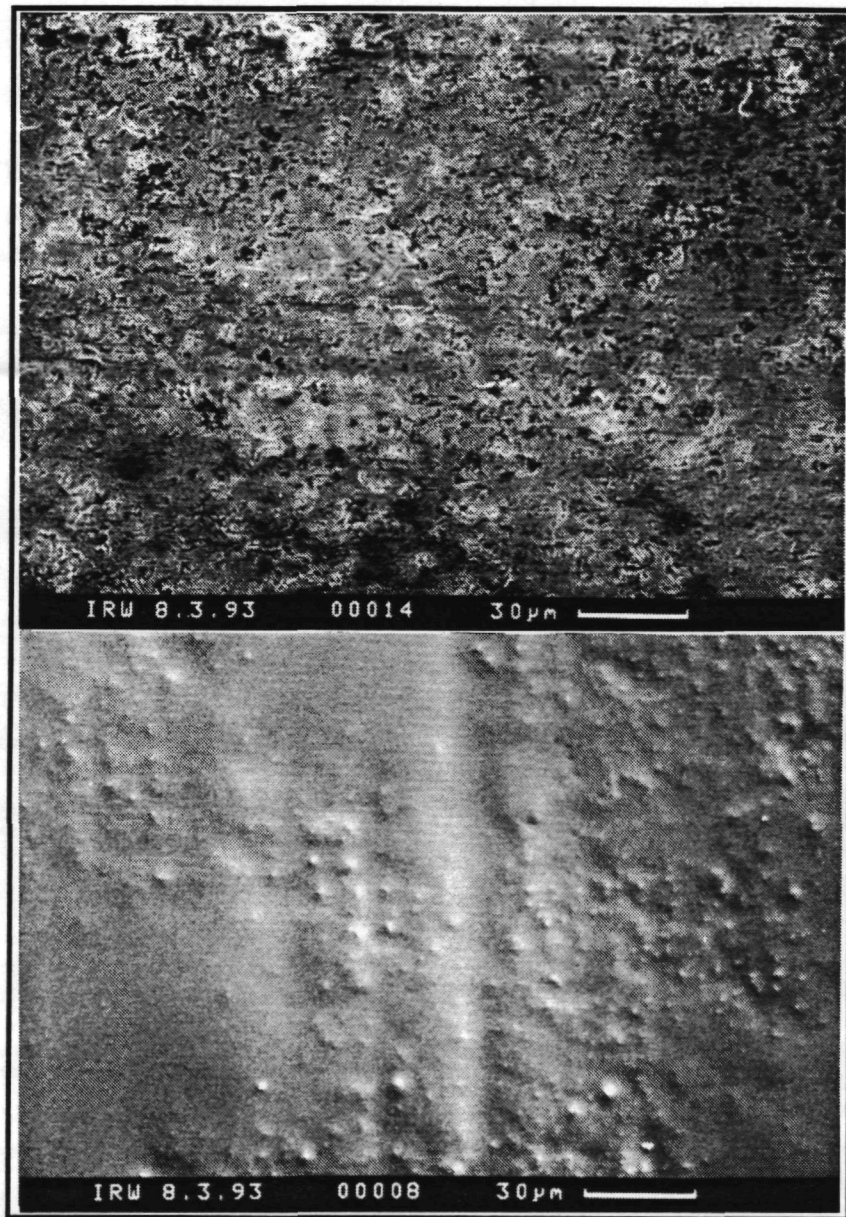


Abb. 6.2: REM-Aufnahmen einer unbehandelten und einer bei 1400°C 150 h oxidierten dichten SiC-Probe

Die REM-Aufnahmen der nächsten Abbildung (6.3) dokumentieren den Zustand der Siliciumdioxidschicht nach der Verbrennung des Rußes. Dabei zeigt sich, daß die SiO_2 -Schicht nach der einmaligen Berußung bzw. Regenerierung der Proben Risse aufwies, deren Bildung sicherlich ein Abkühleffekt ist und daher nicht als Folge einer möglichen Reaktion zwischen Ruß und Siliciumdioxid interpretiert wird. Das läßt sich anhand der REM-Aufnahmen der Abbildung 6.4 bestätigen, wo die Oberflächen der Proben dargestellt sind, die mehrmals berußt und regeneriert wurden, wobei ein mehrmaliges Aufheizen und Abkühlen der Proben notwendig war. Während bei der einmalig berußten und regenerierten SiC-Probe nur wenige nicht aufgeplatze Risse vorhanden sind, zeigt die Probenoberfläche nach fünfmaliger Berußung und Regenerierung zahlreiche Risse (Abb. 6.4). Diese sind aufgerissen und netzwerkartig über die gesamte SiO_2 -Schicht verteilt. Es wurde sogar örtliches Abplatzen des SiO_2 -Oxidfilms beobachtet.

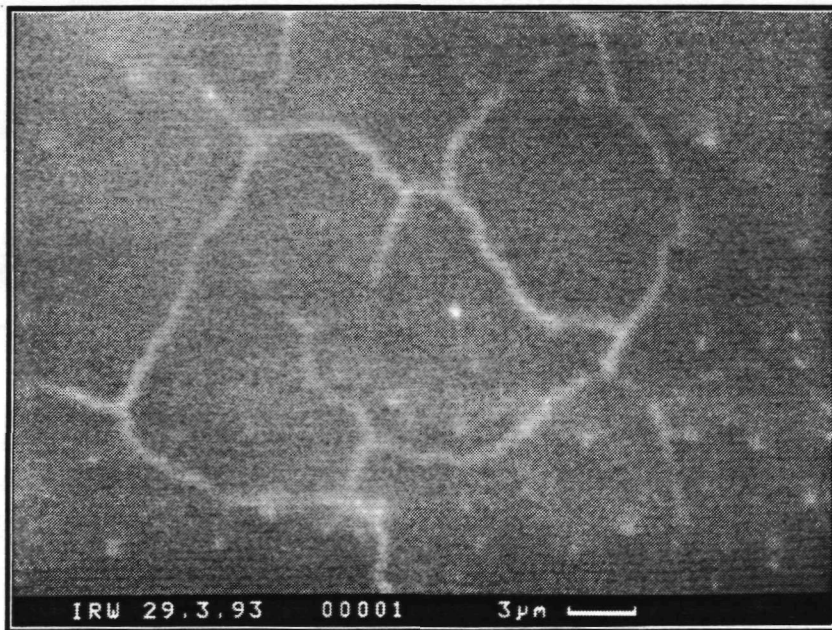


Abb. 6.3: REM-Aufnahmen einer einmal berußten und regenerierten SiC-Probe

Weitere Untersuchungen über den Einfluß der Rußverbrennung auf die SiO_2 -Schicht wurden im Hinblick auf die Ergebnisse der Luftdurchlässigkeitsuntersuchungen, die auf keine Veränderung im Gefüge des Filters infolge der Rußverbrennung hindeuten, nicht unternommen. Man kann aber davon ausgehen, daß die in den Poren und Porenkanälen des CM-Filtermaterials gewachsenen SiO_2 -Schichten ähnliches Zyklierverhalten zeigen. Die Zahl der Risse, die aufgrund der Umwandlung des Cristobalits von der β - in die α -Modifikation zustande kommen, dürfte viel kleiner sein, da der Anteil der kristallinen Phase in den oxidierten grobporigen Proben im Vergleich zu den dichten Proben deutlich geringer ist (vgl. Diffraktometeraufnahmen der Abbildungen 5.11 und 5.13, S. 89ff). Es ist deshalb keine katastrophale Rißbil-

dung bzw. Rißausbreitung in der SiO_2 -Schicht im oxidierten Filtermaterial unter zyklischem Einsatz zu erwarten.

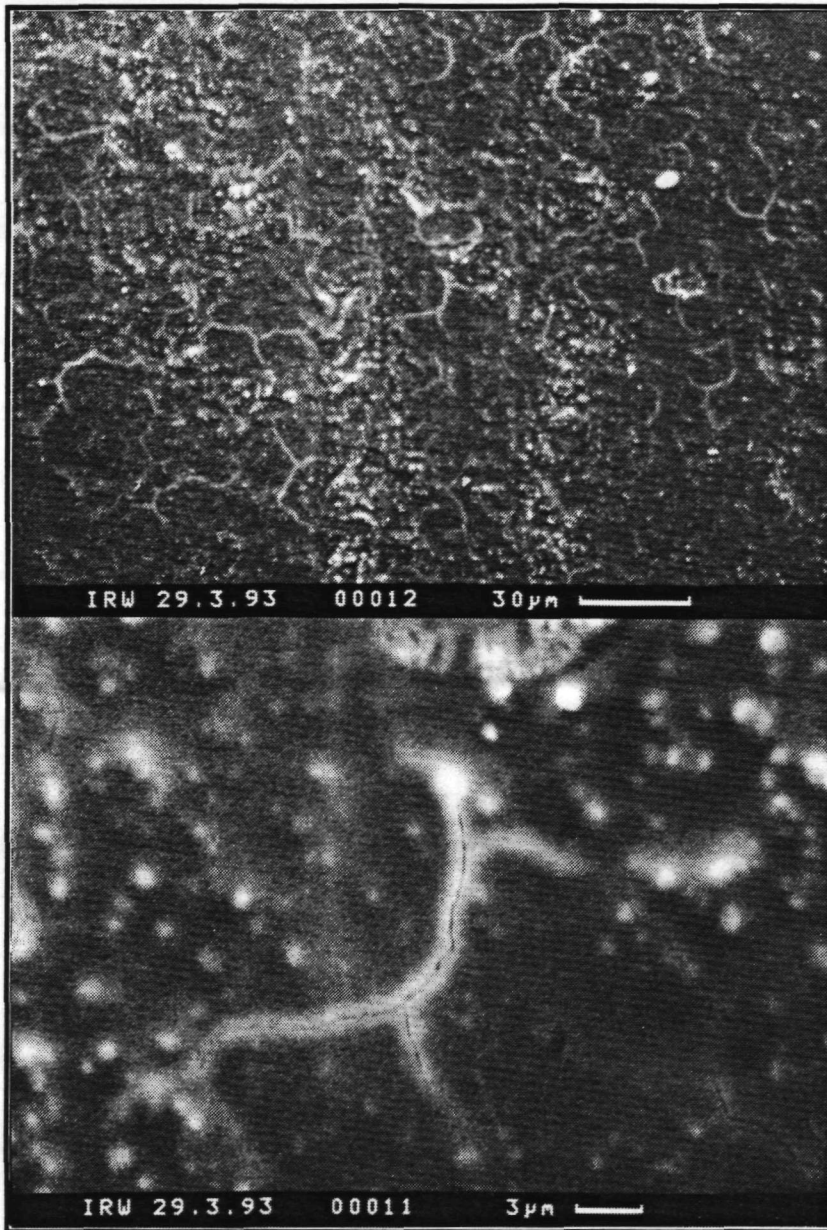


Abb. 6.4: REM-Aufnahmen einer fünfmal berußten und regenerierten SiC-Probe

7. Oxidationsmechanismus

Das Oxidationsverhalten von Siliciumcarbidwerkstoffen wird im Bereich der passiven Oxidation durch die Ausbildung einer schützenden SiO_2 -Schicht bestimmt. Dieses Schichtwachstum ist mit einem parabolischen Zeitgesetz gekoppelt. Das Ausmaß des oxidativen Angriffs hängt von der zur Verfügung stehenden reaktiven Oberfläche ab. Beim porösen Coat-Mix-SiC tritt zur geometrischen Oberfläche noch die weit größere innere Oberfläche hinzu. Sowohl an den Poren- und Porenkanalwänden als auch auf der Oberfläche bildet sich die SiO_2 -Schicht aus. An der geometrischen Oberfläche ist immer genügend Sauerstoff vorhanden, um die Oxidationsreaktion stattfinden zu lassen. Aufgrund der großen offenen und durchgehenden Porosität der hier untersuchten SiC-Materialien kann davon ausgegangen werden, daß genügend Sauerstoff ungehindert antransportiert wird, so daß die Proben vollkommen und gleichmäßig durchoxidiert werden (vgl. Kap. 5.3.2, S. 97ff). Fraglich bleibt jedoch, ob bei Poren oder entlang von Porenkanälen im Mikroporenbereich ebenfalls eine gleichmäßige Oxidation stattfindet. Dem Sauerstofftransport durch die Porenkanäle zum Reaktionsort kommt daher eine große Bedeutung zu. Die Diffusion des Oxidationsmittels durch den CM-SiC-Werkstoff mit sowohl mikro- als auch makroporöser Struktur erfolgt abschnittsweise sowohl durch große Gasporen als auch durch mikroporöse Feststoffschichten. Da die Diffusion in Gasen sehr viel schneller erfolgt als in den Feststoffschichten, wird das diffundierende Medium stets den Weg mit dem geringsten Feststoffanteil bevorzugen. In den Porenkanälen laufen zwei konkurrierende Prozesse ab [7.159]:

1. Der Antransport des Sauerstoffs durch Gasdiffusion ins Probeninnere
2. Der Verbrauch des Sauerstoffs durch Reaktion mit dem SiC zu SiO_2

Der mikro- bzw. makroporöse CM-Siliciumcarbidwerkstoff ist von einem regellosen Gitternetz kommunizierender Poren durchzogen. Modellhaft wird dieses Porensystem durch ein Bündel parallel angeordneter zylindrischer Poren ersetzt, deren Durchmesser innerhalb weiter Grenzen veränderlich ist. Wird aus dem Porenbündel eine einzelne Pore herausgeschnitten, wie es in Abbildung 7.1 getan ist, lassen sich die Verhältnisse bei diesem Prozeß der Diffusion und chemischen Reaktion an den Wänden erörtern [7.160]. Die Pore hat den Durchmesser d und die Länge L , mit x wird die axiale Koordinate bezeichnet. An der Stelle $x=0$ ist die Oberfläche des Siliciumcarbidkörpers. Das Ende ist bei $x=L$ erreicht. Es kann sich sowohl um ein geschlossenes als auch um ein offenes Porenende handeln, dessen Eigenschaften hinsichtlich der Diffusion durch spezielle Randbedingungen angegeben werden. Durch die große Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation kann es zur Sauerstoffverarmung des Porenkanals mit zunehmender Tiefe x kommen, bis schließlich die Sauerstoffkonzentration $c(x)$ nicht mehr ausreicht, um SiO_2 zu bilden. Dadurch würde es in der Nähe der Probenoberfläche zu einer immer stärker werdenden Verengung des Porenkanals kommen.

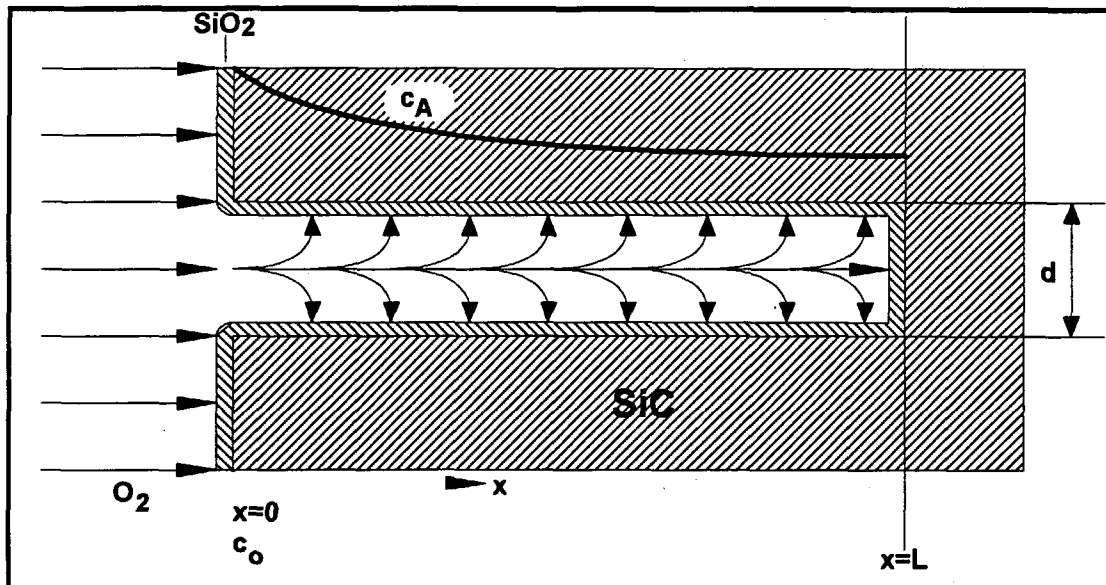


Abb. 7.1: Modellhafte Darstellung zur Erläuterung von Diffusion und heterogener chemischer Reaktion in einer Pore, [7.160]

Es wird angenommen, daß die Konzentration an der Poreneinfahrt bei $x=0$ mit c_0 zeitlich konstant ist. Diese Annahme ist bei einem umströmten Körper gerechtfertigt. Innerhalb des Porenkanals soll keine erzwungene oder freie Strömung auftreten. Diese Annahme ist unter praktisch üblichen Bedingungen stets erfüllt, da der Porendurchmesser sehr klein und ferner L sehr groß im Vergleich zu d ist.

Die Diffusion innerhalb der Pore ist durch Pfeile angedeutet. Die diffundierende Komponente dringt in axialer Richtung in die Pore ein und wird dann in die radiale Richtung umgelenkt, wodurch diese zur Porenwand gelangt. Der Mechanismus des Transportes der diffundierenden Stoffe in einem porösen Körper wird vom Charakter der Körperporosität und den Bedingungen des Diffusionsprozesses bestimmt [7.161]. Erfolgt die Diffusion aus dem Trägergasstrom und sind die Porendurchmesser größer als die mittlere freie Weglänge der diffundierenden Moleküle, so handelt es sich um *Normaldiffusion*, die mittels der Fickschen Gesetze beschrieben werden kann. Sind die Porendurchmesser wesentlich kleiner als die mittlere freie Weglänge der Moleküle so tritt *Knudsen-Molekularströmung* auf. Angesichts des weiten Porositätsspektrums von nm- bis zum mm-Bereich und der freien Weglänge des Sauerstoffs, die zwischen 10^{-5} und 10^{-6} cm liegt [5.151], erfolgt der Sauerstofftransport in den porösen CM-SiC-Materialien während der Oxidation sowohl durch *Normal-* als auch *Knudsen-Diffusion*. Aus diesem Grund wird die theoretische Deutung des Transport- und Reaktionsprozesses in dem porösen CM-SiC erschwert.

Die örtliche Sauerstoffkonzentration ist sowohl eine Funktion der axialen als auch der radialen Koordinate. Da der Durchmesser der Pore sehr klein ist, wird die Konzentrationsänderung in radialer Richtung gegenüber der in axialer Richtung vernachlässigt. Im stationären Fall muß

die Menge des in den Porenkanal eindringenden Sauerstoffs auch in der Pore reagieren. Die Bilanzgleichung für den Massenstrom und den Verbrauch der Reaktanden durch die Oxidationsreaktion im Volumenelement $r^2 dx$ läßt sich folgendermaßen formulieren [7.162]:

$$-\text{div} (-D \cdot \text{grad} C) - a \cdot R = 0 \quad (7.1)$$

mit den Randbedingungen $C=C_0$ für $x=0$ und $dC/dx=0$ für $x=L$. Darin ist a die Oberfläche pro Volumeneinheit des Porenkanals und R eine Reaktionsgeschwindigkeitsgröße. Für D und $T =$ konstant und mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k wird aus der Gleichung 7.1:

$$\frac{d^2 \psi}{d\eta^2} - h^2 \psi = 0 \quad (7.2)$$

mit:

$$a = \frac{2\pi \cdot r \, dx}{\pi \cdot r^2 \, dx} = \frac{2}{r}, \quad \psi = \frac{C}{C_0}, \quad \eta = \frac{x}{L}, \quad h = L \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k}{r \cdot D}} \quad (7.3)$$

mit den Randbedingungen $\psi=1$ für $\eta=0$ und $d\psi/d\eta = 0$ für $\eta=1$

Das Verhalten des Gesamtsystems hängt vom Parameter h ab, der als *Thiele-Parameter* bezeichnet wird [7.162]. Physikalisch gibt das Quadrat dieses Parameters das Verhältnis aus der Reaktions- und Diffusionsrate wieder und wird als die für die Kopplung von Diffusion und heterogener chemischer Reaktion in der Pore maßgebende Porenkennzahl bezeichnet [7.160]:

$$h^2 = \frac{2\pi \cdot r \cdot L \cdot k \cdot C_0}{\pi \cdot r^2 \cdot D \left(\frac{C_0}{L}\right)} = \frac{\text{Oberflächenreaktionrate}}{\text{Diffusionsrate}} \quad (7.4)$$

Die Lösung der Differentialgleichung (7.4) liefert das Konzentrationsprofil im Porenkanal. Für eine Reaktion 1. Ordnung lautet sie [7.160, 7.162]:

$$\psi = \frac{\cosh [h(1-\eta)]}{\cosh h} \quad (7.5)$$

$$C = C_0 \frac{\cosh \left[h \left(1 - \frac{x}{L} \right) \right]}{\cosh h} \quad (7.6)$$

Die praktische Nutzung einer Pore für die heterogene chemische Reaktion läßt sich durch den von *Thiele* [7.163] vorgeschlagenen Porennutzungsgrad ϕ_p kennzeichnen:

$$\phi_p = \frac{\tanh h}{h} \quad (7.7)$$

Mit steigendem ϕ_p nimmt die Verarmung des Oxidationsmediums im Innern der Pore, wobei im Bereich großer Werte der Porenkennzahl Diffusionshemmung vorliegt, da das Verhältnis L/d sehr groß und ferner die Reaktionsgeschwindigkeit groß im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit ist. In diesem Fall wird die Porenoberfläche nur zum Teil genutzt. Im Bereich niedriger Werte der Porenkennzahl liegt Reaktionshemmung vor, da L/d klein und die Reaktionsgeschwindigkeit klein im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit ist [7.160, 7.164]. Die Oberfläche eines Porenkanals kann nur dann vollständig mit SiO_2 bedeckt werden, wenn die mittlere Diffusionszeit t_D kleiner ist als die mittlere Reaktionszeit t_R , d. h. die für den Antransport des Oxidationsmediums benötigte Zeit ist kürzer als die Reaktionsdauer. Die Diffusionsdauer, in der ein bestimmter Diffusionsweg L zurückgelegt wird, läßt sich nach der bekannten Beziehung für das mittlere Verschiebungsquadrat berechnen:

$$t_D = \frac{L^2}{2D_k} \quad (7.8)$$

mit D_k = Knudsen - Diffusionskoeffizient

$$D_k = \frac{4}{3} \cdot r \cdot \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (7.9)$$

Die mittlere Reaktionszeit ergibt sich aus der Zeit, die benötigt wird, die im Porenkanal vorhandene Substanz umzusetzen. Vorhanden sind $\pi r^2 \cdot L \cdot c$ mol Sauerstoff. Unter der Voraussetzung, daß die porösen CM-SiC-Proben durchoxidiert sind, wird die mittlere Sauerstoffkonzentration c bei einem Konzentrationsverlauf gemäß der Gleichung (7.6) mit einem Thiele-Parameter von 1 durch c_0 festgelegt. Dies reicht aus, eine SiO_2 -Schicht der Dicke $d(\text{SiO}_2) = c \cdot r \cdot M / 2\rho$ zu bilden [7.159]. Dabei ist M das Molekulargewicht des Sauerstoffs und ρ die Dichte des Siliciumdioxids. Es wird vereinfachend eine ebene Geometrie mit der Porenoberfläche als gleichbleibender Reaktionsfläche angenommen. Mit dem parabolischen Oxidationsgesetz (vgl. S. 80) folgt für die Reaktionszeit t_R :

$$t_R = \frac{1}{k_p^*} \cdot d_{\text{SiO}_2}^2 \quad \text{mit} \quad k_p^* = \frac{k_p}{\rho^2} \quad (7.10)$$

Die Kombination der Gleichungen 7.8 und 7.10 führt mit der Bedingung $t_R = t_D$ zur maximalen Eindringtiefe L der Oxidation:

$$L = \sqrt{2 \cdot D_k \cdot \left(\frac{c \cdot r \cdot M}{2\rho} \right)^2 \cdot \left(\frac{1}{k_p^*} \right)} \quad (7.11)$$

In der Tabelle 7.1 sind die nach der Gleichung (7.11) errechneten Eindringtiefen der Reaktion für die zwei porösen CM-SiC-Materialien aufgelistet.

Tab. 7.1: Berechnete Eindringtiefe der Oxidation

Temperatur T / °C	Knudsen-Diffusions-koeffi- zient D_k / $m^2 \cdot s^{-1}$	Oxidationsgeschwindigkeits- koeffizient, k_p / $m^{-2} \cdot s^{-1}$		Eindringtiefe der Reaktion, L / mm	
		Grob	Fein	Grob	Fein
800	$1.793 \cdot 10^{-6}$	$1.38 \cdot 10^{-21}$	$5.52 \cdot 10^{-22}$	0.03	0.047
900	$1.874 \cdot 10^{-6}$	$7.23 \cdot 10^{-21}$	$1.43 \cdot 10^{-21}$	0.013	0.03
1000	$1.951 \cdot 10^{-6}$	$2.75 \cdot 10^{-20}$	$8.43 \cdot 10^{-21}$	0.007	0.013

Dabei wurde die Gleichung (7.11) auf Poren mit einem Radius vom 1.8 nm angewendet. Die errechneten Eindringtiefen der Oxidation liegen im Mikrometerbereich. Da solche Poren oder Porenkanäle praktisch sehr kurz sind und unter der Voraussetzung, daß die Knudsen-Diffusionsgeschwindigkeit sehr viel größer ist als die Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. Tab. 7.1), kommt man zum Schluß, daß bei Poren der Größenordnung von 1.8 nm eine Reaktionshemmung vorliegt. Solche Poren oder Porenkanäle, werden durch die Oxidation als erstes verschlossen, während dies bei größeren, die direkt an der Oberfläche der Probe münden, durch die Bildung einer SiO_2 -Schicht im Nanometerbereich nicht der Fall ist.

8. Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Klärung der Eignung eines hochporösen SiC-Materials in erster Linie bei der Ruß- und darüberhinaus bei der Hochtemperaturfiltration insbesondere hinsichtlich des Korrosionsverhaltens. Dazu wurde das Oxidationsverhalten sowohl eines porösen (feinporig) als auch hochporösen (grobporig) Siliciumcarbids untersucht. Begleitende Experimente über den Einfluß der Oxidation zum einen auf die physikalischen (Dichte, Porosität, spezifische Oberfläche, elektrische Leitfähigkeit) und zum anderen auf die mechanischen Eigenschaften (Biegefestigkeit, Gasdurchlässigkeit) rundeten die Zielsetzung dieser Arbeit ab.

Das Probenmaterial wurde nach dem im Institut für Werkstoffe der Energietechnik entwickelten Coat-Mix-Verfahren hergestellt und wies ein β -SiC: α -SiC-Verhältnis von 1.9 auf. Die Gesamtporosität des feinporigen Materials betrug ca. 48%, die des grobporigen ca. 60 %. Diese bestand für die feinporigen Proben aus Poren, die sich zwischen den Pulverkörnern ausbilden, während bei den grobporigen Proben zusätzlich aus den Zwickel- oder Lückenvolumina durch die Anordnung der Granulatkörner große Poren entstehen. Um die Oxidationsmechanismen dieser beiden SiC-Werkstoffe mit dem bekannten Mechanismus des dichten Siliciumcarbids vergleichen zu können, kamen parallel zu den porösen Materialien Proben eines von der Firma ESK stammenden dichten α -Siliciumcarbids zum Einsatz. In Anbetracht der bei der Rußfiltration zu erwartenden Einsatzbedingungen wurde das Oxidationsverhalten der oben aufgeführten Probenmaterialien in feuchter Luft bis zu Temperaturen von 1000°C und Zeiten bis zu 1350 h untersucht.

Die Thermogravimetrie ergab, daß die Reaktion des Siliciumcarbids mit den Komponenten der oxidierenden Atmosphäre zur Ausbildung eines festen Reaktionsproduktes in Form eines geschlossenen Oxidfilms mit einer Dicke im Nanometerbereich führt. Diese ist bei den grobporigen Proben fast doppelt so groß als bei den feinporigen Proben. Dadurch findet in keiner Weise eine korrosive Schädigung des SiC-Werkstoffs statt, die zur Desintegration des porösen SiC führen könnte. Die hierbei entstandenen relativen Werte der Massenzunahme sind einerseits von der zur Verfügung stehenden reaktiven spezifischen Oberfläche des Materials und andererseits von der Oxidationszeit und -temperatur abhängig. Die aus den Oxidationsraten ermittelten Aktivierungsenergien für das feinporige ($152 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und grobporige Coat-Mix-SiC ($170 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) sowie für das dichte SiC ($185 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) zeigen, daß bei allen drei Materialien der gleiche Oxidationsmechanismus vorliegt. Das Oxidationsverhalten wird nämlich durch die Sauerstoffpermeation durch die gebildete SiO_2 -Schicht bestimmt. Dies führt zu einem linear-parabolischen Wachstum der Oxidschichten mit der Oxidationszeit. Entsprechend der Arrhenius-Gleichung verläuft die Oxidation nach einem exponentiellen Temperaturgesetz. Da poröses, gasdurchlässiges SiC bisher kaum untersucht worden ist, können die errechneten Werte der Aktivierungsenergie aufgrund der vergleichbaren Größe der reaktiven spezifischen

Oberfläche nur mit der aus der SiC-Pulveroxidation verglichen werden. Daraus ergibt sich, daß die in dieser Arbeit errechneten Aktivierungsenergien zwischen den in der Literatur angegebenen Grenzen von 80 bis 210 kJ·mol⁻¹ für die Oxidation von Siliciumcarbidpulvern liegt. Folglich findet die in der Literatur dargestellte Modellentwicklung über das Wachstum und die Struktur des Siliciumdioxids bei der SiC-Pulveroxidation auch bei der Oxidation der hier untersuchten porösen SiC-Materialien Anwendung.

Die aus den diskontinuierlichen Oxidationsversuchen gemessenen Massenzunahmen der porösen SiC-Materialien entsprechen sehr geringen Oxidationsgraden. D. h. das Verhältnis aus dem verbrauchten zu dem ursprünglich vorhandenen Siliciumcarbid erreicht nur niedrige Werte, die im Falle der am stärksten oxidierten Proben in der Größenordnung von maximal 0.14 liegen. Das bedeutet, daß die unter diesen Bedingungen oxidierte Probe zu knapp 20 % aus Siliciumdioxid besteht. Dieses ist, wie auch bei den anderen Oxidationsversuchen, gleichmäßig über den Probenquerschnitt in allen Porenkanälen verteilt.

Aus den Gasdiffusions- und Reaktionsdaten sowie den jeweiligen Porencharakteristika konnte die maximale Eindringtiefe der Oxidation bei den unterschiedlichen Temperaturen abgeschätzt werden.

Durch die Ausbildung der dichten Siliciumdioxidschichten in den Hohlräumen der porösen SiC-Proben kommt es entsprechend der SiO₂-Menge und -Verteilung zur Verringerung des offenen Porenvolumens und damit zur Zunahme der Auftriebsdichte der Proben. Gleichzeitig nimmt nach der Oxidation die Dichte des porenfreien Feststoffanteils (SiC+SiO₂) der Proben als Folge der Siliciumdioxidbildung ab. Der Porenvolumenanteil, der am stärksten oxidierten Proben, der mit SiO₂ ausgefüllt wurde, beträgt für die feinporigen Proben ca. ein Viertel und für die grobporigen Proben nur ein Sechstel des gesamten offenen Porenvolumens. Folglich sind die Kanalporen, die an die äußeren geometrischen Oberflächen der Proben münden, trotz des um den Faktor 2 größeren Volumenbedarfs des gebildeten SiO₂ gegenüber dem verbrauchten SiC, nicht vollständig ausgefüllt. Somit ist noch genügend innere freie Oberfläche der Oxidation zugänglich.

Durch die innere Oxidation mit der Bildung einer glatten Oxidschicht an den Porenwänden wird die reaktive spezifische Oberfläche der feinporigen Proben erwartungsgemäß geringer. Dagegen wird bei den grobporigen Proben aufgrund des Wachstums einer grobkörnigen SiO₂-Schicht ein Anstieg der spezifischen Oberfläche beobachtet. Dabei wird die relative Oberflächenzunahme der grobporigen Proben mit steigender Oxidationstemperatur verlangsamt, während auf der anderen Seite die relative Oberflächenabnahme der feinporigen Proben beschleunigt wird. Folgerichtig wird bei dem grobporigen Material die bei den tieferen Temperaturen gebildete grobkörnige Struktur des SiO₂ durch die weitere Oxidation bei höheren Temperaturen ausgeglichen, während bei dem feinporigen Material weiterhin geschlossene glatte SiO₂-Schichten wachsen.

Die Raumtemperaturbiegefestigkeit der untersuchten porösen SiC-Werkstoffe wird primär von der vorhandenen Makroporosität bestimmt. Die Festigkeit der oxidierten Proben wird zusätzlich von den in der Oxidschicht existierenden Fehlern in Form von Poren oder Rissen sowie von den komplexen Spannungszuständen im Gefüge beeinflusst. Solche komplexe Spannungszustände entstehen durch Druck- und Zugspannungen. Druckspannungen werden durch Volumenzunahme infolge der Oxidbildung hervorgerufen. Zugspannungen werden hauptsächlich durch die Umwandlung des Cristobalits von der β - in die α -Modifikation sowie durch den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Oxids ($0.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) und des Substrats ($4.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) beim Abkühlen der Proben erzeugt. Die Biegefestigkeit ist ebenfalls abhängig von der Dichte der jeweiligen SiC-Materialien. In der Regel gilt, daß Materialien mit geringer Dichte bei gleichmäßig entwickelter Gefüge- und Porenstruktur auch eine relativ hohe Festigkeit erreichen können.

Durch eine relativ kurzzeitige Oxidation (6 Tage) erfahren alle SiC-Proben mit Ausnahme des dichten SiC-Werkstoffs bei allen Oxidationstemperaturen eine Festigkeitssteigerung, die bei weiterer Oxidation noch verstärkt wird. Der größte Anteil der Festigkeitssteigerung erfolgt allerdings in den ersten 6 Tagen der Oxidation, wobei keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit feststellbar ist. Es ist jedoch zu erwarten, daß es bei weiterer Oxidation trotzdem zu einem Festigkeitsverlust kommen kann, bedingt durch die Zunahme des gebildeten SiO_2 . Die Festigkeitszunahme, die bei den bei 1000°C am stärksten oxidierten Proben Werte bis zu ca. 50 % erreicht, ist vorrangig durch die Erhöhung des Spannungsintensitätsfaktors, hervorgerufen durch die Porenabrundung infolge der SiO_2 -Bildung, erklärbar. Inwieweit der in der Literatur zitierte Mechanismus der Festigkeitszunahme der Proben aufgrund der Bildung von Siliciumnitrid aus dem Stickstoff der Luft und dem freien Silicium der Proben verantwortlich ist, wurde nicht untersucht.

Bei den dichten SiC-Proben wird lediglich nur eine Verbesserung des Weibullparameters beobachtet. Diese kommt durch einen Ausgleich der von der mechanischen Bearbeitung stammenden Oberflächenfehler zustande.

Der Mikroporenanteil ($0 < r \leq 3.6 \text{ nm}$) nimmt mit der Oxidation zu, während der Anteil der Meso- ($3.6 \text{ nm} \leq r \leq 7.5 \text{ }\mu\text{m}$) sowie Makroporen ($r \geq 7.5 \text{ }\mu\text{m}$) abnimmt. Als erstes werden verständlicherweise durch die SiO_2 -Bildung offene Sackporen und Porenkanäle mit einem Radius zwischen 0 und 3.6 nm gefüllt. Daß der Mikroporenanteil nach der Oxidation trotzdem zunimmt, hängt mit der Tatsache zusammen, daß aus den Meso- und Makroporen durch die SiO_2 -Bildung Mikroporen entstehen.

Die durchströmbare Porosität, die mit ca. 20 % der offenen Gesamtporosität ausschließlich für die Luftdurchlässigkeit des Filters verantwortlich ist, bleibt durch die Oxidation (1350h bei 1000°C) unverändert. Dieses Ergebnis wird von den Luftdurchlässigkeitsuntersuchungen an SiC-Filterscheiben aus grobporigem Coat-Mix-Material bestätigt. Hierbei wird keine nen-

nenswerte Verschlechterung des Luftdurchflusses, als Funktion des Druckverlustes, nach der Langzeitoxidation (1000°C /1350 h) gemessen.

Durch die Bildung des elektrisch isolierenden Siliciumdioxids im Porenraum und vor allem an den Verbindungsbrücken der SiC-Körner kommt es zur Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit der porösen Proben. Dieser Effekt ist abhängig von der gebildeten Siliciumdioxidmenge und natürlich vom Gefüge, d. h. von der Dichte bzw. Porosität der Proben. Folgerichtig ist die beobachtete Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit bei dem grobporigen Material nach einer 840-stündigen Oxidation bei 1000°C stärker als bei dem feinporigen Material. Bei den dichten SiC-Proben ist die Oxidation nur mit einer verschwindend kleinen Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit verbunden.

Die aus den Leitfähigkeitsdaten ermittelte Aktivierungsenergie des Elektronentransportes zeigt, daß ein ähnlicher Leitfähigkeitsmechanismus vorliegt, der bei allen untersuchten SiC-Werkstoffen in zwei Temperaturabschnitte geteilt wird. Im ersten Temperaturabschnitt (RT bis ca. 500°C) überwiegt die, durch die Anwesenheit von Fremdatomen (Verunreinigungen) verursachte Störstellenleitung, während bei hohen Temperaturen die Eigenleitung dominiert. Dabei erfolgt der Elektronentransport durch Eigenleitung mit einer höheren Aktivierungsenergie als bei der Störstellenleitung.

Aus den Untersuchungen über das Verhalten der SiO₂-Schicht durch die Verbrennung des auf dem Filter abgelagerten Rußes konnten keine Veränderungen der Oberflächenstruktur des Siliciumdioxids festgestellt werden. Die nach der Rußverbrennung auf der Probenoberfläche erkennbaren Risse sind eindeutig auf Abkühleffekte zurückzuführen. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß der gebildete Siliciumdioxidfilm unter wiederholtem zyklischen Einsatz bei den typischen Regenerationsbedingungen der Rußfilter Risse bildet, die bei weiterem Einsatz nicht unbedingt vollständig ausheilen.

9. Literaturverzeichnis

- [1.1] E. Müller ; B. Wiedemann ; A.-W. Preuss ; H.-K. Schädlich
Diesel-Partikelfiltersystem mit additivgestützter Regeneration
Automobiltechnische Zeitschrift 91 (1989) 12, S. 674-679
- [1.2] B. Wiedemann ; B. Pöttner
Dieselabgasfilter
Fortschrittsberichte der DGK, Band 4 (1989), Heft 2, S. 171-180
- [1.3] E. Erben ; W. Schmiedeck ; W.-D. Klaunig ; E.-M. Reichle
Untersuchung zur Verminderung der Dieselpartikelemission von Nutzfahrzeugen mittels Schaumkeramik
Motortechnische Zeitschrift 49 (1988) 12, S. 511-512
- [1.4] T. Brandenburg
Auto und Umwelt
Autobild vom 18. Januar 1991 S. 18
- [1.5] D. Schobert-Schäfer ; J. Züribig ; R. Neufert ; H. Schmelz
Konzepte zur Dieselabgasreinigung
Proceedings ENVICERAM' 91, Keramik im Umweltschutz
Fortschrittsberichte der DGK, Band 7 (1992) Heft 2, S. 25-45
- [1.6] T. Brandenburg
Auto und Umwelt
Autobild vom 5. Januar 1987 S. 4
- [1.7] V. D. Rao ; J. E. White ; W. R. Wade ; M. G. Aimone ; H. A. Cikanek
Advanced Techniques for Thermal and Catalytic Diesel Particulate Trap Regeneration
SAE Paper No. 850014, 1985
- [1.8] E. Koberstein ; B. Engler ; R. Domesle ; H. Völker
Einsatz von Abgasnachbehandlungseinrichtungen
VDI-Berichte 559, S. 275-296, VDI-Verlag, Düsseldorf 1985
- [1.9] G. Lepperhoff
Verminderung von Partikeln im Abgas
VDI-Bericht 559, S. 99-115, VDI-Verlag, Düsseldorf 1985
- [1.10] H. Houben
Entwicklung eines Partikelfiltersystems mit Abgasvollstromregeneration für Dieselmotoren
Entwicklungsleitlinien in Kraftfahrzeugtechnik und Straßenverkehr
Forschungsbilanz 1991, TÜV-Rheinland 13-15 Mai, Dresden 1991
S. 17-31
- [1.11] W. Held
Wege zur Minderung der Partikelemission beim Stadtlinienbus
VDI-Bericht 559, S. 445-457, VDI-Verlag, Düsseldorf 1985

- [1.12] T. Brandenburg
Auto und Umwelt
Autobild vom 24. September 1990, S. 44-45
- [1.13] B. Wiedemann
Rußfiltertechniken für Fahrzeug-Dieselmotoren
VDI-Bericht 559, S. 139-155, VDI-Verlag, Düsseldorf 1985
- [1.14] P. Hofbauer ; B. Wiedemann
Abgasreinigung bei Lkw-Dieselmotoren kontinuierlich regenerierende Partikelfiltersysteme
RWTV-Schriftreihe 36, S. 11-18
- [1.15] F. J. Koch
Untersuchungen zur Beeinflussung des elektrischen Widerstandes von hochporösem Siliciumcarbid
Diplomarbeit, Fachhochschule Aachen, Juni 1993
- [2.16] E. H. P. Wecht
Feuerfest-Siliciumcarbid
Applied Mineralogy Bd. 11
Springer Verlag, Wien · New York 1977
- [2.17] R. Hamminger
Gefüge, Korngrenzen und Eigenschaften gesinterter und isostatisch heißgepreßter SiC-Werkstoffe
Dissertation Universität Karlsruhe, 1986
- [2.18] L. S. Ramsdell
Studies of Silicon Carbide
Am. Mineral. 32 (1947), S. 64
- [2.19] H. Salmang ; H. Scholze
Keramik - Teil 2: Keramische Werkstoffe
Springer Verlag, Berlin · Heidelberg · New York · Tokyo, 1983
- [2.20] W. Poch ; A. Dietzel
Die Bildung von Siliziumkarbid aus Siliziumdioxid und Kohlenstoff
Ber. DGK, Band 39 (1962), Heft 8, S. 413-446
- [2.21] H. Lühleich ; F.J. Dias ; P. Pflaum ; H. Nickel
Das Coat-Mix-Verfahren
KFA-Bericht Jül 1221 (1975)
- [2.22] U. R. Evans
The Corrosion and Oxidation of Metals: Scientific Principles and practical Applications
Edward Arnold Ltd, London
- [2.23] A. Rahmel ; W. Schwenk
Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen

- Verlag Chemie, Weinheim · New York 1977, S. 1-5
- [2.24] DIN 50900, Blatt 1
Beuth-Verlag, Berlin 1975
- [2.25] G. H. Frischat
Korrosion
Handbuch der Keramik, Gr. III P, S. 1-8
Verlag Schmid GmbH, Feiburg i. Brg, 1974
- [2.26] H. Kaufmann ; L. Jecklin
Grundlagen der anorganischen Chemie
S. 126-128, 9. Auflage
Birkhäuser Verlag, Basel · Boston · Stuttgart 1982
- [2.27] K. G. Nickel ; P. R. Quirnbach
Gaskorrosion nichtoxidkeramischer Werkstoffe
Technische Keramische Werkstoffe
Ed. J. Kriegesmann, Deutscher Wirtschaftsdienst Köln 1991, S. 1-76
- [2.28] O. Kubaschewski ; E. L. Evans ; C. B. Alcock
Metallurgical Thermochemistry
Pergamon Press, New York, 1979
- [2.29] A. Naoumidis
Theoretische Betrachtungen über die Stabilität nichtmetallischer Werkstoffe und ihre Bedeutung für die praktische Anwendung
Radex-Rundschau, Heft 1/2, (1983), S. 118-127
- [2.30] C. H. Wasserfuhr ; W. J. Quadackers ; H. Schuster ; H. Nickel
Einfluß geringer SO₂-Gehalte auf das Korrosionsverhalten von NiCrAl-Legierungen im Temperaturbereich von 1000-1100°C
Jül-Bericht, Jül-2362, Juni 1990
- [2.31] H. W. Grünling ; S. Leistikow ; A. Rahmel ; F. Schubert
Bedeutung von Oxidschichten für die moderne Hochleistungstechnik
In: Aufbau von Oxidschichten auf Hochtemperaturwerkstoffen und ihre technische Bedeutung, S. 7-32
Hrsg: A. Rahmel, DGM 1983
- [2.32] S. Leistikow
Thermodynamik und Kinetik der Oxidbildung
In: Aufbau von Oxidschichten auf Hochtemperaturwerkstoffen und ihre technische Bedeutung, S. 33-56
Hrsg: A. Rahmel, DGM 1983
- [2.33] F. Wilkinson
Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms
van Nostrand reinhold Co., 1980

- [2.34] F. J. Norton
Permeation of gaseous oxygen through vitreous silica
Nature, 191, (1961), S. 701
- [2.35] J. Schlichting
Oxygen transport through silica surface layers on silicon containing ceramic materials
High Temperatures - High Pressures, 14 (1982), S. 717-724
- [2.36] J. D'Ans ; E. Lax
Taschenbuch für Chemiker und Physiker
Bd. 1: Makroskopische physikalisch-chemische Eigenschaften
3. Aufl., Springer Verlag, Berlin · Heidelberg · New York, S. 111, 1967
- [2.37] J. Schlichting
Heißkorrosionsverhalten von SiC und Si₃N₄ im Brennergas
Werkstoffe und Korrosion, 26 (1975), 10, S. 753-758
- [2.38] R. Ebi
Hochtemperaturoxidation von Siliciumcarbid und Siliciumnitrid in technischen Ofenatmosphären
Dissertation Universität Karlsruhe, 1973
- [2.39] R. Haul ; G. Dümbgen
Untersuchung der Sauerstoffbeweglichkeit in Titandioxyd, Quarz und Quarzglas mit Hilfe des heterogenen Isotopenaustausches
Zeit. Elektrochem. 66 (1962), S. 636-641
- [2.40] G. H. Frischat
Diffusion
Handbuch der Keramik, Gr. III N, S. 1-10
Verlag Schmid GmbH, Feiburg i. Brg, 1972
- [2.41] K. Motzfeld
On the Rates of Oxidation of Silicon and of Silicon Carbide in Oxygen, and Correlation with Permeability of Silica Glass
Acta Chem. Scand. 18 (1964), S. 1596-1606
- [2.42] P. R. Quirnbach
Hochtemperaturgaskorrosion von SiC in C-H-O Atmosphären
Dissertation Universität Stuttgart, 1992
- [2.43] M. Billy
The kinetics of gas-solid reactions and environmental degradation of nitrogen ceramics
In: Riley, F.L. (Ed.) Progress in Nitrogen Ceramics
Martinus Nijhoff Pub., Boston, (1983), S. 403-419
- [2.44] A. Denis ; E. A. Garcia
Model to Simulate Parabolic Followed by Linear Oxidation Kinetics
Oxidation of Metals 29 (1988), S. 153-167

- [2.45] B. E. Deal ; A. S. Grove
General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon
J. Appl. Phys. **36** (1965), S. 3770-3778
- [2.46] S. C. Singhal
Thermodynamic Analysis of the High-Temperature Stability of Silicon Nitride and Silicon Carbide
Ceramurgia Intern. **2** (1976) S. 123-130
- [2.47] E. Fitzer ; R. Ebi
Kinetic Studies on the Oxidation of Silicon Carbide
Proceedings Silicon Carbide-1973.
Univ. South Carolina Press 1974 Columbia, S. 320-328
- [2.48] Yu. G. Gogotsi ; V. A. Lavrenko
Corrosion of High-Performance Ceramics
Springer Verlag 1992, S. 26-35
- [3.49] J. Schlichting
Siliziumcarbid als oxidationsbeständiger Hochtemperaturwerkstoff
Oxidations- und Heißkorrosionsverhalten, I und II
Ber. Dtsch. Keram. Ges. **56** (1979), Nr. 8 und Nr. 9, S. 196-200 und 256-261
- [3.50] G. H. Schiroky
Oxidation Behaviour of Chemically Vapor Deposited Silicon Carbide
Adv. Ceram. Mat. **2** (1987), S. 137-141
- [3.51] G. Wiebke
Die Oxydation von Siliziumcarbid
Ber. Dtsch. Keram. Ges. **37** (1960), S. 219-226
- [3.52] R. F. Adamsky
Oxidation of silicon carbide in the temperature range 1200 to 1500°C
J. Phys. Chem. **63** (1959), S. 305-307, nach [3.49]
- [3.53] Z. Zheng ; R. E. Tressler ; K. E. Spear
Oxidation of Single Crystal Silicon Carbide
J. Elektrochem. Soc. **137** (1990), S. 854-858, nach [2.27]
- [3.54] P. J. Jorgensen ; M. E. Wadsworth ; I. B. Cutler
Oxidation of Silicon Carbide
J. Am. Ceram. Soc. **42** (1959), S. 613-616
- [3.55] B. Frisch ; W.-R. Thiele ; R. Drumm ; B. Münnich
Oxidationsmechanismen des Siliziumcarbids im Temperaturbereich von 300°C bis 1300°C
cfi/Ber. DKG **65** (1988). No 8/9, S. 277-284
- [3.56] R. Ebi ; E. Fitzer ; K. J. Hüttinger
Oxidationskinetik von SiC-Pulver bei Temperaturen zwischen 1200 und 1600°C
High Temp. High Press. **4** (1972), S. 21-25

- [3.57] M Yoshimura ; J. Kase ; S. Sōmiya
Oxidation of Si_3N_4 and SiC by High Temperature-High Pressure Water Vapor
Conference: Ceramic Materials and Components for Engines
Lübeck-Travemünde, FRG, 14-17 April 1986, Verlag DKG, S. 529-536
- [3.58] H. Suzuki
A Study of the oxidation of pure silicon-carbide powders
J. Ceram. Assoc. Japan 65 (1957), S. 88-93
- [3.59] D. D. Khrycheva ; R. I. Bresker
Oxidation of silicon carbide powders
All-Union Institute of Refractories, Translated from Ogneupory, S. 582-583
Ogneupory 1969, Nr. 9, S. 57-59
- [3.60] D.- W. McKee ; P. A. Siemes
Oxidation Behavior of Particulate and Fibrous Silicon Carbide
Int. J. High Technology ceramics 4 (1988), S. 11-29
- [3.61] H. Suzuki
Effects of impurities on the oxidation of silicon carbide powders
J. Ceram. Assoc. Japan 67 (1959), S. 189-195 nach [3.49]
- [3.62] K. Konopicky ; I. Patzak ; H. Dohr
Studien über die chemischen und mineralogischen Verbindungen der Begleitkomponenten des SiC
Glas-Email-Kermo-Technik 23 (1972), S. 81-87 nach [3.49]
- [3.63] A. C. Lea
The oxidation of silicon carbide refractory materials
J. Soc. Glass Technol. 33 (1949), S. 27-50, nach [3.49]
- [3.64] G. Ervin, JR.
Oxidation Behavior of Silicon Carbide
J. Amer. Ceram. Soc. 41 (1958), S. 347-352
- [3.65] P. Schuster ; E. Gugel
Formation of cristobalite from silicon carbide
Mat. Res. Bull. 4 (1969), S. 311-320, nach [3.49]
- [3.66] R. C. A. Harris
Oxidation of 6H-alpha silicon carbide platelets
J. Am. Ceram. Soc. 58 (1975), S. 7-9, nach [3.49]
- [3.67] J. A. Costello ; R. E. Tressler
*Oxidation Kinetics of Silicon Carbide Crystals and Ceramics:
I, In dry Oxygen*
J. Am. Ceram. Soc. 69 (9) (1986), S. 674-681
- [3.68] M. J. Bennet ; G. H. Chaffey
*The Effect of Fission-Fragment Irradiation upon the Oxidation of Silicon
Carbide by Oxygen at 950°C*

- J. Nucl. Mat. **39** (1971), S. 253-257
- [3.69] I. S. Kaynarskiy ; E. V. Degtyareva
Oxidizability and methods for decreasing it in carborundum refractories
Ogneupory 1960, Nr. 2, S. 59-66
- [3.70] O. Rubisch ; R. Schmitt
Eigenschaften von Siliziumkarbid-Formkörpern verschiedener Dichte
Ber. Dtsch. Keram. Ges. **43** (1966), S. 173-179
- [3.71] V. M. Gropyyanov ; V. L. Kuznetsova ; V. I. Laptun
Investigation of the Oxidation Kinetics of Silicon Carbide Heaters
All-Union Institute of Refractories, Translated from Ogneupory, S. 388-394
Ogneupory 1970, Nr. 6, S. 52-57
- [3.72] L. U. J. T. Ogbuji
Oxidation of Polycrystalline Silicon carbide
Ceramics Int. **12** (1986), s. 173-178, nach [2.27]
- [3.73] J. Dongliang ; K. Gao ; P. Zhensu ; T. Shouhong ; M. Jieying ; K. Shumin
Oxidation Behaviour and High Temperature Strength of Hot-Pressed SiC with various Sintering Additives
Math. Sci. Monographs **38B** (1987), S. 1149-1158, nach [2.27]
- [3.74] J. Schlichting ; K. Schwetz
Oxidationsverhalten von gesintertem α -Siliciumcarbid
High Temperature - High Pressure **14** (1982), S. 219-223, nach [2.27]
- [3.75] Y. T. Hasegava ; K. Hirota
Studies on the oxidation behaviour of sintered silicon carbide ceramics
Ceramica **34**, (1988), S. 172-176, nach [2.27]
- [3.76] M. Maeda ; K. Nakamura ; M. Yamada
Oxidation Resistance Evaluation of Silicon Carbide Ceramics with various Additives
J. Am. Ceram. Soc. **72** (1989), S. 512-514, nach [2.27]
- [3.77] J. A. Costello ; R. E. Tressler ; I. S. T. Tsong
Boron Redistribution in Sintered α -SiC during thermal Oxidation
J. Am. Ceram. Soc. **64** (1981), S. 332-335, nach [2.27]
- [3.78] J. Li ; P. Eveno ; A. M. Huntz
Oxidation of SiC
Werkstoffe und Korrosion **41** (1990), S. 716-725, nach [2.27]
- [3.79] R. A. Giddings
Fabrications and properties of sintered silicon carbide
General Electric, Rep. No. **75CRD060** (1975), nach [3.49]
- [3.80] S. C. Singhal ; F. F. Lange
Effect of Alumina Content on the Oxidation of Hot-Pressed Silicon Carbide

- J. Am. Ceram. Soc. 58 (1975), S. 433-435
- [3.81] V. A. Lavrenko ; A. P. Pomytkin ; E. S. Lugovskaya
High-temperature oxidation of SiC in a glow-discharge oxygen plasma
Oxidation of Metals 10 (1976), S. 97-103, nach [3.49]
- [3.82] R. Kossowsky ; S. C. Singhal
Effect of grain boundaries on the properties of hot-pressed Si₃N₄ and SiC
In: J. J. Walter, J. H. Westbrook and D. A. Woodford: Grain Boundaries in Engineering Materials, Claitors Publ. Div. Baton Rouge, 1975, S. 275-287
nach [3.49]
- [3.83] J. Schlichting ; J. Kriegesmann
Oxidationsverhalten von heißgepreßtem Siliciumcarbid
Ber. Dtsch. Keram. Ges. 56 (1979), S. 72-75, nach [2.27]
- [3.84] S. C. Singhal
Oxidation kinetics of hot-pressed silicon carbide
J. Mater. Sci. 11 (1976), S. 1246-1253, nach [3.49]
- [3.85] J. E. Antill ; J. B. Warburton
Oxidation of silicon and silicon carbide in gaseous atmospheres at 1000°C to 1300°C
AGARD Conf. Proceedings No. 52, (reactions between gases and solids),
Paper No. 10, S. 10-10-12,
- [3.86] W. Bremen ; A. Naoumidis ; H. Nickel
Siliciumcarbid als Korrosionsschutzschicht auf grafitischen Werkstoffen für den HTR
KFA-Report Jül-1422, 1977, Diss. Technische Hochschule Aachen
- [3.87] W. Bremen ; A. Naoumidis ; H. Nickel
Oxidationsverhalten des pyrolitisch abgeschiedenen SiC unter einer Atmosphäre aus CO-CO₂-Gasgemischen
J. Nucl. Mat. 71, (1977), S. 56-64
- [3.88] P. J. Jorgensen ; M. E. Wadsworth ; I. B. Cutler
Effects of Water Vapor on Oxidation of Silicon Carbide
J. Am. Ceram. Soc. 44 (1961), S. 258-261
- [3.89] M. Maeda ; K. Nakamura ; T. Ohkubo
Oxidation of Silicon Carbide in a Wet Atmosphere
J. Mater. Sci. 23 (1988), S. 3933-3938
- [3.90] S. C. Singhal
Effect of Water Vapor on the Oxidation of Hot-Pressed Silicon Carbide and Silicon Nitride
J. Am. Ceram. Soc. 59 (1976), S. 81-82
- [3.91] R. E. Tressler ; J. A. Costello ; Z. Zheng
Oxidation of Silicon Carbide Ceramics

- Am. Soc. Met., Metals Park, Ohio, S. 307-314
Conference: Industrial Heat Exchangers, Pittsburgh, Pennsylvania
USA, 6-8 Nov. 1985
- [3.92] H. Cappelen ; K. H. Johansen ; K. Motzfeldt
Oxidation of Silicon Carbide in Oxygen and in Water Vapour at 1500°C
Acta Chemica Scandinavica A 35 (1981), S. 247-254
- [3.93] A. C. Lea
Oxidation of Silicon Carbide Refractory Materials
J. Soc. Glass Technol. 33 [150] 27-50T (1949);
Ceram. Abstr., 1951, S. 198f, nach [3.88]
- [3.94] K. Motzfeldt ; H. Cappelen ; K. H. Johansen
Vortrag Symposium on the Inorg. and Appl. Chem., London 1963, nach [2.38]
- [3.95] H. A. Schaeffer
Sauerstoff- und Siliciumdiffusion in silicatischen Gläsern
Habilitationsschrift, Universität Erlangen-Nürnberg, 1980
- [3.96] H. Scholze
Glas; Natur, Struktur und Eigenschaften
3. Auflage, Springer Verlag, Berlin · Heidelberg · New York · London · Paris,
Tokyo, 1988
- [3.97] E. N. Boulos ; N. J. Kreidl
Water in glass: a review
J. Can. Ceram. Soc. 41 (1972), S. 83-90
- [3.98] M. L. Hair
Hydroxyl groups on silica surface
J. Non-Cryst. Sol. 19 (1975), S. 299-309
- [3.99] G. Wiech ; E. Zöpf ; H. U. Chun ; R. Brückner
*X-Ray spectroscopic investigation of the structure of silica, silicates
and oxides in the crystalline and vitreous state*
J. Non.-Cryst. Sol. 21 (1976), S- 251-261
- [3.100] B. E. Deal ; D. W. Hess ; J. D. Plummer ; C. P. Ho
Kinetics of thermal oxidation of silicon in O₂/H₂O and O₂/Cl₂ mixtures
J. Electrochem. Soc. 125 (1978), S. 339-346
- [3.101] T. Nakayama ; F. C. Collins
*Kinetics of thermal growth of silicon dioxide films in water vapor-oxygen argon
mixtures*
J. Electrochem. Soc. 113 (1966), S. 706-713
- [3.102] P. J. Jorgensen ; M. E. Wadsworth ; I. B. Cutler
Effects of Oxygen Partial Pressure on Oxidation of Silicon Carbide
J. Am. Ceram. Soc. 43 (1960), S. 209-212

- [3.103] H. J. Engell ; K Hauffe
Influence of Adsorption Phenomena on Oxidation of Metals at High Temperatures
Metall, 6 (11/12), (1952), S. 285-291, nach [3.88]
- [3.104] M. A. Cook ; A. G. Oblad
Dynamic Mechanism of Heterogeneous Catalysis
Ind. Eng. Chem., 45 (7) (1953), S. 1456-1461, nach [3.102]
- [3.105] G. Kohn ; J.M. Kolthoff
The thermal aging of Silica
In: E. Hemlin, Ed.: Festkrift Tillägnad J. Arvid Hedvall, Elanders
Boktryckeri AB, S. 97-116, (1948), Göteborg, nach [2.38]
- [3.106] C. N. Fenner
Die Stabilitätsbeziehungen der Kieselsäureminerale
Z. anorg. Chemie, 86 (1913), S. 133-197, nach [2.38]
- [3.107] W. R. Sosman
Trans. Brit. Ceram. Soc., 54 (1955), S. 655-670, nach [2.38]
- [3.108] K. Hübner
Chemical Bond and Related Properties of SiO₂
Phys. stat. Sol. (a), 40 (1977), S. 487-495, 46 (1978), S. 451-457
- [3.109] L. Pauling
The nature of silicon-oxygen bonds
Am. Mineral 65 (1980), S. 321-323, nach [3.96]
- [3.110] D. Lipinski; H.-E. Schwiete
Die Bildung des Cristobalits aus amorphem Siliciumdioxid unter verschiedenen Gasatmosphären
Tonind. -Ztg und ker. Rd., 88 (1964), S. 145-153
- [3.111] R. H. H. Pierce ; R. B. Austin
J. Am. Ceram. Soc. 19 (1936), S. 276-287, nach [3.110]
- [3.112] O. W. Flörke
Ber. DKG 33 (1956), S. 319-321, nach [3.110]
- [3.113] A. J. Leadbetter ; T. W. Smith
The α - β - transition in the cristobalite phases of SiO₂ and AlPO₄
II. Calorimetric studies
Phil. Mag. 33 (1976), S. 113-119
- [3.114] A. C. D. Chaklader
Particle Size Dependence of the Quarz-Cristobalite Transformation
Trans. Brit. Ceram. Soc. 63 (1964), S. 289-300
- [3.115] F. E. Wagstaff ; S. D. Brown ; I. B. Cutler
The influence of H₂O and O₂ atmospheres on the crystallisation of vitreous silica
Physics and Chemistry of Glasses 5 (1964), S. 77-81

- [3.116] W. Jost ; K. Hauffe
Diffusion, Methoden der Messung und Auswertung
2. Auflage, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1972
- [3.117] P. G. Shewmon
Diffusion in Solids
McGraw-Hill Book Co, Inc. New York · San Francisco · Toronto · London, 1963
- [3.118] K. Muellenbachs ; H. A. Schaeffer
Oxygen diffusion in vitreous silica - utilisation of natural isotopic abundances
Can. Miner. 15 (1977), S. 179-184, nach [3.95]
- [4.119] H. Nickel ; F.J. Dias ; K. Bach ; W. Best ; H. Simonis
Entwicklung von Heißgasfiltern aus Siliciumcarbid auf der Basis des Coat-Mix-Verfahrens
Abschlußbericht zum BMFT-Verbundprojekt 03 M 2001 D7
- [4.120] J. Kriegesmann
Beitrag zum Sintermechanismus von Siliciumcarbid
Keram. Zeitschrift 38 (1986), Nr. 10, S. 606-608
- [4.121] M. Dienz
Zur Kinetik der Wasserdampf-Oxidation von Kohlenstoff
Diplomarbeit, Fachhochschule Aachen, 1987
- [4.122] Betriebsbuch der Fa. Cahn Instrument Co. für die Elektrowaage
Typ Cahn RH
- [4.123] DIN 51 110 Teil 1 u. 2
Entwurf für die Prüfung von keramischen Hochleistungskeramiken
4-Punkt-Biegeversuch bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen
- [4.124] Georg Fischer AG
Bedienungsanleitung für den Festigkeitsprüfapparat (PFG) und der Hochdruckvorrichtung (PHD)
Schaffhausen, Schweiz
- [4.125] L. Funk
Anpassung eines Festigkeits-Prüfapparates zur Bestimmung der Druck- und Biegebruchfestigkeit sowie des statischen Elastizitätsmoduls von graphitischen Werkstoffen
Ingenieurarbeit, Fachhochschule Aachen, April 1979
- [4.126] M. Kampel ; F.J. Dias
Konzipierung und Bau einer Apparatur zur Messung der Luftdurchlässigkeit poröser Körper
IRW-TN-38/92
- [4.127] D. Vogt
Systemanalytische Betrachtung der Staubfiltration und ihre Anwendung auf die Hochtemperaturentstaubung mit Coat-Mix-Siliciumcarbidfiltern

- Dissertation, Technische Universität Berlin, 1990
- [4.128] I. Thümmler
Sintering and High Temperature Properties of Si_3N_4 and SiC
Mat. Sci. Res. 13, (1980), S. 247-277
- [4.129] L. Zagar
Über die Textur von feuerfesten Baustoffen
Ber. Dtsch. Keram. Ges. 35 (1958), S. 294-301
- [4.130] A. E. Scheidegger
The Physics of Flow Through Porous Media
University of Toronto Press, 3rd Edition 1974
- [4.131] IUPAC
Manual of Symbols and Terminology
Pure and Applied Chemistry 31 (1972), S. 579
- [4.132] W. Delle ; G. Haag ; H. Hoven ; H. Schiffers
Verfahren zur Charakterisierung von Preß- und Sinterkörpern
IRW - IB-1/70, Mai 1970
- [4.133] S. Brunauer ; P.H. Emmett ; E. Teller
J. Amer. chem. Soc. 60 (1938), S. 309
- [4.134] B. Frisch ; W.-R. Thiele
A Measuring Method for the Determining of Density, Specific Surface Area and Porosity of Powders and Compacted Bodies
powder metallurgy international 18 (1986), S. 17-21
- [4.135] R. Johne ; D. Severin
Die Oberflächenmessung mit dem Areameter
Chemie-Ing.-Techn. 37 (1965), S. 57-61
- [4.136] R. Haul ; G. Dümbgen
Vereinfachte Methode zur Messung von Oberflächengrößendurch Gasadsorption
Chemie-Ing.-Techn. 32 (1960), S. 349-354
- [4.137] R. F. Pabst
Konventionelle Festigkeitsbetrachtungen bei keramischen Werkstoffen und deren Fehlermöglichkeiten
Ber. Dtsch. Keram. Ges. 54 (1977), Nr. 12, S. 219-226
- [4.138] W. Weibull
A Statistical Theory of the Strength of Materials
Ingeniörsvetenskap, Akademiens Handlingar 151 (1939)
- [4.139] H. Brauer
Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen
Verlag Sauerländer, Aarau/Frankfurt a. M., 1971

- [5.140] C. E. Mortimer
Chemie
4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1983
- [5.141] M. Billy ; P. Lortholary ; M.-H. Negrier
Influence des paramètres de frittage sur l'oxydation de céramiques à base d'oxynitride de silicium
Rev. int. Htes. Temp. et Réfract., 1978, vol. 15, S. 15-22
- [5.142] F. F. Lange
Healing of Surface Cracks in SiC by Oxidation
J. Am. Ceram. Soc. 53 (1970), S. 290
- [5.143] P. Schuster
Über Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen Gefüge, temperaturabhängigen Eigenschaften und Phasenbildungen an keramischen Werkstoffen
Dissertation Technische Universität Clausthal, 1970
- [5.144] D. M. Mieskowski ; T. E. Mitchell ; A. H. Heuer
Bubble Formation in Oxide Scales on SiC
J. Am. Ceram. Soc. 67 (1) 1984, S. C-17-18
- [5.145] J. W. Edington ; D. J. Rowcliffe ; J. L. Henshall
The Mechanical Properties of Silicon Nitride and Silicon Carbide Part I: Materials and Strength
Powder Metall. Int. 7, No. 2 (1975), S. 82-96
- [5.146] R. W. Rice
Microstructure Dependence of Mechanical Behavior of Ceramics
In R. K. McCrone (Ed.): Treatise on Materials Science and Technology
Vol. 11, Academic Press, New York (1977), S. 199-381
- [5.147] R. Förthmann ; A. Naoumidis
Influence of high temperature corrosion by different gaseous environments on the bending strength of silicon carbide materials
Werkstoffe und Korrosion 41 (1990), S. 728-733
- [5.148] E. Ryshkewitch
Compression strength of porous sintered alumina and zirconia
J. Am. Ceram. Soc. 36 (2) (1953), S. 65-68
- [5.149] K. K. Schiller
Strength of porous materials
Cem. Concr. Res. 1 (1971), S. 419-422
- [5.150] P. Paulini
Zemethydratation und ihr Einfluß auf Betoneigenschaften im jungen Alter
Dissertation Universität Innsbruck, 1988
- [5.151] K. E. Zimens
Kennzeichnung, Herstellung und Eigenschaften poröser Körper

- In: Handbuch der Katalyse, 4. Band: Heterogene Katalyse I
Hrsg: G.-M. Schwab, Springer Verlag, Wien, 1943
- [5.162] E. Manegold ; K. Solf
Kolloid.-Z. 81 1937, S. 36, nach [5.161]
- [5.153] K. R. Jollst ; T. J. Hanratty
Transition to turbulence for flow through a damped bed of spheres
Chem. Eng. Sci. 21 1966, S. 1185-1190
- [5.154] P. Guillery ; R. Hezel ; B. Reppich
Werkstoffkunde für die Elektrotechnik
6. Auflage, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 1983
- [5.155] P. Dobrinski ; G. Krakau ; A. Vogel
Physik für Ingenieure
B.G. Teubner Stuttgart
4. Auflage 1976
- [5.156] Bergmann-Schaefer
Lehrbuch der Experimentalphysik
Band 6: Festkörper
Walter de Gruyter, Berlin · New York, 1992
- [5.157] H. Fischer
Werkstoffe der Elektrotechnik
3. Auflage, Hanser, München · Wien, 1987
- [5.158] H. Schaumburg
Halbleiter
Bd. 2: Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik
B.G. Teubner Stuttgart, 1991
- [7.159] F. Porz
Reaktionsgesintertes Siliciumnitrid: Charakterisierung, Oxidation und mechanische Eigenschaften
Report KfK 3375, 1982
- [7.160] H. Brauer
Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktionen
Sauerländer Verlag, Aarau · Frankfurt, 1971
- [7.161] D.P. Timofejew
Adsorptionskinetik
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1967
- [7.162] E. E. Retersen
Chemical Reaction Analysis
Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1965

- [7.163] E.W. Thiele
Relation between Catalytic Activity and Size of Particle
Ind. Engng. Chem. 31, No. 7 (1939), S. 916-920
- [7.164] E. Wicke
Porosität und katalytische Wirkung
Z. Elektrochem. 60 (1956), S. 774-782

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei den Herren M. Kappel und F. Koch für die Materialbereitstellung, experimentelle Unterstützung sowie ständige Diskussions- und Kooperationsbereitschaft.

Unser Dank gebührt weiterhin den Herrn Dr. E. Syskakis (Hilfestellung bei den elektr. Leitfähigkeitsmessungen), Herrn P. Lersch (Röntgendiffraktometrie), Herrn H. Görtz (Porositätsmessungen), Herrn V. Gutzeit (Metallographie), Herrn Dr. Wallura und Frau König (REM-Untersuchungen), Herrn Dr. Linke und Frau Harscheidt (qualitative Bildanalyse) sowie Frau M. Felden (Fotoarbeiten), die mit ihrer uneigenschränkten Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.