

Hochtemperaturverhalten von Mullit in unterschiedlichen Atmosphären: Wasserdampfkorrosion und Diffusionsprozesse

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation
von

Dipl. Geow. Nadine Karin Eils
geboren am 31.01.1979 in Stuttgart

2008

Referent: Prof. Dr. habil Hartmut Schneider
Korreferent: Priv. Doz. Dr. Claus H. Rüscher
Tag der Promotion: 30.01.2008

Zusammenfassung

Das Hochtemperaturverhalten von Mullit wurde in unterschiedlichen Atmosphären untersucht. Mulliteinkristalle und Schmelzmullite zeigten nach Experimenten in langsam fließender, wasserhaltiger Atmosphäre sowohl die Bildung strukturell gebundener Hydroxylgruppen im Kristall als auch eine Oberflächenkorrosion, die durch die Zersetzung des Mullits zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und volatilem $\text{Si}(\text{OH})_4$ gekennzeichnet ist. Beide Effekte wurden näher untersucht. Zur Analyse der Diffusionskinetik wurden an OH-haltigen 2/1-Mulliteinkristallen Ausheizversuche durchgeführt, wobei eine Anisotropie der Diffusion beobachtet wurde. Aus den daraus berechneten Diffusionskoeffizienten für die Diffusion parallel zur kristallographischen c-Achse des Mullits, die in der Größenordnung von $D_c(1200^\circ\text{C}) = 6,0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $D_c(1500^\circ\text{C}) = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ liegen, ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 235 kJ/mol, während für die Diffusion parallel zur a- bzw. b-Achse mit 469 kJ/mol eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie erforderlich ist. Die Kinetik der Oberflächenkorrosion von polykristallinen 3/2-Mullitkeramiken wurde anhand von Experimenten in reiner Wasserdampf-atmosphäre mit hoher Strömungsgeschwindigkeit im Temperaturbereich von 1100°C bis 1300°C untersucht. Aus der Quantifizierung des zeit- und temperaturabhängigen Korrosionsfortschritts, der über die Messung des oberflächennahen Siliziumoxidgehaltes bestimmt wurde, konnte eine Aktivierungsenergie von ca. 65 kJ/mol für die Zersetzung der 3/2-Mullitkeramiken abgeschätzt werden. Verunreinigungen aus der Ofenatmosphäre z. B. Magnesium oder Natrium, können die Korrosion jedoch erheblich beschleunigen. Die Korrosionsversuche an Mullitkeramiken lieferten zudem Hinweise auf eine Anisotropie der Korrosion. Diese Annahme konnte durch zusätzliche Experimente an 2/1-Mulliteinkristallen bestätigt werden.

Schlagwörter: Mullit, Wasserdampfkorrosion, Hydroxylierung

Abstract

The high temperature behaviour of mullite was investigated in different atmospheres. After experiments in slowly flowing, water rich atmosphere 2/1-mullite single crystals and polycrystalline fused mullite show the formation of structurally bonded OH groups in the bulk and surface corrosion characterised by the decomposition of mullite to α -alumina and volatile $\text{Si}(\text{OH})_4$. Both effects were investigated in detail. To analyse the diffusion kinetics, heating experiments were used to determine diffusion coefficients. A significant anisotropy of diffusion was observed. An activation energy for diffusion along the crystallographic c-axis of about 235 kJ/mol results from diffusion coefficients in the range from $D_c(1200^\circ\text{C}) = 6,0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ to $D_c(1500^\circ\text{C}) = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ and is much smaller than for diffusion along the crystallographic a or b axis, respectively (469 kJ/mol). Experiments in the temperature range from 1100 to 1300°C in rapidly flowing water vapour atmosphere were used to obtain information about the kinetics of surface corrosion of polycrystalline 3/2-mullite ceramics. The time- and temperature dependence of the corrosion progress was quantified by measuring the silicon content near the surface. From the quantification an activation energy of 65 kJ/mol was estimated for the decomposition of 3/2-mullite ceramics. The corrosion can be extremely accelerated by contamination from the furnace atmosphere such as sodium or magnesium. Corrosion experiments on mullite ceramics indicate an anisotropic behaviour. This assumption was supported by additional experiments on 2/1-mullite single crystals.

Keywords: mullite, water vapour corrosion, hydroxylation

Danksagung

Herrn Prof. Dr. H. Schneider (DLR, Köln) gebührt mein außerordentlicher Dank für die Themenstellung und Förderung dieser Arbeit, seine immer währende Diskussionsbereitschaft und die Übernahme des Referats.

Bei Herrn Priv. Doz. Dr. C. H. Rüscher (Leibniz Universität Hannover) bedanke ich mich sehr für die Betreuung der an der Universität Hannover durchgeführten Arbeiten, insbesondere für seine Unterstützung bei infrarotspektroskopischen Untersuchungen, seine stetige Diskussionsbereitschaft sowie für die Übernahme des Referats.

Den Mitarbeitern des Instituts für Mineralogie der Leibniz Universität Hannover und den Mitarbeitern des Instituts für Werkstoff-Forschung des DLR in Köln gilt mein Dank für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung. Insbesondere danke ich Herrn Dr. P. Mechnich (DLR, Köln) und Herrn Priv. Doz. Dr. M. Schmücker (DLR, Köln) für ihre Diskussionsbereitschaft sowie für ihre Hilfsbereitschaft bei der Durchführung der Korrosionsversuche und der anschließenden Charakterisierung der Proben mittels REM, TEM und RFA. Zudem danke ich ihnen besonders für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Für die Durchführung der Korrosionsversuche in langsam strömender wasserdampfhaltiger Atmosphäre danke ich Herrn Prof. Dr. S. Shimada (Universität Hokkaido). Herrn Prof. Dr. D. Günther (ETH Zürich) und Herrn Dr. I. Horn (Leibniz Universität Hannover) gilt mein Dank für die Durchführung der LAS-ICP-MS-Messungen.

Bei Herrn K. Baumann (DLR, Köln) und Herrn O. Dietrich (Leibniz Universität Hannover) möchte ich mich für die Probenpräparation bedanken. Für die Anfertigung orientiert geschnittener Einkristallplatten danke ich Herrn Dr. B. Hildmann (DLR, Köln) und für die Anfertigung der TEM-Proben danke ich Frau G. Paul.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gilt mein Dank für die finanzielle Unterstützung des Projekts (Schn 297/25-1).

INHALTSVERZEICHNIS

| | |
|--|-----------|
| <u>1 MULLIT - EIGENSCHAFTEN UND ANWENDUNG</u> | <u>1</u> |
| 1.1 Chemie und Kristallstruktur | 1 |
| 1.2 Technische Verwendung | 3 |
| 1.3 Korrosion in wasserhaltiger Atmosphäre | 4 |
| 1.4 Einbau von Hydroxylgruppen | 10 |
| <u>2 ZIELSETZUNG</u> | <u>12</u> |
| <u>3 EXPERIMENTELLE METHODEN</u> | <u>13</u> |
| 3.1 Probenherstellung | 13 |
| 3.2 Experimentelle Durchführung | 17 |
| 3.3 Instrumentelle Analytik | 23 |
| <u>4 CHARAKTERISIERUNG DER AUSGANGSMATERIALIEN</u> | <u>27</u> |
| 4.1 2/1- Mulliteinkristalle | 27 |
| 4.2 Schmelzmullite | 37 |
| 4.3 Polykristalline Mullitkeramiken | 39 |
| <u>5 EXPERIMENTE IN WASSERDAMPFHALTIGER ATMOSPHÄRE BEI GERINGER STRÖMUNGSGESCHWINDIGKEIT</u> | <u>40</u> |
| 5.1 Analyse der 2/1-Mulliteinkristalle | 40 |
| 5.2 Analyse der Schmelzmullite | 62 |
| <u>6 MOBILITÄT VON OH: WEITERFÜHRENDE EXPERIMENTE ZUR EIN- UND AUSDIFFUSION</u> | <u>65</u> |
| 6.1 Bildung von Hydroxylgruppen in 2/1-Mulliteinkristallen | 65 |
| 6.2 Wasserdampfkorrosion nach Eindiffusionsexperimenten | 67 |
| 6.3 Ausheizexperimente an OH-haltigen 2/1- Mulliteinkristallen | 70 |

| | |
|---|------------|
| 7 WASSERDAMPFKORROSION VON MULLIT BEI HOHER STRÖMUNGSGESCHWINDIGKEIT | 75 |
| 7.1 Korrosion von Mullitkeramiken | 75 |
| 7.2 Korrosion von 2/1-Mulliteinkristallen | 90 |
| 7.3 Kontaktbereich zwischen Mullit und Korund | 96 |
| 7.4 Einfluss von Verunreinigungen auf die Korrosion von Mullit | 99 |
| 8 DISKUSSION | 103 |
| 8.1 Diffusionsprozesse | 103 |
| 8.2 Oberflächenkorrosion | 109 |
| 8.3 Zusammenhang zwischen Diffusion und Oberflächenkorrosion | 115 |
| 9 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK | 117 |
| 10 LITERATURVERZEICHNIS | 119 |

1 Mullit - Eigenschaften und Anwendung

Mullit gehört zu der Mineralgruppe der Aluminosilikate und wurde in der Literatur erstmals von Bowen und Greig (1924) namentlich erwähnt und beschrieben. Als gesteinsbildendes Mineral tritt Mullit nur vereinzelt auf, da zu seiner Bildung hohe Temperaturen bei niedrigem Druck benötigt werden. Optimale Bildungsbedingungen sind z.B. im Kontaktbereich von heißem Magma und Al_2O_3 -reichen Sedimenten vorzufinden. Als Hauptbestandteil vieler Keramikwerkstoffe ist Mullit jedoch von großer technischer Bedeutung.

1.1 Chemie und Kristallstruktur

Mullit ist unter Atmosphärenbedingungen die einzige thermodynamisch stabile Phase im binären System Al_2O_3 - SiO_2 (Abbildung 1). Die Zusammensetzung von Mullit kann gemäß der allgemeinen chemischen Formel:



beschrieben werden, wobei das x in der Formel die durchschnittliche Anzahl an Sauerstoffleerstellen pro Elementarzelle angibt. Die Sauerstoffleerstellen entstehen infolge der Substitution von Silizium durch Aluminium zur Erhaltung der

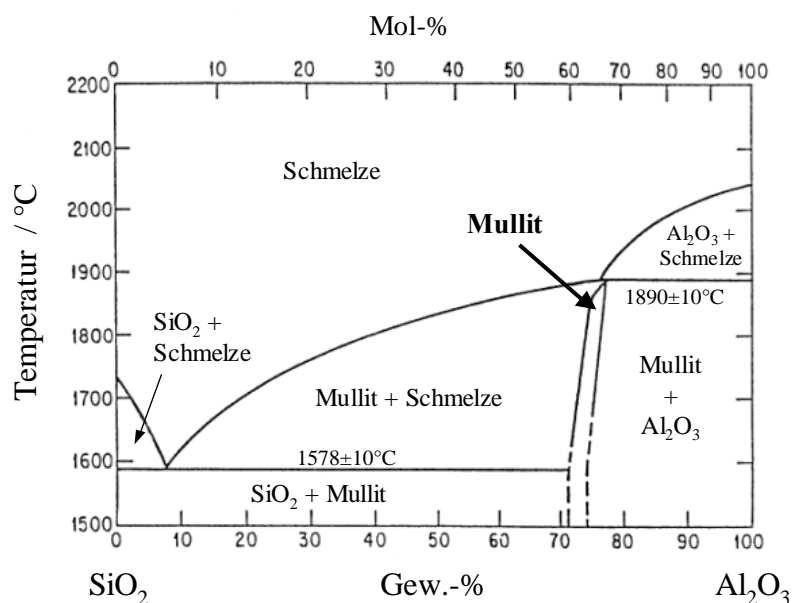


Abbildung 1: Phasendiagramm Al_2O_3 - SiO_2 (Klug, 1987)

Ladungsneutralität. Von besonderer Bedeutung sind insbesondere zwei Mullitzusammensetzungen, die aus der Literatur unter den Bezeichnungen 2/1-Mullit und 3/2-Mullit bekannt sind (vgl. Tabelle 1). Der 2/1-Mullit wird direkt aus der Schmelze gewonnen, während der 3/2-Mullit vorwiegend über Festkörperreaktionen hergestellt wird. Eine detaillierte Übersicht über die Herstellungsprozesse von Mullit bieten Komarneni et al. (2005).

Tabelle 1: Gegenüberstellung von 2/1-Mullit und 3/2-Mullit

| $\text{Al}_2[\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}]\text{O}_{10-x}$ | x = 0,4 | x = 0,25 |
|--|---|---|
| Bezeichnung | 2/1-Mullit | 3/2-Mullit |
| chemische Summenformel | Al_4SiO_8 | $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ |
| Oxidformel | $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ | $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ |
| Al_2O_3 [Mol-%] | 66,6 | 60,0 |
| SiO_2 [Mol-%] | 33,3 | 40,0 |
| Al_2O_3 [Gew.-%] | 77,2 | 71,8 |
| SiO_2 [Gew.-%] | 22,8 | 28,2 |
| Raumgruppe (orthorhombisch) | Pbam | Pbam |
| Gitterparameter [in pm] | a = 758 b = 768 c = 289 (Angel and Prewitt, 1986) | a = 755 b = 769 c = 289 (Saalfeld und Guse, 1981) |

In der Literatur werden noch weitere Variationen der Mullitzusammensetzung beschrieben, die von x = 0,17 (Cameron, 1977) bis zu x = 0,825 (Fischer et al., 1994) reichen. Bei den von der 3/2-Mullitzusammensetzung abweichenden chemischen Zusammensetzungen handelt es sich jedoch um thermodynamisch metastabile Phasen.

Die Mullitstruktur, entlang der kristallographischen c-Achse [001] und als Projektion auf die (001)-Ebene, ist in Abbildung 2 dargestellt. Entlang der c-Achse erstrecken sich über Kanten verknüpfte AlO_6 - Oktaederketten, die über ebenfalls parallel zur c-Achse verlaufende $(\text{Al},\text{Si})\text{O}_4$ -Tetraederdoppelketten miteinander

verbunden sind. Die Tetraederplätze sind ungeordnet mit Aluminium und Silizium besetzt, wobei Sauerstoffleerstellen die negative Überschussladung, die durch eine überwiegende Besetzung der Tetraeder mit Aluminium entsteht, kompensieren. Durch die Sauerstoffleerstellenbildung verschieben sich Aluminiumpositionen (T-Positionen), durch umklappen zweier gegenüberliegender Tetraeder auf sogenannte T*-Positionen. Dabei entstehen Sauerstoffpositionen mit niedrigerer Symmetrie, die nach Angel and Prewitt (1986) als O_c^* -Positionen bezeichnet werden. Diese neuen Sauerstoffpositionen sind jeweils von 3 AlO_4 -Tetraedern umgeben und bilden eine Konfiguration, welche in der Literatur vielfach auch als AlO_4 -Tricluster bezeichnet wird (Schmücker et al., 1996 und 2002a).

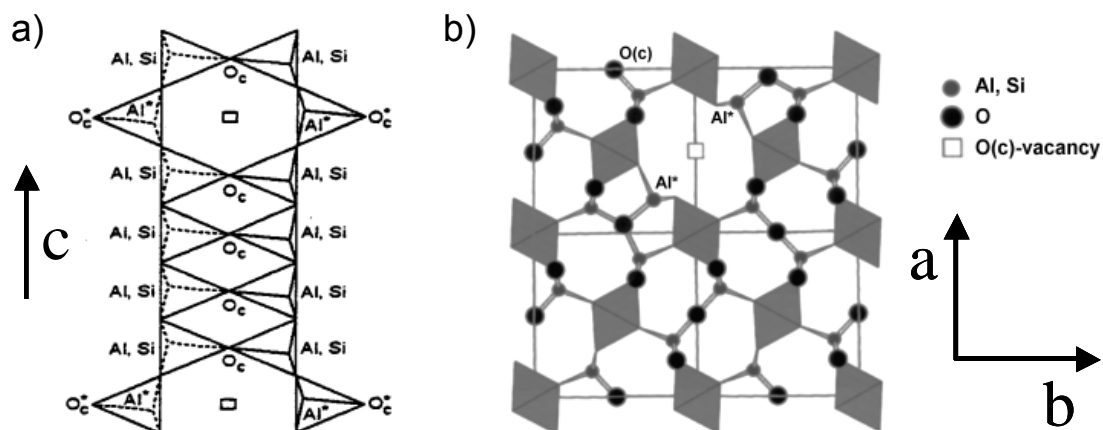


Abbildung 2: Darstellung der Mullitstruktur parallel zur kristallographischen c-Achse (a, Koithan, 1994) und als Projektion auf die (001)-Ebene (b, Schmücker et al., 2002b).

1.2 Technische Verwendung

Aufgrund seiner charakteristischen Eigenschaften

- hoher Schmelzpunkt (1890°C)
- hohe Kriechfestigkeit
- geringe Wärmeausdehnung
- geringe Wärmeleitfähigkeit
- hohe Korrosionsbeständigkeit unter oxidierenden Bedingungen

ist Mullit besonders interessant für Hochtemperaturanwendungen. Mullit ist Hauptbestandteil vieler Silikatkeramiken, wie Sanitärkeramik und Porzellan. Neben der Verwendung in der Feuerfestindustrie (z. B. für Mullitsteine und

Schamotte) wird Mullit auch in der Elektroindustrie und für optische Anwendungen eingesetzt. Schneider et al. (1994, 2005a) bieten ebenso wie Aksay et al. (1991) einen zusammenfassenden Überblick über die Eigenschaften und vielfältigen Einsatzmöglichkeiten des Mullits.

In der heutigen Zeit gewinnt die Entwicklung von keramischen Faserverbundwerkstoffen zunehmend an Bedeutung. Faserverstärkte Keramiken zeigen ein schadenstoleranteres Verhalten als monolithische Keramiken, wobei vor allem die Sprödigkeit deutlich reduziert ist. Aufgrund seiner hohen Kriechbeständigkeit ist Mullit als Faser- und Matrixbestandteil dieser Faserverbundwerkstoffe besonders geeignet. Schneider (2005a) fasst die Entwicklungen auf diesem Gebiet zusammen und zeigt zahlreiche Einsatzmöglichkeiten für mullitbasierte Faserverbundwerkstoffe auf.

Ein weiteres junges Einsatzfeld für Mullit wird von Lee et al. (1994 und 1996), Luthra (1997) und Basu und Sarin (2005a und 2005b) anhand ihrer Arbeiten über Schutzschichten aus Mullit dargelegt. Mullit wird hier als Oxidationsschutz für andere Keramiken wie Siliziumnitrid (Si_3N_4) und Siliziumcarbid (SiC) sowie für Verbundwerkstoffe, z.B. SiC/SiC , eingesetzt. Unter oxidierenden Bedingungen in statischer Atmosphäre kann die ursprünglich geringe Korrosionsbeständigkeit der nichtoxidischen Keramiken und Verbundwerkstoffe durch Mullitschutzschichten gesteigert werden, so dass Einsatztemperaturen von bis zu 1700°C ermöglicht werden (Fritze et al., 1998).

1.3 Korrosion in wasserhaltiger Atmosphäre

Das Korrosionsverhalten von Mullit in wasserhaltiger Atmosphäre ist von besonderem Interesse, da eine hohe Beständigkeit unter diesen Bedingungen die Einsatzmöglichkeiten von Mullit erheblich erweitern könnte. So beschreiben Filsinger et al. (1999), dass der Einsatz temperaturbeständigerer Materialien in Gasturbinen eine höhere Eintrittstemperatur ermöglichen würde, wodurch der Wirkungsgrad gesteigert und der Schadstoffausstoß reduziert werden könnte. Das Korrosionsverhalten von Mullit in strömender Atmosphäre ist bislang noch nicht umfassend untersucht worden, obwohl in den letzten Jahren verstärkt Arbeiten zu

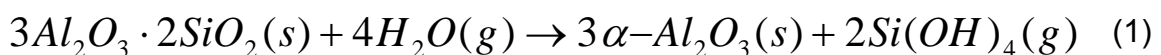
diesem Themenbereich erschienen sind. Im Mittelpunkt stehen dabei insbesondere Untersuchungen zum Korrosionsverhalten in Anwesenheit wasserhaltiger Heißgase.

Zum näheren Verständnis der Korrosion des Mullits können auch Arbeiten zum Korrosionsverhalten nichtoxidischer siliziumhaltiger Keramiken beitragen, die unter oxidierenden Bedingungen bei hohen Temperaturen eine passivierende SiO_2 Schutzschicht ausbilden. Opila et al. (1999a, 1999b, 2003a, 2003b) untersuchten das Korrosionsverhalten von Siliziumcarbid (SiC) und Siliziumnitrid (Si_3N_4) in strömender wasserdampfhaltiger Atmosphäre. Dabei zeigte sich, dass diese Keramiken in wasserhaltiger Atmosphäre keine Langzeitstabilität aufweisen, da die unter trockenen Bedingungen passivierende SiO_2 -Schicht durch Volatilisierung des Siliziums, in Form von gasförmigen Siliziumhydroxiden und Siliziumoxihydroxiden wie $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{SiO}(\text{OH})_2$ und $\text{SiO}(\text{OH})$, aufgelöst wird. Nach Opila (2004) spielt bei Temperaturen unterhalb von 1400°C die Bildung von $\text{Si}(\text{OH})_4$ eine dominante Rolle.

Opila (1994) zeigte zudem, dass Verunreinigungen aus der Ofenatmosphäre, z.B. Natrium, die Korrosion siliziumhaltiger Keramiken in wasserhaltiger Atmosphäre beschleunigen können, da der Wasserdampf einen verstärkten Transport von Verunreinigungen zur Probe ermöglicht. Jacobson (1989) untersuchte die Folgen der Ablagerung von Natriumsulfat (Na_2SO_4) auf die zum Oxidationsschutz eingesetzten Oxide, unter anderem SiO_2 . Natriumsulfat bildet unter Abgabe von SO_3 Natriumoxid (NaO_2), welches in Kontakt mit Siliziumdioxid eine natriumhaltige Silikatschmelze der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bildet. Die Ablagerung von Natriumsulfat führt somit zur Degradation der schützenden Siliziumoxidschicht. Der Einfluss von Natrium in Form von Natriumoxid auf die Korrosion von Mullit unter trockenen Bedingungen wurde im Jahre 1996 von Jacobson et al. an Keramikproben untersucht. Auf den Mullitkeramiken ist nach Experimenten bei 1000°C eine Schmelzschicht natriumaluminiumsilikatischer Zusammensetzung nachweisbar.

Das Verhalten von Siliziumnitrid und Siliziumcarbid unter Gasturbinenbedingungen, d.h. bei hohem Druck, hoher Temperatur und wasserdampfhaltiger Heißgasatmosphäre wird auch von Ferber et al. (1999) beschrieben. Es wurde eine Bildung von kristallinen (Cristobalit) und amorphen SiO₂-Schichten beobachtet, die aufgrund von Rissbildungen und Porosität keine Schutzfunktion erfüllen können und damit zu einer linearen Oxidationskinetik führen. Der Einfluss des Wasserdampfpartialdrucks auf die Oxidationsrate von Siliziumcarbid wurde von Tortorelli et al. (2003) untersucht, wobei die Autoren unter anderem zeigen konnten, dass ein hoher Wasserdampfpartialdruck die SiO₂-Bildung beschleunigt. Yuri und Hisamatsu (2003) haben den Einfluss unterschiedlicher Basisfaktoren auf die Korrosionsrate von Keramiken analysiert. Diese wird hauptsächlich durch den Wasserdampfpartialdruck, die Gastemperatur und die Reynoldszahl des Gasflusses innerhalb des Probenhalters beeinflusst. Aus diesen Erkenntnissen wurden Vorhersagen über die Korrosionsrate von Siliziumcarbid, Siliziumnitrid und Korund formuliert.

Erste Untersuchungen zum Verhalten von Mullit in strömender wasserhaltiger Atmosphäre wurden von Rüscher et al. (2002) durchgeführt. Dazu wurde ein 2/1-Mulliteinkristall bei einer Temperatur von 1600°C einer sehr langsam fließenden Gasatmosphäre aus 90% Argon und 10% H₂O ausgesetzt. Es wurde unter den gewählten Versuchsbedingungen eine Korrosion des Mullit durch Bildung von volatilen Siliziumhydroxiden erwartet, wie sie für andere SiO₂-haltige Phasen in wasserhaltiger Umgebung beschrieben wird (vgl. Opila, 1999a). Die für die Zersetzung des 3/2-Mullits in Anwesenheit von Wasserdampf bei hohen Temperaturen angenommene Gleichung wird in der englischsprachigen Literatur meist wie folgt formuliert:



s =solid, g = gaseous

Die vermutete Zersetzung des Mullits wurde unter diesen Bedingungen jedoch nicht beobachtet.

Lee (2000) untersuchte das Korrosionsverhalten von Mullitschutzschichten auf SiC-Keramik in wasserdampfhaltiger Atmosphäre. Dabei wurde eine Degradation der Mullitschutzschicht durch Bildung volatiler Siliziumhydroxide beobachtet. Infolge des Siliziumabtrags bildete sich an der Oberfläche des Mullits eine poröse Korundschicht. Zudem zeigten sich Risse in der Mullitschutzschicht durch die Wasserdampf bis an die Grenzschicht zum SiC gelangen konnte und dort zur Korrosion führte. Die Mullitschichten konnten die Schutzfunktion unter den gewählten Bedingungen daher nicht erfüllen.

Schneider (2005b) betont die Wichtigkeit der Hochtemperaturstabilität im Wasserdampf für viele technische Anwendungen. Beide Komponenten des Mullits, sowohl SiO_2 als auch Al_2O_3 können in Anwesenheit von Wasser Hydroxide bilden. Die höhere chemische Aktivität des Siliziums im Vergleich zum Aluminium führt zu einem verstärkten Abtrag von Silizium in Form von Si(OH) -Phasen, wobei Si(OH)_4 die dominierende siliziumhaltige Gasphase bildet. Für die Zersetzung von Mullit wird die bereits von Rüscher et al. (2002) angegebene Gleichung (1) angenommen, wobei hier betont wird, dass diese Reaktion in stationären Systemen diffusionskontrolliert abläuft und sich über der Probe eine Si(OH)_4 -reiche Gasschicht ausbildet, die wie eine Barriere wirken und den Mullit vor weiterer Korrosion schützen kann. Unterschiedliche Korrosionsgrade bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten könnten so zwanglos erklärt werden: Je höher die Strömungsgeschwindigkeit der umgebenden Gasphase, desto geringer wäre die Schutzwirkung der Si(OH)_4 -reichen Grenzschicht.

Ueno et al. (2005) beschreiben Korrosionsversuche an heißgepressten Mullitkeramiken in langsam fließender Gasatmosphäre (175 ml/min) aus 70 % Luft und 30 % Wasser bei Temperaturen von 1300°C bis 1500°C. Es wird die Bildung von Korund und die Volatilisierung von Silizium beobachtet. Die Mullitkeramiken zeigten nach den Versuchen ein höheres Gewicht, welches damit erklärt wird, dass der neu gebildete Korund soviel Wasser aufgenommen haben soll, dass der Gewichtsverlust durch die Abfuhr von Silizium in Form von Si(OH)_4 überkompensiert wird.

In einer später folgenden Veröffentlichung diskutieren Ueno et al. (2007), dass die Korrosion des Mullits in den zuvor beschriebenen Versuchen durch Natrium, welches aus den Mullitproben selbst stammen soll, beschleunigt wurde. Eine natriumhaltige Glasphase wurde in Poren nachgewiesen, die sich während der Korrosion in und unter der entstehenden porösen Korundschicht an der Oberfläche der Mullitprobe gebildet haben. Die Autoren weisen darauf hin, dass in Anwesenheit von Natrium die Bildung von Natriumsilikaten begünstigt wird, welche im Vergleich zum Mullit einen sehr niedrigen Schmelzpunkt unterhalb von 1000°C haben und daher unter den gewählten Versuchsbedingungen zum Aufschmelzen der natriumhaltigen Probenbereiche führen.

Fritsch et al. (2006) führten Langzeitkorrosionsversuche durch, um das Verhalten von Mullitkeramiken in Anwesenheit einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre in einem Temperaturbereich zwischen 1200°C und 1500°C zu untersuchen. Eine Korrosion der Mullitkeramiken wurde in Anwesenheit einer schnell strömender H₂O-haltigen Gasphase bereits bei einer Temperatur von 1200°C beobachtet. Die Korrosion erfolgt nach Fritsch et al. durch die Zersetzung des Mullits in Korund (α -Al₂O₃) und Si(OH)₄, welches mit dem Gasstrom abtransportiert wird und ein poröses Korundgerüst zurücklässt. Die beschriebenen Langzeitexperimente wurden in einem Gemisch aus H₂O, N₂, O₂ und CO₂ mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 m/s und Haltezeiten von 130 bis 145 h durchgeführt. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen die Bildung einer porösen Korundschicht an der Oberfläche einer Mullitkeramik, die nach 145 h bei 1500°C bereits eine Dicke von ca. 18 µm aufweist. Für die Korrosion wird eine lineare Reaktionskinetik beschrieben, deren Aktivierungsenergie aus den Masseänderungen der Mullitkeramiken bestimmt werden konnte und mit 78 +/-10 kJ/mol angegeben wird.

Schmücker et al. (2006) untersuchten die Korrosion von parallel zu (001) bzw. (010) orientierten 2/1-Mulliteinkristallen in schnell strömender (ca. 10 m/s) reiner Wasserdampf-atmosphäre. Nach drei Stunden bei 1200°C zeigten sich Korundkristalle auf den Oberflächen beider Mulliteinkristalle. Mittels Electron-Back-Scatter-Diffraction (EBSD) wurde die Orientierungsbeziehung zwischen

Korund und Mullit untersucht, wobei sich zeigte, dass sich die c-Achse der Korundkristalle [0001] bevorzugt senkrecht zur Mullitoberfläche ausrichtet, unabhängig von der Orientierung des Mullits. Dabei wurden jedoch Abweichungen von bis zu $\pm 20^\circ$ beobachtet, so dass nur von einer Vorzugsorientierung ausgegangen werden kann.

Schmücker et al. (2007) vergleichen in einer weiteren Arbeit die an 2/1-Mulliteinkristallen auftretende Korrosion mit der Korrosion von polykristallinen 3/2-Mullitkeramiken. Dazu wurden Experimente bei 1200°C mit Haltezeiten von 90 Minuten bis 3 Stunden unter schnell fließender (ca. 10 m/s) reiner Wasserdampfatmosfera durchgeführt. Für die Versuche wurden Einkristallplatten der Schnittlagen (010) und (001) sowie eine aus einem kommerziellen Mullitprecursor hergestellte Mullitkeramik verwendet. Die Mullitkeramik zeigt bereits nach 90 Minuten bei 1200°C einen selektiven Korrosionsangriff an der Oberfläche, d.h. nur einige Mullitkörner weisen deutliche Korrosionsspuren auf. Mittels Electron-Back-Scatter-Diffraction (EBSD-Messungen) konnte nachgewiesen werden, dass alle angegriffen Kristallflächen nahezu parallel zu (001) orientiert sind. Die parallel (hk0)-orientierten Kristallflächen scheinen dagegen von dem Korrosionsangriff weniger betroffen zu sein. Die optische Probenanalyse lässt keine signifikanten Unterschiede zwischen dem Korrosionsbild der beiden unterschiedlich orientierten Einkristallplatten erkennen, so dass bei Mulliteinkristallen offenbar keine Anisotropie der Korrosion auftritt. Schmücker et al. erklären die Unterschiede im Korrosionsverhalten von Mulliteinkristall und Mullitkeramik damit, dass die Einkristalle im Gegensatz zu der in den Experimenten verwendeten Mullitkeramik an Al_2O_3 übersättigt sind. Die Einkristalle können daher sofort überschüssiges Al_2O_3 als Korund ausscheiden, während bei der Keramik erst die Bildung von $\text{Si}(\text{OH})_4$, mit anschließendem Abtransport dieser Phase, zu einer Al_2O_3 -Übersättigung führt. Da die Bildung von $\text{Si}(\text{OH})_4$ anisotrop verläuft und bevorzugt an parallel (001)-orientierten Mullitflächen beginnt, zeigt die Korrosion der Mullitkeramiken im Vergleich zu der Korrosion der Einkristalle besonders im Frühstadium eine ausgeprägte Anisotropie.

1.4 Einbau von Hydroxylgruppen

Rüscher et al. (2002) konnten nach ihren Experimenten an 2/1-Mulliteinkristallen in wasserhaltiger Atmosphäre ($\text{Ar}/\text{H}_2\text{O} = 9:1$, langsam fließende Atmosphäre, 1600°C) keine signifikante Korrosion beobachten, beschreiben aber einen bis dahin noch unbekanntem Effekt, der mittels Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) nachgewiesen wurde. Die in Transmission gemessenen IR-Spektren zeigen deutliche OH-Banden. In Polarisation gemessene Spektren deuten zusätzlich darauf hin, dass diese OH-Gruppen im Mullit strukturell gebunden sind. Als mögliche Einbaureaktion wird der Austausch von Fremdkationen (z.B. Na^+), die im Mullit in geringen Mengen vorhandenen sein sollen, gegen Protonen postuliert.

Aus der Literatur ist bekannt, dass nominell wasserfreie Minerale OH-Gruppen oder Wasser einbauen können. Von Stalder und Skogby (2002) wurden IR-spektroskopische Untersuchungen an Enstatitkristallen durchgeführt. Die erhaltenen IR-Spektren zeigen deutliche OH-Banden. In weiteren Arbeiten von Stalder et al. (2003 und 2004) an Orthopyroxenen sowie von Ingrin et al. (1995) an Diopsidkristallen wird ebenfalls ein Nachweis von Hydroxylgruppen in nominell wasserfreien Mineralen erbracht. Besonders interessant sind auch Untersuchungen an Mineralen aus dem System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ wie Korund, Sillimanit, Andalusit, Disthen und Quarz. Kronenberg et al. (2000) konnten OH-Banden in IR-Spektren von Korundproben nachweisen und haben diese in ihrer Arbeit mit bereits aus der Literatur bekannten Daten verglichen. In IR-Spektren von Korund wurden bisher bis zu acht unterschiedliche OH-Banden im Wellenzahlenbereich zwischen 3163 und 3367 cm^{-1} beobachtet. Beran et al. (1989) führten IR-spektroskopische Untersuchungen an Sillimanit durch und konnten ebenfalls Hydroxylgruppen nachweisen. In Polarisation gemessene IR-Spektren von natürlichen Sillimaniteinkristallen zeigen im Wellenzahlenbereich zwischen 3205 und 3556 cm^{-1} vier charakteristische scharfe OH-Banden. Ebenso lieferten IR-spektroskopische Untersuchungen an Andalusit (Burt et al., 2006), Disthen (Wieczorek et al., 2004) und Quarz (Kronenberg, 1994) einen Nachweis für den Einbau von Hydroxylgruppen in nominell wasserfreie Minerale. Einen umfassenden Überblick über dieses Thema, eine Vorstellung bevorzugter

Analysemethoden sowie eine Zusammenfassung bisheriger Ergebnisse, bieten Keppler und Smyth (2006) in ihrer Monographie über Wasser in nominell wasserfreien Mineralen.

Zudem wurde beobachtet, dass sich der Einbau von OH-Gruppen in nominell wasserfreie Minerale negativ auf deren mechanische Eigenschaften auswirken kann. Kronenberg (1994) liefert einen Überblick über die bislang an Quarz durchgeführten Untersuchungen diesbezüglicher Auswirkungen. In Quarzeinkristallen wurden Wasserstoffgehalte zwischen 10 und 10^5 ppm nachgewiesen, während in mikrokristallinem Quarz und Calcedon bis zu zwei Gew.-% molekulares Wasser aufgenommen werden können. Obwohl die Wasserstoffkonzentrationen in Quarzeinkristallen häufig nur sehr gering sind, so können sich diese doch signifikant auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Kristalls auswirken, da sie die starken Si-O-Si-Bindungen unterbrechen. Dadurch werden Prozesse der inelastischen Verformung erleichtert, welches in der englischsprachigen Literatur häufig als „hydrolytic weakening“ beschrieben wird. Neben der Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften, wie z.B. der Rissfortpflanzung, des Spröbruchverhaltens und der duktilen Verformung, konnte eine Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeiten von Sauerstoff und Silizium in Quarzkristallen nachgewiesen werden. Castaing et al. (2000) konnten Auswirkungen des oberflächennahen Einbaus molekularen Wassers und interstitieller Wasserstoffeinlagerungen auf die mechanischen Eigenschaften von Korundeinkristallen und Korundkeramiken nachweisen. Im Vergleich zu „trockenen“ Referenzproben ist eine signifikante Verringerung der Verformungsfestigkeit zu beobachten. Bei den Einkristallen und grobkristallinen Proben zeigte sich eine Verringerung der Fließgrenze um den Faktor zwei, wobei dieser Effekt über eine Erhöhung der Beweglichkeit von Versetzungen erklärt wird. Feinkristalline Proben, mit einer Korngröße von 3 bis 5 μm zeigen sogar eine Verringerung der Fließgrenze um den Faktor sechs, da sich der Deformationsmechanismus von dem Versetzungsgleiten, welches unter trockenen Bedingungen zu beobachten ist hin zum Korngrenzengleiten unter hydrothermalen Bedingungen verändert.

2 Zielsetzung

In offenen Systemen mit strömender wasserdampfhaltiger Gasatmosphäre, wie sie z.B. in Brennkammern von Gasturbinen auftreten, wird an der Oberfläche polykristalliner 3/2-Mullitkeramiken eine Zersetzung in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und volatile Si-OH-Spezies beobachtet. Da diese Zersetzungsreaktion die Lebensdauer von mullitischen Werkstoffen begrenzt, sind weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet von besonderem Interesse.

Bisherige Experimente an 2/1-Mulliteinkristallen in langsam strömender wasserhaltiger Atmosphäre (Rüscher et al., 2002) führten zu keiner signifikanten Korrosion der Oberfläche. Dafür konnte ein anderer bislang noch unbekannter Effekt beobachtet werden. Durch die Behandlung in wasserhaltiger Atmosphäre kommt es in den nominell wasserfreien Mulliteinkristallen zur Bildung strukturell gebundener Hydroxylgruppen.

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der grundlegenden Mechanismen des Einbaus von Hydroxylgruppen, der Zersetzungsreaktion sowie deren gegenseitige Beeinflussung.

Informationen hinsichtlich der strukturellen Bindungen der Hydroxylgruppen in 2/1-Mulliteinkristallen sollten aus IR-spektroskopischen Untersuchungen gewonnen werden. Die OH-Konzentration sollte durch Behandlung der 2/1-Mulliteinkristalle in unterschiedlichen Atmosphären gezielt beeinflusst werden, um die Kinetik der Mechanismen, die zur Bildung der Hydroxylgruppen führen, bestimmen zu können.

Die Zersetzung von Mullit sollte hinsichtlich struktureller und kristallchemischer Effekte erfasst werden. Dabei sollte geklärt werden, welche Zersetzungsreaktionen ablaufen und ob diese strukturkontrolliert (anisotrop) verlaufen. An polykristallinen Mullitkeramiken sollten zudem Korngrenzeneffekte und der Einfluss von Korngrenzenphasen (Glasphasen) auf die Korrosion untersucht werden.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Probenherstellung

In dieser Arbeit wurden Mulliteinkristalle, Schmelzmullite und Mullitkeramiken verwendet. Die Keramikproben wurden am Institut für Werkstoff-Forschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) hergestellt, während die für diese Arbeit benötigten Einkristalle ebenso wie die Schmelzmullite bereits zu Beginn der Arbeit vorlagen.

3.1.1 Mullitkeramiken

Die Keramikproben wurden aus chemisch gefällten pulverförmigen Mullitprecursoren („SIRAL“, Hersteller: SASOL Deutschland, Brunsbüttel) hergestellt. Diese bestehen aus Pseudoböhmit (AlOOH) und amorphem SiO_2 . Der Hersteller gibt für die Ausgangsmaterialien einen Reinheitsgrad von mehr als 99,9% an. Im Anlieferungszustand sind die Pulver nanoskalig mit einer spezifischen Oberfläche von $> 200 \text{ m}^2/\text{g}$. Zur besseren Verarbeitbarkeit und Dehydroxylierung wurden die SIRAL-Pulver vor der Probenherstellung bei 950°C eine Stunde lang geglüht. Durch diesen Vorgang, der auch als „kalzinieren“ bezeichnet wird, wird der Pseudoböhmit in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ umgewandelt während SiO_2 amorph bleibt. Anschließend wurden aus den vorhandenen Mullitprecursoren die benötigten Pulvermischungen hergestellt. Tabelle 2 zeigt in einer Übersicht die $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnisse der in dieser Arbeit verwendeten Pulvermischungen.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Mullitkeramiken

| Keramik | MK1 (3/2-Mullit) | MK2 (mit überschüssigem SiO_2) |
|----------------------------------|-------------------------|---|
| Al_2O_3 / Gew.-% | 72 | 70 |
| SiO_2 / Gew.-% | 28 | 30 |

Die Keramik MK1 weist ein Verhältnis von drei Mol Al_2O_3 zu zwei Mol SiO_2 auf und entspricht somit dem technisch relevanten 3/2-Mullit. Die Keramik MK2 hat einen höheren SiO_2 -Gehalt und daher einen Anteil an freiem SiO_2 .

Die Pulvermischungen wurden jeweils zusammen mit Si_3N_4 -Mahlkugeln (Gewichtsverhältnis: Pulver/Mahlkugeln = 1/5) in PET-Flaschen gefüllt und in einer Planetenkugelmühle (Typ PM4, Retsch) für 20 Minuten bei 300 U/min trocken gemischt. Aus dem homogenisierten Pulver wurden anschließend Tabletten hergestellt. Dazu wurden ca. 0,8 g von der jeweiligen Pulvermischung eingewogen und in eine Press-Matrize mit einem Durchmesser von 16 mm gefüllt. Durch uniaxiales Pressen mit einem Druck von ca. 2 Tonnen wurde das Pulver zu Tabletten kompaktiert, die anschließend in einem Kammerofen vom Typ CeramAix (Hersteller: Agni, Aachen) unter Luftatmosphäre für zwei Stunden bei 1700°C gesintert wurden. Der Ofen wurde für den Sintervorgang mit 10°C pro Minute aufgeheizt und nach zweistündiger Haltezeit frei abgekühlt. In den Rand der gesinterten

Keramikproben wurde eine Nut gesägt um die Proben für die Versuche besser mit einem dünnen Platindraht am Probenhalter befestigen zu können (vgl. Abbildung 11, S. 21). Anschließend wurden die Proben auf einer Seite geschliffen und poliert. Abbildung 3 zeigt eine fertiggestellte Keramikprobe.



Abbildung 3: 3/2-Mullitkeramiken mit Nut

3.1.2 Schmelzmullit

Als Schmelzmullit wird ein polykristalliner Mullit bezeichnet, dessen chemische Zusammensetzung der eines 2/1-Mullits entspricht. Schmelzmullite bestehen somit aus mehreren meist unterschiedlich orientierten Mullitkörnern. Die Herstellung von Schmelzmullit erfolgt in einem Elektrolichtbogenofen. Der in dieser Arbeit verwendete Schmelzmullit wurde von der Firma Dynamit-Nobel in Troisdorf hergestellt. Vor dem Zuschneiden der in dieser Arbeit verwendeten Schmelzmullitplatten, wurden die Orientierungen der einzelnen Mullitkörner in den vorliegenden Schmelzmulliten mit Hilfe der Infrarotspektroskopie bestimmt. Die Schmelzmullite weisen eine ausgeprägte Textur auf. Die durch die Korngrenzen

erzeugte Streifung der Proben verläuft parallel zur kristallographischen c-Achse der einzelnen Mullitkristalle (Abbildung 4). Beim Zuschneiden der ca. 3 x 5 x 1 mm großen Platten aus dem Rohmaterial wurde darauf geachtet, dass die Streifung und somit die c-Achse immer parallel zur Plättchenoberfläche liegt (s. Abbildung 20, S. 34). Sowohl die Ober- als auch die Unterseiten der zugeschnittenen Platten wurden anschließend geschliffen und anpoliert.



Abbildung 4: Schmelzmullite mit charakteristischer Streifung

3.1.3 Einkristalle

Die in dieser Arbeit verwendeten Einkristallproben wurden drei verschiedenen 2/1-Mulliteinkristallen entnommen. Zwei dieser Einkristalle stammen aus der Arbeitsgruppe von S. Uecker am Institut für Kristallzüchtung in Berlin-Adlershof, ein Kristall wurde von der Arbeitsgruppe von F. Wallrafen an der Universität Bonn hergestellt. Alle drei Kristalle wurden nach dem Czochralski-Verfahren gezüchtet, ihre chemische Zusammensetzung entspricht der des 2/1-Mullits mit der chemischen Summenformel Al_4SiO_8 . Voruntersuchungen (vgl. S. 28 ff.) zeigten, dass zwei dieser Einkristalle bereits im Ausgangszustand Hydroxylgruppen enthalten. In Vorbereitung auf die Experimente wurden aus den vorhandenen Einkristallen parallel zu (001), (010) und (100) orientierte Platten mit Dicken zwischen 0,95 und 1,90 mm zugeschnitten. Anschließend wurden die Ober- und Unterseiten dieser Kristallplatten geschliffen und poliert. Für die Ausheizversuche wurden bevorzugt aus den dickeren Einkristallplatten Quader mit den ungefähren Kantenlängen 1,7 x 1,7 x 5,0 mm geschnitten, deren längere Seitenflächen ebenfalls anpoliert wurden. Abbildung 5 zeigt einen solchen Quader sowie eine parallel zu (001) orientierte Einkristallplatte.

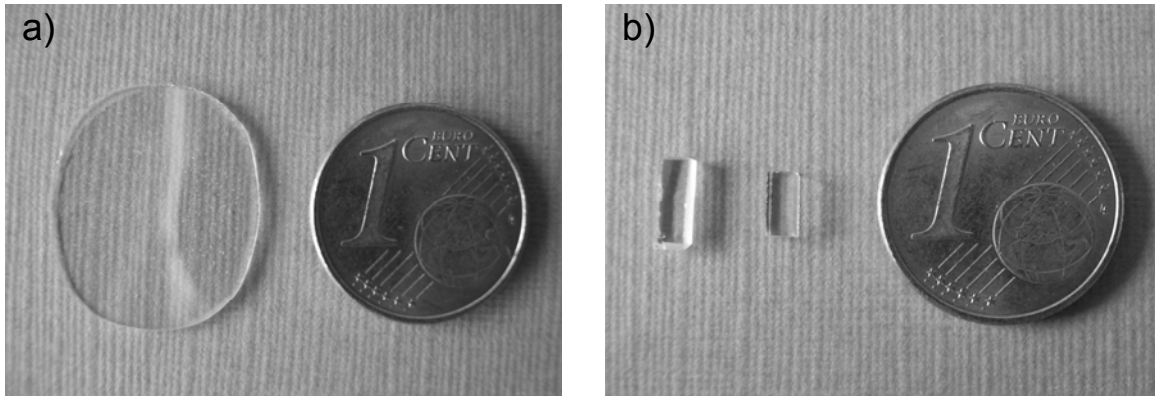


Abbildung 5: 2/1-Mulliteinkristallplatte (a) und 2/1-Mulliteinkristallquader (b)

3.1.4 Probenpräparation

Alle Proben wurden vor Versuchsbeginn geschliffen, poliert und im Ultraschallbad gereinigt. Das Schleifen erfolgte auf Schleifpapier unterschiedlicher Körnungen von 320 bis 4000. Anschließend wurden die Proben mit Diamantpaste poliert, wobei im letzten Durchgang eine Paste mit einer Korngröße von $0,25\ \mu\text{m}$ verwendet wurde. Feinere Kratzer und Unebenheiten in der Probenoberfläche wurden durch Feinpolitur auf einem Poliertuch unter Zugabe einer Aluminiumoxidsuspension beseitigt. Um die Proben nach der Politur von Poliermittelrückständen zu befreien, wurden diese in einem Becherglas mit deionisiertem Wasser für jeweils ca. zwei Minuten im Ultraschallbad gereinigt. Die Politur der Proben wurde stichprobenartig im Rasterelektronenmikroskop überprüft.

3.2 Experimentelle Durchführung

An Mulliteinkristallen, Schmelzmulliten und Mullitkeramiken wurden Experimente in unterschiedlichen Atmosphären bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, um sowohl die Oberflächenkorrosion des Mullits als auch die Bildung und Mobilität von Hydroxylgruppen im Mullit zu untersuchen.

3.2.1 Wasserdampfkorrosion bei geringer Strömungsgeschwindigkeit

Die Korrosionsexperimente bei langsamer Strömungsgeschwindigkeit wurden von Prof. Dr. Shimada an der Universität Hokkaido in Japan durchgeführt. Für diese Versuche wurde ein horizontal liegender Rohrofen mit einem Korundrohr verwendet, der mit $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ aufgeheizt und mit ca. $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ abgekühlt wurde. Die Proben wurden in Korundschißchen platziert, wobei die größeren Proben auf einer Seite durch einen Korundstab gestützt wurden (Abbildung 6). Das mit den Proben bestückte Korund-

schißchen wurde bei einer Temperatur von ca. 1000°C in das horizontal liegende Korundrohr, mit einem Innendurchmesser von 40 mm,

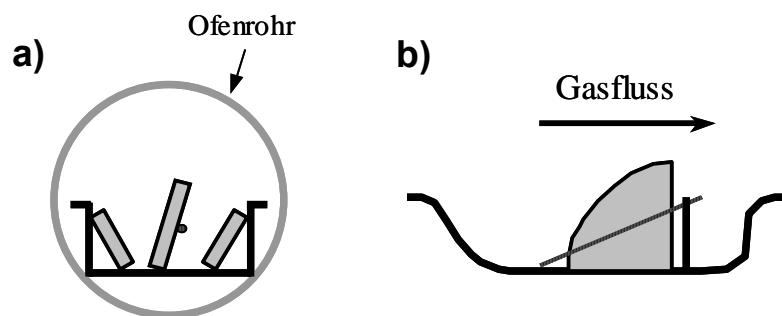


Abbildung 6: Schemazeichnung zur Probenpositionierung im Korundschißchen: im Querschnitt (a) und in der Seitenansicht (b).

geschoben. Der Wassergehalt in der Gasatmosphäre wird über die in Abbildung 7 dargestellte Apparatur eingestellt, durch die der Sauerstoff als Trägergas geleitet wird, bevor er in den Ofen strömt. Für die Experimente wurde ein Volumenstrom von ca. 6 Litern pro Stunde verwendet, der erst bei Erreichen der Haltetemperatur eingestellt und direkt nach Ende der Haltezeit wieder unterbrochen wurde.

Mit diesem Versuchsaufbau wurde eine zeitabhängige Versuchsreihe bei $1670\pm 5^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, wobei ein Gasmisch aus Luft und Wasser im Verhältnis acht zu zwei verwendet wurde. Pro Versuch wurden jeweils drei Proben eingesetzt, zwei 2/1-Mulliteinkristallscheiben der Orientierung (001), von denen

eine bereits im Ausgangszustand Hydroxylgruppen enthält, sowie eine OH-freie Schmelzmullitplatte.

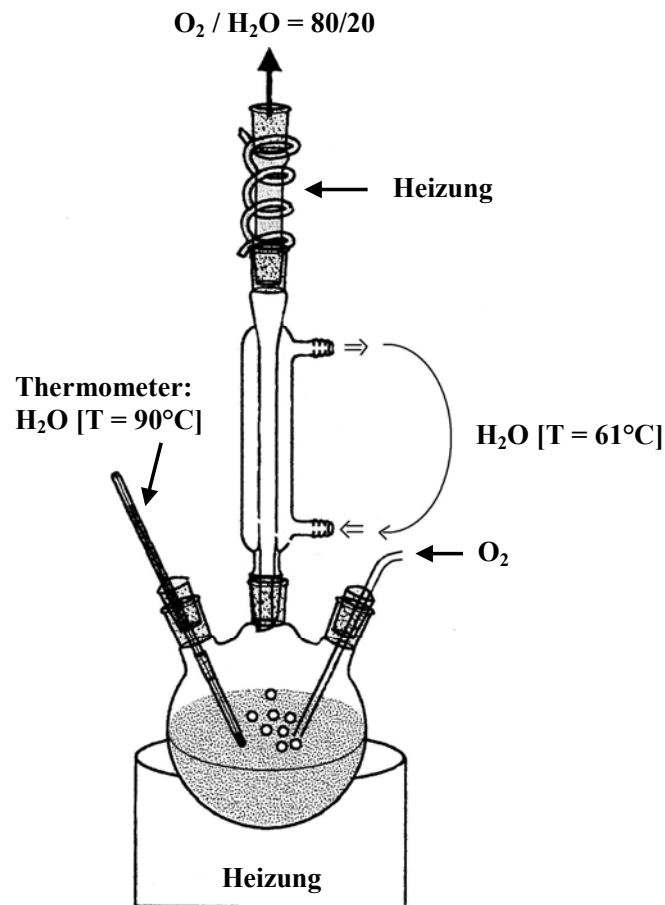


Abbildung 7: Apparatur zur Kontrolle des Wassergehaltes im Gasgemisch

3.2.2 Hydroxylgruppenbildung in 2/1-Mulliteinkristallen

Um die Bildung von Hydroxylgruppen im Mullit näher zu untersuchen wurden weitere Diffusionsexperimente am Institut für Werkstoff-Forschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt in einem Kammerofen vom Typ CeramAix (Hersteller: Agni, Aachen) in wasserhaltiger Atmosphäre durchgeführt. Als Aufheiz- bzw. Abkühlrate wurde 15°C/min im Temperaturbereich von 20°C bis 1000°C und 20°C/min oberhalb von 1000°C bis zur Endtemperatur gewählt. Für die Experimente wurden (001)-orientierte 2/1-Mulliteinkristallscheiben verwendet. Die Proben wurden auf Platinnetzen platziert und auf einer Fasermatte aus Al₂O₃ in ein Korundrohr mit einem Innendurchmesser von ca. 4 cm geschoben. Dieses wurde an einem Ende mit einem Stopfen versehen und an die Gaszuleitung ange-

geschlossen. Das Korundrohr wurde durch eine Türöffnung so weit in den Ofen geschoben, dass die Proben die gewählte Temperatur erreichten. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 8 dargestellt. Die Durchflussrate der Druckluft wird über einen Druckminderer geregelt. Eine Schlauchverbindung leitet den Luftstrom durch das Wasser, welches über einen Heizpilz auf ca. $90\pm 5^\circ\text{C}$ geheizt wird. Erst bei einer Ofentemperatur von ca. 400°C wurde die aufgewärmte und an Wasser gesättigte Luft in das Korundrohr geleitet, um eine Kondensation des Wassers an den noch kalten Wänden des Korundrohres zu vermeiden.



Abbildung 8: Versuchsaufbau für Eindiffusionsexperiment

Mit dieser Apparatur wurden zwei Versuche durchgeführt, einer bei 1300°C mit einer Haltezeit von 6 Stunden und einer bei 1400°C mit einer Haltezeit von 3 Stunden. Dabei wurden bis zu 150 ml Wasser pro Stunde verdampft. Ein leicht modifizierter Versuchsaufbau wurde für ein weiteres Experiment bei einer Temperatur von 1600°C unter reiner Wasserdampfzufuhr verwendet.

3.2.3 Ausheizen von OH-haltigen 2/1-Mulliteinkristallen

Die Ausheizversuche wurden am Institut für Mineralogie der Leibniz Universität Hannover durchgeführt. Diese Experimente sollten Informationen über die Dynamik und Mobilität der im Mullit gebundenen Hydroxylgruppen liefern. Für Vorexperimente wurde ein Ofen der Firma Nabertherm vom Typ L08/14 verwendet. Unter Atmosphärenbedingungen wurden Versuche bei 1000°C , 1200°C und 1300°C durchgeführt, wobei die Proben jeweils in einem Platintiegel platziert und bei Raumtemperatur in den Ofen gestellt wurden. Der Ofen wurde

jeweils mit 5°C/min bis auf die gewünschte Endtemperatur aufgeheizt und nach Ablauf der Haltezeit mit der gleichen Rate abgekühlt.

Für weitere Ausheizexperimente unter Schutzgas wurde eine kombinierte DTA/TG der Firma SETARAM vom Typ SETSYS Evolution eingesetzt. Die Apparatur wurde während der gesamten Versuchszeit mit Helium mit einem Volumenstrom von 50 ml/min gespült. Im Temperaturbereich von 20°C bis 1000°C wurde eine Aufheiz- bzw. Abkühlrate von 15°C/min verwendet. Von 1000°C bis zur Endtemperatur wurde eine erhöhte Rate von 20°C/min gewählt, um den Temperaturbereich außerhalb der Halte-



Abbildung 9: DTA Probenhalter

temperatur, in dem es bereits zur Diffusion kommen kann, möglichst gering zu halten. Für jeden Versuch wurde einer der zuvor präparierten Einkristallquader in einen Platintiegel ohne Deckel gestellt und anschließend in den Probenhalter (Abbildung 9) eingesetzt.

3.2.4 Wasserdampfkorrosion bei hoher Strömungsgeschwindigkeit

Um den Einfluss von Temperatur und Zeit auf die Oberflächenkorrosion von Mullitkeramiken und Mulliteinkristallen unter anwendungsnahen Bedingungen zu untersuchen, wurden weitere Korrosionsversuche bei erhöhter Strömungsgeschwindigkeit in reiner Wasserdampf Atmosphäre am Institut für Werkstoff-Forschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt in Köln durchgeführt. Der Korrosionsprüfstand ist in Abbildung 10 gezeigt. Der Wasserdampf wird mit Hilfe eines Dampferzeugers vom Typ PS 100 (Hersteller: Stritzel Dampftechnik, Mühlheim/Ruhr) hergestellt. Dem Dampferzeuger wird Leitungswasser zugeführt, welches zuvor durch einen Ionenaustauscher gepumpt wird. Die pro Zeiteinheit abgegebene Dampfmenge kann über ein Ventil am Dampferzeuger geregelt werden und wurde für alle Versuche so eingestellt, dass pro Stunde 3 kg Dampf

entnommen wurden, was einem Volumenstrom von ca. 5000 Liter pro Stunde entspricht.

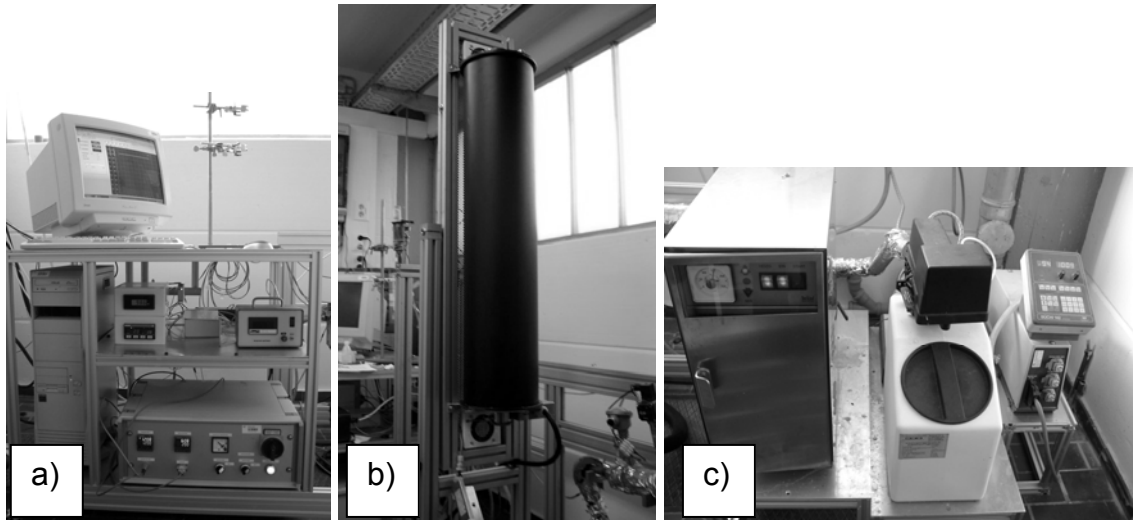


Abbildung 10: Korrosionsprüfstand mit Steuerungseinheit (a), Ofen (b) und Dampferzeuger (c)

Vom Dampferzeuger ausgehend wird der Wasserdampf durch einen Heizschlauch vom Typ HT (Hersteller Hillesheim, Waghäusel), der auf eine Temperatur von $175 \pm 3^\circ\text{C}$ eingestellt wird, in den Rohrofen vom Typ LORA 1800-32-1000-1 (Hersteller HTM-Reetz, Berlin) geleitet. Das Ofenrohr aus Korund, mit einem Innendurchmesser von 32 mm, wird durch ein zusätzlich eingeschobenes „PlasCera“-Innenrohr aus plasmagespritztem Al_2O_3 (Hersteller: LWK PlasmaCeramic, Wiehl) mit einer Wandstärke von einem Millimeter und einem Innendurchmesser von 30 mm vor Thermoschock beim Einleiten des Wasserdampfs geschützt. Die Proben werden mittels Platindrähten an dem Probenhalter fixiert (Abbildung 11), der aus einem aus Al_2O_3 bestehendem Faserverbundwerkstoff (WHIPOX, DLR Köln) hergestellt wurde. Ein am Probenhalter in Probennähe angebrachtes Thermoelement wird zur Temperaturregelung eingesetzt. Sobald der Wasserdampfstrom den



Abbildung 11: Probenhalter des Korrosionsprüfstands mit einer Keramikprobe

Ofen durchströmt hat, wird er über einen Kaminabzug nach außen geleitet. Der Ofen wurde bei allen Versuchen mit 10°C/min aufgeheizt und mit 20°C/min abgekühlt. Um eine Kondensation des Wasserdampfs in der Versuchsanlage zu vermeiden, wurde der Wasserdampf erst im Temperaturbereich zwischen 300 und 400°C in die Apparatur geleitet und beim Abkühlvorgang in diesem Temperaturbereich auch wieder abgestellt.

3.3 Instrumentelle Analytik

Für die Untersuchungen des Ausgangsmaterials sowie der Korrosions- und Diffusionsvorgänge standen neben der Auflichtmikroskopie, die Rasterelektronenmikroskopie und Infrarotspektroskopie sowie die Röntgendiffraktometrie und Röntgenfluoreszenzanalyse zur Verfügung. Zudem bestand die Möglichkeit an ausgewählten Proben weitere Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskop oder Laser ablation sampling - inductively coupled plasma - mass spectrometer (LAS-ICP-MS) durchzuführen.

3.3.1 Lichtmikroskopie

Die Lichtmikroskopie wurde zur Untersuchung des Ausgangsmaterials sowie zur ersten optischen Begutachtung der Proben nach den Experimenten eingesetzt. Dazu wurde ein Lichtmikroskop der Firma Leica vom Typ Leitz DMRP verwendet, das mit einem Kameraaufsatz der Firma Leica vom Typ DC200 ausgestattet ist.

3.3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM) in Verbindung mit energie-dispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)

Zur näheren Betrachtung der Probenoberflächen sowie ausgewählter Probenquerschnitte wurde ein Rasterelektronenmikroskop der Firma Leo vom Typ DSM 982 Gemini eingesetzt. Das Gerät ist mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDX) der Firma Oxford Instruments vom Typ „INCA-Energy“ ausgestattet. Die Beschleunigungsspannung kann zwischen 0,2 und 30 kV variiert werden, wobei größtenteils mit 5 kV und einem Probenabstand von 10 mm gearbeitet wurde. Zur Bedampfung der Proben wurde überwiegend Platin verwendet. Nur die Proben, deren Ausgangszustand kontrolliert werden sollte oder die für Zyklerversuche vorgesehen waren, wurden mit Kohlenstoff bedampft, da dieser in den folgenden Experimenten ohne Einfluss auf die Korrosion verbrennt. Das EDX wurde zur Analyse der Korrosionsprodukte und der Glasphase in den Keramiken eingesetzt. Dazu wurden Punktmessungen mit einer Messzeit von 30 bis 60 Sekunden durchgeführt. Von interessanten Probenbereichen wurden zusätzlich Elementverteilungsbilder, sogenannte „Mappings“, erstellt.

3.3.3. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Für ausgewählte Fragestellungen wurde die Transmissionselektronenmikroskopie eingesetzt. Dazu wurde ein Transmissionselektronenmikroskop der Firma Philips vom Typ Tecnai F30 verwendet, welches ebenfalls über ein EDX verfügt. Die TEM-Folien wurden mit Hilfe eines Ionenstrahl-Präparationssystems (PIPS) der Firma Gatan angefertigt.

3.3.4 Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)

Die Infrarotspektroskopie ist eine besonders geeignete Methode zur Analyse geringer OH-Konzentrationen in Kristallen und Gläsern (Rossman, 2006) und wurde daher zur Bestimmung der OH-Konzentrationen der 2/1-Mulliteinkristalle eingesetzt. Zudem wurden auch die Korrosionsprodukte dieser Einkristalle mittels Reflexionsinfrarotspektroskopie untersucht. Für die Messungen standen zwei verschiedene Geräte zur Verfügung. Zum einen wurde ein IR-Spektroskop der Firma Bruker vom Typ IFS66 verwendet, welches nur Messungen in Transmission ermöglicht. Dabei kann zwischen zwei unterschiedlichen Detektoren gewählt werden. Als Detektoren können sowohl ein stickstoffgekühlter MCT (Mercury Cadmium Telluride) Detektor als auch ein DTGS (deuteriertes Triglycinsulfat) Detektor eingesetzt werden. Für die Messungen wurden Lochblenden mit einem definierten Durchmesser von drei bis sieben Millimetern verwendet. Zum anderen wurde ein IR-Spektroskop der Firma Bruker vom Typ IFS88 mit angeschlossenem Mikroskop vom Typ IR Scope II und stickstoffgekühltem MCT/InSb-Sandwich-Detektor verwendet. Dieses Gerät kann sowohl für Messungen in Transmission als auch in Reflexion eingesetzt werden und ermöglicht eine orts aufgelöste Analyse kleiner Probenbereiche. Alle IR-Spektren wurden mit jeweils 50 Scans aufgenommen, wobei mit einer variablen Schlitzblende gearbeitet wurde. Zur Bestimmung der kristallographischen Orientierung der Einkristalle und zur Analyse der Phasenzusammensetzung in korrodierten Probenbereichen wurden polarisierte Reflexionsmessungen, mit einem Aluminiumspiegel als Referenz, durchgeführt. Für diese Messungen ist der Wellenzahlenbereich zwischen 400 und 2000 cm^{-1} von Bedeutung, da oberhalb von 2000 cm^{-1} die Phononenabsorption zu hoch ist. Polarisierte Messungen in Transmission können Informationen über den Gehalt an Hydroxylgruppen liefern und wurden daher zur

Messung der OH-Konzentrationen eingesetzt. In Transmission wurde in einem größeren Wellenzahlenbereich von 370 bis 7000 cm^{-1} gemessen. Die in Transmission gemessenen Spektren wurden in dieser Arbeit als Absorptionsspektren dargestellt, wobei die Umrechnung der Transmissionseinheiten (T) in Absorptionseinheiten (A) über $A = 1 - T$ erfolgte.

3.3.5 Laser ablation sampling - inductively coupled plasma - mass spectrometry (LAS-ICP-MS)

LAS-ICP-MS wurde zur Messung der Natrium- und Magnesiumgehalte eingesetzt, da die Nachweisgrenzen für diese Elemente bei dieser Methode sehr niedrig sind und es somit möglich ist, Elementgehalte im ppm-Bereich nachzuweisen. Von der Probe wird mittels eines Lasers Material abgetragen, welches in einem kontinuierlich fließenden Heliumstrom in das induktiv gekoppelte Plasma (ICP) des Massenspektrometers (MS) geleitet wird, in dem das Aerosol atomisiert und ionisiert wird. Die entstehenden Ionen werden in einem magnetischen Feld nach Masse pro Ladung getrennt und anschließend detektiert. Vormessungen wurden von Dr. I. Horn an der Leibniz Universität Hannover durchgeführt. Dazu wurde ein selbstgebautes Lasersystem verwendet, welches mit einer Wellenlänge von 196 nm arbeitet. An dieses Gerät ist ein Thermo Finnigan Neptune Massenspektrometer angeschlossen. Weiterführende quantitative Messungen sowie Messungen von Natrium- und Magnesiumprofilen an Probenquerschnitten wurden von Prof. Dr. D. Günther am Institut für anorganische Chemie an der ETH-Zürich durchgeführt. In Zürich wurde ein Geolas Laser System in Verbindung mit einem Perkin Elmer Elan 6100 Massenspektrometer verwendet. Bei diesem Lasersystem beträgt die Wellenlänge 193 nm mit Pulsenergien von bis zu 35 J/cm^2 bei einer Spot-Größe von 4 bis 120 μm .

3.3.6 Röntgendiffraktometrie

Die Phasenzusammensetzung der Proben wurde mit einem automatischen Pulverdiffraktometer der Firma Siemens vom Typ D5000 mit der dazugehörigen Software DiffracPlus der Firma Bruker durchgeführt. Alle Röntgenprofile wurden mit einer Spannung von 40 kV und einer Stromstärke von 40 mA aufgenommen. Gearbeitet wurde mit monochromatischer $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung der Wellenlänge $\lambda =$

1,5418 Å in einem Winkelbereich von 10 bis 80° 2θ, mit einer Schrittweite von 0,02°, bei einer Messzeit von zwei Sekunden pro Schritt. Interessante Bereiche wurden zusätzlich in 0,01°-Schritten, mit einer Messzeit von 10 s pro Schritt aufgenommen. Alle Messungen wurden mit einer variablen Schlitzeblende bei einer Einstellung von 20 x 20 mm durchgeführt.

3.3.7 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

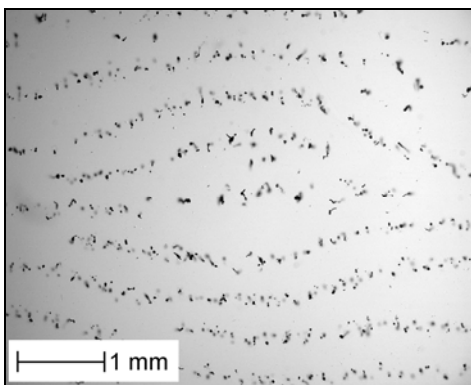
Für die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse der Probenoberfläche wurde ein Gerät der Firma Oxford Instruments vom Typ MESA 5000 verwendet. Gemessen wurde jeweils mit einer Anregungsspannung von 15 kV, einer Stromstärke von 500 µA und einer Messzeit von 200 s. Um quantitative Messergebnisse zu erhalten, war es notwendig vor den Messungen der eigentlichen Proben jeweils eine Kalibrierung des Gerätes mit Hilfe von Eichproben durchzuführen. Zur Herstellung der Keramikproben für die Eichkurve wurden verschiedene Pulvermischungen aus SiO₂-Glaspulver mit einer Reinheit von > 99,9% (Hersteller: Heraeus, Hanau) und Korundpulver vom Typ CS400/M mit einer Reinheit von > 99,9% (Hersteller: Martinswerk, Bergheim) hergestellt, wobei der Anteil an SiO₂ zwischen 0 und 30 Gew.-% variiert wurde. Die jeweiligen Mischungen wurden, wie zur Herstellung der Keramikproben beschrieben, zunächst in einer Planetenkugelmühle homogenisiert, dann zu Tabletten gepresst und anschließend gesintert.

4 Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

Sowohl die Einkristallproben als auch die technischen Schmelzmullite wurden vor Versuchsbeginn mittels Lichtmikroskopie und IR-Spektroskopie in Reflexion und Transmission untersucht. Das Rasterelektronenmikroskop wurde eingesetzt, um die Politur der Oberfläche an ausgewählten Keramik- und Einkristallproben zu überprüfen und um das Gefüge der verwendeten Keramikproben im Ausgangszustand mittels rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen zu dokumentieren. Insbesondere für die Interpretation der Experimente an Mulliteinkristallen ist die genaue Kenntnis des Ausgangszustandes von höchster Bedeutung.

4.1 2/1- Mulliteinkristalle

Unter dem Lichtmikroskop zeigen sich in einem der drei Einkristalle deutlich erkennbare Poren. Diese bilden ein regelmäßiges Muster, welches im Probenquerschnitt in Abbildung 12 zu sehen ist. Die anderen beiden Einkristalle weisen weder Poren noch Einschlüsse auf.



*Abbildung 12:
Lichtmikroskopische Aufnahme eines porenhaltigen
2/1-Mulliteinkristalls im Querschnitt*

Die kristallographische Orientierung der Mulliteinkristalle wurde mittels Infrarotspektroskopie bestimmt. Die Reflexionsspektren von Mullit, in Polarisation des elektrischen Feldvektors (E) parallel zu den jeweiligen kristallographischen Achsen des Mullits ($E \parallel a$, $E \parallel b$, $E \parallel c$) gemessen, sind aus der Literatur (vgl. Rüscher, 1996) bekannt. Anhand der deutlich unterschiedlichen Spektren, konnte die Orientierung der vorliegenden Einkristalle mit hinreichender Genauigkeit (ca. $\pm 2^\circ$) bestimmt werden. Abbildung 13 zeigt die in Polarisation $E \parallel a$, $E \parallel b$ und $E \parallel c$ an den 2/1-Mulliteinkristallen gemessenen Reflexionsspektren.

Die Orientierung des elektrischen Feldvektors (E) zu den kristallographischen Achsen des Mullits ist in Abbildung 14 für IR-Messungen in Polarisation $E \parallel a$ und $E \parallel c$ skizziert.

Mittels Infrarotspektroskopie wurden auch Messungen in Transmission durchgeführt, um die Proben bezüglich ihres anfänglichen OH-Gehaltes zu untersuchen. Es wäre zu erwarten, dass in den nominell wasserfreien Mullitkristallen kein OH-Gehalt nachgewiesen werden kann. In zwei der drei vorliegenden 2/1-Mulliteinkristalle sind jedoch eindeutig Hydroxylgruppen nachweisbar.

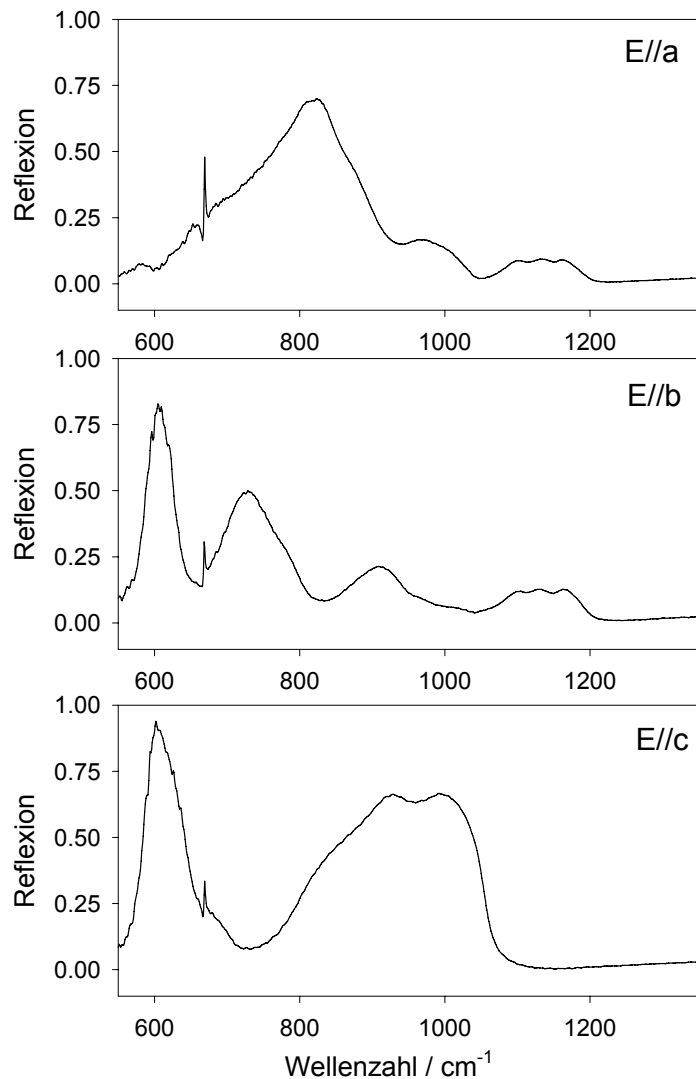


Abbildung 13: Reflexionsspektren von Mullit in Polarisation des elektrischen Feldvektors (E) parallel zu den kristallographischen Achsen a , b und c

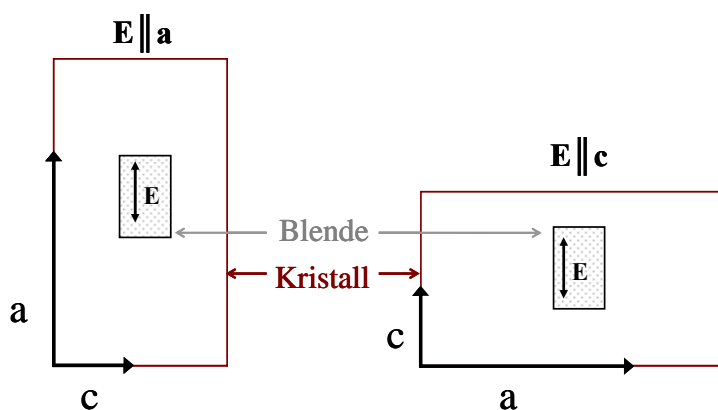


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Orientierung des elektrischen Feldvektors (E) zu den kristallographischen Achsen a und c des Mullits für IR-Messungen in Polarisation $E \parallel a$ und $E \parallel c$.

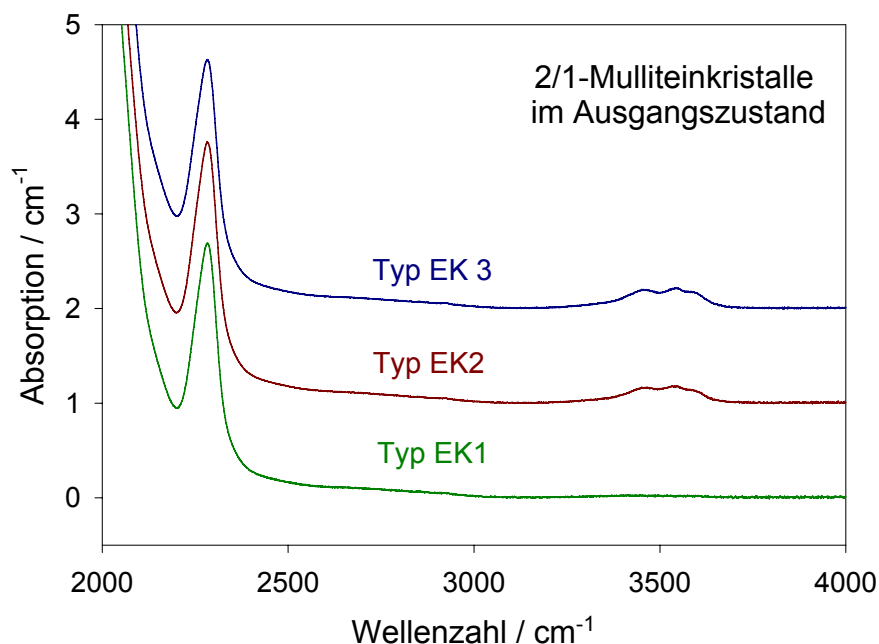


Abbildung 15: Absorptionsspektren von 2/1-Mulliteinkristallen im Ausgangszustand (unpolarisiert). Die Spektren wurden zur besseren Übersicht in der Höhe verschoben.

Abbildung 15 zeigt die Absorptionsspektren der in dieser Arbeit verwendeten Einkristalle im Ausgangszustand (Bezeichnung s. Tab. 3). Zwei der unpolarisiert gemessenen IR-Spektren zeigen im Wellenzahlenbereich zwischen 3345 und 3600 cm^{-1} zusätzlich auftretende schwache Banden, die in dem für OH-Banden charakteristischen Wellenzahlenbereich liegen. Der Einkristall, der deutlich zu erkennende Poren zeigt (EK3), ist einer der beiden OH-haltigen Kristalle.

Die Bezeichnungen der Einkristalle, wie sie im Folgenden in dieser Arbeit verwendet werden, sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Bezeichnung der verwendeten 2/1-Mulliteinkristalle

| Bezeichnung | Merkmale |
|-------------|----------------------|
| EK 1 | OH-frei, porenfrei |
| EK 2 | OH-haltig, porenfrei |
| EK 3 | OH-haltig, mit Poren |

Um nähere Informationen über die Bindung der OH-Gruppen in den Einkristallen zu erhalten, sind weitere Messungen in Polarisation durchgeführt worden. Die in Polarisation des elektrischen Feldvektors parallel zu den jeweiligen kristallographischen Achsen a, b und c erhaltenen Absorptionsspektren sind in Abbildung 16 dargestellt.

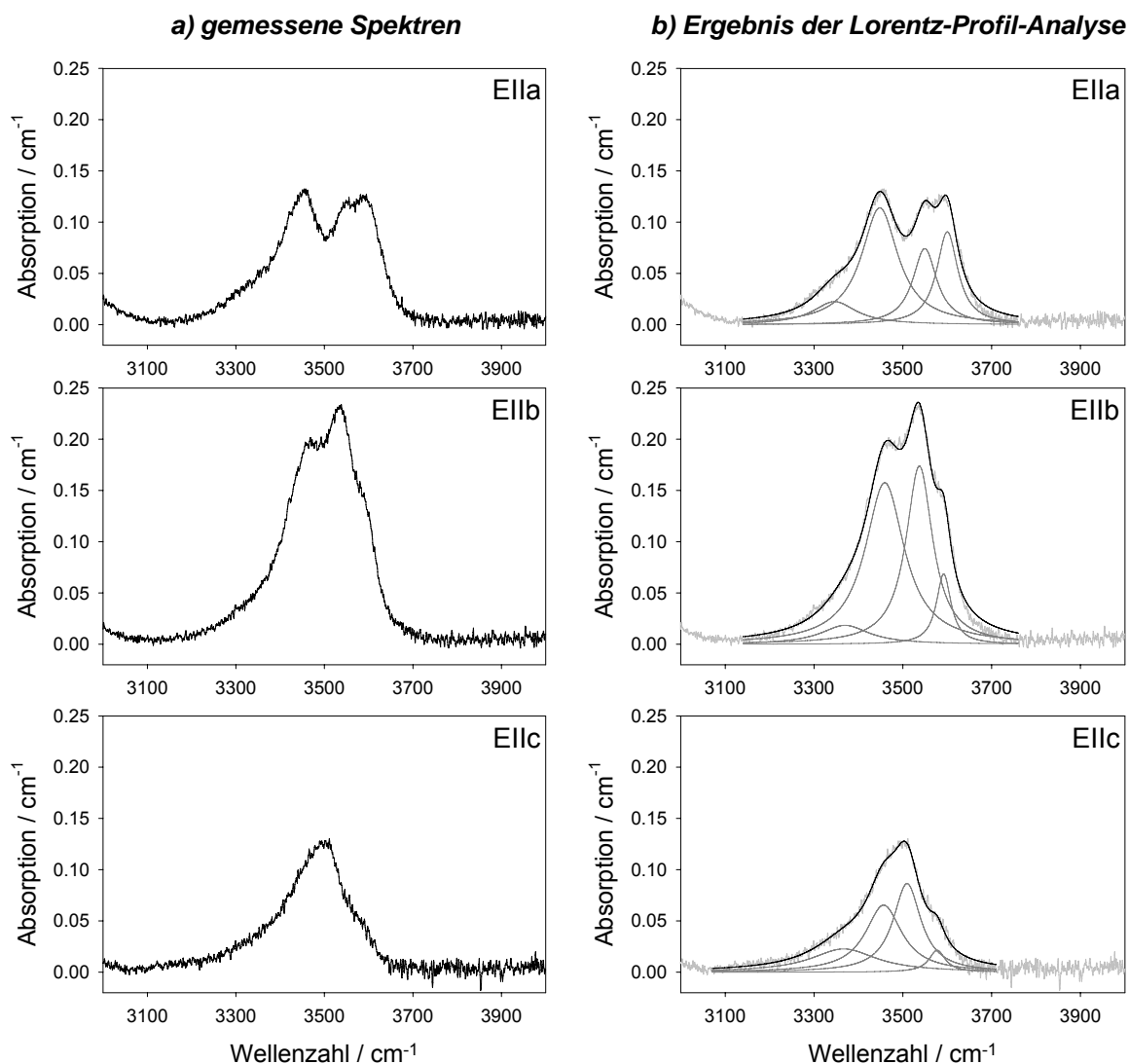


Abbildung 16: Absorptionsspektren eines 2/1-Mulliteinkristalls in Polarisation $E||a$, $E||b$ und $E||c$ (a) und Ergebnis der Lorentz-Profil-Analyse (b) mit jeweils 4 Peaks pro Orientierung und der sich daraus ergebenden Summenkurve

Die in Polarisation $E||a$, $E||b$ und $E||c$ gemessenen Spektren zeigen eine deutliche Anisotropie, die durch strukturelle Bindung der Hydroxylgruppen im Mullit zu erklären ist. Bei nichtorientierten Fluideinschlüssen würden keine richtungsabhängigen Absorptionseigenschaften auftreten (Beran, 2001).

Um die Anzahl der OH-Banden zu bestimmen, aus denen sich die Spektren zusammensetzen, wurde eine Lorentz-Profil-Analyse durchgeführt. Die daraus erhaltenen einzelnen Banden (Peaks) sind ebenso wie das aus diesen Einzelbanden berechnete Summenspektrum zusammen mit dem gemessenen Spektrum ebenfalls in Abbildung 16 dargestellt. Für jedes Spektrum wird mit jeweils vier Peaks eine gute Übereinstimmung der berechneten Summenkurve mit dem gemessenen Spektrum erzielt. Die erhaltenen Peakpositionen sowie deren Intensität (Peakhöhe) sind entsprechend der jeweiligen kristallographischen Orientierungen in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4: Ergebnisse der Lorentz-Profil-Analyse

| Polarisation | Peak | Peakposition [cm⁻¹] | Peakhöhe [cm⁻¹] | Peakfläche [cm⁻²] |
|---------------------|-------------|---|---------------------------------------|---|
| E a | 1 | 3346 | 0,02 | 4,20 |
| | 2 | 3448 | 0,11 | 17,93 |
| | 3 | 3550 | 0,07 | 7,68 |
| | 4 | 3600 | 0,09 | 8,25 |
| E b | 1 | 3370 | 0,02 | 3,83 |
| | 2 | 3459 | 0,16 | 26,57 |
| | 3 | 3537 | 0,17 | 19,91 |
| | 4 | 3592 | 0,07 | 4,31 |
| E c | 1 | 3367 | 0,02 | 6,40 |
| | 2 | 3457 | 0,07 | 10,23 |
| | 3 | 3510 | 0,09 | 10,32 |
| | 4 | 3577 | 0,02 | 1,50 |

In vorhergehenden Untersuchungen von Rüscher et al. (2002) wurden erstmals IR-Spektren an OH-haltigen Mulliteinkristallen gemessen. Ein Vergleich dieser ersten Untersuchungsergebnisse mit den in dieser Arbeit dargestellten Ergebnissen zeigt eine gute Übereinstimmung der IR-Spektren, aber Abweichungen bei den Ergebnissen der Lorentz-Profil-Analyse. Von Rüscher et al. wurde die Anpassung der Spektren nur mit zwei (für E || c) bzw. drei Peaks (für E || a und E || b) vorgenommen, während in dieser Arbeit mit jeweils vier Peaks die beste Anpassung erzielt wurde. Die aus dieser Arbeit resultierenden

Untersuchungsergebnisse wurden bereits von Eils et al. (2006) für $E \parallel a$ und $E \parallel b$ sowie von Rüscher et al. (2007) für $E \parallel c$ publiziert.

Die Position der OH-Banden liefert Informationen über die Bindungslängen in und zu den Hydroxylgruppen. Kubicki et al. (1993) haben eine lineare Abhängigkeit zwischen der auftretenden Bandenposition und dem dazugehörigen O_1 -H-Abstand anhand von Molekülorbitalberechnungen an Alumosilikaten gefunden. Wenn man diese Abhängigkeit auf die für 2/1-Mulliteinkristalle ermittelten OH-Bandenpositionen überträgt, ergeben sich für die Hydroxylgruppen im Mullit O_1 -H-Abstände im Bereich von 94 bis 97 pm.

Libowitzky (1999) hat sich mit dem Zusammenhang zwischen der Bandenposition (ν) und der Bindungslänge zwischen dem Wasserstoff und dem über Wasserstoffbrückenbindung gebundenen zweiten Sauerstoff beschäftigt und die gefundene Relation als Gleichung formuliert:

$$d(H \cdots O_2) = \ln\left(\frac{3632 - \nu}{1,79 \cdot 10^6}\right) \cdot (-0,2146) \quad (2)$$

Zudem wurde von Libowitzky auch für den Zusammenhang zwischen der Bandenposition (ν) und dem Abstand der beiden beteiligten Sauerstoffe (O_1 -H... O_2) zueinander eine Gleichung formuliert:

$$d(O_1 - O_2) = \ln\left(\frac{3592 - \nu}{304 \cdot 10^9}\right) \cdot (-0,1321) \quad (3)$$

Anhand dieser aus der Literatur bekannten Korrelationen können aus den IR-Spektren der 2/1-Mulliteinkristalle nähere Informationen über die strukturelle Bindung der OH-Gruppen gezogen werden. Mit Hilfe der von Libowitzky angegebenen Formeln wurden sowohl die O_1 - O_2 -Abstände als auch die $H \cdots O_2$ -Abstände berechnet und die Ergebnisse in Abbildung 17 graphisch dargestellt. Es zeigt sich, dass O_1 - O_2 -Abstände zwischen 277 und 314 pm auftreten, während die $H \cdots O_2$ -Abstände zwischen 188 und 235 pm liegen.

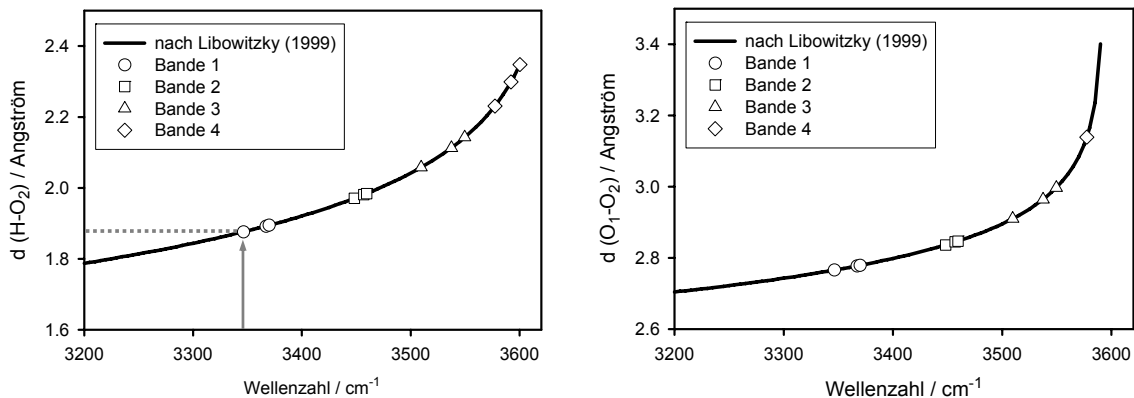


Abbildung 17: Graphische Darstellung der von Libowitzky (1999) formulierten Abhängigkeiten (vgl. Gleichung 2 und 3) und Anwendung dieser auf die an den 2/1-Mulliteinkristallen gemessenen OH-Bandenpositionen.

Anhand dieser Ergebnisse wurden erste Untersuchungen bezüglich der Lokalisierung der Protonen in der Mullitstruktur von Rüscher et al. (2007) durchgeführt. Dazu wurden zunächst Computersimulationen mit Hilfe des Computerprogramms GULP vorgenommen, wobei den Berechnungen die der Mullitstruktur verwandte Sillimanitstruktur zu Grunde gelegt wurde und ein Si^{4+} gegen vier Protonen ausgetauscht wurde. Dabei wurden mögliche Protonenanlagerungsplätze in der Struktur gefunden, die in zwei Typen unterschieden werden können. Typ I korreliert mit kürzeren Bindungslängen, wobei die Protonen auf Tetraederflächen angelagert werden, während eine Protonenanlagerung in den parallel zur kristallographischen c-Achse verlaufenden Kanälen als Typ II bezeichnet wird und schwächere Bindungen aufweist.

Bei genauerer Auswertung der an Mulliteinkristallen gemessenen IR-Spektren zeigt sich eine Besonderheit. Mit der Orientierung, in der das Spektrum aufgenommen wurde, variiert nicht nur die Intensität (Peakhöhe) der einzelnen OH-Banden, sondern auch deren Position (Wellenzahl). Dieser Effekt wurde von Rüscher et al. (2007) ausführlich diskutiert. Aus der Literatur (vgl. Stalder et al., 2002 sowie Keppler und Smyth, 2006) ist von vergleichbaren Beobachtungen an IR-Spektren anderer OH-haltiger Minerale nichts bekannt. Die polarisiert gemessenen IR-Spektren anderer Minerale weisen häufig in einer Orientierung mehr Banden als in den beiden anderen Orientierungen auf. Die Banden, die sich

in zwei oder sogar allen drei Orientierungen zeigen, unterscheiden sich jedoch nur in ihrer Intensität, nicht aber in ihrer Position (Wellenzahl).

Beran (1989) zeigt polarisiert gemessene IR-Spektren von Sillimanitkristallen und gibt ebenfalls konstante Positionen für die in unterschiedlichen Orientierungen

auftretenden Banden an. Um

diese Ergebnisse mit den im

Rahmen dieser Arbeit

durchgeführten Messungen an

Mulliteinkristallen vergleichen

zu können, wurden ergänzende

Messungen an Sillimanit-

einkristallen durchgeführt.

Abbildung 18 zeigt die mit dem

elektrischen Feldvektor (E)

parallel zu den jeweiligen

kristallographischen Achsen

eines natürlichen Sillimanit-

einkristalls von Edelsteinqualität

polarisiert gemessenen

Absorptionsspektren. Die im

Wellenzahlenbereich zwischen

3158 und 3597 cm^{-1}

auftretenden Banden stimmen

mit den von Beran publizierten

Daten überein. Nur wenige der

beobachteten Banden treten in

allen drei kristallographischen

Orientierungen auf. Diese sind in

Polarisation E||b und E||c zwar

mit deutlich geringerer Intensität,

aber bei unveränderten Banden-

positionen zu sehen. Eine

Bande, die in allen drei Spektren

bei einer Wellenzahl von 3550 cm^{-1}

auftritt und dabei jeweils unter-

schiedliche Intensitäten aufweist,

wurde durch Pfeilmarkierung

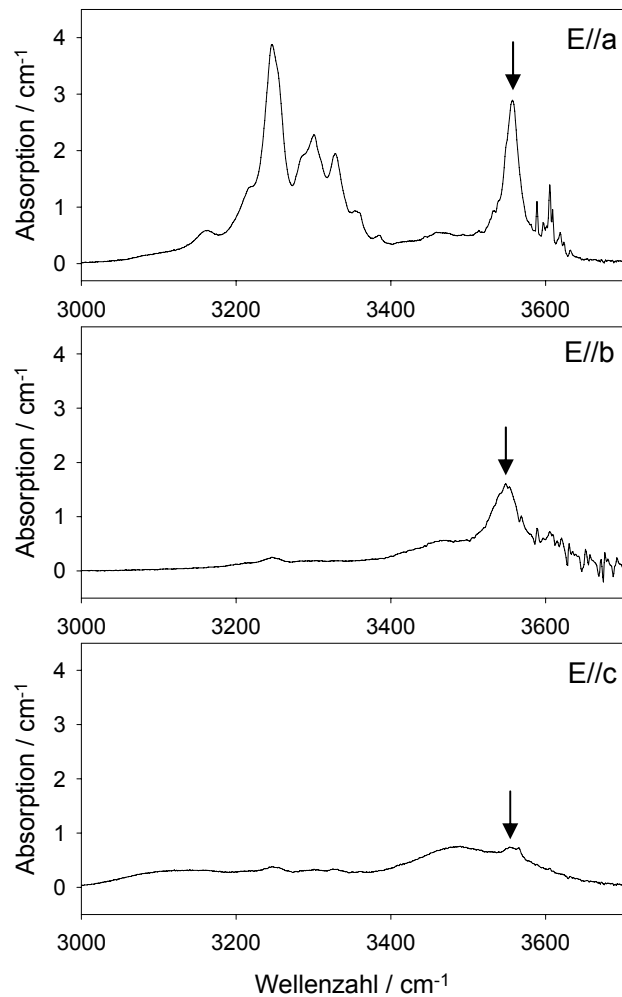


Abbildung 18: Absorptionsspektren eines Sillimaniteinkristalls in Polarisation E||a, E||b und E||c. Eine Bande bei 3550 cm^{-1} , die in allen drei Spektren auftritt, ist markiert.

hervorgehoben.

Mittels Infrarotspektroskopie gemessene Absorptionsspektren können nicht nur einen qualitativen OH-Nachweis liefern, sondern auch zur Quantifizierung des OH-Gehaltes dienen. Bislang wurde gezeigt, dass zwei der drei in dieser Arbeit verwendeten 2/1-Mulliteinkristalle bereits im Ausgangszustand Hydroxylgruppen enthalten und welche Rückschlüsse aus polarisiert gemessenen IR-Spektren auf die strukturelle Bindung dieser OH-Gruppen im Einkristall gezogen werden können. Eine Quantifizierung des OH-Gehaltes kann mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes (4) durchgeführt werden.

$$c(H_2O, wt\%) = \frac{1,802A_i}{d\varepsilon_i\rho_M} \quad (4)$$

A_i = Absorptionsintegral [cm^{-2}], d = Probendicke [cm], ρ_M = Dichte des Materials [g/cm^3]

ε_i = integraler molarer Absorptionskoeffizient [$l/(mol \cdot cm^2)$]

Dabei wird zur Berechnung des integralen molaren Absorptionskoeffizienten (ε_i) die von Libowitzky und Rossman (1997) angegebene Gleichung verwendet,

$$\varepsilon_i [l / mol \cdot cm^2] = 246,6 \cdot (3753 - \nu) \quad (5)$$

wobei für ν der Mittelwert der einzelnen OH-Bandenpositionen (ν_j), die gemäß ihrer zugehörigen Peakflächen (A_{ij}) gewichtet werden, eingesetzt wird.

$$\nu = \frac{\sum (\nu_j \cdot A_{ij})}{\sum A_{ij}} \quad (6)$$

Die Werte für ν_j und A_{ij} wurden Tabelle 4 (vgl. S. 31) entnommen. Daraus ergibt sich für ν ein Wert von $3485,49 \text{ cm}^{-1}$, der für die Berechnung von ε_i verwendet wurde.

Mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes wurde aus

| | | | |
|--------------------------------------|---|----------|--|
| $A_i [cm^{-2}]$ | = | 121,1 | (entspricht der Summe aller A_{ij}) |
| $d [cm]$ | = | 1,0 | (IR-Spektren sind auf $d = 1,0 \text{ cm}$ normiert) |
| $\varepsilon_i [l/(mol \cdot cm^2)]$ | = | 65967,64 | |
| $\rho_M [g/l]$ | = | 3166 | |

der absolute OH-Gehalt des 2/1-Mulliteinkristalls vom Typ EK2 im Ausgangszustand als H₂O-Äquivalent berechnet, für den sich eine H₂O-Konzentration von ca. 10,5 ppm (Gew.) ergibt.

An den OH-haltigen Mulliteinkristallen wurden zudem Messungen entlang eines Probenquerschnitts durchgeführt, um zu überprüfen, ob der OH-Gehalt in der Probe homogen verteilt ist. Die Analyse ergab keine signifikanten Unterschiede im OH-Gehalt, so dass von einer homogenen Verteilung der OH-Gruppen im Mulliteinkristall ausgegangen werden kann.

Johnson (2006) liefert einen Überblick über die bislang an nominell wasserfreien Mineralen gemessenen OH-Gehalte, die als H₂O-Äquivalente angegeben werden. Diese Angabe ist üblich, wenn die Konzentrationsberechnungen mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetz durchgeführt wurden. Unter anderem werden Untersuchungen an den Al₂SiO₅-Polymorphen Sillimanit, Andalusit und Disthen diskutiert, in denen H₂O-Gehalte von bis zu 270 ppm (Gew.) nachgewiesen werden konnten. Im Vergleich dazu ist die an 2/1-Mulliteinkristallen gemessene H₂O-Konzentration von 10,5 ppm (Gew.) relativ gering.

4.2 Schmelzmullite

In den Schmelzmulliten sind die Korngrenzen der einzelnen Kristalle unter dem Lichtmikroskop als dunkle Streifen zu erkennen. Die Kristallite sind länglich ausgebildet und über die Längsseiten miteinander verwachsen (Abbildung 19).

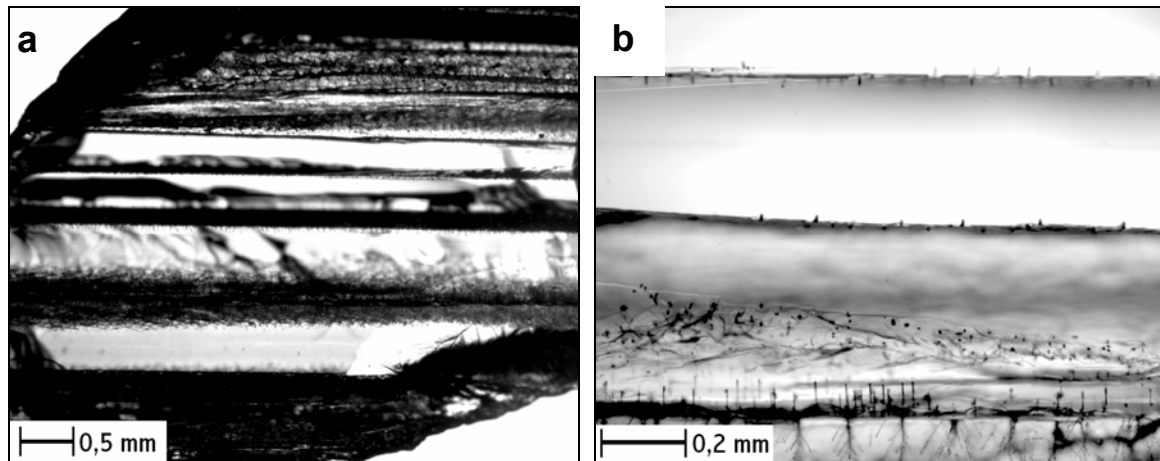


Abbildung 19: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Schmelzmullitplatte im Ausgangszustand. Korngrenzen (a) und dunkle Einschlüsse (b) sind deutlich zu erkennen.

Zudem sind in Schmelzmulliten oft auch kleine dunkle Einschlüsse zu erkennen, die auf Fremdbestandteile oder Poren zurückzuführen sind. Okada und Schneider (2005) geben in einer Übersicht die Zusammensetzung technischer Schmelzmullite mit häufig nachweisbaren Fremdbestandteilen und auftretenden Porositäten an.

Die Orientierung der einzelnen Kristallite wurde mittels polarisierter IR-Spektroskopie in Reflexion untersucht. Wie in Abbildung 20 skizziert, zeigen die Schmelzmullite eine Vorzugsorientierung, wobei die kristallographische c-Achse

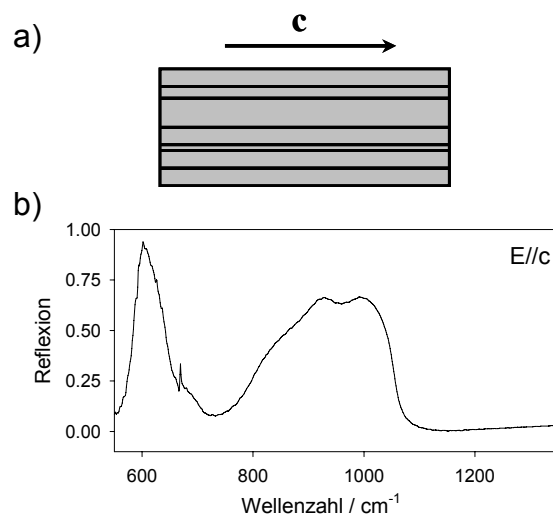


Abbildung 20: Schematische Darstellung einer Schmelzmullitplatte mit erkennbarer Längsstreifung (a) und das Reflexionsspektren eines Schmelzmullits in Polarisation E_{\parallel} zur Streifung (b), welches dem in Polarisation $E_{\parallel}c$ aufgenommenen Spektrum eines 2/1-Mulliteinkristalls entspricht.

immer parallel zur Längsachse der Kristalle verläuft. Das zugehörige in Polarisation $E \parallel c$ gemessene Reflexionsspektrum ist ebenfalls in Abbildung 20 dargestellt. Die a- und b-Achsen können in aneinandergrenzenden Körnern jedoch unterschiedlich orientiert sein.

An den Schmelzmulliten wurden ebenfalls IR-spektroskopische Untersuchungen in Transmission durchgeführt. Die an den ca. 0,13 cm dicken Schmelzmullitplatten gemessenen Absorptionsspektren zeigten aber keine für Hydroxylgruppen charakteristischen Absorptionseffekte. Die Schmelzmullite können daher im Ausgangszustand als OH-frei betrachtet werden.

4.3 Polykristalline Mullitkeramiken

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Keramiktypen verwendet, deren polierte Oberflächen an ausgewählten Proben im Ausgangszustand mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht wurden. Das Gefüge dieser Proben ist in Abbildung 21 anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen dargestellt.

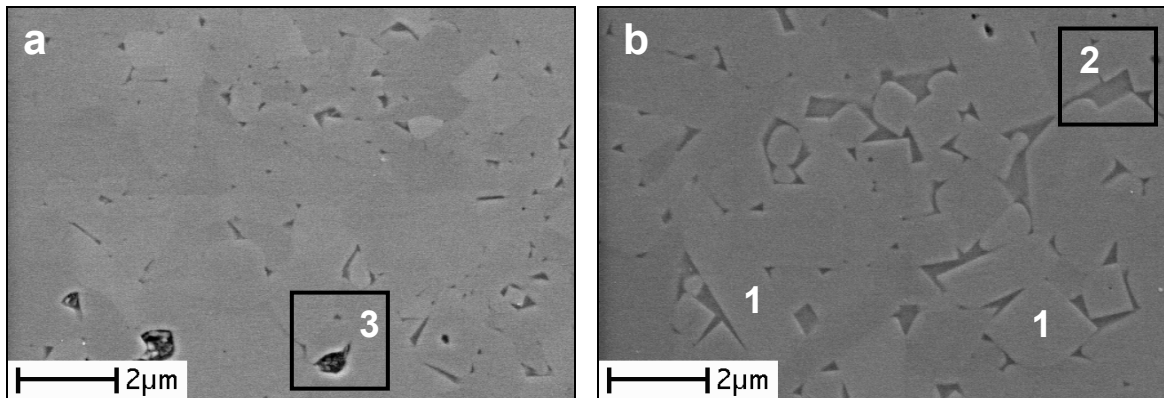


Abbildung 21: REM-Aufnahmen von Mullitkeramiken des Typs MK1 (a) und MK2 (b) im Ausgangszustand. Es sind sowohl einzelne Mullitkristalle (1) als auch Glas (2) und Poren (3) zu erkennen.

Deutlich zu erkennen sind die einzelnen Mullitkristalle sowie ein Glas, welches einen Großteil des Raums zwischen den Kristallen ausfüllt, während nicht verfüllte Hohlräume Poren bilden. Die Keramikprobe vom Typ MK1 mit einer dem 3/2-Mullit ähnlichen Zusammensetzung weist einen deutlich geringeren Glasgehalt auf, als die Probe von Typ MK2 mit einem deutlichen Überschuss an SiO_2 . Dafür zeigt die Keramik vom Typ MK1 einen höheren Porenanteil.

5 Experimente in wasserdampfhaltiger Atmosphäre bei geringer Strömungsgeschwindigkeit

Erste Versuche zum Verhalten von Mullit in wasserhaltiger Atmosphäre (Luft/H₂O = 8:2) bei hohen Temperaturen wurden in Japan von Prof. Dr. Shimada an der Universität in Hokkaido durchgeführt. Die Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die bei geringem Volumenstrom von 6 Litern pro Stunde sowohl an 2/1-Mulliteinkristallen als auch an Schmelzmulliten durchgeführten Versuche.

Tabelle 5: Experimente bei geringer Strömungsgeschwindigkeit in wasserdampfhaltiger Atmosphäre (Luft/H₂O = 8:2)

| Haltetemperatur : 1670°C | 1.5 h | 3 h | 6 h | 12 h |
|--|--------------|------------|------------|-------------|
| 2/1-Mulliteinkristall EK1 | X | X | X | X |
| 2/1-Mulliteinkristall EK2 (OH-haltig) | X | X | X | X |
| 2/1-Schmelzmullit | X | X | X | X |

5.1 Analyse der 2/1-Mulliteinkristalle

5.1.1 Untersuchungen zur Oberflächenkorrosion

Die Einkristalle zeigen nach den Versuchen bereits mit bloßem Auge erkennbare Veränderungen der Oberfläche, die sich optisch in einer Trübung der Oberfläche äußern. Die Trübung tritt bevorzugt in den Bereichen auf, in denen die Proben mit dem Korundschiffchen bzw. dem stützenden Korundstäbchen Kontakt hatten. Die im Vergleich zu den anderen Proben wesentlich größeren Kristallplatten vom Typ EK2 (Einkristall mit OH im Ausgangszustand) konnten durch ein Korundstäbchen gestützt, fast freistehend im Korundschiffchen platziert werden, während die kleineren Proben mit einer Probenseite dem direkten Kontakt zum Korundschiffchen ausgesetzt waren. Dementsprechend zeigen sich auf den größeren freistehend platzierten Proben nur entlang des Kontakts zu dem Korundstäbchen augenscheinliche Korrosionsspuren, während die anderen Proben auf der Kontaktseite komplett korrodiert erscheinen.

5.1.1.1 Lichtmikroskopie

Die unterschiedlichen Korrosionsbilder der beiden Einkristallserien sind anhand ausgewählter lichtmikroskopischer Aufnahmen in Abbildung 22 jeweils für eine während des Versuchs an der Korundwand anliegende Einkristallplatte vom Typ EK1 und eine nahezu freistehend behandelte Platte vom Typ EK2 dargestellt.

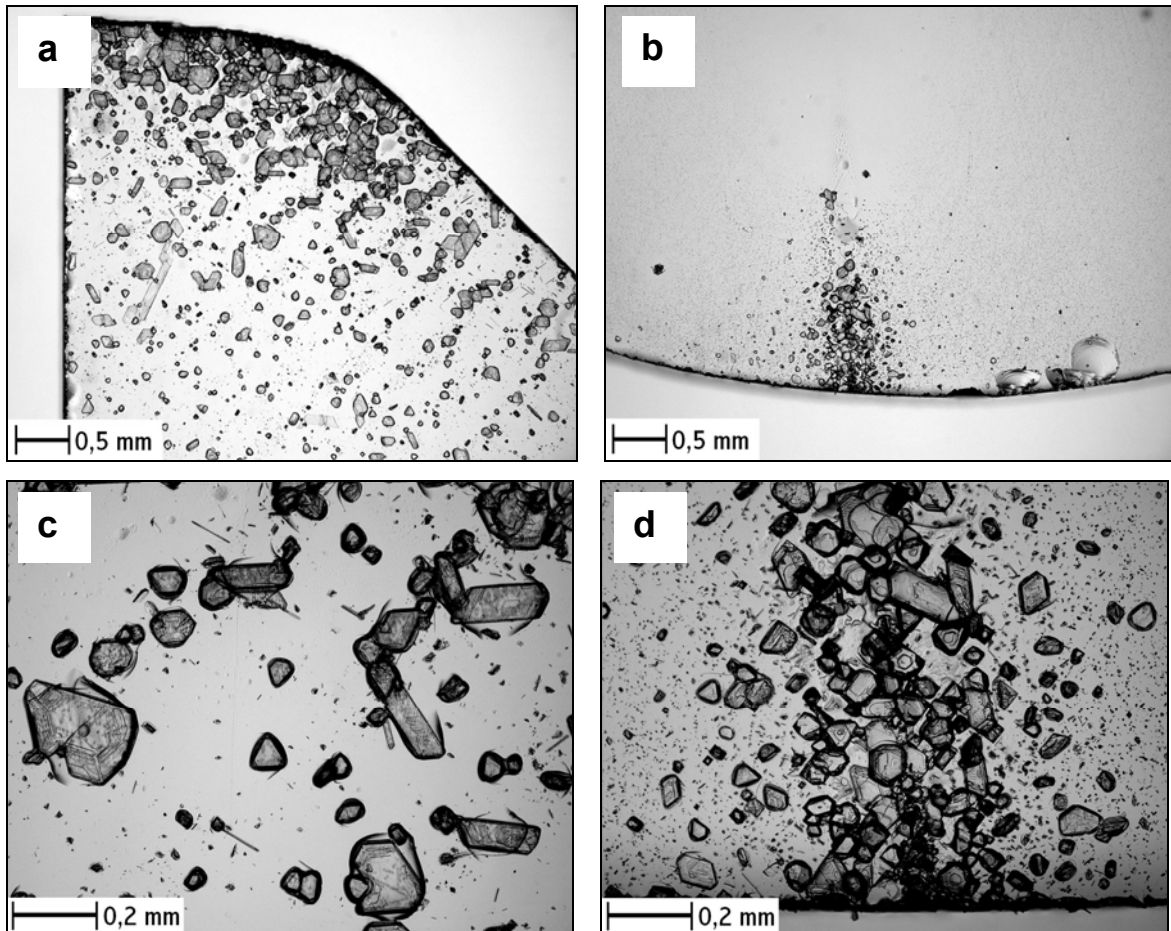


Abbildung 22: Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberflächen der 2/1-Mulliteinkristalle des Typs EK1 (a, c) und EK2 (b, d) nach 90 Minuten bei 1670°C in wasserhaltiger Atmosphäre.

Auf beiden Einkristalltypen sind bereits nach 90 Minuten in wasserhaltiger Atmosphäre Kristalle zu erkennen, die teilweise in hexagonalen und plättchenartig ausgebildeten Formen auftreten. Diese Kristalle sind bei den Einkristallen vom Typ EK2 nur in einem begrenzten Bereich der Probenoberfläche zu beobachten, in dem die Probe an das Stäbchen gestützt war, während sie bei den Einkristallen vom Typ EK1 relativ homogen über die gesamte Probenoberfläche verteilt vorliegen und nur am Probenrand, im direkten Kontaktbereich zum Korundschiffchen, verstärkt auftreten.

In höherer Vergrößerung (Abbildung 23) ist zu sehen, dass die Kristalle von einer rundlich geformten Zone umgeben sind, die unter dem Mikroskop dunkler als die übrige Oberfläche des Mullits erscheint. Aufgrund der rundlichen Form kann man annehmen, dass es sich um einen zu Glas erstarrten früheren Schmelzteich handelt, der die Kristalle umgibt.

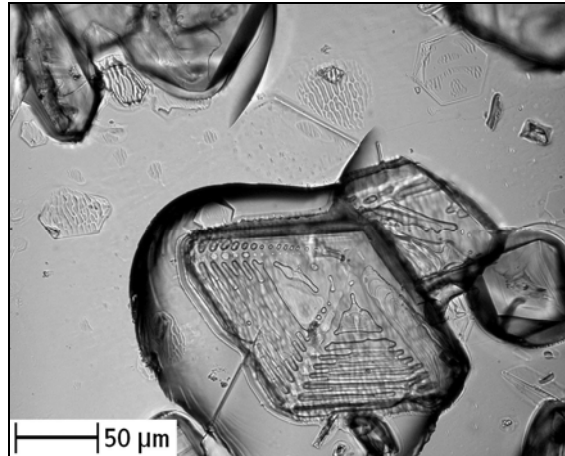


Abbildung 23: Lichtmikroskopische Aufnahme eines auf der korrodierten Oberfläche eines 2/1-Mulliteinkristalls nach 90 Minuten bei 1670°C gebildeten Kristalls, der von einem zu Glas erstarrten Schmelzteich umgeben ist.

Lichtmikroskopische Aufnahmen von Probenquerschnitten unterstützen diese Vermutung. Abbildung 24 zeigt Kristalle, die keinen direkten Kontakt zum Mullit aufweisen, sondern durch eine dunkler erscheinende Zwischenschicht von diesem getrennt sind.

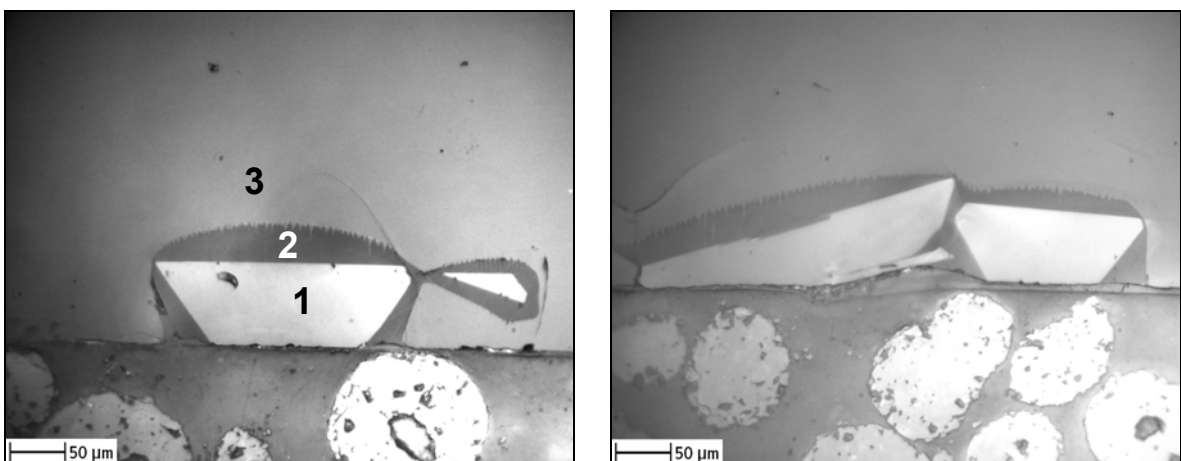


Abbildung 24: Lichtmikroskopische Aufnahme eines 2/1-Mulliteinkristallquerschnitts nach sechs Stunden in wasserdampfhaltiger Atmosphäre. Die Kristalle (1) sind durch eine dunkler erscheinende Zwischenschicht (2) von dem Mullit (3) getrennt.

5.1.1.2 Reflexionsinfrarotspektroskopie

Die korrodierten Probenoberflächen der Mulliteinkristalle wurden mittels Reflexionsinfrarotspektroskopie untersucht, um Aufschluss über die Phasenzusammensetzung zu erhalten. Die Abbildung 25 zeigt die an einem der behandelten Mulliteinkristalle gemessenen Reflexionsspektren, wobei der elektrische Feldvektor

parallel zur kristallographischen a -Achse des Mullits polarisiert wurde.

Das erste Spektrum wurde in einem unkorrodierten Probenbereich gemessen und entspricht dem unveränderten Reflexionsspektrum von Mullit für $E \parallel a$.

Die anderen beiden Spektren, wurden in korrodierten Bereichen gemessen und zeigen im Wellenzahlenbereich von 550 bis 950 cm^{-1} deutlich vom Mullitspektrum zu unterscheidende Banden,

die mit dem Reflexionsspektrum von Korund übereinstimmen.

In dem dritten Spektrum ist zudem noch eine weitere relativ breite Bande bei ca. 1070 cm^{-1} zu sehen, die auf die Anwesenheit eines Silikatglases hindeutet.

Die Bande für reines Silikatglas liegt bei 1100 cm^{-1} , wobei die hier auftretende Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen hin vermutlich auf einen Anteil an Aluminium in der Glasphase zurückzuführen ist.

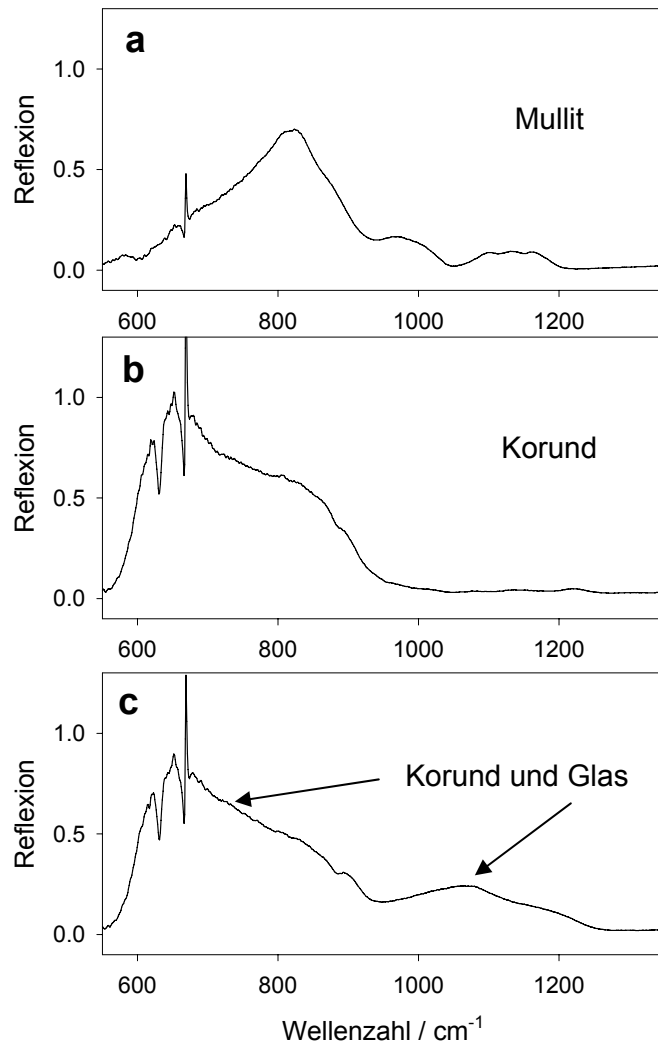


Abbildung 25: Reflexionsspektren in Polarisation $E \parallel a$ von Mullit (a), Korund (b) und Korund umgeben von Glas (c).

5.1.1.3 Rasterelektronenmikroskopie

Betrachtet man die Einkristalloberflächen im Rasterelektronenmikroskop (Abbildung 26), so sind die Schmelzteiche, die die Korundkristalle umgeben, besser zu erkennen. Es wird deutlich, dass diese zum Teil noch mit Glas verfüllt vorliegen, stellenweise aber auch nur noch der Umriss eines Teiches erkennbar ist, während das Glas gar nicht mehr vorhanden ist. Dies erklärt, warum mittels IR-Spektroskopie in manchen Bereichen neben dem Korund auch Glas gemessen wurde, während in anderen Bereichen nur Korund nachweisbar war.

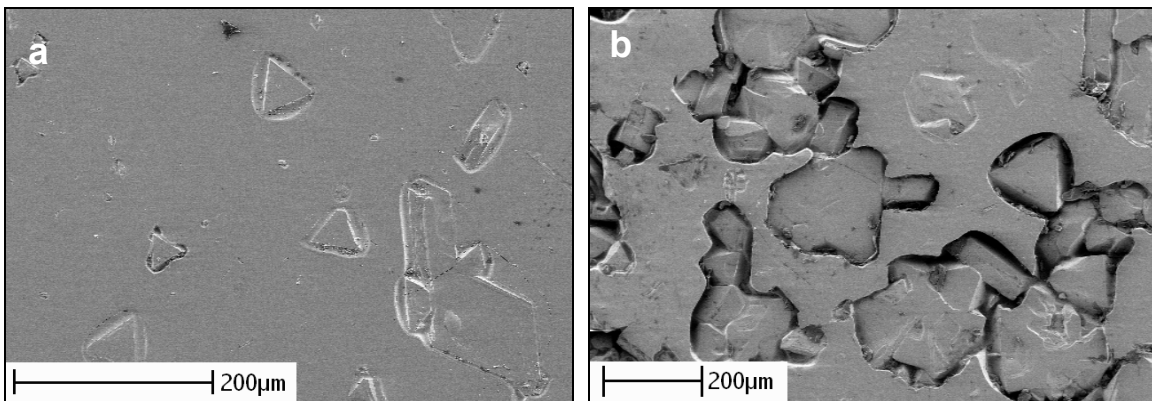


Abbildung 26: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der 2/1-Mulliteinkristalloberfläche nach 90 Minuten (a) und nach 12 Stunden (b) in wasserdampfhaltiger Atmosphäre

Die auf der Probenoberfläche gebildeten Kristalle sowie das aus den Schmelzteichen entstandene Glas wurden mittels EDX analysiert. In der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme einer korrodierten 2/1-Mulliteinkristallplatte wurden die für EDX-Analysen ausgewählten Messpunkte gekennzeichnet (Abbildung 27). Die Analyse der Kristalle ergab nur Aluminium und Sauerstoff als Bestandteile und bestätigt somit die infrarotspektroskopischen Untersuchungen, dass diese Kristalle aus Korund bestehen. Die Analyse des Glases aus den Schmelzteichen zeigte neben den Hauptelementen des Mullits (Al, Si und O) auch geringe Gehalte an Natrium und Magnesium.

Die charakteristische Elementverteilung in einen korrodierten Probenbereich ist in Abbildung 28 dargestellt. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme dieses Bereichs zeigt Korundkristalle umgeben von Glasteichen sowie die ursprüngliche Mullitoberfläche, die teilweise von kleinen Schmelztropfen bedeckt ist.

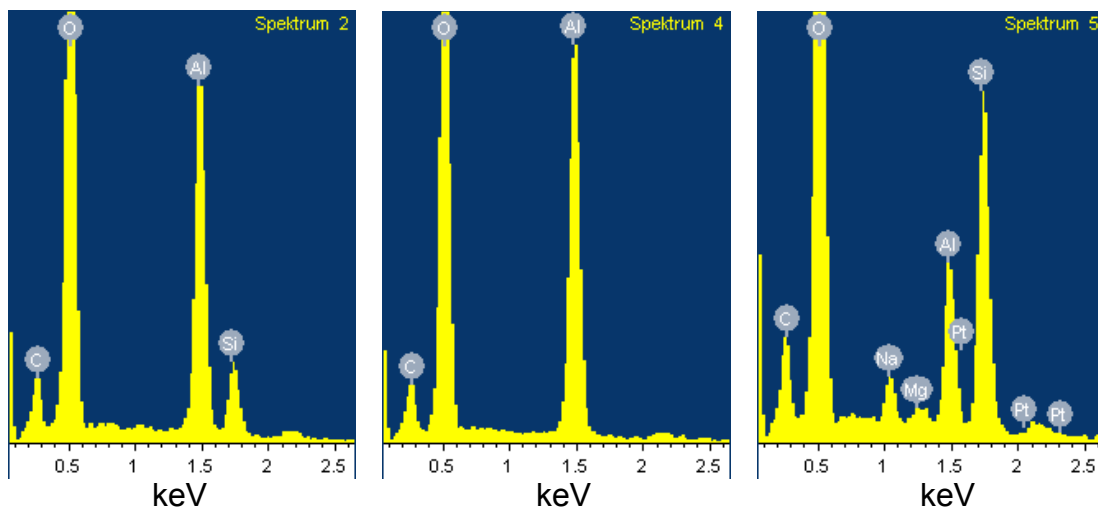
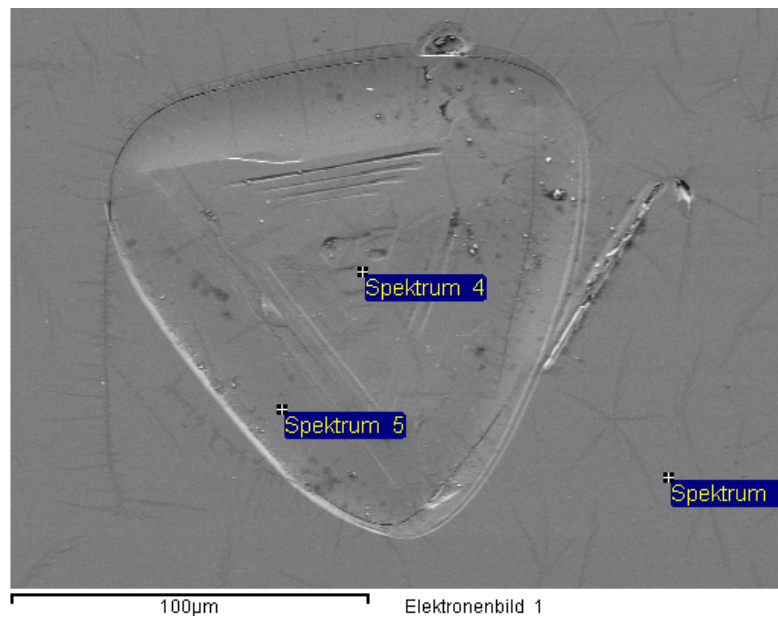


Abbildung 27: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Korundkristalls umgeben von Glas auf der Oberfläche eines in wasserdampfhaltiger Atmosphäre behandelten 2/1-Mulliteinkristalls. Die EDX-Analyse zeigt eine Anreicherung von Natrium und Magnesium in der Glasphase.

Auf den anderen drei Bildern ist die lokale Verteilung der in diesem Oberflächenbereich nachweisbaren Elemente zu sehen. Die Bereiche mit hohen Elementkonzentrationen erscheinen dabei heller. Im Bereich des Glasteiches fallen die deutlich erhöhten Konzentrationen von Silizium und Natrium auf.

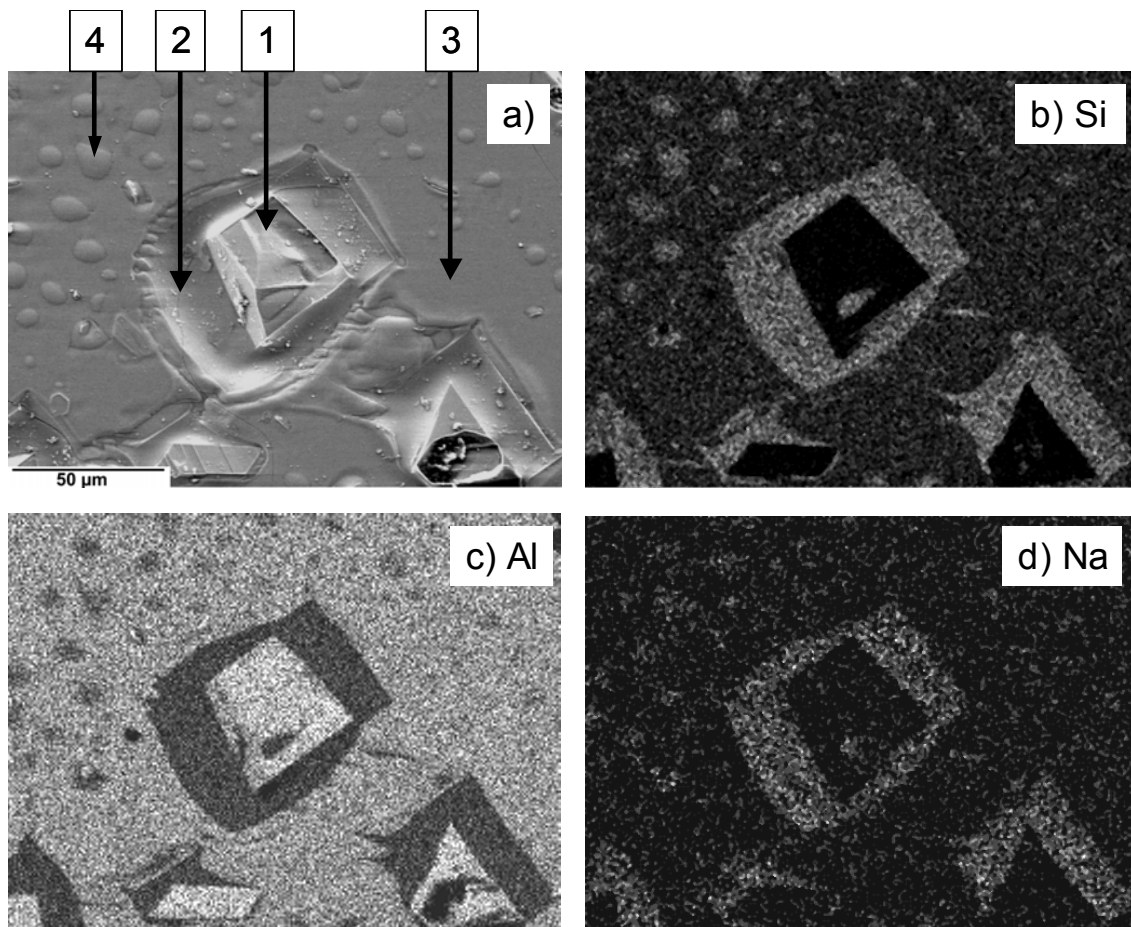
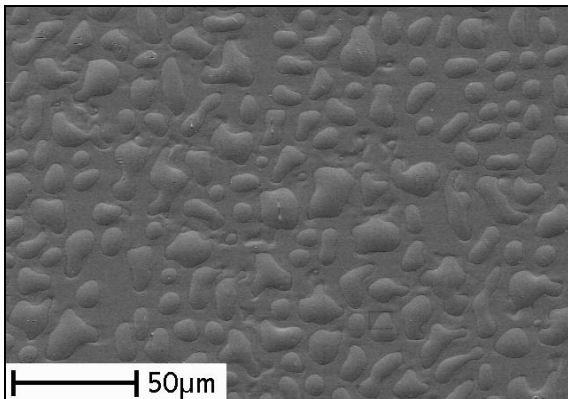


Abbildung 28: REM-Aufnahme einer korrodierten 2/1-Mulliteinkristalloberfläche (a) sowie in diesem Bereich aufgenommene Elementverteilungsbilder von Silizium (b), Aluminium (c) und Natrium (d). Die Korundkristalle (1) sind umgeben von Glasteichen (2), in denen Natrium angereichert ist. Die ursprüngliche Mullitoberfläche (3) ist teilweise von kleinen Schmelztropfen (4) bedeckt.

Die Probenbereiche, die während der Experimente keinen direkten Kontakt zum Korund hatten, weisen ein abweichendes Korrosionsbild auf, wie die in Abbildung 29 dargestellten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen belegen. Einige dieser Bereiche erscheinen nahezu unkorrodiert, während andere von einer Vielzahl kleiner zu Glas erstarrter Schmelztropfen übersät sind. Die EDX-Analyse der Glastropfen liefert das gleiche Ergebnis wie die Analyse des aus den Schmelzteichen entstandenen Glases. Das tropfenartige Glas zeigt also ebenfalls deutliche Konzentrationen an Natrium und Magnesium. Es ist bekannt, dass Natrium den Schmelzpunkt des ternären Si-O-Al Systems (Schairer und Bowen, 1947) erniedrigt und dadurch ein lokales Schmelzen verunreinigter Oberflächenbereiche verursachen kann.

a) gestützte Vorderseite (001)



b) Rückseite (001)

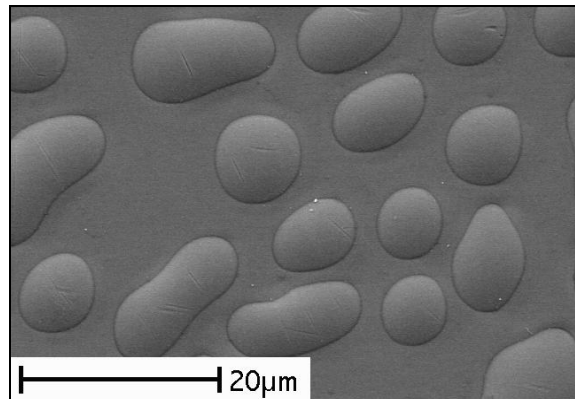
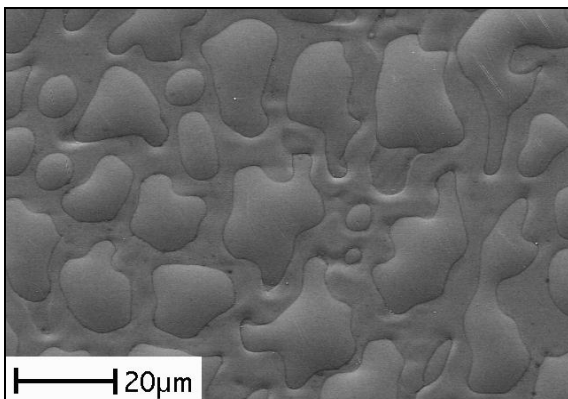
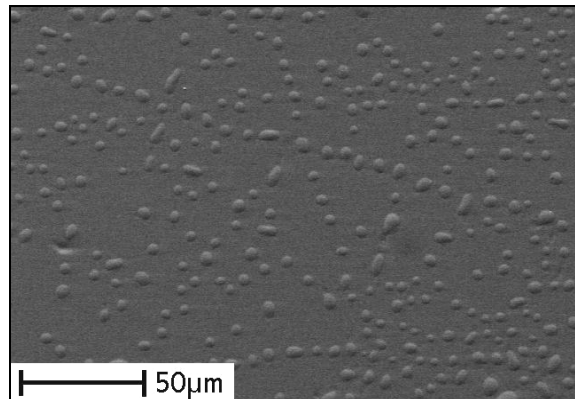


Abbildung 29: REM-Bilder eines (001) orientierten 2/1-Mulliteinkristalls vom Typ EK2 nach sechs Stunden in wasserdampfhaltiger Atmosphäre. a) Oberflächenbereich auf der gestützten Seite der Probe, aber ohne Kontakt zum Korundstäbchen, b) Oberflächenbereich auf der nicht gestützten Rückseite der Probe.

5.1.1.4 Spurenanalytik mittels LAS-ICP-MS

Um Aufschluss über die Herkunft der nachweisbaren Natrium- und Magnesiumkonzentrationen auf den Oberflächen der behandelten 2/1-Mullitkristalle zu erhalten, wurden Probenquerschnitte ausgewählter Einkristalle mittels LAS-ICP-MS (Laser ablation sampling - inductively coupled plasma - mass spectrometry) auf ihren Gehalt an Magnesium und Natrium untersucht. Vormessungen wurden von Dr. I. Horn an der Leibniz Universität Hannover durchgeführt, um zu überprüfen, ob in Mullit überhaupt nachweisbare Mengen an Natrium und Magnesium vorhanden sind. Das Ergebnis einer dieser Messungen ist in Abbildung 30 zu sehen. Die Stufe in dem Graphen zeigt einen Anstieg der Signalintensität zum Zeitpunkt der Öffnung des Shutters an. Das Messsignal bleibt

in der weiteren Messzeit relativ konstant auf diesem erhöhten Niveau, was einen messbaren Gehalt an Natrium nachweist.

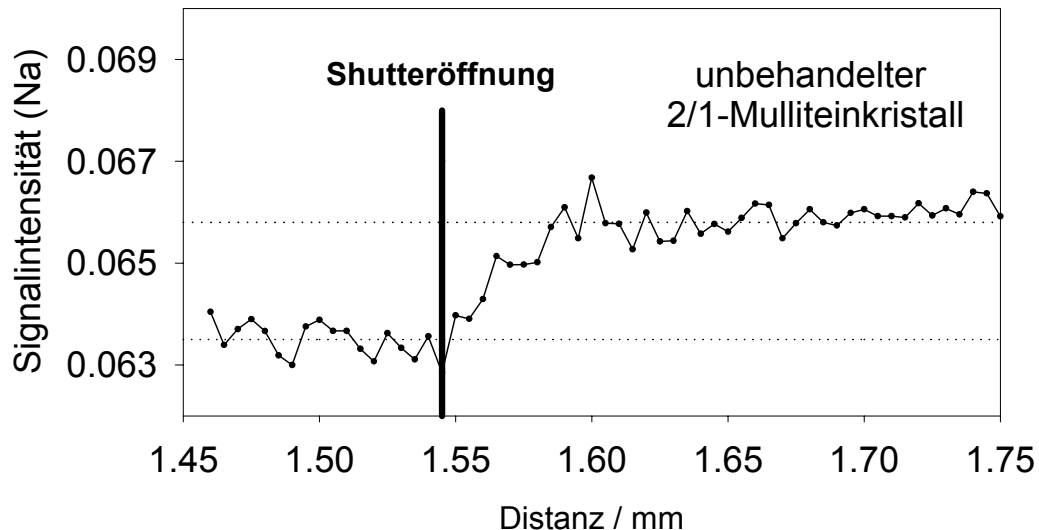


Abbildung 30: Ergebnis der LAS-ICP-MS-Messung entlang eines Probenquerschnitts eines unbehandelten 2/1-Mulliteinkristalls. Nach dem Öffnen des Shutters ist ein deutlicher Anstieg in der Signalintensität zu erkennen, der über den gemessenen Probenabschnitt konstant bleibt.

Da in Hannover ohne geeigneten Standard keine quantitativen Messungen möglich waren, wurden weiterführende LAS-ICP-MS-Messungen von Prof. Dr. D. Günther an der ETH Zürich durchgeführt. Dazu wurde an ausgewählten Einkristallen die Natrium- und Magnesiumkonzentration entlang von Probenquerschnitten mit einer Schrittweite von 0,1 mm gemessen. Die Abbildung 31 zeigt die Ergebnisse der in Zürich durchgeführten Analysen für jeweils einen unbehandelten und einen über eine Haltezeit von 12 Stunden behandelten Einkristall. Im Ausgangszustand weist der Einkristall eine Natriumkonzentration von ca. 9,36 ppm auf, die über den gesamten Querschnitt relativ konstant ist. Magnesium ist nur in sehr geringer Konzentration (ca. 0,25 ppm) in der Probe vorhanden. Nach 12 Stunden in wasserdampfhaltiger Atmosphäre zeigt sich sowohl für Natrium als auch für Magnesium von der Probenmitte zum Probenrand hin ein Anstieg der Elementkonzentration. Zudem ist sogar in der Mitte des Probenquerschnitts eine leicht erhöhte Konzentration an beiden Elementen messbar. In der korrodierten Probe wird in der Probenmitte eine Natriumkonzentration von 12 ppm und eine Magnesiumkonzentration von 0,81 ppm nachgewiesen.

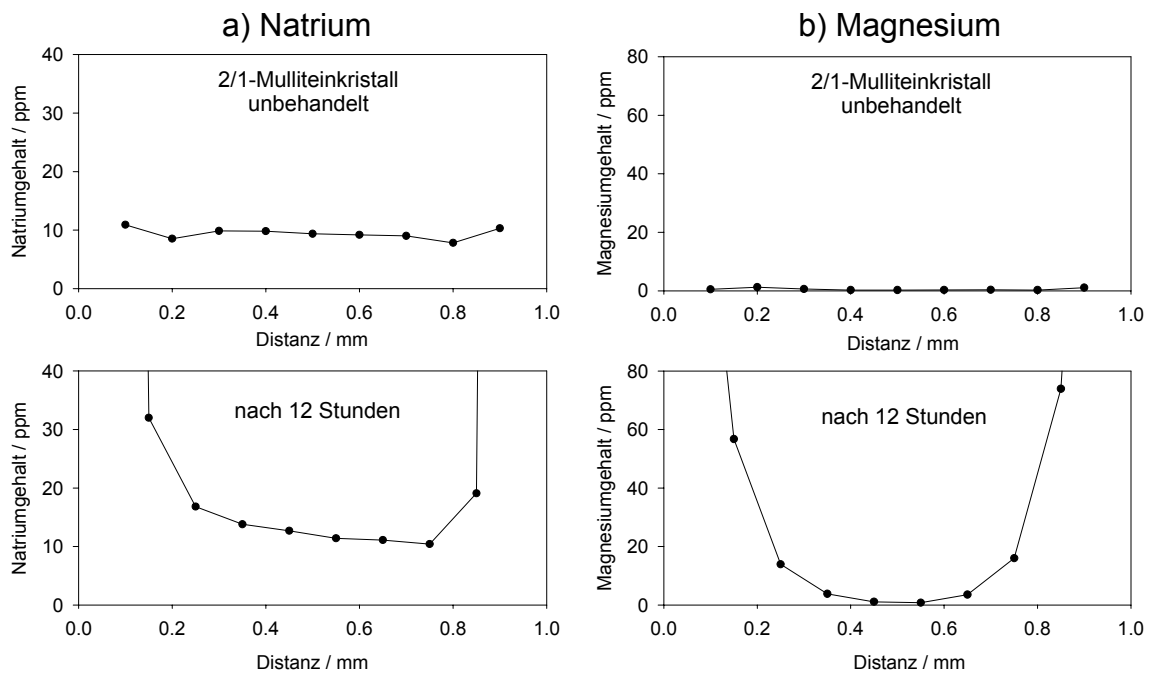


Abbildung 31: Gegenüberstellung der an 2/1-Mulliteinkristallquerschnitten im Ausgangszustand und nach 12 Stunden in wasserdampfhaltiger Atmosphäre mittels LAS-ICP-MS gemessenen Konzentrationsprofile von Natrium (a) und Magnesium (b).

Die LAS-ICP-MS Messungen belegen, dass Natrium und Magnesium nicht an die Atmosphäre abgegeben, sondern aus dieser aufgenommen werden. Die im Glas nachgewiesenen Natrium- bzw. Magnesiumanreicherungen müssen daher aus externen Quellen wie der Ofenatmosphäre oder dem Korundschiß/-stab stammen. Ein Eintrag von Verunreinigungen aus der Ofenatmosphäre in Form von Aluminium und Natrium wurde in ähnlichen Experimenten an SiC-Kristallen auch von Opila (1994) beobachtet.

5.1.2 Untersuchungen zur Diffusion

Neben der Untersuchung der Oberflächenkorrosion, wurden auch zeitabhängige Veränderungen der OH-Konzentration in den Einkristallen analysiert. Dazu wurden an den behandelten (001)-orientierten 2/1-Mulliteinkristallplatten sowie an deren Querschnitten IR-spektroskopische Messungen in Transmission durchgeführt.

5.1.2.1 Transmissionsinfrarotspektroskopie

Erste Messungen wurden in Polarisation $E \parallel a$ in einer Vakuummesskammer durchgeführt, wobei die Einkristalle auf Lochblenden mit einem definierten Durchmesser zwischen 5 und 7 mm montiert wurden. Abbildung 32 zeigt die an den ursprünglich OH-freien 2/1-Mulliteinkristallen vom Typ EK1 gemessenen Absorptionsspektren.

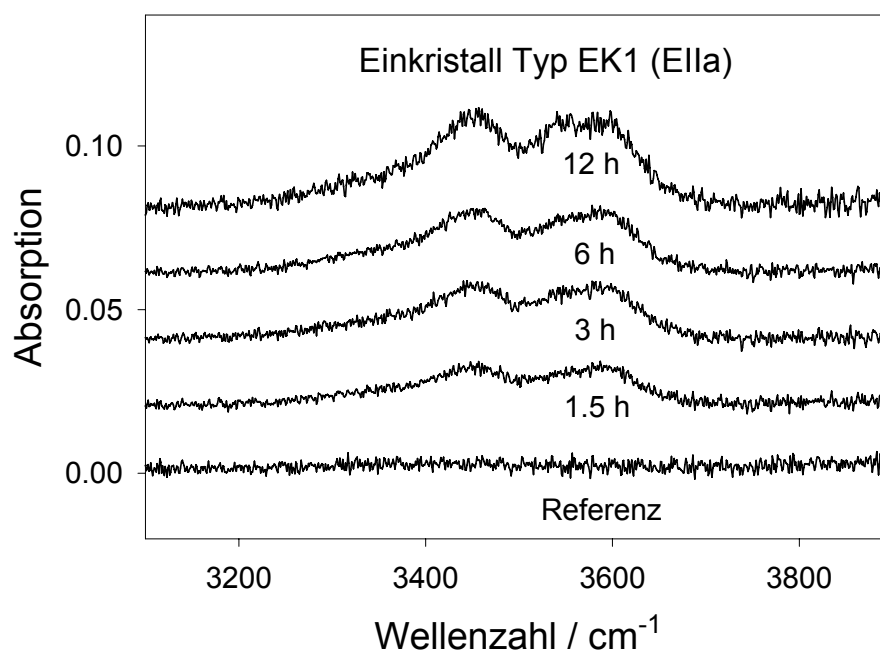


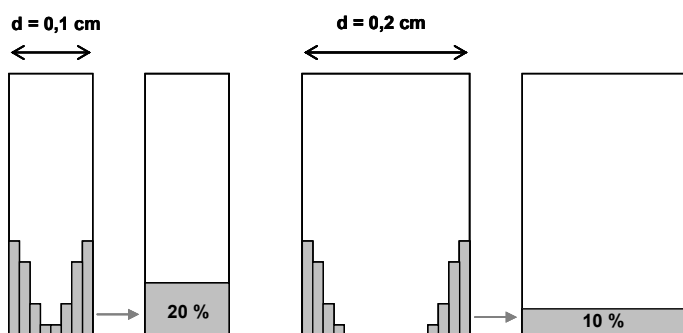
Abbildung 32: In Polarisation $E \parallel a$ gemessene IR-Absorptionsspektren der Einkristallserie EK1 für eine Probendicke von $0,10 \pm 0,01$ cm vor der Behandlung (Referenz) sowie nach 1.5, 3, 6 und 12 Stunden. Es zeigt sich eine Zunahme der OH-Bandenintensität mit der Haltezeit bei 1670°C . Die Spektren wurden zur besseren Darstellung in der Höhe verschoben.

Die Spektren belegen, dass bereits nach einer Haltezeit von 90 Minuten eine nachweisbare OH-Konzentration im Kristall vorhanden ist. Mit der Zunahme der Experimentdauer ist auch eine Zunahme der Intensitäten der OH-Banden zu beobachten. Ähnliche Abhängigkeiten zeigen sich für die Einkristalle vom Typ

EK2, in denen bereits im Ausgangszustand Hydroxylgruppen nachgewiesen wurden.

Da in den 2/1-Mulliteinkristallen eine zeitabhängige Zunahme der OH-Intensität zu beobachten ist, muss erwartet werden, dass die Proben infolge von Diffusionsprozessen einen OH-Konzentrationsgradienten aufweisen, wobei der OH-Gehalt von der Probenmitte zu den Oberflächen hin ansteigen sollte (Abbildung 33). In diesem Fall dürfen die an diesen Proben in Transmission gemessenen Spektren nicht wie allgemein üblich auf eine Probendicke von einem Zentimeter normiert werden, da beide Einkristallserien, unabhängig von ihren

a) Konzentrationsgradient durch Eindiffusion einer Spezies



b) Normierung

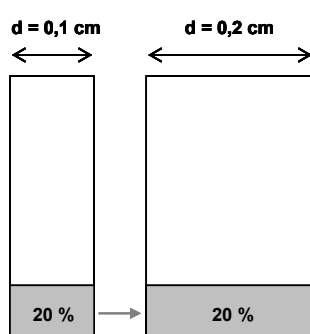


Abbildung 33: Schematische Darstellung zur Erklärung des Normierungseffektes. Bei Vorliegen eines Konzentrationsgradienten in einer Probe (a) darf die mittels IR-Spektroskopie bestimmte Bandenintensität nicht auf eine bestimmte Probendicke normiert werden, da bei der Normierung (b) die relative Konzentration konstant bleibt.

Probendicken, nach derselben Zeit die gleiche absolute Zunahme des OH-Gehaltes aufweisen müssten. Bezieht man den absoluten OH-Gehalt aber auf die Probendicke und vergleicht die resultierenden relativen OH-Konzentrationen, so würde eine dünnere Platte nach der gleichen Zeit eine höhere relative OH-Konzentration als eine dickere Platte zeigen. Dies ist in Abbildung 33 (b) schematisch dargestellt. Eine Normierung auf

eine bestimmte Probendicke ist demnach nur zulässig, wenn die relative OH-Konzentration als räumlich konstant betrachtet werden kann.

An beiden Einkristallserien (Typ EK1 und EK2) wurden weitere Messungen in den Polarisationen $E \parallel a$ und $E \parallel b$ durchgeführt. Die auftretenden OH-Banden stimmen in Form und Position mit den an im Ausgangszustand bereits OH-haltigen Einkristallen gemessenen OH-Banden überein. Da nur die Intensität der Banden mit dem OH-Gehalt variiert, ist es ausreichend, für die weitere Auswertung der Spektren, anstelle der integralen Intensität (Fläche), die Intensität (Höhe) an einer charakteristischen Stelle im Spektrum zu bestimmen. Wie in Abbildung 34 gezeigt, wurde an den in der Polarisation $E \parallel a$ aufgenommenen IR-Spektren jeweils die Intensität bei einer Wellenzahl von 3449 cm^{-1} , die der Position der zweiten Bande entspricht (s. Tab. 4, S.31), bestimmt.

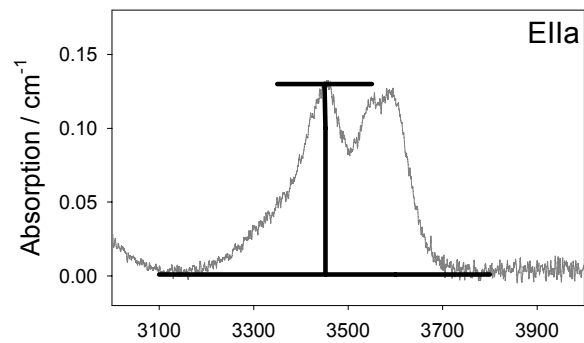


Abbildung 34: Beispielhafte Auswertung eines IR-Spektrums in Polarisation $E \parallel a$. Es wird jeweils die Intensität bei einer Wellenzahl von 3449 cm^{-1} bestimmt.

Die so erhaltenen Intensitäten wurden für die anfänglich OH-freien Einkristalle (EK1) gegen die Haltezeiten der Experimente aufgetragen (Abbildung 35). Aus der deutlich zu erkennenden Zunahme der OH-Konzentration mit der Zeit kann ein Diffusionskoeffizient abgeschätzt werden. Dazu müssen die für unterschiedliche Diffusionskoeffizienten berechneten Kurven mit den Messdaten verglichen werden. Diese Kurven wurden über die unten angegebene Gleichung (Crank, 1975) berechnet.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2}\right) \quad (7)$$

l = Probendicke [cm], t = Haltezeit des Experimentes [s], D = Diffusionskoeffizient [cm^2/s]

Die Gleichung (7) beschreibt das Verhältnis der Menge der diffundierenden Spezies nach einer bestimmten Zeit t (M_t) zu der Sättigungskonzentration dieser Spezies im Mineral nach unendlicher Zeit (M_∞).

Um die Formel für die Berechnungen nutzen zu können, muss die Sättigungskonzentration der diffundierenden Spezies im betreffenden Kristall bekannt sein. Da die Sättigungskonzentration von OH in Mullit nicht bekannt ist, wurde eine Abschätzung über eine Extrapolation der vorhandenen Messpunkte vorgenommen. Daraus ergibt sich unter den bekannten Versuchsbedingungen für die $0,10 \pm 0,01$ cm dicken Einkristallplatten vom Typ EK1 eine Sättigung die einer Absorption von 0,028 entspricht. Das Erreichen einer Sättigungskonzentration entspricht einem Gleichgewichtszustand mit homogener Verteilung des OH-Gehalts im Kristall. Daher darf die angenommene Sättigungskonzentration für folgende Berechnungen auf eine beliebige Probendicke umgerechnet werden und kann allgemein mit 0,28 pro einem Zentimeter Probendicke angegeben werden. Eine gute Übereinstimmung der Messwerte mit einer berechneten Kurve wird für einem Diffusionskoeffizienten von $2,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ erzielt.

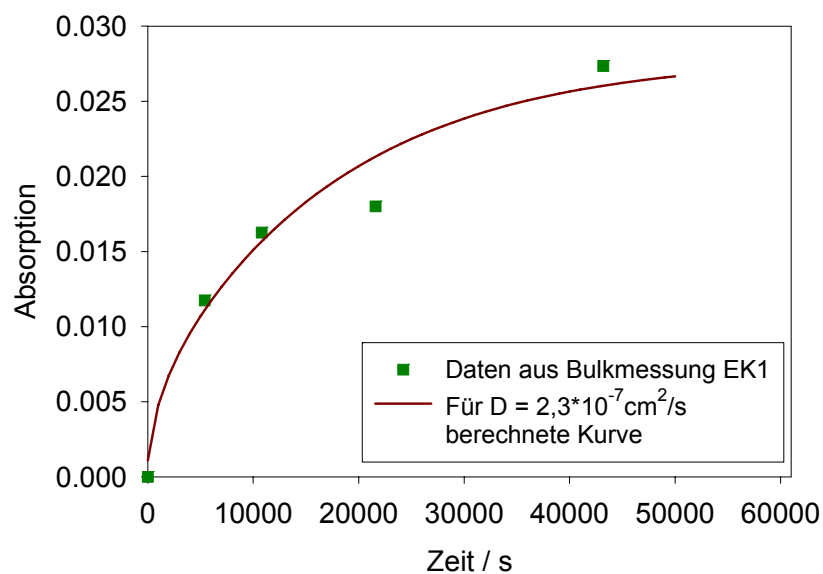


Abbildung 35: Zunahme der OH-Bandenintensität mit der Haltezeit der Experimente an 2/1-Mulliteinkristallen vom Typ EK1 mit einer Probendicke von $0,10 \pm 0,01$ cm und Gegenüberstellung der Messdaten mit einer für einen Diffusionskoeffizienten von $2,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ berechneten Kurve.

Die aus den IR-Spektren der Einkristalle vom Typ EK2 erhaltenen Intensitäten der OH-Banden bei einer Wellenzahl von 3449 cm^{-1} sind ebenfalls gegen die Haltezeiten der Versuche aufgetragen worden (Abbildung 36). Dabei wurde aber jeweils die vor Versuchsbeginn bereits vorhandene Intensität von ($0,1255 \text{ cm}^{-1}$) subtrahiert und nur die Zunahme der Intensität betrachtet.

Nimmt man für beide Einkristallserien die gleiche Sättigungskonzentration an, so wäre für die $0,17 \pm 0,01$ cm dicken Proben der Einkristalle vom Typ EK2 entsprechend $0,17 \text{ cm} \cdot 0,28 \text{ cm}^{-1}$ eine Sättigungskonzentration von 0,0476 zu erwarten. Da die anfänglich vorliegende OH-Konzentration bei der Auswertung der Spektren abgezogen wurde, muss diese auch von der zu erwartenden Sättigung abgezogen werden, so dass sich für die weiteren Berechnungen eine Differenzsättigung von 0,026 ergibt. Mit dieser Sättigungskonzentration von 0,026 sind über Gleichung (7) Kurven

für unterschiedliche Diffusionskoeffizienten berechnet worden. In Abbildung 36 wurden die Messdaten einer für einen Diffusionskoeffizienten von $2,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ berechneten Kurve gegenübergestellt. Aus den Messergebnissen beider Einkristallserien kann ein übereinstimmender Diffusionskoeffizient von $2,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ abgeschätzt werden.

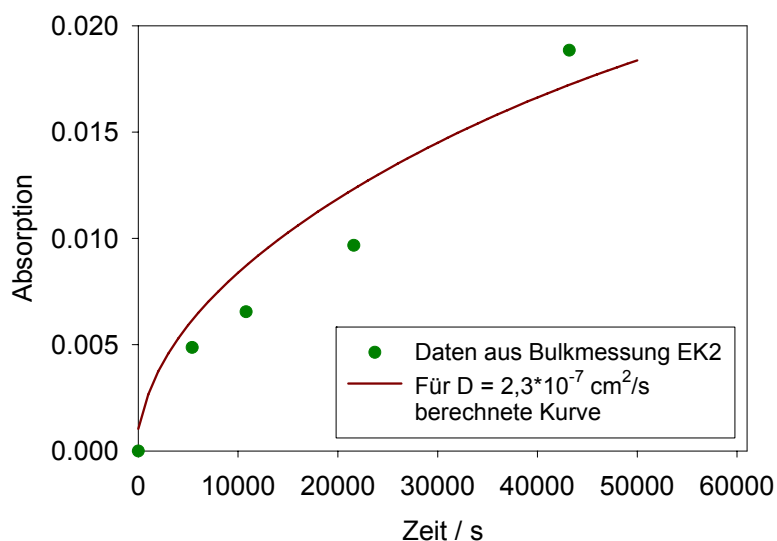


Abbildung 36: Zunahme der OH-Bandenintensität mit der Haltezeit der Experimente für 2/1-Mulliteinkristalle vom Typ EK2 mit einer Probendicke von $0,17 \pm 0,01$ cm in Gegenüberstellung mit der für einen Diffusionskoeffizienten von $2,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ berechneten Kurve.

Weitere Informationen zur Diffusionskinetik konnten aus an Probenquerschnitten gemessenen OH-Konzentrationsprofilen gewonnen werden. Dazu wurde aus den Proben jeweils ein Streifen herausgeschnitten und so eingebettet, dass polarisierte Messungen in Transmission an der polierten Querschnittsfläche durchgeführt werden konnten. Für diese Messungen wurde ein an ein IR-Spektroskop gekoppeltes Mikroskop eingesetzt, welches über einen Positioniertisch die Einhaltung konstanter Abstände zwischen den einzelnen

Messpunkten ermöglichte. Die Profile wurden mit einer Schlitzblende von 0,1 x 0,6 mm Größe und mit einem Abstand von 0,1 mm zwischen zwei Messpunkten gemessen. Die so gemessenen IR-Spektren dürfen jeweils auf eine bestimmte Probendicke normiert werden, da sie wie in Abbildung 37 skizziert in Probenbereichen mit relativ konstanten OH-Gehalten gemessen wurden. Die Querschnittsmitte der jeweiligen Probe wurde als Referenz gemessen, so dass alle weiteren Spektren mit der größtmöglichen Empfindlichkeit gemessen werden konnten und nur

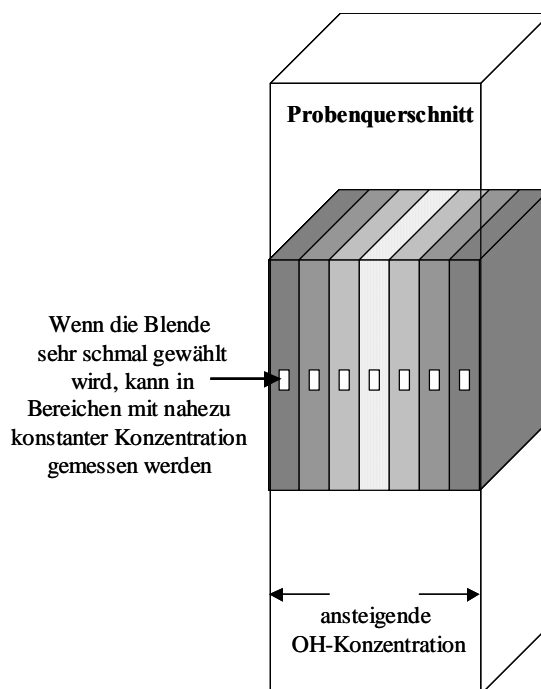


Abbildung 37: Schemazeichnung einer Konzentrationsprofilmessung entlang eines Probenquerschnitts. Bei einer ungefähr zwei Millimeter dicken Probe wäre eine ca. 0,1 mm breite Blende zu wählen.

relative Änderungen der Bandenintensitäten anzeigen. Die relativen Änderungen wurden anschließend auf die absolute Intensität bezogen, die in der Querschnittsmitte gemessen wurde. Das OH-Konzentrationsprofil ergibt sich aus der Auftragung der Absolutwerte gegen die Messposition die als Distanz des Messpunktes zum linken Probenrand angegeben wird.

Die so erhaltenen Konzentrationsprofile für die Diffusion entlang der kristallographischen c-Achse des Mullits sind in Abbildung 38 für beide Einkristalltypen gezeigt. Die Einkristalle vom Typ EK1 und vom Typ EK2 zeigen entlang des Probenquerschnitts ausgeprägte Konzentrationsprofile. Die in der Probenmitte messbare OH-Konzentration steigt mit der Experimentdauer an. Vor allem bei den Kurzzeitexperimenten ist von der Probenmitte zum Probenrand hin eine deutliche Zunahme des OH-Gehalts zu erkennen, während bei manchen Proben, besonders auffällig nach Haltezeiten von 6 und 12 Stunden, in den äußersten 0,1 bis 0,2 mm des Randbereichs eine Widerabnahme des OH-Gehalts

auftritt. Diese Abnahme der OH-Konzentration im äußersten Randbereich der Proben resultiert vermutlich aus dem Ende des Gasflusses direkt nach Ablauf der Haltezeit.

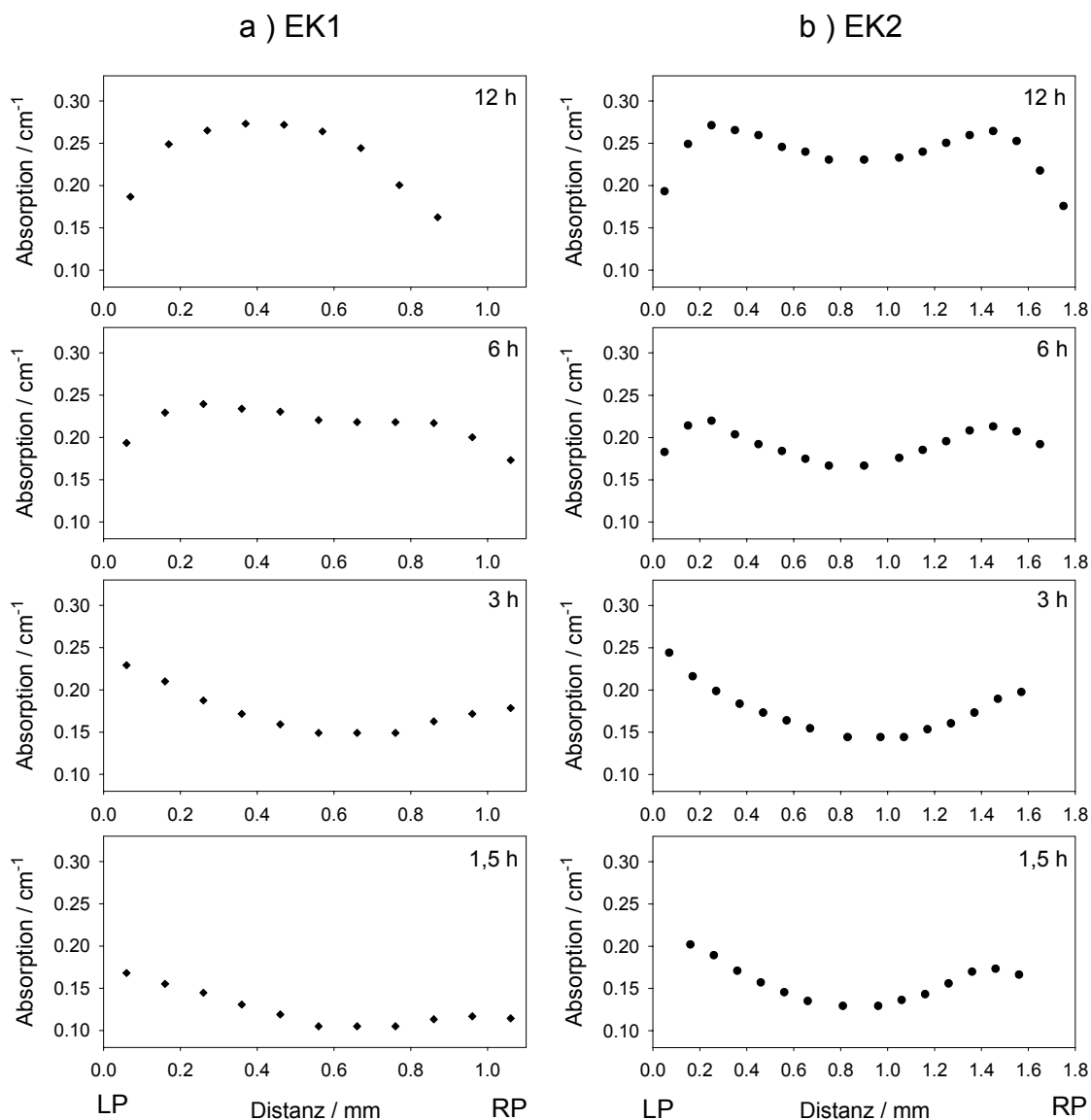


Abbildung 38: Mittels IR-Spektroskopie an Probenquerschnitten der behandelten 2/1-Mulliteinkristalle vom Typ EK1 (a) und EK2 (b) gemessene OH-Konzentrationsprofile. LP = linker Probenrand, RP = rechter Probenrand

Da diese Konzentrationsabnahme je nach Versuch unterschiedlich stark ausgeprägt ist, wurde die Gaszufuhr wahrscheinlich nicht bei allen Experimenten zur gleichen Zeit abgestellt und somit war der Zeitraum, in dem Ausdiffusion möglich war, nicht immer gleich lang. Nach einer Haltezeit von 12 Stunden zeigt die dünnere Einkristallplatte vom Typ EK1 nur noch ein Ausdiffusionsprofil. Dies

deutet darauf hin, dass der Kristall nach 12 Stunden bereits eine homogene OH-Konzentration (Sättigung) erreicht hatte, aber während des Abkühlens in trockener Atmosphäre einen Teil davon wieder an die Umgebung abgegeben hat.

Aus den gemessenen Profilen kann aus dem Vergleich mit berechneten Diffusionsprofilen ein Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Für unendlich dicke Platten können diese Diffusionsprofile unter der Annahme einer konstanten Oberflächenkonzentration mit Hilfe einer Lösung des zweiten Fick'schen Gesetzes (8) berechnet werden:

$$n(x) = (n_0 - n_s) \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) + n_s \quad (8)$$

n = Konzentration, n_0 = Konzentration im Kristall, n_s = Konzentration an der Oberfläche,
 x = Entfernung [cm], D = Diffusionskoeffizient [cm^2/s], t = Zeit [s]

Die dünneren Einkristallplatten der zuvor OH-freien Serie EK1 zeigen bereits nach einer Haltezeit von 90 Minuten in der Probenmitte eine nachweisbare OH-Konzentration. Diese zeigt an, dass die Konzentrationsprofile, die durch die OH-Eindiffusion von den Probenrändern her entstehen, sich in der dünnen Probe schon nach dieser kurzen Zeit überlappen. Die gemessenen Konzentrationsprofile sind daher nicht unmittelbar mit den nach einer Lösung des zweiten Fick'schen Gesetzes berechneten Diffusionsprofilen vergleichbar, da diese für unendlich dicke Platten gelten und somit eine Überlappung der Eindiffusion von beiden Probenrändern her, wie sie in den gemessenen Profilen deutlich erkennbar ist, ausschließen. Die Notwendigkeit der Annahme einer konstanten Oberflächenkonzentration führt zu einem weiteren Problem, da die in den Randbereichen auftretende OH-Abnahme die Festlegung der auf der Oberfläche herrschenden H_2O -Konzentration erschwert. Daher war nur eine Abschätzung der außen anliegenden H_2O -Konzentration durch eine Extrapolation der gemessenen Datenpunkte möglich. Aus der Extrapolation ergaben sich für die Versuche die in Tabelle 6 zusammengefassten Oberflächenkonzentrationen (jeweils auf einen Zentimeter Probendicke normiert).

Tabelle 6: Zur Berechnung verwendete Oberflächenkonzentrationen (n_s)

| Haltezeit [h] | 1,5 | 3 | 6 | 12 |
|---|------|------|------|------|
| Oberflächenkonzentration [cm^{-1}] | 0,23 | 0,26 | 0,26 | 0,30 |

Um trotz dieser Schwierigkeiten zumindest eine Größenordnung für den Diffusionskoeffizienten abschätzen zu können, wurden mit Hilfe einer Lösung des zweiten Fick'schen Gesetzes (8) und den in Tabelle 6 aufgeführten Oberflächenkonzentrationen

Diffusionsprofile für die unterschiedlichen Haltezeiten mit verschiedenen Diffusionskoeffizienten berechnet und wie in Abbildung 39 gezeigt, auf die jeweilige Proben Dicke zugeschnitten. Für jede Probe wurden anschließend ausgewählte berechnete Profile an der Probenmitte gespiegelt und mit den ursprünglich berechneten Profilen überlagert. Bei der Berechnung der einzelnen Diffusionsprofile musste zudem bei den Einkristallen vom Typ EK2 die anfänglich vorhandene OH-Konzentration beachtet werden, die als im Kristall vorliegende Konzentration n_o in die Berechnung der Diffusionsprofile eingeht.

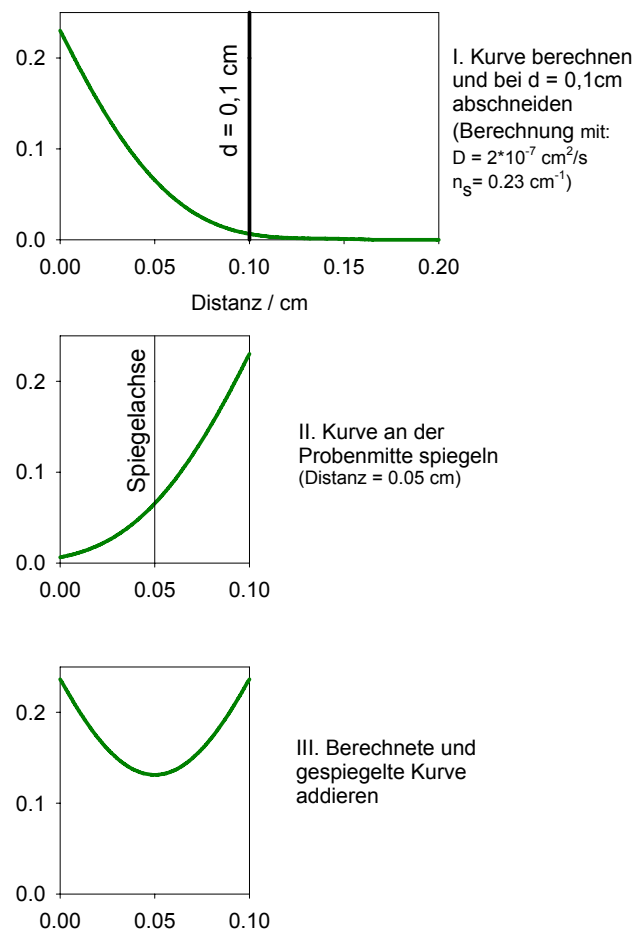


Abbildung 39: Schematische Darstellung der Profilanpassung bei einer Überlappung der Konzentrationsprofile in der Probenmitte

In Abbildung 40 wurde das Resultat einer Simulation einem ausgewählten gemessenen Konzentrationsprofil gegenübergestellt. Aus dem Vergleich des an einem Einkristallquerschnitt vom Typ EK2 nach einer Haltezeit von 6 Stunden in

wasserdampfhaltiger Atmosphäre gemessenen Konzentrationsprofils mit den wie oben beschrieben berechneten Profilen ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von $8,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$.

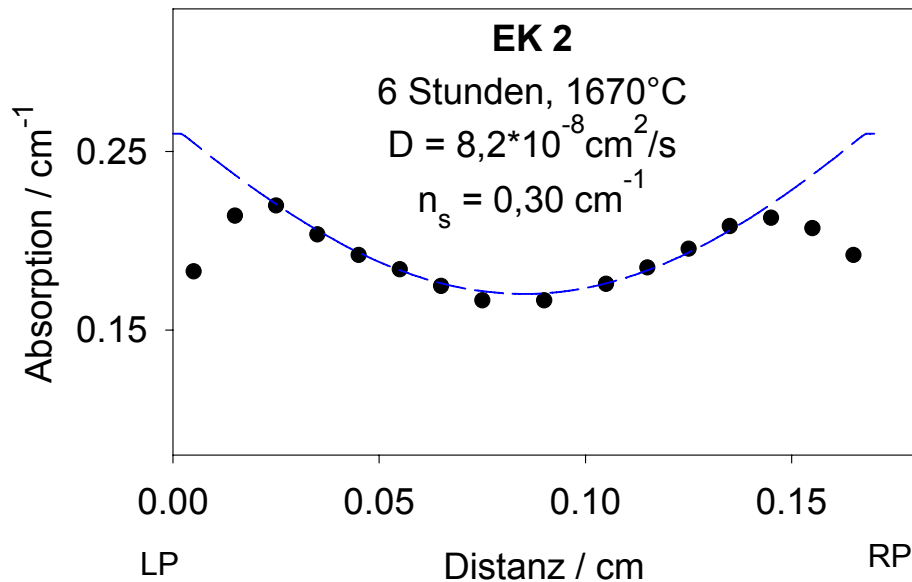


Abbildung 40: Gegenüberstellung eines an einem 2/1-Mulliteinkristallquerschnitt nach sechs Stunden bei 1670°C in wasserdampfhaltiger Atmosphäre gemessenen OH-Konzentrationsprofils mit einem berechneten Diffusionsprofil für $D = 8,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. LP = linker Probenrand, RP = rechter Probenrand.

Bei der Auswertung der gemessenen Konzentrationsprofile fällt auf, dass ein weiterer Aspekt die Anpassung an die berechneten Diffusionsprofile erschwert. Einige der gemessenen Profile weisen eine deutliche Asymmetrie auf (Abbildung 41). Die Asymmetrie zeigt sich vor allem deutlich in den dünneren Einkristallen der Serie EK1, ist aber auch in einer weiteren Probe der Serie EK2 mit einer Haltezeit von 90 Minuten zu sehen. Die Querschnittshälfte, die dabei eine geringere OH-Konzentration aufweist, zeigt bei den Einkristallen vom Typ EK1 eine stärkere Korrosion auf der Oberfläche und war während des Experiments in direktem Kontakt zum Korundschißchen. Die berechneten Profile wurden in diesen Fällen so ausgewählt, dass jeweils mit der linken Hälfte des gemessenen Profils eine gute Übereinstimmung erzielt wurde. Damit ergeben sich aus den beiden dargestellten Profilen Diffusionskoeffizienten von $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (EK1) und $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (EK2).

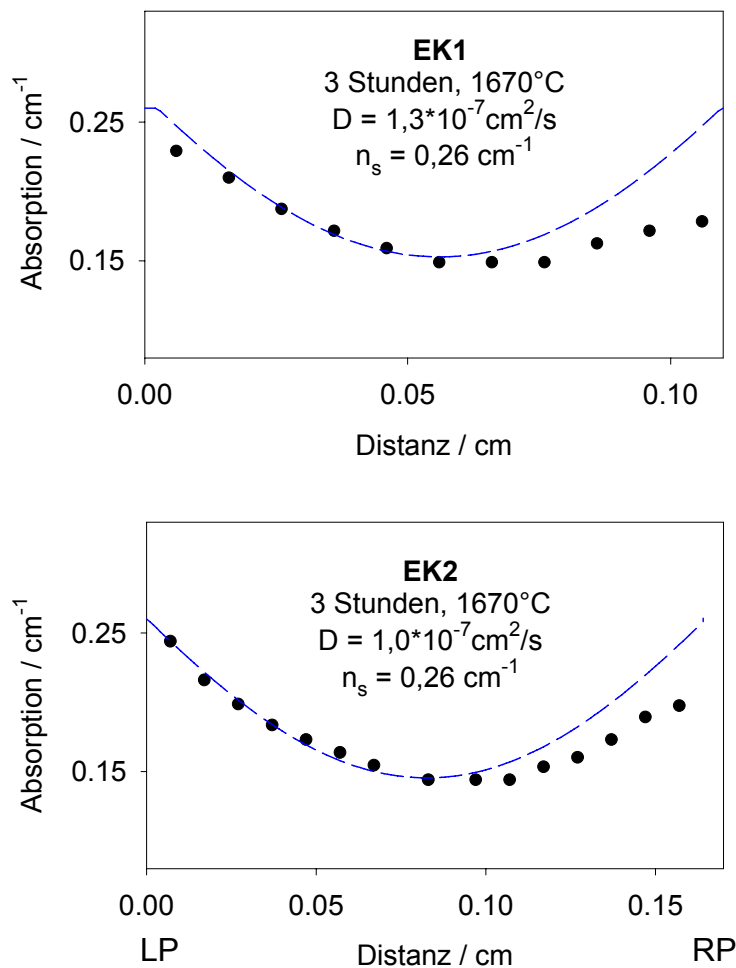


Abbildung 41: Asymmetrische OH-Konzentrationsprofile nach drei Stunden bei 1670°C in wasserhaltiger Atmosphäre. Eine Anpassung an berechnete symmetrische Diffusionsprofile ist durch die Asymmetrie nicht möglich. Daher wurden nur jeweils die linken Profilhälften berücksichtigt. Daraus ergeben sich $D_{EK1} = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $D_{EK2} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. LP = linker Probenrand, RP = rechter Probenrand.

Für einige der gemessenen Profile konnte keine Anpassung vorgenommen werden, da die Diffusion bereits zu weit fortgeschritten war. Davon sind insbesondere die dünneren Einkristallplatten betroffen, die bereits nach sechs Stunden in wasserdampfhaltiger Atmosphäre in einem breiten Randbereich schon die Sättigungskonzentration erreicht hatten, bevor die Ausdiffusion einsetzte. Sehr ausgeprägt zeigt sich dies am Konzentrationsprofil der über einen Zeitraum von 12 Stunden behandelten Probe der Einkristallserie EK1, die nach 12 Stunden vermutlich schon eine Sättigungskonzentration erreicht hatte und daher nur noch

das nach dem Ende der Haltezeit entstandene Ausdiffusionsprofil erkennen lässt (vgl. Abbildung 38).

Die aus den gemessenen Konzentrationsprofilen erhaltenen Diffusionskoeffizienten sind für alle Proben in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7: Abgeschätzte Diffusionskoeffizienten aus den an 2/1-Mulliteinkristallen für die Diffusion entlang der kristallographischen c-Achse gemessenen OH-Konzentrationsprofilen

| Haltezeit bei 1670°C / h | EK1 | EK2 |
|--------------------------|---|---|
| 1,5 | $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ | $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ |
| 3 | $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ | $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ |
| 6 | Anpassung nicht möglich | $8,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ |
| 12 | Anpassung nicht möglich | $9,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ |

Trotz der zuvor beschriebenen Einwände gegen den Einsatz dieser Formel zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus den gemessenen Konzentrationsprofilen, zeigen die Ergebnisse eine gute Übereinstimmung mit den aus den Bulkmessungen berechneten Diffusionskoeffizienten (vgl. S. 53f.). Auffällig ist jedoch das Ergebnis, dass die Diffusionskoeffizienten, die aus den Experimenten mit längeren Haltezeiten berechnet wurden, etwas kleiner sind. Dieser Effekt könnte auf die nur eingeschränkt zulässige Anwendung der verwendeten Formel (8) auf die sich nach längeren Haltezeiten bereits stark überlappenden Konzentrationsprofile zurückzuführen sein. Daher sollte dem Effekt an dieser Stelle nicht zu große Bedeutung zugemessen werden. Somit kann für den Diffusionskoeffizienten bei 1670°C als gute Näherung ein Wert zwischen $8,0 \cdot 10^{-8}$ und $2,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ angenommen werden.

5.2 Analyse der Schmelzmullite

5.2.1 Untersuchungen zur Oberflächenkorrosion

Die Oberflächenkorrosion der Schmelzmullite zeigt ähnliche Effekte wie die der Einkristalle. Entlang der Korngrenzen ist aber eine bevorzugte Korundbildung zu beobachten (Abbildung 42).

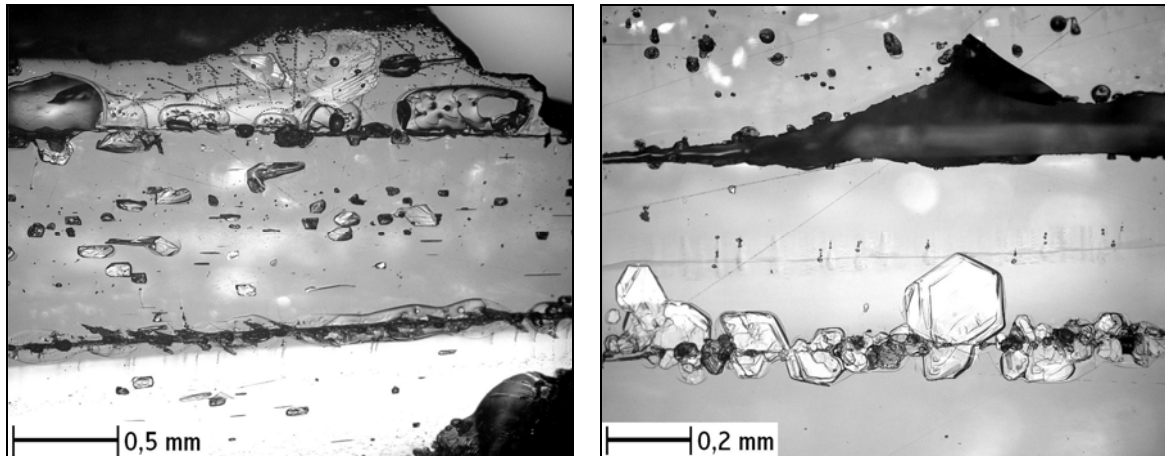


Abbildung 42: Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines Schmelzmullits nach der Behandlung in wasserdampfhaltiger Atmosphäre (1,5 Stunden, 1670°C). Es ist eine bevorzugte Korundbildung entlang der Korngrenzen zu erkennen.

5.2.2 Untersuchungen zur Diffusion

Der OH-Gehalt der Schmelzmullite wurde ebenfalls mittels Transmissionsinfrarotspektroskopie bestimmt, wie bereits für die Einkristalluntersuchungen beschrieben (vgl. S. 50). Die im Vakuum durchgeführten Messungen zeigen eine mit der Haltezeit ansteigende OH-Konzentration in den Proben, wobei sich erste nachweisbare OH-Gehalte erst nach dem dreistündigen Versuch zeigen. In Abbildung 43 wurde die an einer charakteristischen Position (3449 cm^{-1}) gemessene

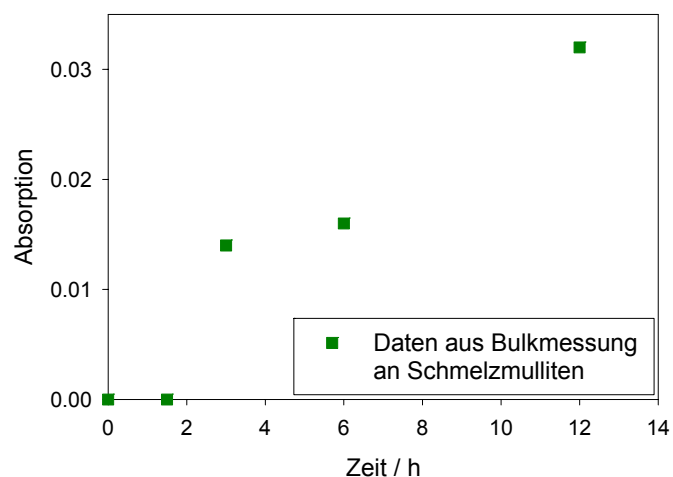


Abbildung 43: Zunahme der OH-Bandenintensität mit der Haltezeit bei 1670°C für Schmelzmullitplatten mit einer Probendicke von ca. $0,13 \pm 0,01 \text{ cm}$.

Intensität gegen die Haltezeit der jeweiligen Experimente aufgetragen. Während in der Probe, die 90 Minuten bei 1670°C gehalten wurde, kein OH-Gehalt nachweisbar ist, zeigen die länger behandelten Proben sogar höhere OH-Konzentrationen als die identisch behandelten Einkristalle (vgl. Abb. 35 und 36). Dieser Effekt ist eventuell auf den Einfluss der Korngrenzen zurückzuführen, welche für die Diffusion wie Oberflächen wirken könnten. Durch die somit im Vergleich zu den Einkristallen vergrößerte Oberfläche könnten sich in der gleichen Zeit größere OH-Konzentrationen aufbauen. Allerdings erklärt dies nicht, weshalb nach einer Haltezeit von 90 Minuten keine Hydroxylgruppen nachweisbar sind.

Um nähere Informationen zur Verteilung der Hydroxylgruppen in den Schmelzmulliten zu erhalten, wurden an Probenquerschnitten **OH-Konzentrationsprofile** gemessen. Da bei den Schmelzmulliten insbesondere der

Bereich in Korngrenznähe von Interesse ist, wurden nicht nur Quer- sondern auch Längsprofile analysiert. Eine lichtmikroskopische Aufnahme (Abbildung 44) zeigt drei dieser Probenquerschnitte der behandelten Schmelzmullite. An zwei der insgesamt vier behandelten Schmelzmullite konnten Konzentrationsprofile gemessen werden. Die Profilmesspfade sind für den Schmelzmullit, der über einen Zeitraum von drei Stunden der wasserdampfhaltigen Atmosphäre aus-

gesetzt wurde, in der Abbildung skizziert. Die über 90 Minuten behandelte Probe zeigte auch an mehreren Messpunkten entlang des Probenquerschnitts keinen

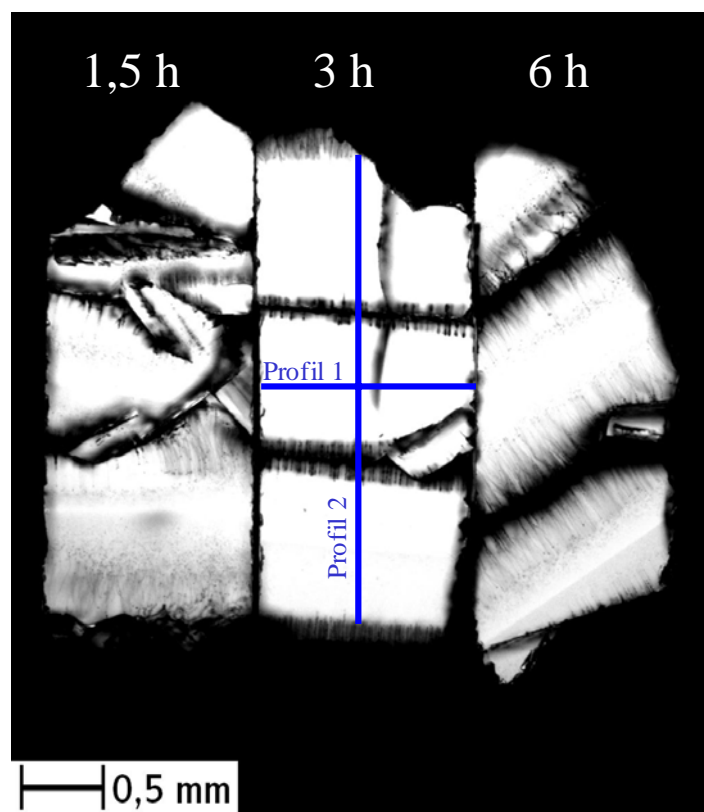


Abbildung 44: Lichtmikroskopische Aufnahme von Querschnitten der über 90 Minuten, drei und sechs Stunden behandelten Schmelzmullitplatten.

messbaren OH-Gehalt. In dem über einen Zeitraum von 6 Stunden behandelten Schmelzmullit verlaufen die Korngrenzen im Querschnitt sehr schräg, so dass die Messung von Konzentrationsprofilen nicht möglich war.

In Abbildung 45 sind die nach dreistündiger Haltezeit an einem Schmelzmullitquerschnitt gemessenen Quer- und Längsprofile gezeigt. Die Messpfade der Profile sind in Abbildung 44 eingezeichnet. Das Querprofil ähnelt den an behandelten Einkristallen gemessenen Profilen.

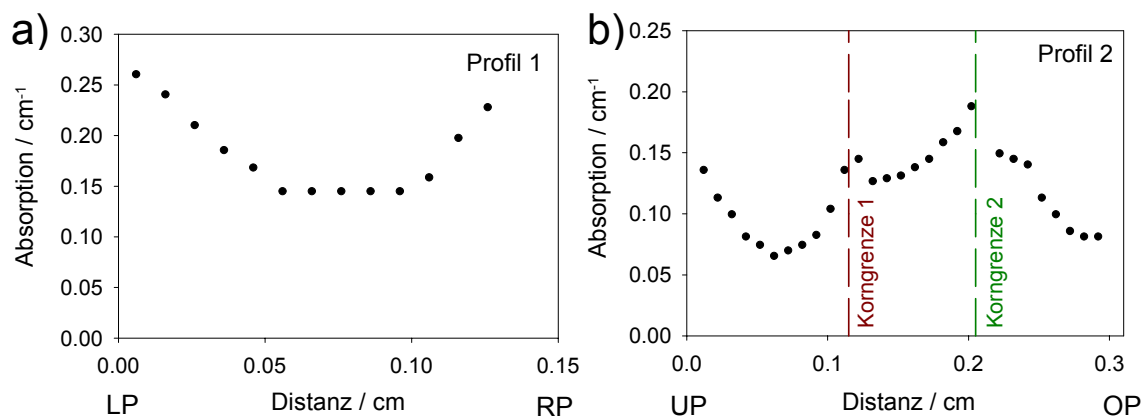


Abbildung 45: OH-Konzentrationsprofile entlang eines Schmelzmullitquerschnitts nach drei Stunden bei 1670°C in wasserdampfhaltiger Atmosphäre: Querprofil (a) und Längsprofil (b). LP = linker Probenrand, RP = rechter Probenrand, OP = oberer Probenrand, UP = unterer Probenrand.

Der Effekt der Polykristallinität zeigt sich erst im Längsprofil, in dem der Einfluss der Korngrenzen auf die Diffusion sichtbar wird. Die OH-Konzentration steigt nicht nur zu den exponierten Probenoberflächen hin an, sondern nimmt auch zu den Korngrenzen hin merklich zu. Daran ist zu erkennen, dass die Korngrenzen in Bezug auf die Diffusion wie Oberflächen wirken.

6 Mobilität von OH: weiterführende Experimente zur Ein- und Ausdiffusion

Um die Mobilität der OH-Gruppen im Mullit näher zu analysieren, wurden weitere Diffusionsexperimente durchgeführt. Dabei wurde zum einen versucht, erneut den Einbau von Hydroxylgruppen in 2/1-Mulliteinkristalle in langsam strömender wasserhaltiger Atmosphäre zu erzielen. Zum anderen sollten die im Ausgangszustand in manchen Einkristallen bereits vorliegenden OH-Gruppen durch gezielte Wärmebehandlung bei Temperaturen zwischen 1200 und 1500°C ausgeheizt werden.

6.1 Bildung von Hydroxylgruppen in 2/1-Mulliteinkristallen

Die Bildung von OH-Gruppen in 2/1-Mulliteinkristallen wurde bereits in vorherigen Versuchen in langsam strömender wasserhaltiger Atmosphäre beobachtet, konnte aber noch nicht ausführlich untersucht werden, da die Auswertung der Diffusionsprofile durch mehrere Aspekte erschwert wurde. Es wurde daher versucht, in weiteren Experimenten unter ähnlichen Bedingungen erneut eine Bildung von Hydroxylgruppen in 2/1-Mulliteinkristallen zu erzielen.

Zunächst wurden dazu zwei Experimente bei relativ niedrigeren Temperaturen von 1300 und 1400°C durchgeführt. Für diese Versuche wurden 2/1-Mulliteinkristalle vom Typ EK3 verwendet, die bereits im Ausgangszustand OH-haltig waren und Poren enthielten. In keinem der an den beiden Einkristallen in Transmission gemessenen IR-Spektren zeigt sich nach den Experimenten eine Zunahme des OH-Gehalts. Daher wurde ein weiterer Versuch mit erhöhter Wasserdampfkonzentration bei einer Temperatur von 1600°C mit einer Haltezeit von drei Stunden durchgeführt. Dazu wurde der Versuchsaufbau so modifiziert, dass anstelle der an Wasserdampf gesättigten Druckluft reiner Wasserdampf in das Rohr geleitet wurde. Während der gesamten Versuchszeit wurde dabei ca. ein Liter Wasser verdampft. Für dieses Experiment wurden zwei OH-freie 2/1-Mulliteinkristallscheiben vom Typ EK 1 verwendet, wovon eine gezielt mit Natrium- und Magnesiumoxid in Kontakt gebracht wurde, um einen möglichen Einfluss von Verunreinigungen auf die Diffusion untersuchen zu können. Dazu wurde die

Einkristallscheibe während des Versuchs auf einer oberflächlich mit Natrium- und Magnesiumsalzen belegten Korundplatte positioniert. Die nach den Versuchen aufgenommenen IR-Spektren zeigen deutlich zu erkennende OH-Banden.

Um weitere Informationen bezüglich der Eindiffusion zu erhalten, wurden an beiden Proben aus diesem Versuch OH-Konzentrationsprofile an Probenquerschnitten gemessen. Das Ergebnis für die kontaminationsfreie Probe ist in Abbildung 46 dargestellt. Es zeigt sich eine deutliche Zunahme der OH-Konzentration von der Probenmitte zu den Probenrändern. In der Probenmitte liegt bereits ein messbarer OH-Gehalt vor, der eine Überlappung der Konzentrationsprofile anzeigt. Diese Überlappung führt zu einer erschwerten Profilauswertung.

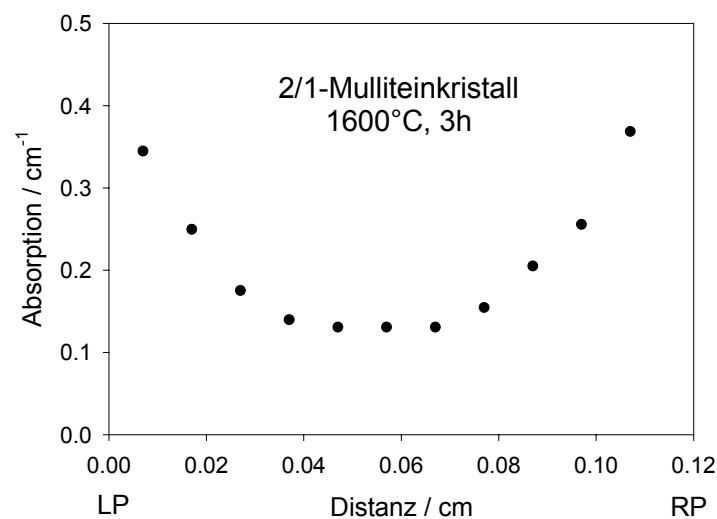


Abbildung 46: An einem 2/1-Mulliteinkristall nach drei Stunden bei 1600°C in langsam fließender Wasserdampf Atmosphäre gemessenes OH-Konzentrationsprofil. LP = linker Probenrand, RP = rechter Probenrand.

Die gemessenen Profile sind daher, wie für die ersten Versuche in wasserhaltiger Atmosphäre erläutert (vgl. S.57 f.), ausgewertet worden, wobei die gemessenen Konzentrationsprofile mit berechneten Profilen verglichen wurden. Die beste Übereinstimmung aus gemessenen und berechneten Diffusionsprofilen ergibt sich dabei für beide Proben mit einem für einen Diffusionskoeffizienten (D) von $7,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ berechneten Diffusionsprofil (Abbildung 47). Für die kontaminationsfreie Probe wird dabei eine Oberflächenkonzentration (n_s) von $0,40 \text{ cm}^{-1}$ angenommen,

während für die kontaminierte Probe eine höhere Oberflächenkonzentration ($n_s = 0,5 \text{ cm}^{-1}$) nötig ist, um das Profil anpassen zu können. Da beide Proben zusammen in einem Versuch eingesetzt wurden, sollten die auf den Probenoberflächen herrschenden H_2O -Konzentrationen eigentlich gleich sein. Warum dies in diesem Versuch nicht der Fall ist, bleibt unklar. Eventuell könnte die Schmelzbildung auf der kontaminierten Probe zu einer Erhöhung der Oberflächenkonzentration beigetragen haben.

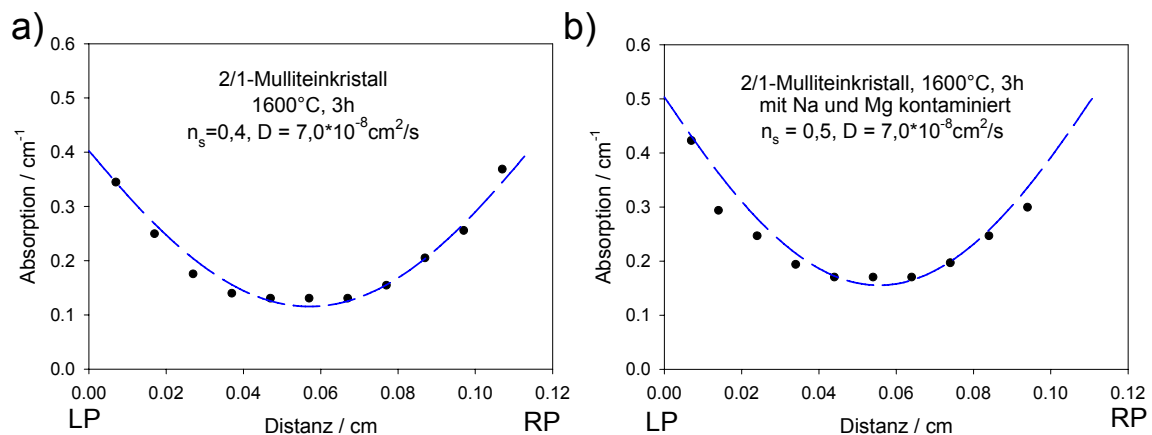


Abbildung 47: An 2/1-Mulliteinkristallen gemessene Konzentrationsprofile im Vergleich mit den für einen Diffusionskoeffizienten von $7,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei unterschiedlichen Oberflächenkonzentrationen (n_s) berechneten Profilen. Für den kontaminationsfreien Einkristall (a) wurde eine niedrigere effektive Oberflächenkonzentration ($n_s = 0,4$) angenommen, als für den verunreinigten Einkristall (b). LP = linker Probenrand, RP = rechter Probenrand.

6.2 Wasserdampfkorrosion nach Eindiffusionsexperimenten

Zur Untersuchung der Bildung von Hydroxylgruppen in 2/1-Mulliteinkristallen wurden die in Kapitel 6.1 beschriebenen Versuche in wasserhaltiger Atmosphäre durchgeführt. In den beiden ersten Versuchen bei 1300 und 1400°C wurden Einkristallplatten vom Typ EK3 verwendet, die bereits im Ausgangszustand OH-haltig waren und Poren enthielten. In dem darauffolgenden Experiment wurden zwei OH-freie Mulliteinkristalle vom Typ EK1 eingesetzt, wobei eine dieser Proben, wie oben beschrieben, während des Versuchs gezielt mit Magnesium- und Natriumsalzen in Kontakt gebracht wurde. Die 2/1-Mulliteinkristalle wurden nach den Experimenten auch hinsichtlich einer Oberflächenkorrosion untersucht.

Die Einkristalle zeigen nach den Experimenten nur geringe Korrosionsspuren. Vereinzelt treten Korundplatten auf der Oberfläche auf, die oftmals eine hexagonale Grundfläche zeigen. An wenigen Stellen sind Schmelzbildungen zu beobachten. Diese treten bevorzugt im Kontaktbereich zum Platinnetz auf, in dem die Probe während des Versuchs platziert wurde und sind vermutlich auf Verunreinigungen zurückzuführen. Ein solcher Oberflächenbereich eines 2/1-Mulliteinkristalls mit Schmelzbildung ist in Abbildung 48 gezeigt.

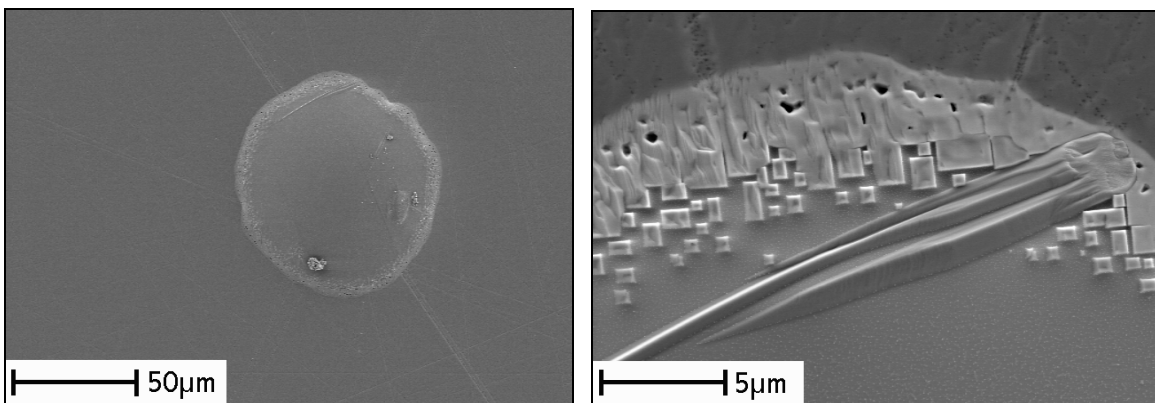


Abbildung 48: REM-Bild eines zu Glas erstarrten Schmelztropfens auf der Oberfläche eines 2/1-Mulliteinkristalls nach drei Stunden bei 1400°C in wasserdampfhaltiger Atmosphäre. Aus der Schmelze ist im Randbereich des Tropfens erneut Mullit auskristallisiert.

Am Rand des während der Abkühlung zu Glas erstarrten Schmelztropfens ist eine Auskristallisation von rechteckig erscheinenden sowie größeren nadelförmigen Kristallen zu beobachten, bei denen es sich der EDX-Analyse nach zu urteilen, um Mullit handelt. Das lokal begrenzte Schmelzen des Mullits kann auf Verunreinigungen der Oberfläche in diesem Bereich zurückgeführt werden, da in dem Glas deutliche Spuren an Magnesium und Natrium nachgewiesen wurden. Diese können wie bereits vermutet aus dem Kontakt zum Platinnetz herrühren oder aus einer eventuell unter dem Schmelztropfen befindlichen Pore stammen.

Nach dem Versuch bei 1600°C sind auch auf der Oberfläche des kontaminationsfreien 2/1-Mulliteinkristalls noch keine deutlichen Veränderungen zu erkennen, während die vor Versuchsbeginn gezielt mit Magnesium und Natrium kontaminierte Einkristallplatte nach drei Stunden bereits stark korrodiert erscheint. Die Oberfläche ist vollständig mit Korundplatten und Glas bedeckt, in welchem sich Natrium und Magnesium angereichert haben (Abbildung 49). Es wird deutlich,

dass Natrium und Magnesium zum Schmelzen des Mullits führen und somit die Korrosion erheblich verstärken.

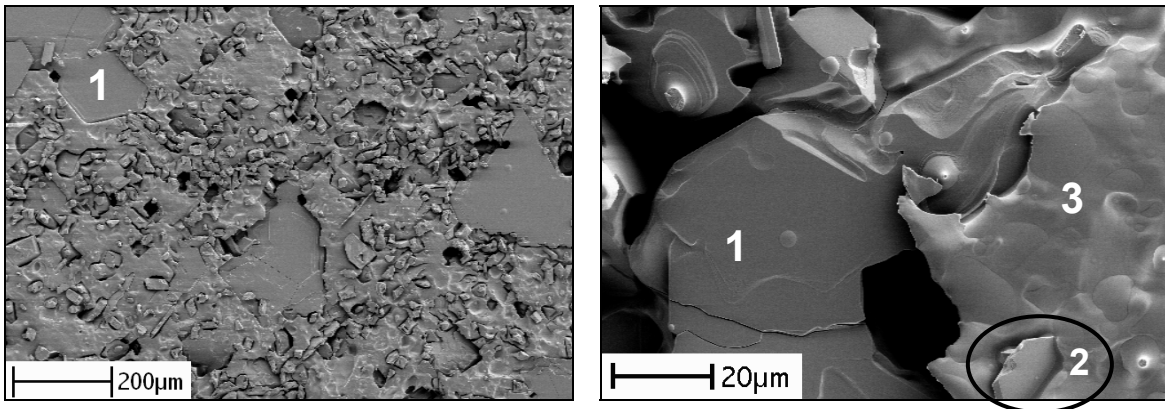


Abbildung 49: REM-Aufnahme eines gezielt mit Natrium und Magnesium kontaminierten 2/1-Mulliteinkristalls nach drei Stunden bei 1600°C im Wasserdampf. Neben riesigen Korundplatten (1) und kleineren Korundkristallen, die häufig in Form hexagonaler Platten auftreten (2), ist auf der Probenoberfläche nur noch zu Glas erstarre Schmelze (3) zu erkennen.

6.3 Ausheizexperimente an OH-haltigen 2/1- Mulliteinkristallen

Für alle Ausheizexperimente ist es notwendig, den Ausgangszustand der OH-Verteilung im Mulliteinkristall genau zu kennen. Voruntersuchungen (vgl. S. 34) an Probenquerschnitten OH-haltiger Mulliteinkristalle ergaben eine homogene Verteilung der OH-Konzentration. Aufgrund dieser anfänglich homogenen Verteilung der OH-Gruppen sind diese 2/1-Mulliteinkristalle besonders gut für die Ausheizexperimente geeignet. Aus den im Ausgangszustand OH-haltigen Einkristallen wurden daher quaderförmige Proben geschnitten, um nach den Ausheizversuchen an einem Probenquerschnitt zwei OH-Profile für unterschiedliche Kristallorientierungen messen zu können (Abbildung 50).

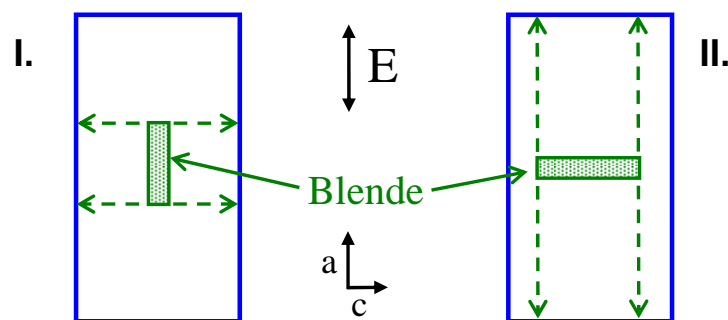


Abbildung 50: Schemazeichnung der Konzentrationsprofilmessung mittels Transmissionsinfrarotspektroskopie in Polarisation $E \parallel a$ an einem Probenquerschnitt mit einer $0,3 \times 0,1 \text{ mm}$ großen Blende für die Diffusion entlang der kristallographischen c -Achse (I.) bzw. a -Achse (II.).

Die Profile wurden dabei wie zuvor für andere Proben beschrieben (vgl. S. 54f.) gemessen. Abbildung 51 zeigt die an einem Mulliteinkristallquerschnitt nach sechs Stunden bei 1300°C in Heliumatmosphäre mittels Transmissions-IR-Spektroskopie aufgenommenen OH-Konzentrationsprofile. Beide Profile wurden in Polarisation $E \parallel a$ gemessen, wobei ein Profil für die Diffusion entlang der kristallographischen a -Achse und ein Profil für die Diffusion entlang der kristallographischen c -Achse aufgenommen wurde (vgl. Abb. 50). Beide Profile zeigen einen abnehmenden OH-Gehalt von der Probenmitte zum Probenrand hin. Bei dem Diffusionsprofil parallel zur c -Achse ist diese Abnahme wesentlich deutlicher, was darauf hinweist, dass die Diffusion entlang der kristallographischen c -Achse des Mullits schneller abläuft als die Diffusion entlang der a -Achse.

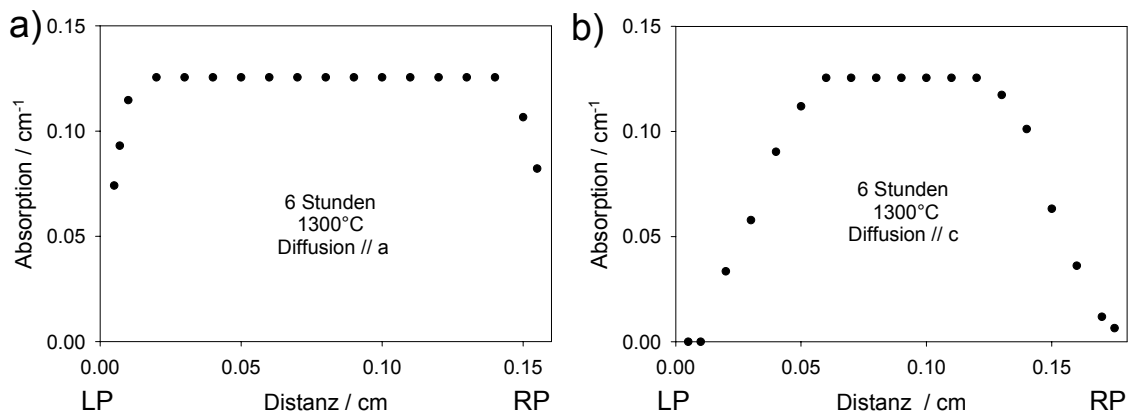


Abbildung 51: Konzentrationsprofile nach Ausheizversuchen bei 1300°C an 2/1-Mulliteinkristallen mit anfänglich homogenem OH-Gehalt, für die Diffusion entlang der kristallographischen a-Achse (a) und für die Diffusion entlang der c-Achse (b). LP = linker Probenrand, RP = rechter Probenrand.

Diese Beobachtung konnte in weiteren Versuchen bestätigt werden. Aufgrund der beobachteten Anisotropie der Diffusion wurden bei einigen Temperaturen mehrere Versuche mit unterschiedlich langen Haltezeiten durchgeführt, um für die Diffusion entlang jeder der drei kristallographischen Richtungen ausgeprägte Diffusionsprofile zu erhalten. Tabelle 8 gibt einen Überblick über die durchgeführten Experimente.

Tabelle 8: Ausheizversuche an 2/1-Mulliteinkristallen

| Atmosphäre | Diffusionsrichtung | 1200°C | 1300°C | 1400°C | 1500°C |
|------------|--------------------|--------|--------|--------|--------|
| Luft | c | 12 h | 6 h | | |
| Helium | c | | 6 h | 2 h | 1.5 h |
| | a und b | | 6 h | 4 h | 3 h |

Die Experimente zeigten, dass die Diffusionsprofile für die Diffusion entlang der kristallographischen b-Achse sehr gut mit den Diffusionsprofilen für die Diffusion parallel zur a-Achse übereinstimmen. Für einen 2/1-Mulliteinkristall nach vier Stunden bei 1400°C sind die dazugehörigen Konzentrationsprofile für die Diffusion entlang der kristallographischen a- und b-Achse in Abbildung 52 (a, b) dargestellt.

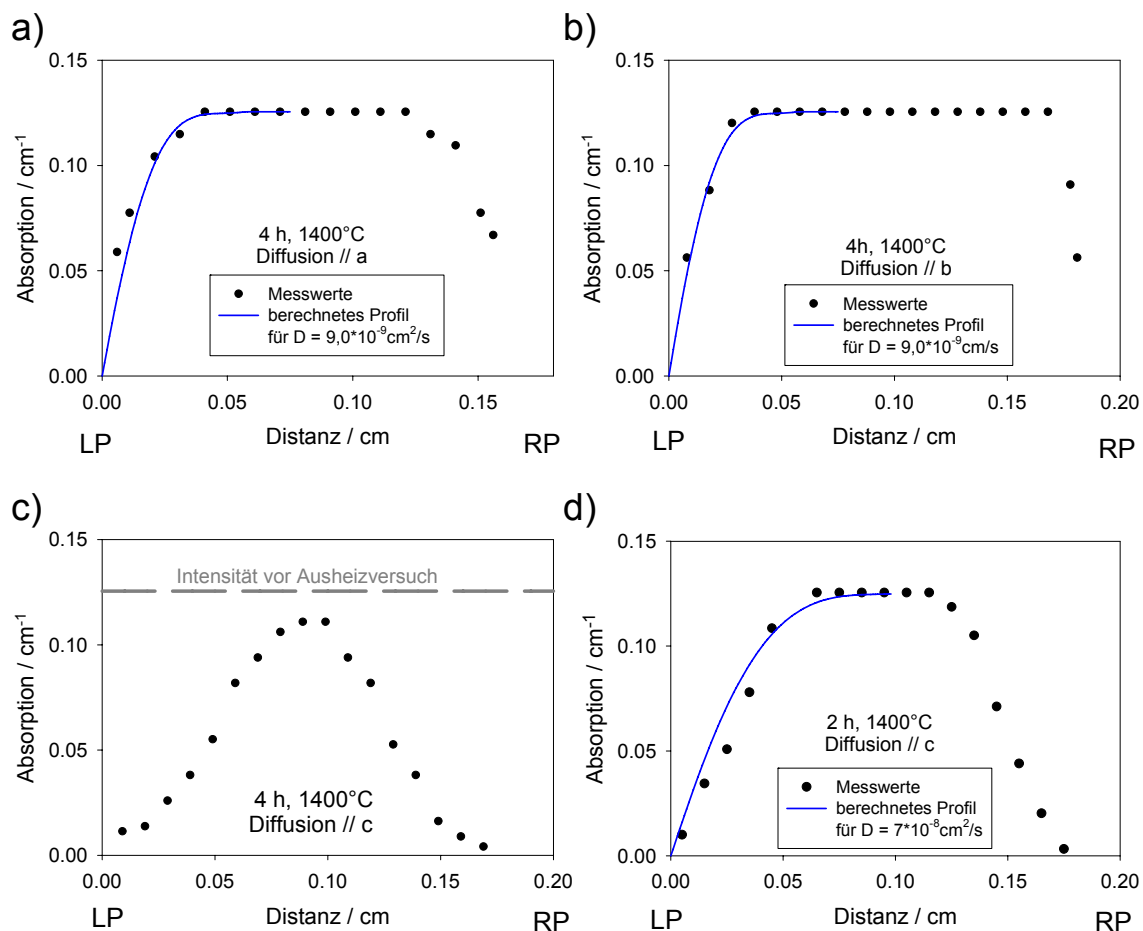


Abbildung 52: OH-Konzentrationsprofile nach vier Stunden bei 1400°C in Argonatmosphäre für die Diffusion entlang der kristallographischen a-Achse (a), der b-Achse (b) und der c-Achse (c). Für die Diffusion entlang der c-Achse wurde ein weiteres Profil nach einem Versuch mit verkürzter Haltezeit von nur 2 Stunden aufgenommen (d), da die OH-Konzentration nach dem vierstündigen Versuch bereits in der Probenmitte gesunken war und die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten erschwerte. Aus dem Vergleich der Messdaten mit berechneten Profilen ergeben sich Diffusionskoeffizienten von $D_{a,b} (1400^\circ\text{C}) = 9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $D_c (1400^\circ\text{C}) = 7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. LP = linker Probenrand, RP = rechter Probenrand.

In einem weiteren Experiment mit identischer Haltezeit und Temperatur an einem anders orientierten Einkristallquader (Längsachse des Quaders $\parallel [010]$) zeigt sich das in Abbildung 52 (c) dargestellte Diffusionsprofil für die Diffusion parallel zur c-Achse. Dieses Profil ist zur Bestimmung eines Diffusionskoeffizienten nur bedingt geeignet, da der OH-Gehalt in der Probenmitte bereits abgenommen hat und somit eine Überlappung der Diffusionsprofile vorliegt. Eine solche Überlappung erschwert, wie oben für die Eindiffusion beschrieben (vgl. S. 57f.), die Auswertung

der Konzentrationsprofile. Daher wurde zur Bestimmung eines Diffusionskoeffizienten für die Diffusion parallel zur c-Achse ein weiterer Versuch bei 1400°C mit reduzierter Haltezeit von nur zwei Stunden durchgeführt. Das aus diesem Experiment erhaltene OH-Konzentrationsprofil ist in Abbildung 52 (d) zu sehen.

Um aus den gemessenen Konzentrationsprofilen Diffusionskoeffizienten zu erhalten, wurden diese mit berechneten Diffusionsprofilen für unendlich dicke Platten verglichen. Diese wurden, wie für die Eindiffusion beschrieben (vgl. S. 57f.), mit Hilfe einer Lösung des zweiten Fick'schen Gesetzes (8) und unter Annahme einer konstanten Oberflächenkonzentration von 0 cm^{-1} berechnet. Die berechneten Diffusionsprofile, die am besten mit den Messwerten übereinstimmen, sind in Abbildung 52 gezeigt.

Alle gemessenen Profile wurden wie beschrieben ausgewertet. Die berechneten Diffusionskoeffizienten für die jeweiligen Temperaturen und Diffusionsrichtungen sind in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9: Aus gemessenen OH-Konzentrationsprofilen abgeschätzte Diffusionskoeffizienten

| Temperatur | D a bzw. D b [cm ² /s] | D c [cm ² /s] |
|-------------------|---|---------------------------------------|
| 1200°C | - | $6,0 \cdot 10^{-9}$ |
| 1300°C | $8,0 \cdot 10^{-10}$ | $1,5 \cdot 10^{-8}$ |
| 1400°C | $9,0 \cdot 10^{-9}$ | $7,0 \cdot 10^{-8}$ |
| 1500°C | $4,5 \cdot 10^{-8}$ bis $5,0 \cdot 10^{-8}$ | $> 1,1 \cdot 10^{-7}$ |

Der natürliche Logarithmus der abgeschätzten Diffusionskoeffizienten wurde gegen $1000/T \text{ [K}^{-1}\text{]}$ aufgetragen („Arrheniusplot“). Wie in Abbildung 53 zu erkennen, zeigt sich dabei eine deutliche Diskrepanz zwischen den Diffusionskoeffizienten für die Diffusion entlang der kristallographischen c-Achse und den für die Diffusion parallel zur a- oder b-Achse.

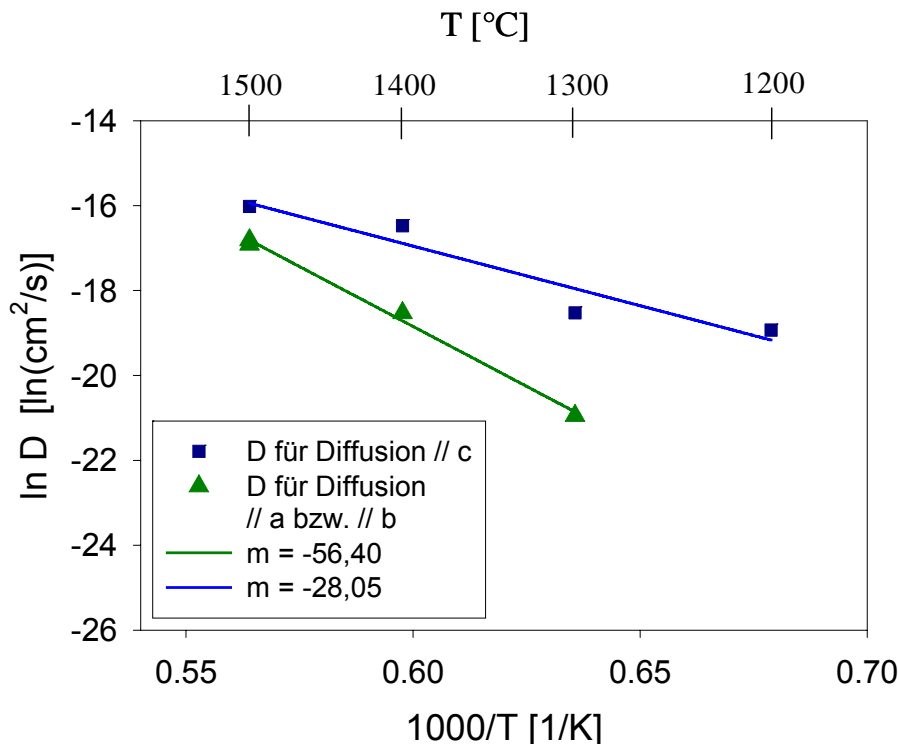


Abbildung 53: Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten. Die Steigung (m) wurde über lineare Regression ermittelt. Aus dieser kann über die Arrhenius-Gleichung (9) die Aktivierungsenergie (E_a) für die Diffusion bestimmt werden.

Mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung (9) wurde aus der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten die Aktivierungsenergie (E_a) für die Diffusion abgeschätzt.

$$D = D_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad \text{bzw.} \quad \ln D = \underbrace{\left(\frac{-E_a}{R}\right)}_m \cdot \frac{1}{T} + \ln D_0 \quad (9)$$

Dazu wurde die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten für die Diffusion entlang der c-Achse und für die Diffusion parallel zur a- bzw. b-Achse getrennt voneinander betrachtet. Für beide Datenreihen wurde die Steigung (m) mit Hilfe einer linearen Regression berechnet. Die erhaltenen Werte sind Abbildung 53 zu entnehmen. Aus der Steigung m ($= -E_a/R$) kann die Aktivierungsenergie abgeschätzt werden. Für die Diffusion entlang der kristallographischen c-Achse ergibt sich eine Aktivierungsenergie von ca. 235 kJ/mol, während die Diffusion entlang der a- bzw. b-Achse eine deutlich höhere Aktivierungsenergie von ca. 469 kJ/mol erfordert.

7 Wasserdampfkorrosion von Mullit bei hoher Strömungsgeschwindigkeit

Zur Untersuchung der Oberflächenkorrosion unter anwendungsnahen Bedingungen wurden Versuche in reiner Wasserdampf Atmosphäre durchgeführt. Dazu wurde ein spezieller Korrosionsprüfstand am Institut für Werkstoff-Forschung im Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt in Köln eingesetzt, der mit einem Volumenstrom von 5000 Liter pro Stunde betrieben wurde (s. 3.2.4).

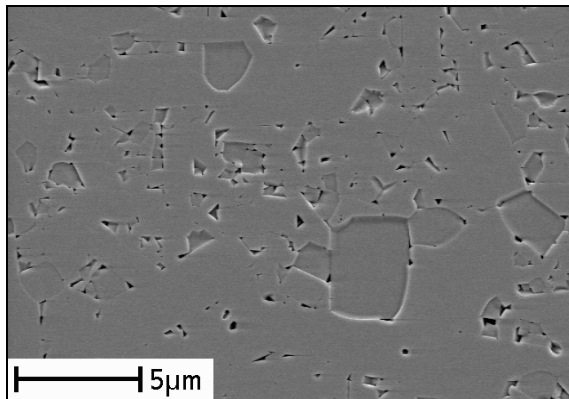
7.1 Korrosion von Mullitkeramiken

7.1.1 Versuche zur Temperaturabhängigkeit der Korrosion

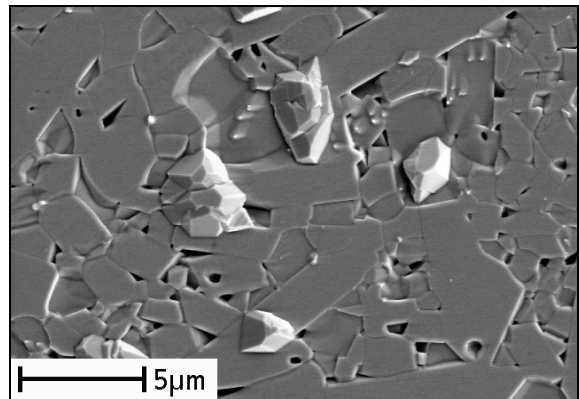
Erste Experimente wurden an 3/2-Mullitkeramiken vom Typ MK1 im Temperaturbereich zwischen 900°C und 1300°C mit einer Haltezeit von jeweils drei Stunden durchgeführt. Ausgewählte rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dieser Proben sind in Abbildung 54 zusammengestellt.

Bei einer Haltetemperatur von 900°C sind nach drei Stunden bereits erste Korrosionsspuren auf der Oberfläche der 3/2-Mullitkeramiken erkennbar. Es ist ein selektiver Materialabtrag sowie der Verlust des Glases aus den Zwickeln zu beobachten. Das ursprüngliche Gefüge der Keramik ist aber noch sehr gut erhalten. Bei 1000°C zeigen sich nach der gleichen Haltezeit bereits erste kleine Korundkristalle, die relativ homogen verteilt auf der Oberfläche der Keramik vorliegen. Die Mullitkristalle scheinen etwas stärker angegriffen als nach 900°C, es wurde offensichtlich mehr Material abgetragen. Auf der Oberfläche einiger tiefer liegender Mullitkristalle treten sehr kleine heller erscheinende Kristallkappen auf. Die Behandlung bei 1100°C führte bereits zu einem erheblichen Materialverlust. Das ursprüngliche Gefüge der Keramik ist nicht mehr erkennbar. Die Korundkristalle erscheinen wesentlich größer und vermehrt. Das Korrosionsbild dieser Probe unterscheidet sich nicht mehr so deutlich von dem der Proben, die bei 1200°C und bei 1300°C behandelt wurden. Der Mullit wird bei höheren Temperaturen jedoch verstärkt in die Tiefe abgetragen, die Korundkristalle werden größer und bedecken weitere Bereiche der Oberfläche.

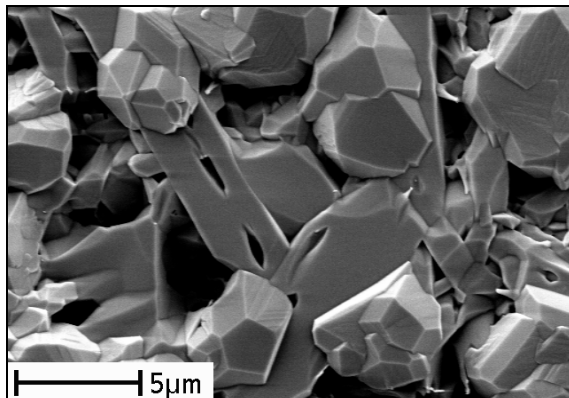
a) 900°C



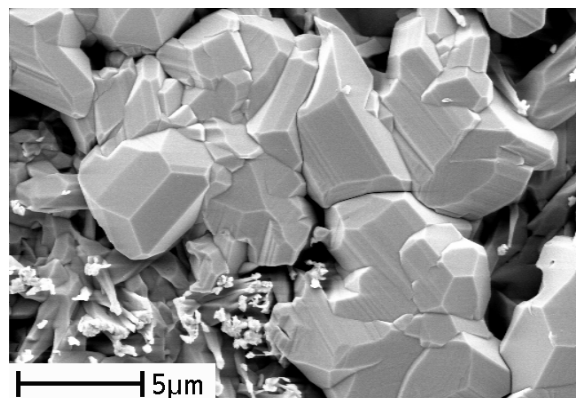
b) 1000°C



c) 1100°C



d) 1200°C



e) 1300°C

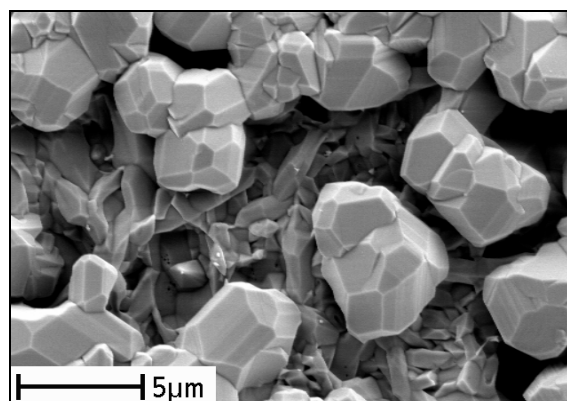


Abbildung 54: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probenoberflächen von 3/2-Mullitkeramiken nach jeweils drei Stunden bei den angegebenen Haltetemperaturen von 900°C (a) bis 1300°C (e). Erste Korrosionsspuren auf der Oberfläche sind bereits bei einer Temperatur von 900°C zu erkennen. Mit steigender Temperatur ist ein vermehrter Materialabtrag in Form von volatilem $\text{Si}(\text{OH})_4$ sowie die Bildung von Korundkristallen zu beobachten.

Die Phasenzusammensetzung der korrodierten Keramikproben wurde mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt. In Abbildung 55 sind die Röntgendiffraktogramme von einer unbehandelten 3/2-Mullitkeramik und einer 3/2-Mullitkeramik nach drei Stunden bei 1300°C in reinem Wasserdampf einander gegenübergestellt.

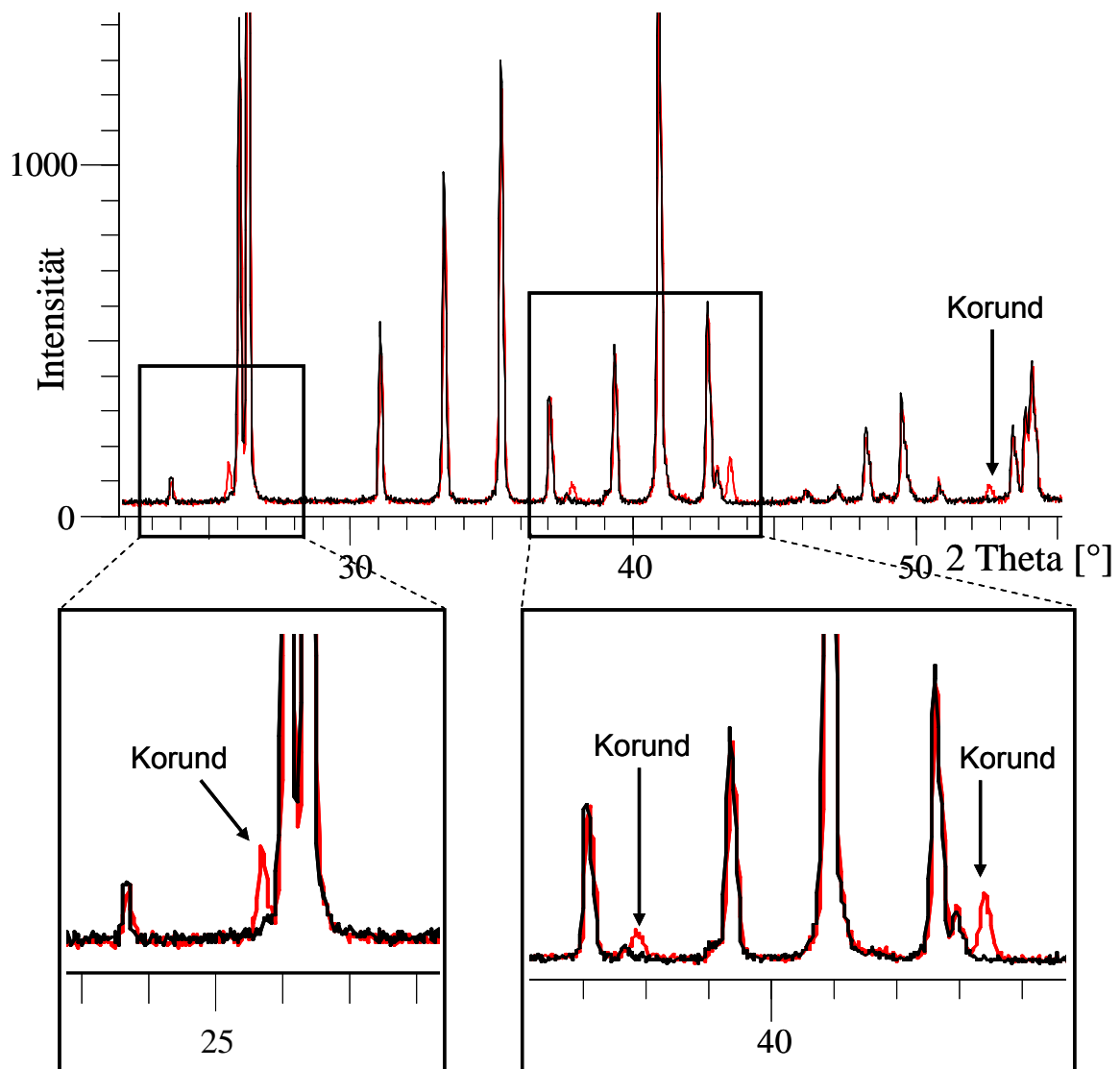


Abbildung 55: Gegenüberstellung der Röntgendiffraktogramme einer unbehandelten 3/2-Mullitkeramik (schwarz) und einer 3/2-Mullitkeramik nach drei Stunden bei 1300°C in reinem Wasserdampf (rot). In der behandelten Probe wird neben Mullit auch Korund beobachtet.

Es zeigt sich das Auftreten einer neuen Phase, die eindeutig als Korund identifiziert wurde. Zwei ausgewählte Bereiche, in denen die Röntgenreflexe des Korunds deutlich zu erkennen sind, sind in vergrößerten Ausschnitten dargestellt.

Bei Proben, die sich noch im Frühstadium der Korrosion befinden und auf denen sich noch kein oder erst wenig Korund gebildet hat, zeigt sich im Röntgenprofil noch keine sichtbare Veränderung. Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) dagegen ist sensitiver für oberflächennahe Veränderungen der Elementkonzentrationen und daher insbesondere zur Untersuchung der Frühstadien der Korrosion geeignet. Abbildung 56 zeigt dies beispielhaft für eine 3/2-Mullitkeramik nach drei Stunden bei 900°C. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von dieser Probe zeigen neben dem Verschwinden der Glasphase nur einen selektiven Materialabtrag an Mullitkristallen, aber noch keine Korundbildung (vgl. Abbildung 54, S. 76). Mittels RFA ist aber im Vergleich zu einer unbehandelten 3/2-Mullitkeramik bereits eine oberflächennahe Veränderungen der Siliziumoxidkonzentration an der behandelten Probe nachweisbar.

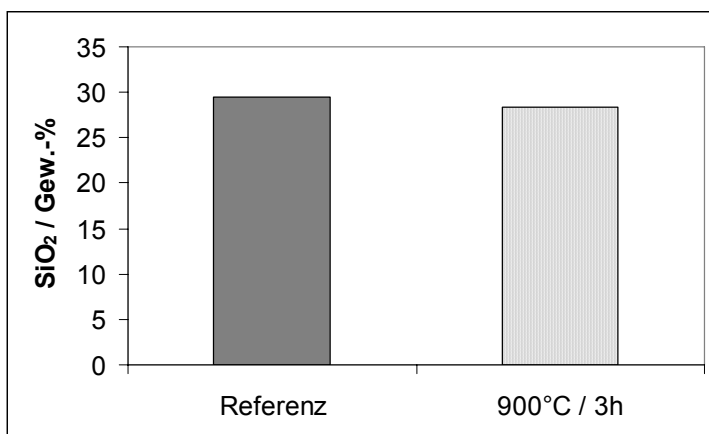


Abbildung 56:

Mittels RFA sind an 3/2-Mullitkeramiken bereits im Frühstadium der Korrosion (900°C / drei Stunden) oberflächennahe Veränderungen der Siliziumoxidkonzentration nachweisbar.

Für die Quantifizierung des Korrosionsfortschritts, insbesondere zur Untersuchung der Korrosionskinetik, wurde daher die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) gewählt. Über diese Methode wurde im Folgenden der oberflächennahe Siliziumoxidgehalt (SiO₂) der Proben bestimmt.

7.1.2 Experimente zum Verständnis der Korrosionskinetik

Um einen Einblick in die Kinetik der Korrosion zu erhalten, wurden zeitabhängige Versuchsreihen bei 1100°C, 1200°C und 1300°C an 3/2-Mullitkeramiken vom Typ MK1 durchgeführt, in denen der Parameter Experimentdauer gezielt verändert wurde. Die gewählten Versuchsparameter sind Tabelle 10 zu entnehmen.

Tabelle 10: Versuchsparameter der zeitabhängigen Versuchsreihen

| | 0 h | 1.5 h | 3 h | 6 h | 12 h |
|--------|-----|-------|-----|-----|------|
| 1100°C | X | X | X | X | X |
| 1200°C | X | X | X | X | X |
| 1300°C | X | X | X | X | |

In Abbildung 57 ist ein sehr weit fortgeschrittenes Stadium der Korrosion gezeigt. Nach sechs Stunden bei 1300°C in reinem Wasserdampf ist ein Großteil der Oberfläche von Korundkristallen bedeckt, aber die Korundschicht ist noch nicht komplett geschlossen. Sichtbare Lücken in der Schicht lassen darauf schließen, dass sich die Korunddecke auch bei längerer Experimentdauer oder höheren Temperaturen nicht komplett schließen wird. Dies bedeutet, dass der Mullit in den unbedeckten Bereichen weiterhin dem Korrosionsangriff ausgesetzt wird.

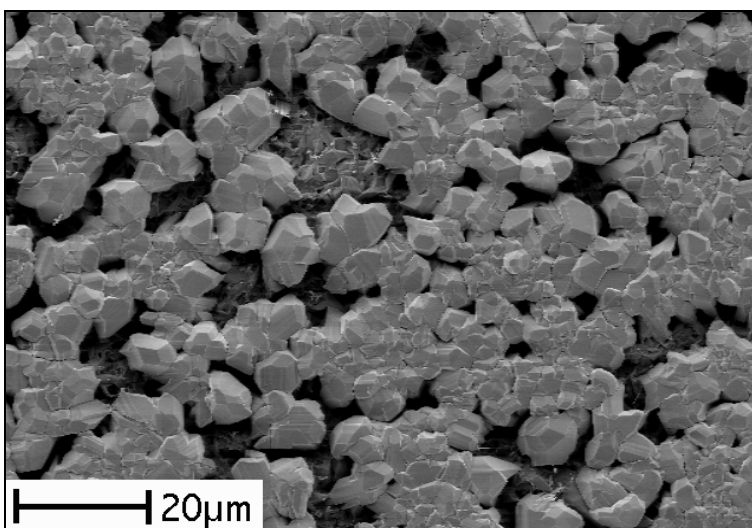


Abbildung 57:
REM-Aufnahme der Oberfläche einer 3/2-Mullitkeramik nach sechs Stunden bei 1300°C in reinem Wasserdampf bei hoher Strömungsgeschwindigkeit.

Um den Korrosionsfortschritt quantitativ erfassen zu können, wurden alle Proben mittels Röntgenfluoreszenzanalytik auf oberflächennahe Veränderungen des $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses hin untersucht. Der Siliziumoxidgehalt wurde dabei als Maß für den Grad der Korrosion verwendet und für jede temperaturabhängige Versuchsreihe gegen die Experimentdauer aufgetragen. Die dazugehörigen Graphen sind in Abbildung 58 dargestellt. Alle drei Versuchsreihen zeigen eine nahezu linear verlaufende Abnahme der Siliziumoxidkonzentration, wobei die Korrosion bei höheren Temperaturen schneller voranschreitet.

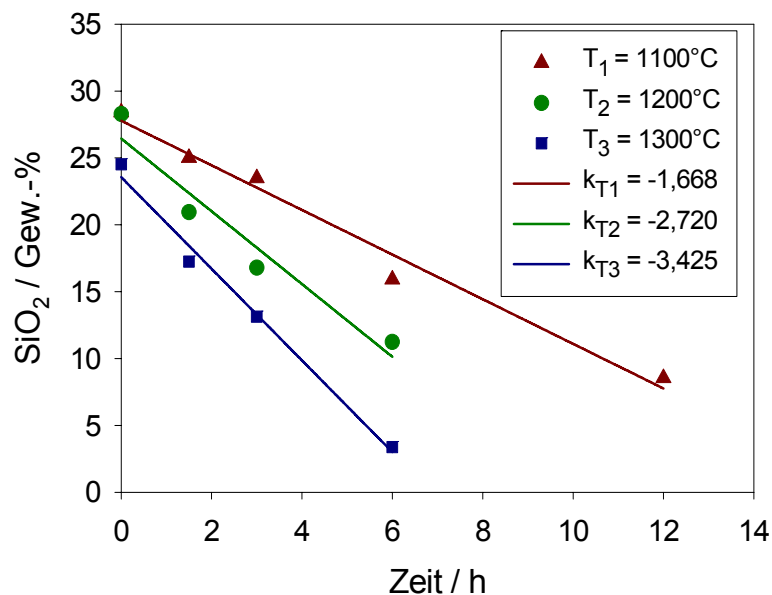


Abbildung 58: Siliziumoxidgehalt der behandelten 3/-Mullitkeramiken bei Temperaturen von 1100 bis 1300°C in Abhängigkeit von der Haltezeit der Versuche. Für die jeweiligen Versuchsreihen zeigt sich eine lineare Abhängigkeit. Die jeweiligen Proportionalitätskonstanten (k_T) wurden über lineare Regression bestimmt.

Die jeweiligen Proportionalitätskonstanten (k_T) wurden über eine lineare Regression bestimmt und sind der Abbildung 58 zu entnehmen. In Abbildung 59 wurde der natürliche Logarithmus dieser Konstanten gegen $1000/T$ aufgetragen („Arrheniusplot“). Dabei zeigt sich ebenfalls eine lineare Abhängigkeit, deren Proportionalitätskonstante (m) über lineare Regression bestimmt wurde.

$$k = A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad \text{bzw.} \quad \ln k = \underbrace{\left(\frac{-E_a}{R}\right)}_m \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (10)$$

Aus der Steigung (m) kann über die Arrhenius-Gleichung (10), ähnlich wie bereits für die Diffusion gezeigt, eine Aktivierungsenergie (E_a) für die Korrosion bestimmt werden. Aus den Berechnungen ergibt sich für die Korrosion eine Aktivierungsenergie von ca. 65 kJ/mol.

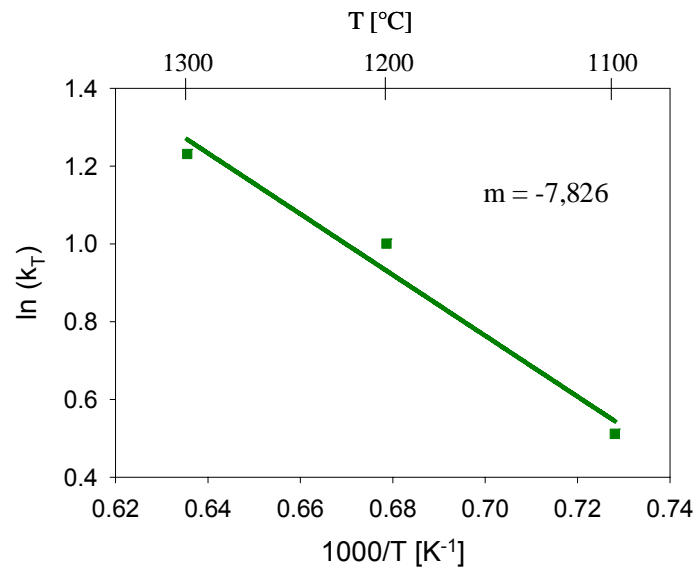


Abbildung 59: Der natürliche Logarithmus der aus Abbildung 56 erhaltenen Proportionalitätskonstanten (k_T), die als Maß für die Korrosionsgeschwindigkeit verwendet werden, ist gegen $1000/T$ aufgetragen („Arrheniusplot“). Es zeigt sich eine lineare Abhängigkeit. Die Proportionalitätskonstante (m) wurde mittels linearer Regression bestimmt.

7.1.2.1 Einfluss der Probenposition

Bei 1200°C wurden zeitabhängige Versuche an jeweils zwei Proben in unterschiedlichen Probenpositionen (Abbildung 60) durchgeführt. Damit sollte überprüft werden, ob sich der Winkel, den die Probe zum Dampfstrom einnimmt, auf die Korrosion auswirkt. Raster-elektronenmikroskopische Aufnahmen ausgewählter Proben, die jeweils unter gleichen Versuchsbedingungen nur in veränderter Probenposition behandelt wurden, sind in

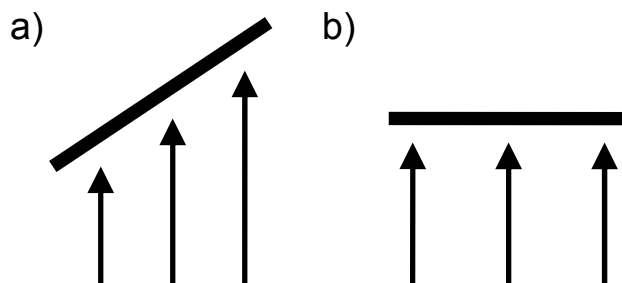


Abbildung 60: Verwendete Probenpositionen: exponierte Oberfläche um 45° zum Dampfstrom geneigt (a) und senkrecht zum Dampfstrom (b).

Abbildung 61 zeigt. Für die Gegenüberstellung sind zwei charakteristische Experimente über 1,5 und 6 h ausgewählt worden, da sie den Einfluss der Probenposition auf die Korrosion deutlich erkennen lassen. Die mit der exponierten Oberfläche senkrecht zum Dampfstrom positionierte Probe weist im Vergleich zu der um 45° zum Dampfstrom geneigten Probe eine deutlich schwächere Korrosion auf. Das Korrosionsbild ist aber vergleichbar, es bilden sich idiomorph erscheinende Korundkristalle auf der Oberfläche und es ist ein Materialabtrag an den einzelnen Mullitkörnern zu beobachten. Die Korrosion läuft bei der senkrecht positionierten Probe jedoch wesentlich langsamer ab und es bilden sich dabei etwas größere Korundkristalle aus. Diese Unterschiede sind auch nach sechs Stunden, in einem fortgeschrittenen Stadium der Korrosion, noch deutlich erkennbar.

a) senkrecht zum Dampfstrom

b) 45° zum Dampfstrom geneigt

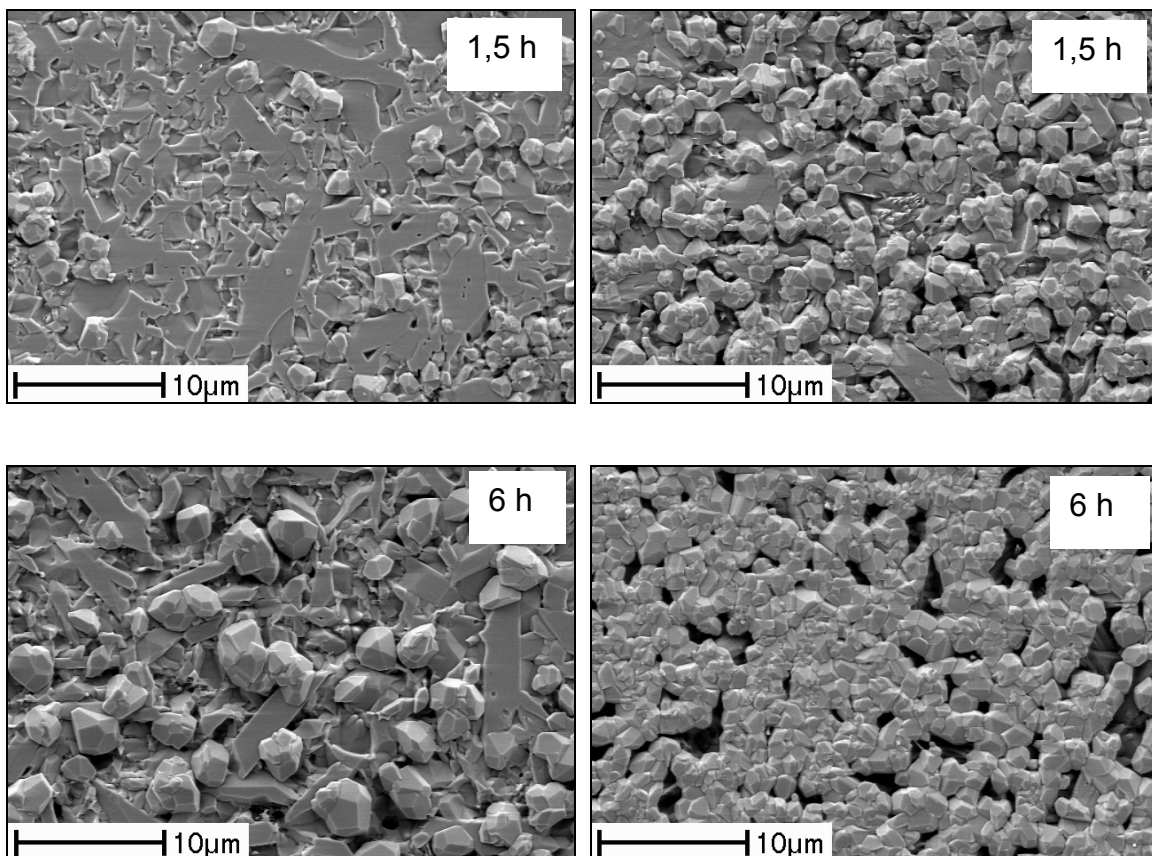


Abbildung 61: REM-Bilder von 3/2-Mullitkeramiken die entweder senkrecht (a) oder um ca. 45° geneigt (b) dem Dampfstrom über einen Zeitraum von 90 Minuten bzw. sechs Stunden ausgesetzt wurden. Die um 45° zum Dampfstrom geneigten Proben (b) zeigen eine verstärkte Korrosion sowie die Ausbildung etwas kleinerer Korundkristalle.

Diese Proben wurden ebenfalls mittels Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 62 graphisch dargestellt und bestätigt den optischen Eindruck. Für die senkrecht zum Dampfstrom positionierten Proben zeigt sich bei gleicher Haltezeit eine deutlich geringere Siliziumoxidabnahme.

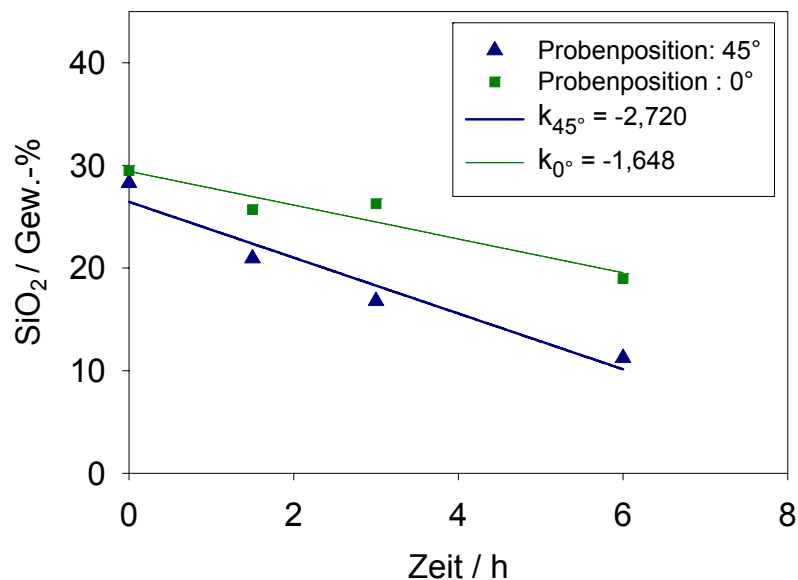


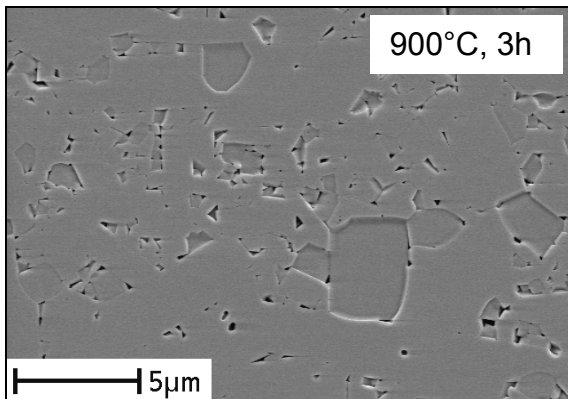
Abbildung 62: Oberflächennaher Siliziumoxidgehalt von 3/2-Mullitkeramiken in zwei verschiedenen Probenpositionen in Abhängigkeit von der Haltezeit bei 1200°C. Der Verlust an SiO₂ ist bei Proben, die sich senkrecht zum Dampfstrom befanden, deutlich geringer.

7.1.2.2 Einfluss des Glasgehaltes

Erste Versuche zeigten, dass das Glas gegenüber der wasserhaltigen Atmosphäre sehr instabil ist und bereits im Frühstadium volatilisiert und mit der Gasphase abtransportiert wird. Um den Effekt des Glasgehaltes auf das Frühstadium der Korrosion untersuchen zu können, wurde an zwei Mullitkeramiken unterschiedlicher Zusammensetzung ein Versuch bei einer Temperatur von 900°C durchgeführt. Dazu wurden eine Mullitkeramik vom Typ MK1 sowie eine Mullitkeramik vom Typ MK2 (vgl. Tab. 2, S. 13 sowie Abb. 21, S. 39) eingesetzt. Abbildung 63 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der behandelten Proben. Es ist zu erkennen, dass aus beiden Keramiken bereits das oberflächennah befindliche Glas herausgelöst wurde. Die zuvor glasreichere Probe nun deutlich poröser als die 3/2-Keramik, da alle ursprünglich mit Glas verfüllten Zwickel als Poren sichtbar geworden sind. Einige Mullitkörner der 3/2-

Keramik zeigen bereits einen Materialverlust, während die Mullitkörner der zuvor glasreichen Keramik (MK2) noch unverändert erscheinen. Dies deutet darauf hin, dass die Mullitkörner solange vom Korrosionsangriff verschont bleiben, bis alles oberflächennah befindliche Glas aus den Poren herausgelöst wurde.

a) MK1 (geringer Glasgehalt)



b) MK 2 (höherer Glasgehalt)

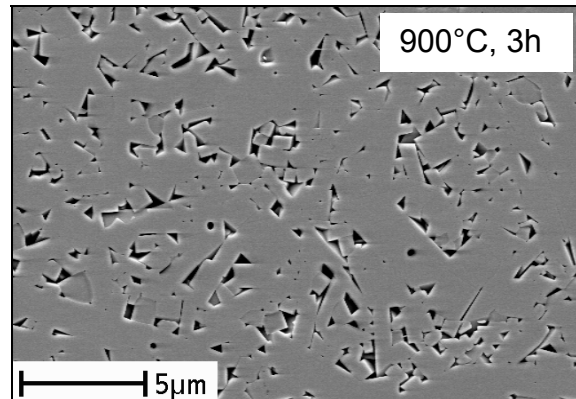


Abbildung 63: REM-Aufnahmen von zwei 3/2-Mullitkeramiken mit anfänglich unterschiedlichem Glasgehalt nach drei Stunden in reinem Wasserdampf bei 900°C. Einige Mullitkörner der Keramik vom Typ MK1 (mit dem ursprünglich geringeren Glasgehalt) zeigen bereits einen Materialabtrag, während aus der Keramik vom Typ MK2 bislang nur das Glas herausgelöst wurde.

7.1.2.3 Einfluss der Sintertemperatur der Keramik

Für einen weiteren Versuch ist eine Mullitkeramik von Typ MK2 bei einer niedrigeren Temperatur (T_s) von nur 1500°C anstatt der sonst verwendeten Temperatur von 1700°C gesintert worden, um den Einfluss des Gefüges auf die Korrosion untersuchen zu können.

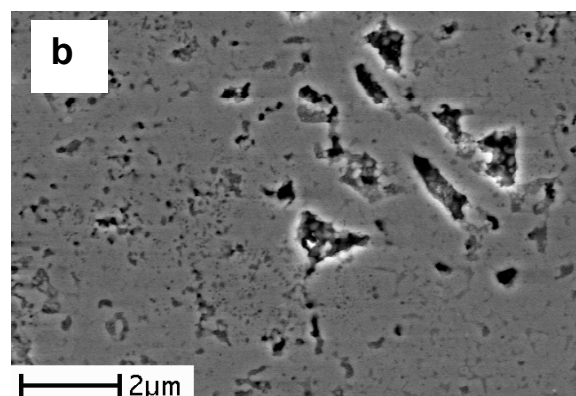
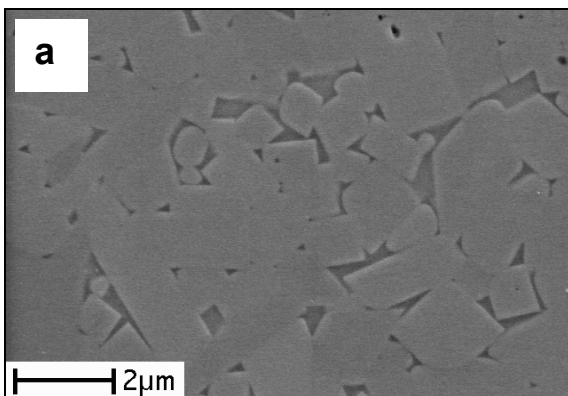


Abbildung 64: Ausgangszustand zweier bei unterschiedlichen Temperaturen (T_s) gesinteter Mullitkeramiken vom Typ MK2. Bei $T_s = 1700^\circ\text{C}$ (a) zeigen sich im Vergleich zu $T_s = 1500^\circ\text{C}$ (b) deutlich weniger Poren und ein grobkristallineres Gefüge.

Diese Probe zeigt im Ausgangszustand ein wesentlich feinkörnigeres Gefüge und eine höhere Porosität als die bei 1700°C gesinterten Proben (Abbildung 64). Die Korrosion läuft bei beiden Probe aber prinzipiell nach demselben Mechanismus ab (Abbildung 65). Es sind keine signifikanten Unterschiede zu den vorherigen Proben erkennbar. Eine Variation der Sintertemperatur scheint daher zwar die Ausbildung des Gefüges stark zu beeinflussen, aber keine Auswirkung auf den Korrosionsmechanismus zu zeigen.

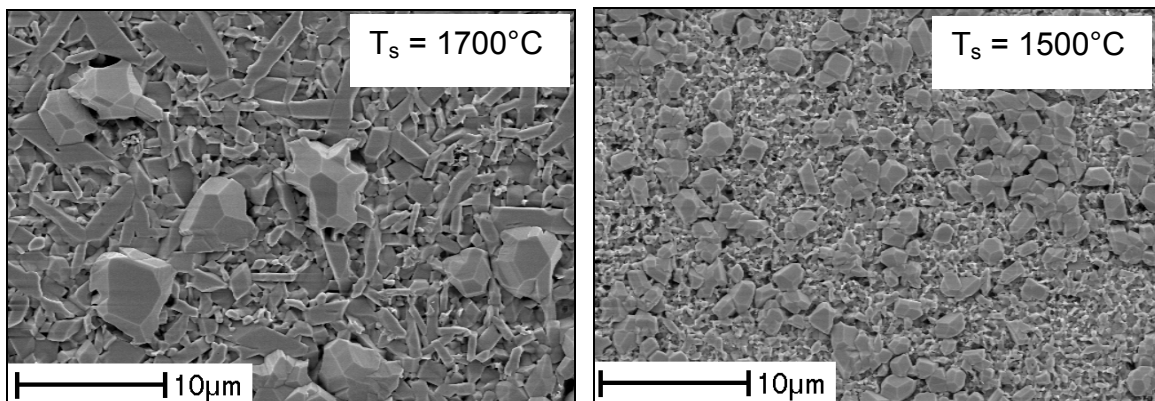


Abbildung 65: REM-Bilder von bei verschiedenen Temperaturen (T_s) gesinterten Mullitkeramiken vom Typ MK2 nach 90 Minuten bei 1100°C in reinem Wasserdampf. Beide Mullitkeramiken sind durch einen starken Materialabtrag geprägt. Zudem ist auf beiden Proben die Bildung von Korundkristallen zu beobachten.

7.1.3 Anisotropie der Korrosion

Besonders die Frühstadien der Korrosion zeigen deutliche Hinweise auf einen selektiven Materialabtrag, da weite Bereiche der Probe noch eine nahezu unveränderte Oberfläche aufweisen, aus der nur das Glas herausgelöst wurde (vgl. Abb. 63, 900°C/3h). Daher wurden die bei unterschiedlichen Haltezeiten im Temperaturbereich von 900°C bis 1300°C beobachteten Korrosionsstadien näher untersucht. Ausgewählte rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sind in Abbildung 66 zusammengestellt. Nach einmaligem Aufheizen auf 1200°C im Wasserdampfstrom zeigt sich an einer Mullitkeramik vom Typ MK1 deutlich ein selektiver Materialabtrag. Die infolge der Korrosion angegriffenen Kristalle weisen hauptsächlich quadratische Anschnitte auf, sind also nahezu senkrecht zur kristallographischen c-Achse angeschnitten. Nach drei Stunden bei 1000°C sind auf solch stärker korrodierten Mullitkristallflächen bereits kleine Korundkristalle zu sehen. In einem fortgeschritteneren Korrosionsstadium, nach 90 Minuten bei

1200°C, sitzen diese kleinen Korunde, die den darunter liegenden Mullit vor der Korrosion schützen, auf offenbar durch Materialabtrag entstandenen säulenartigen Mulliten, die aus dem ursprünglichen Kristall herausragen. Diese Mullitsäulen sind insbesondere in fortgeschrittenen Korrosionsstadien manchmal so grazil, dass sie als Mullitnadeln bezeichnet werden können. Das Bestehen des Mullits unter dem Schutz der Korunde weist darauf hin, dass der Korund unter den gewählten Versuchsbedingungen deutlich stabiler ist als der Mullit.

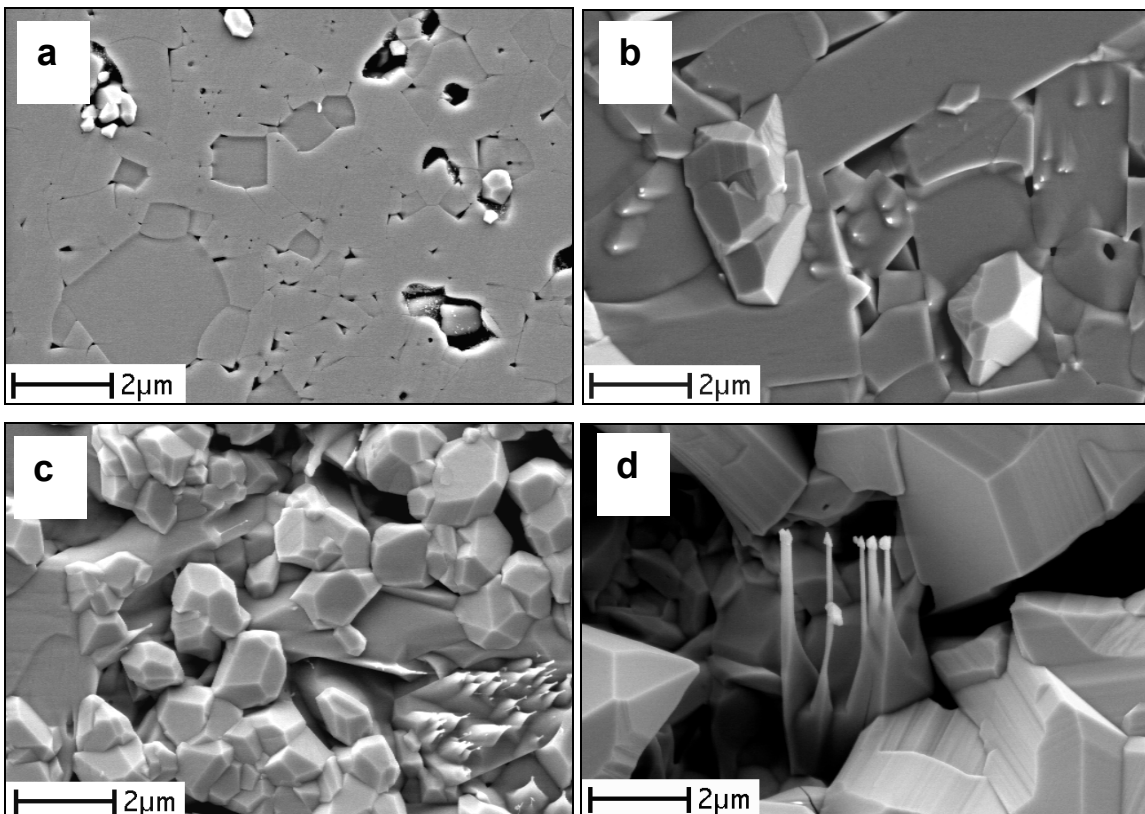


Abbildung 66: REM-Bilder von 3/2-Mullitkeramiken nach einmaligem Aufheizen auf 1200°C (a), nach drei Stunden bei 1000°C (b), nach 90 Minuten bei 1200°C (c) sowie nach sechs Stunden bei 1300°C (d). Ein selektiver Materialabtrag ist an Mullitkristallen mit nahezu quadratischem Anschnitt (a) zu beobachten, auf denen sich in späteren Stadien (b-d) kleine Korundkristalle ausbilden. Der darunter liegende Mullit wird durch den Korund vor einem weiterem Korrosionsangriff geschützt und bildet daher nadelartige Strukturen aus (c, d).

Um das Fortschreiten der Korrosion insbesondere im Anfangsstadium näher untersuchen zu können, wurde an einer Probe ein Zyklerversuch durchgeführt. Dazu wurde die Probe mit Markierungen bestehend aus Vickershärteeindrücken mit einem Durchmesser von ca. 20 µm (Abbildung 67) versehen.

Damit lassen sich bestimmte Probenbereiche im Rasterelektronenmikroskop (REM) leicht wiederfinden und sowohl vor als auch nach einem Experiment beobachten. Für die REM-Untersuchungen wurde die Probe nur mit Kohlenstoff bedampft, da dieser bei hohen Versuchstemperaturen von der Probe brennt und somit keinen Einfluss auf die Korrosion nimmt. Die markierte Probe wurde in zwei

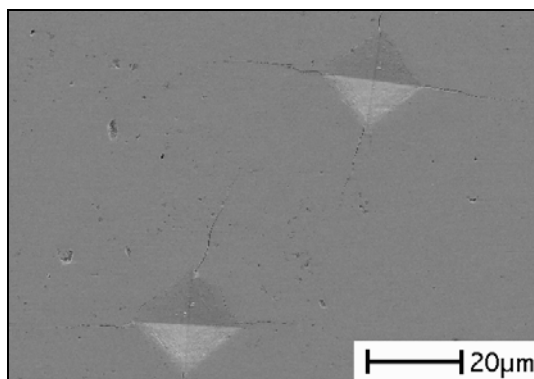


Abbildung 67: Vickershärteeindrücke mit einem Durchmesser von ca. 20 µm in der Oberfläche einer polierten 3/2-Mullitkeramik.

Durchgängen jeweils in reiner Wasserdampf Atmosphäre auf 1200°C aufgeheizt und anschließend sofort wieder abgekühlt. Nach jedem Durchgang wurden die ausgesuchten Bereiche der Probenoberfläche in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen festgehalten. In Abbildung 68 ist ein ausgewählter Probenbereich im Ausgangszustand, nach einem Zyklus bei 1200°C sowie nach einem zweiten Zyklus zu sehen. Nach einmaliger Exposition im Dampfstrom zeigen sich auf der

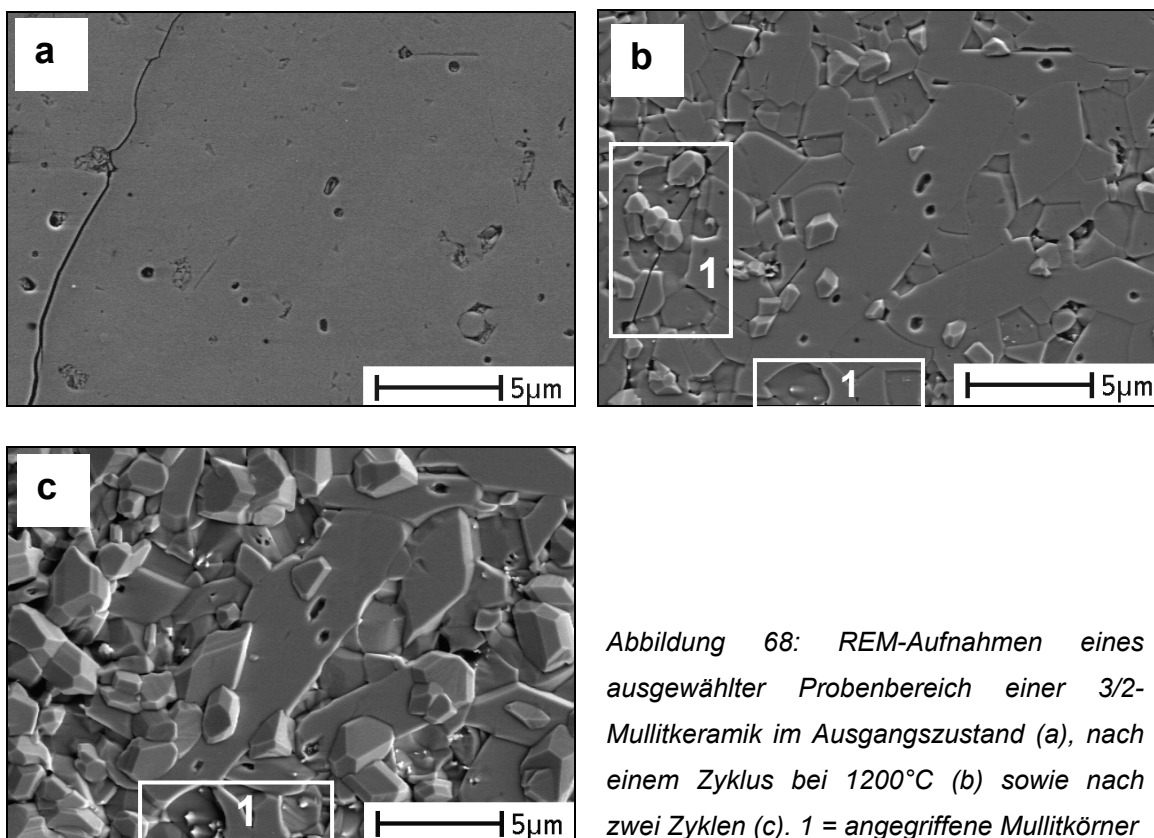


Abbildung 68: REM-Aufnahmen eines ausgewählter Probenbereich einer 3/2-Mullitkeramik im Ausgangszustand (a), nach einem Zyklus bei 1200°C (b) sowie nach zwei Zyklen (c). 1 = angegriffene Mullitkörner

Probenoberfläche erste Korrosionsspuren. Das Glas wurde aus den Zwickeln herausgelöst worden und einige Mullitkristalle sind bereits angegriffen. Auf den schon korrodierten Mullitkörnern zeigen sich teilweise auch schon sehr kleine Korundkristalle. Erste größere Korundkristalle sind bevorzugt an Poren, Rissen und Korngrenzen zu erkennen. Nach einem weiteren Zyklus weist die gesamte Oberfläche durch den fortgeschrittenen Korrosionsangriff ein starkes Relief auf. Nur noch einige, überwiegend länglich angeschnittene Mullitkristalle halten dem Korrosionsangriff stand. Die Korundkristalle sind bereits deutlich gewachsen, stellenweise sind auch neue Kristalle entstanden.

Betrachtet man die der Orientierung dienenden Vickershärteeindrücke nach den Versuchen näher, so zeigt sich in diesen eine bevorzugte Korundbildung. In Abbildung 69 ist ein solcher Eindruck im Ausgangszustand sowie nach dem ersten und dem zweiten Zyklus zu sehen. Durch die mechanische Beanspruchung infolge der Einbringung der Härteeindrücke wurden erhebliche Störungen und Fehler im Kristallgitter induziert (Schmücker et al., 2003). Diese wirken als Orte der bevorzugten Keimbildung für den Korund. Bereits nach einmaligem Aufheizen auf 1200°C zeigt sich eine deutliche Anhäufung von Korundkristallen in dem Eindruck,

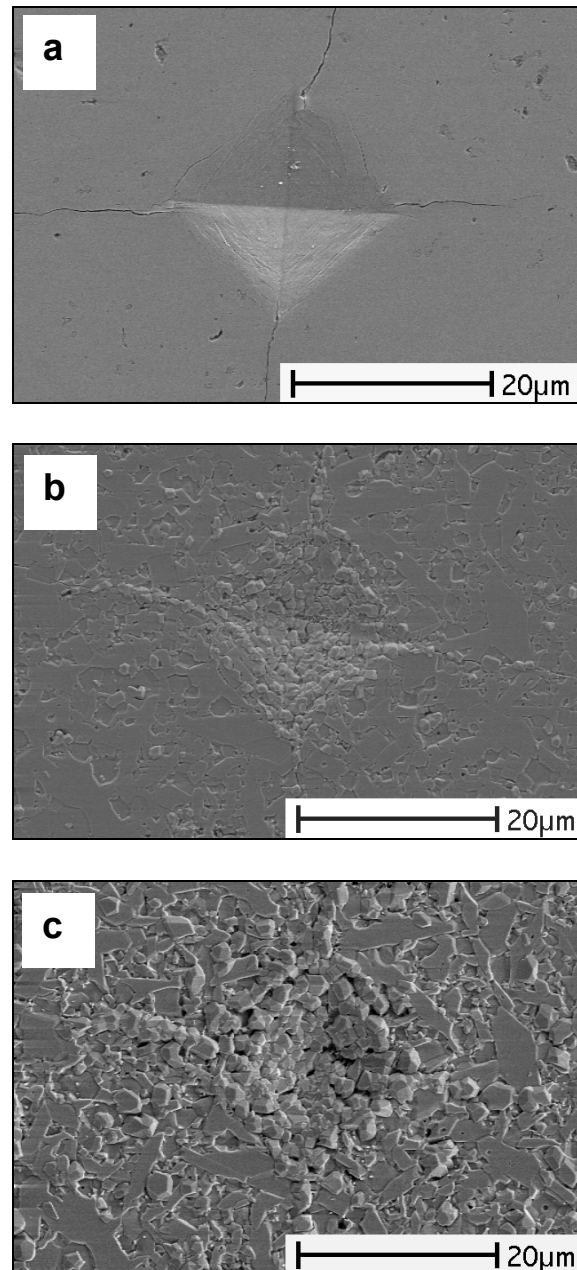


Abbildung 69: REM-Aufnahmen eines Vickershärteeindrucks in einer 3/2-Mullitkeramik im Ausgangszustand (a), nach einem Zyklus bei 1200°C (b) sowie nach zwei Zyklen (c).

die sich nach dem zweiten Durchgang noch wesentlich verstärkt.

Ähnliche Effekte können an in der Probe vorhandenen Poren beobachtet werden (Abbildung 70). Der Porenrandbereich ist offenbar ebenfalls ein Ort der bevorzugten Keimbildung und ist bereits im Frühstadium der Korrosion mit Korundkristallen übersät.

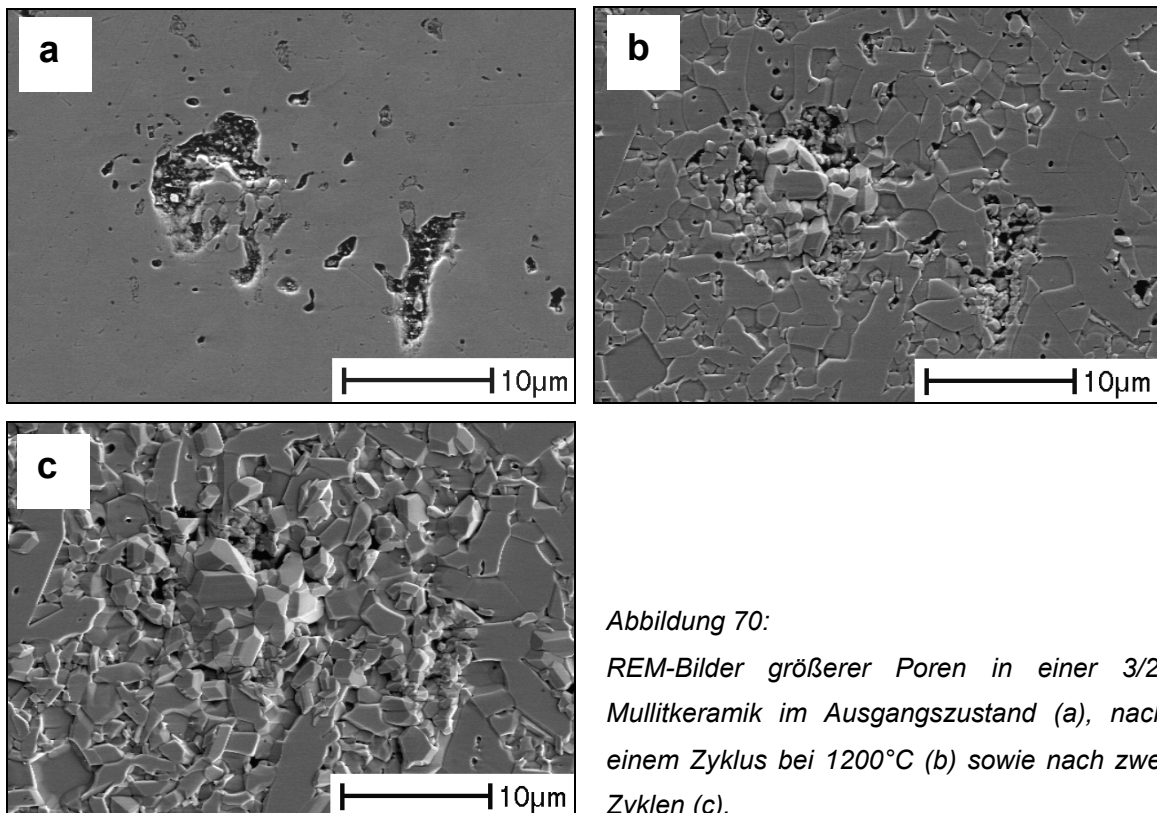


Abbildung 70:
REM-Bilder größerer Poren in einer 3/2-Mullitkeramik im Ausgangszustand (a), nach einem Zyklus bei 1200°C (b) sowie nach zwei Zyklen (c).

Schmücker et al. (2007) untersuchten eine 3/2-Mullitkeramik im Frühstadium der Korrosion am Max-Planck-Institut für Eisenforschung mit Hilfe der Elektron Back Scatter Diffraction (EBSD). Von besonderem Interesse war dabei eine mögliche Beziehung zwischen dem selektiven Korrosionsangriff und der Orientierung der angegriffenen Mullitkristalle zu finden. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Mullitkristalle mit einem quadratischen oder nahezu quadratisch erscheinenden Anschnitt, die nach der Behandlung in strömendem Wasserdampf den stärksten selektiven Materialabtrag zeigen, alle nahezu (001)-orientiert sind. Dies zeigt, dass die Korrosion anisotrop verläuft und bevorzugt entlang der kristallographischen c-Achse voranschreitet.

7.2 Korrosion von 2/1-Mulliteinkristallen

7.2.1 Anisotropie der Korrosion

Die an 3/2-Mullitkeramiken beobachtete Anisotropie der Korrosion lenkt das Interesse auf Experimente an 2/1-Mulliteinkristallplatten. Dabei soll herausgefunden werden, ob an Einkristallplatten unterschiedlicher kristallographischer Orientierung ebenfalls signifikante Abweichungen im Korrosionsverhalten zu beobachten sind. Da 2/1-Mulliteinkristalle nicht in unbegrenzter Menge zur Verfügung standen, wurden nur ausgewählte Experimente durchgeführt, die in Tabelle 11 zusammengefasst wurden.

Tabelle 11 : Versuche an 2/1-Mulliteinkristallen

| | 1200°C | 1300°C |
|-------------------|--------|-------------------|
| Einkristall (001) | 3 h | 1.5 h / 3 h / 6 h |
| Einkristall (010) | 3 h | |
| Einkristall (100) | 3 h | |

Da in die Einkristallproben keine seitliche Nut gesägt werden konnte, mussten diese anders am Probenhalter fixiert werden als die Keramikproben. Dazu wurden die Einkristalle, wie in Abbildung 71 schematisch dargestellt, von einem Platindraht umschlossen am Probenhalter fixiert und darauf geachtet, dass die Proben um ca. 45° zum Dampfstrom geneigt wurden.

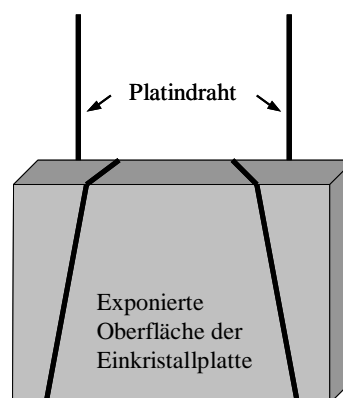
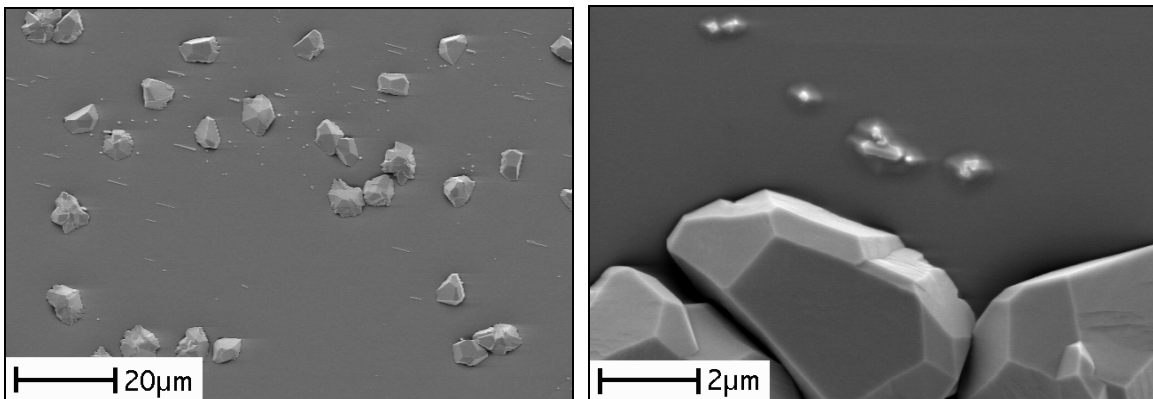


Abbildung 71: Schemazeichnung der Einkristallhalterung. Die Einkristallplatte wird mit den Platindrähten so am Probenhalter befestigt, dass die exponierte Oberfläche um 45° zum Dampfstrom geneigt ist.

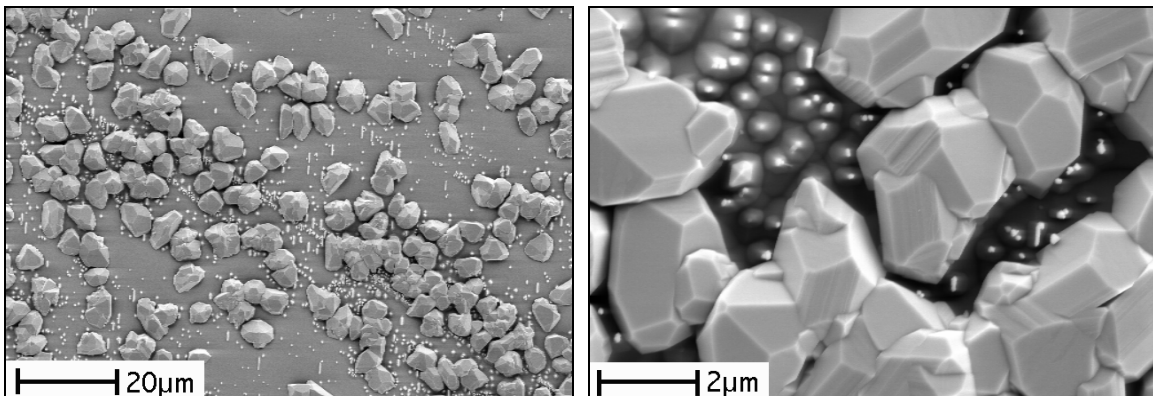
Zunächst wurde eine zeitabhängige Probenreihe an parallel zu (001)-orientierten Einkristallen bei 1300°C durchgeführt. Abbildung 72 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Einkristalloberflächen. Vergleichbar mit der Korrosion der Keramikproben ist die mit der Experimentdauer zunehmende

Bildung von Korundkristallen. Auffällig sind zusätzlich auftretende, deutlich kleinere Kristalle, die bei allen drei Proben über die gesamte Oberfläche verteilt zu beobachten sind. Diese kleineren Kristalle zeigen bevorzugt hexagonale, aber auch länglich gestreckte Formen.

a) nach 90 Minuten



b) nach drei Stunden



c) nach sechs Stunden

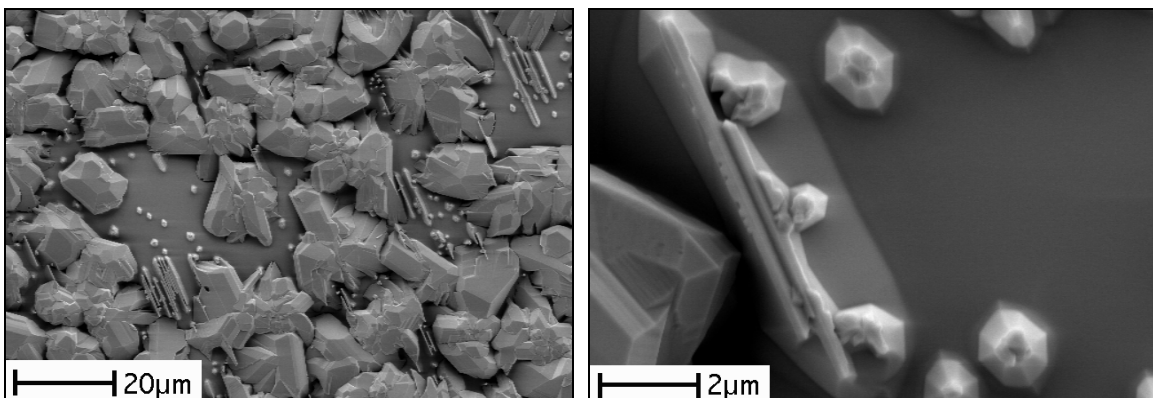
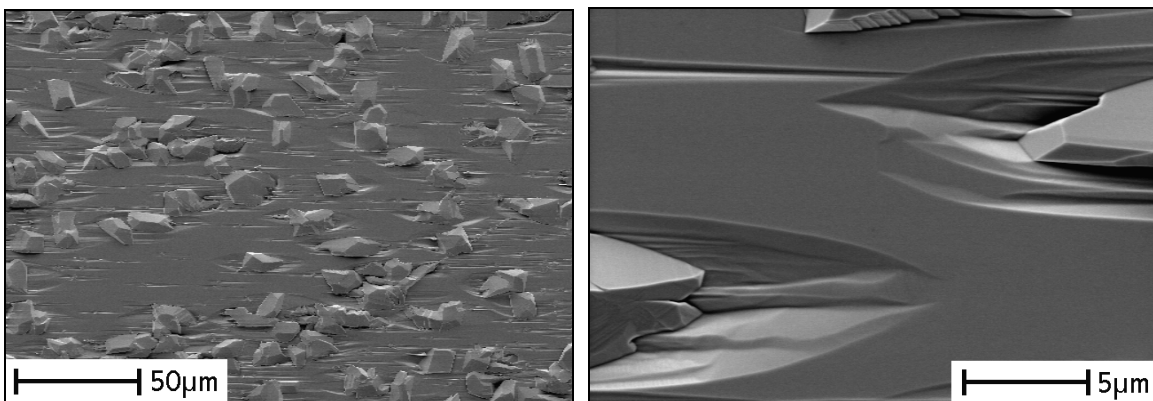


Abbildung 72: REM-Aufnahmen von parallel zu (001) orientierten 2/1-Mulliteinkristallplatten nach 90 Minuten (a), drei Stunden (b) und sechs Stunden (c) in reinem Wasserdampf bei 1300°C. Neben größeren Korundkristallen treten auch kleinere Korundkristalle auf, an denen in höherer Vergrößerung insbesondere bei längeren Haltezeiten bereits Kristallflächen zu erkennen sind.

Die kleinen Kristalle scheinen den darunter liegenden Mullit vor dem Korrosionsangriff zu schützen, da dieser unter den kleinen Kristallen noch vollständig erhalten ist, während die umliegenden Bereiche bereits tiefer liegen, dort also Material abgetragen wurde. Die EDX-Analyse der kleinen Kristalle zeigt ausschließlich die Elemente Aluminium und Sauerstoff. Diese bestehen also auch aus Korund, wie die hexagonalen Formen bereits vermuten ließen.

Die beiden anderen Orientierungen des Mullits zeigen nicht so charakteristische Korrosionsmerkmale. Abbildung 73 stellt die beiden korrodierten Oberflächen einer (010)-orientierten Einkristallplatte und einer (100)-orientierten Einkristallplatte gegenüber.

a) Orientierung parallel zu (010)



b) Orientierung parallel zu (100)

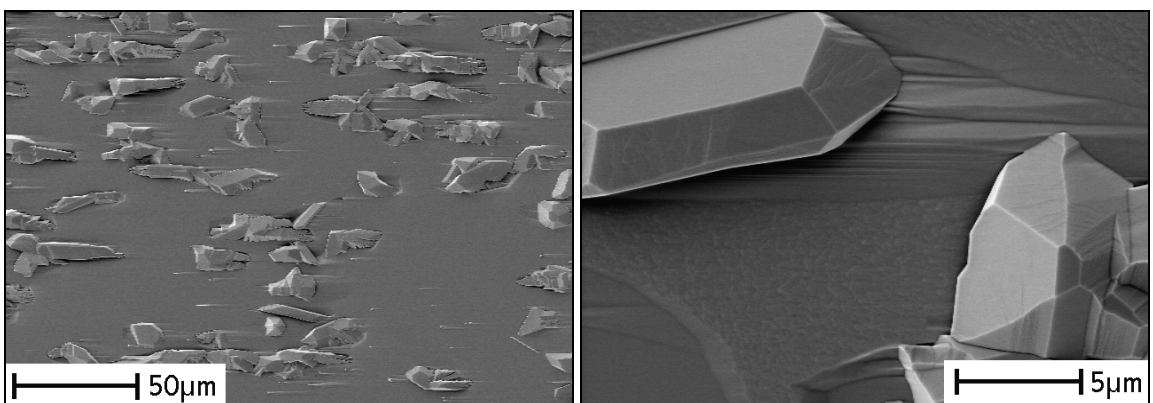


Abbildung 73: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen von parallel zu (010) (a) bzw. parallel zu (100) (b) orientierten 2/1-Mulliteinkristallplatten nach drei Stunden in reinem Wasserdampf bei 1200°C. Die relativ großen Korundkristalle sind von trogähnlichen Strukturen umgeben, die länglich gestreckt sind und deren Längsachsen parallel zur kristallographischen c-Achse des Mullits liegen.

Beide Einkristallplatten zeigen nach drei Stunden bei 1200°C bereits viele größere Korundkristalle auf ihrer Oberfläche. Diese sind stets von Bereichen umgeben, in denen die Oberfläche des Mullits deutlich verändert ist. Der Mullit hat dort viel Material verloren, so dass sich trogförmige Strukturen gebildet haben, die parallel zur kristallographischen c-Achse des Mullits gestreckt sind. Die Trogstrukturen scheinen den Habitus der Korundkristalle zu beeinflussen, da diese häufig ebenfalls parallel zur kristallographischen c-Achse des Mullits gestreckt sind. In den trogförmigen Strukturen ist die Oberfläche des Mullits sehr uneben, teilweise wellig oder streifig, wobei diese Wellen alle parallel zueinander verlaufen. Die (100)-orientierte Einkristallplatte weist auch in den übrigen Bereichen, die von den Korundkristallen etwas weiter entfernt liegen, leichte Veränderungen der Mullitoberfläche auf, während der parallel zu (010) orientierte Mulliteinkristall dort keine Korrosionsspuren zeigt. Die Probenoberfläche wirkt in diesen Bereichen aufgeraut und lässt sich deutlich von dem direkten „Einzugsbereich“ der Korundkristalle abgrenzen.

7.2.2 Wasserdampfkorrosion: Vergleich Einkristall und Mullitkeramik

Die auf den (001)-orientierten 2/1-Mulliteinkristallflächen beobachteten kleinen Korundkristalle sind in ähnlicher Form auch auf den Keramikproben zu finden. Dort treten sie überwiegend auf den stärker korrodierten Kristallflächen auf, die nach den oben beschriebenen Ergebnissen ebenfalls (001) orientiert sind. Betrachtet man den Querschnitt eines parallel zu (001) orientierten 2/1-Mulliteinkristalls im Vergleich zu einer unter gleichen Bedingungen behandelten 3/2-Mullitkeramik, so zeigen sich ähnliche Strukturen (Abbildung 74). Die Oberflächen beider Proben wurden bis zu einer Tiefe von ca. 7 µm angegriffen. Die aus der durch den Korrosionsangriff gekennzeichneten Oberfläche herausragenden Mullitkristalle sind größtenteils von einer ca. 1 µm dicken Korundschicht überzogen. Diese Korundbedeckung schützt den darunterliegenden Mullit vor der Korrosion, wie zuvor bereits an den auf den (001)-Flächen auftretenden kleinen Kristallkappen aus Korund beobachtet. In den nicht von Korund bedeckten Bereichen ist die Korrosion dagegen bereits weit ins Innere der Proben fortgeschritten. Bei der Einkristallprobe sind die einzelnen Mullitsäulen, deren Spitzen von Korund bedeckt sind, noch etwas besser zu erkennen als bei

der Keramik, aber beide Probenquerschnitte zeigen, wie in der höheren Vergrößerung zu sehen ist, ein sehr ähnliches Bild.

a) Querschnitt einer 3/2-Mullitkeramik

b) Querschnitt eines 2/1-Mulliteinkristall

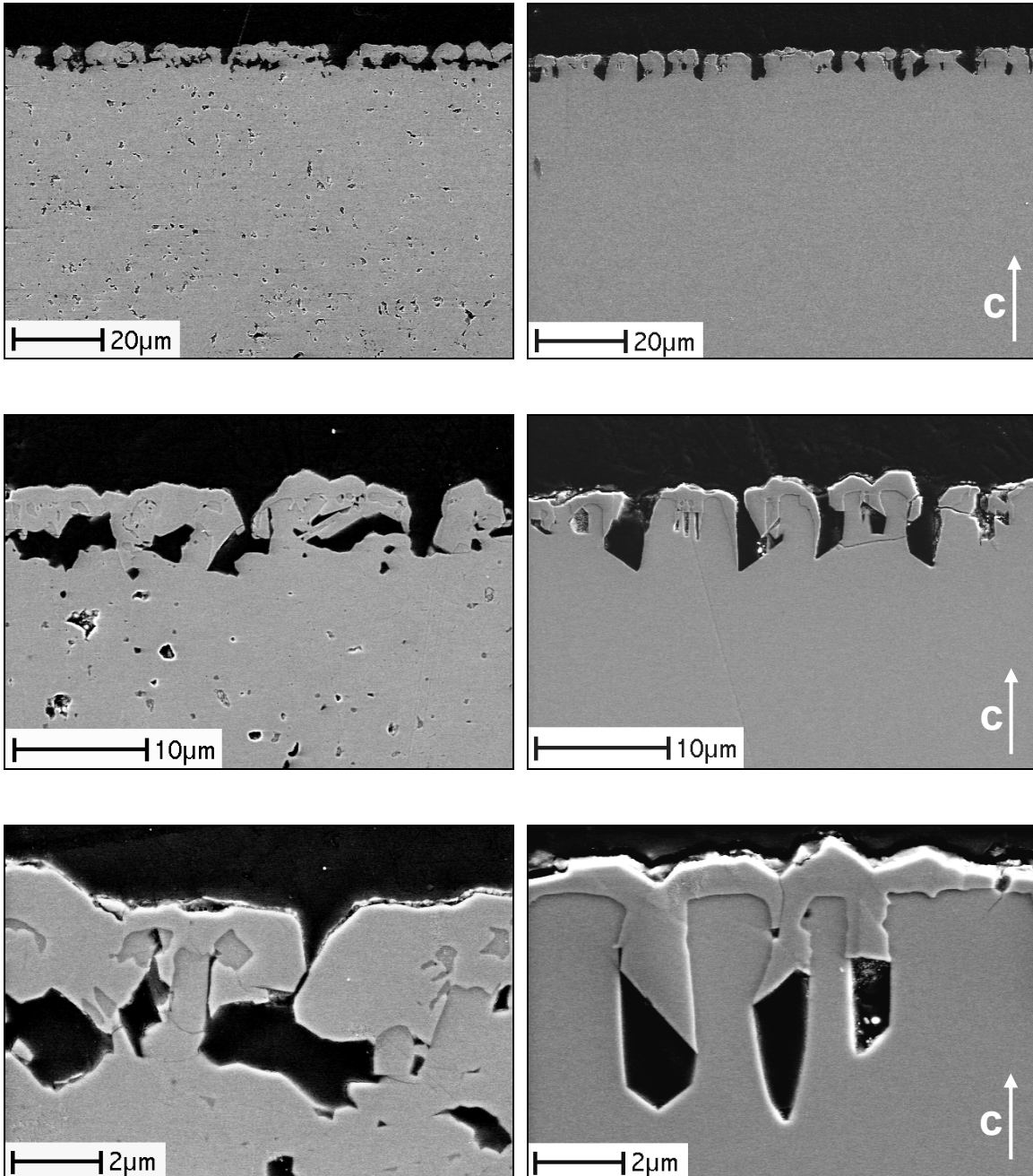


Abbildung 74: REM-Aufnahmen von Probenquerschnitten einer 3/2-Mullitkeramik (a) und eines 2/1-Mulliteinkristall (b) nach sechs Stunden bei 1300°C in strömendem Wasserdampf. Die beiden Proben zeigen ein sehr ähnliches Korrosionsbild. Durch die Korundbedeckung wurden einige Bereiche vor der Korrosion geschützt, die nun säulenartig aus der durch Materialabtrag gekennzeichneten Oberfläche herausstehen.

7.2.3 Einfluss auf die OH-Konzentration

Die 2/1-Mulliteinkristalle wurden nach den Korrosionsversuchen mit hoher Strömungsgeschwindigkeit ebenfalls mittels Transmissionsinfrarotspektroskopie hinsichtlich ihres OH-Gehaltes untersucht. An keinem der behandelten Einkristalle konnte ein Einbau von Hydroxylgruppen nachgewiesen werden. Der Einbau von Hydroxylgruppen bei höheren Temperaturen ($>1300^{\circ}\text{C}$) oder verlängerten Haltezeiten kann aber nicht ausgeschlossen werden, da der verwendete Korrosionsprüfstand nicht für Langzeitexperimente bzw. Temperaturen oberhalb von 1300°C ausgelegt ist.

7.3 Kontaktbereich zwischen Mullit und Korund

Nach den ersten in Japan durchgeführten Versuchen in wasserdampfhaltiger Atmosphäre, wurde die Orientierungsbeziehung zwischen Mullit und Korund nicht näher untersucht, da zwischen dem Korund und dem Mullit stets eine Glasschicht auftrat und kein direkter Kontakt beobachtet wurde. Obwohl die Möglichkeit besteht, dass die Schmelzbildung erst nach der Keimbildung des Korunds eintrat und sich ein zunächst zwischen Mullit und Korund bestehender Kontakt später wieder aufgelöst hat, ist eine Epitaxie in diesem Fall nicht sehr wahrscheinlich.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Probenquerschnitten der in schnell fließendem, reinem Wasserdampf korrodierten Proben liefern jedoch keine Hinweise auf die Anwesenheit einer Schmelze bzw. einer Glasphase zwischen Mullit und Korund. Um den Kontakt zwischen Korund und Mullit detaillierter untersuchen zu können, wurde eine korrodierte Keramikprobe für die Transmissionselektronenmikroskopie präpariert. In Abbildung 75 ist ein Kontaktbereich zwischen Mullit und Korund zu sehen.

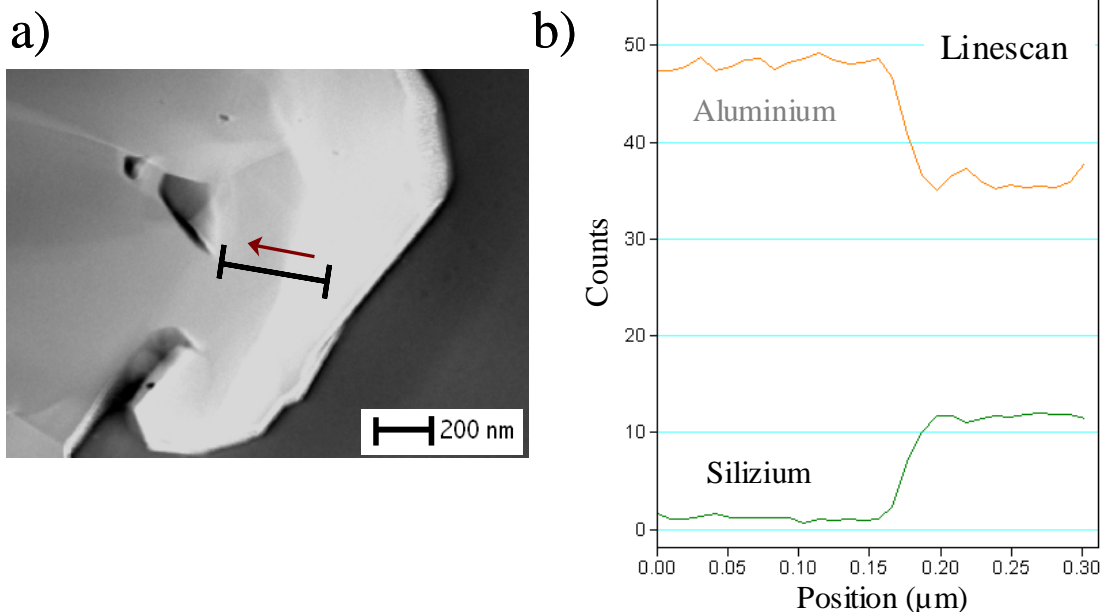


Abbildung 75: TEM-Aufnahme eines Kontaktbereichs zwischen Korund und Mullit (a). Die Elementkonzentrationsverteilung (b) entlang des eingezeichneten Messpfades zeigt einen direkten Übergang von Korund in Mullit ohne erkennbare Zwischenschicht aus Glas.

Die Elementzusammensetzung in diesem Bereich ist mit Hilfe mehrerer auf einer Linie liegender Messpunkte („Linescan“) analysiert worden. Der Linescan wurde entlang der markierten Linie aufgenommen. Die chemische Analyse zeigt im Kontaktbereich von Korund und Mullit eine deutliche Änderung der Elementkonzentrationen, wobei der Siliziumgehalt stark absinkt und gleichzeitig der Aluminiumgehalt schnell ansteigt. Der scharfe Abfall des Siliziumgehaltes am Übergang von Mullit zu Korund zeigt an, dass sich zwischen den beiden kristallinen Phasen keine in dieser Auflösung nachweisbare Silikatglasschicht befindet, da man vor dem Absinken des Siliziumgehaltes sonst zunächst noch einen Anstieg beobachten müsste.

Noch deutlicher ist dies in Elementverteilungsbildern, sogenannten „Mappings“ zu erkennen. Diese sind in Abbildung 76 dargestellt.

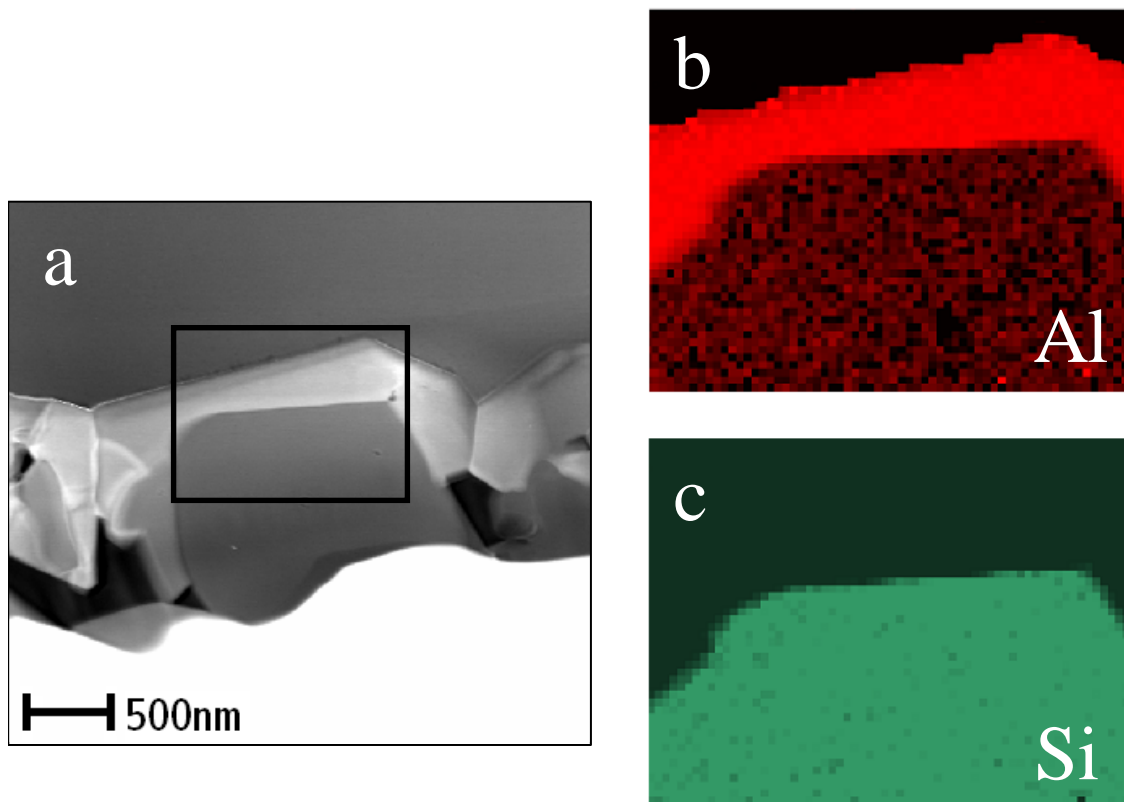


Abbildung 76: TEM-Aufnahme (a) eines Kontaktbereichs zwischen Mullit und Korund sowie in diesem Probenbereich aufgenommene Elementverteilungsbilder von Aluminium (b) und Silizium (c). Die Elementverteilungsbilder liefern keine Hinweise auf eine zwischen Mullit und Korund liegende Glasschicht.

Der in der TEM-Aufnahme markierte Probenbereich wurde hinsichtlich der Aluminium- und Siliziumverteilung untersucht. Je heller ein Bereich in dem Elementverteilungsbild erscheint, desto höher ist die Konzentration des betreffenden Elements in diesem Probenbereich. In den Verteilungsbildern von Aluminium und Silizium sind nur zwei Zusammensetzungen zu separieren, die den Phasen Mullit und Korund entsprechen. In diesem Kontaktbereich ist ebenfalls keine Glasschicht zwischen Korund und Mullit zu erkennen.

Die Orientierungsbeziehung zwischen Mullit und aufgewachsenem Korund wurde von Schmücker et al. (2006) nach ähnlichen Experimenten an 2/1-Mulliteinkristallen in schnell strömender Wasserdampf Atmosphäre näher untersucht. Es zeigte sich, dass sich die kristallographische c-Achse [0001] der Korundkristalle bevorzugt senkrecht zur Mullitoberfläche ausrichtet, scheinbar unabhängig von der Orientierung des Mullits. Da Abweichungen von bis zu $\pm 20^\circ$ beobachtet wurden, ist nur von einer Vorzugsorientierung auszugehen und nicht von einer epitaktischen Beziehung.

7.4 Einfluss von Verunreinigungen auf die Korrosion von Mullit

Ein Eintrag von Fremdmaterial über die Gasatmosphäre kann nicht ausgeschlossen werden. In Form von Natrium und Aluminium aus der Ofenatmosphäre (Korundrohr) wurde dieser bereits von Opila (1994) beobachtet. Zudem ist bekannt, dass Magnesium bei der Korundkeramikherstellung häufig als Sinterzusatz eingesetzt wird und somit durchaus in geringen Mengen in Korundrohren enthalten sein kann (Kronenberg, 2000). Der mögliche Einfluss von Verunreinigungen auf die Korrosion sollte daher nicht unberücksichtigt bleiben.

In dieser Arbeit konnten Verunreinigungen durch Natrium und Magnesium z.B. in den ersten Korrosionsversuchen in wasserhaltiger Atmosphäre beobachtet. Dort führten sie zum Schmelzen der verunreinigten Probenbereiche. Ähnliche Effekte konnten an einer gezielt mit Natrium und Magnesium in Kontakt gebrachten Einkristallplatte in einem OH-Eindiffusionsversuch bei 1600°C nachgewiesen werden. In Experimenten in schnell strömender Wasserdampf Atmosphäre wurde zudem der Einfluss von Magnesium auf die Korrosion untersucht. Dazu wurde ein Versuch an einer mit Magnesium dotierten 3/2-Mullitkeramikprobe mit einer Haltezeit von 90 Minuten bei 1100°C durchgeführt. Das Korrosionsbild dieser Probe wurde mit dem der unbeabsichtigt kontaminierten Mullitkeramiken verglichen, welche durch ein magnesiumhaltiges neues Innenrohr des Ofens mit Magnesium verunreinigt wurden.

7.4.1 Einfluss auf das Korrosionsbild

Der Ausgangszustand einer mit zwei Mol-% Magnesium dotierten Mullitkeramik vom Typ MK1 ist in Abbildung 77 dokumentiert. Die EDX-Messungen zeigen, dass sich das zugegebene Magnesium in der Glasphase konzentriert. Abbildung 78 zeigt die mit Magnesium dotierte Probe nach 90 Minuten bei 1100°C in reinem Wasserdampf im

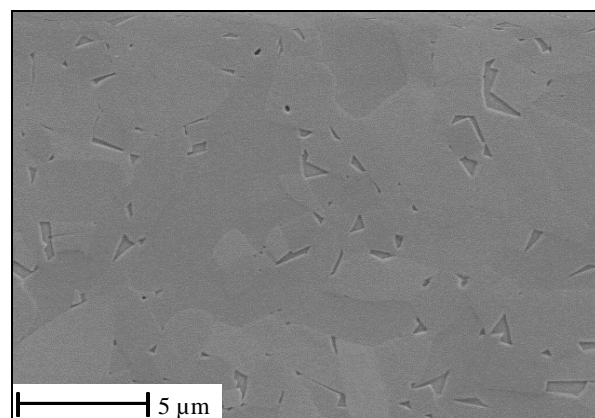
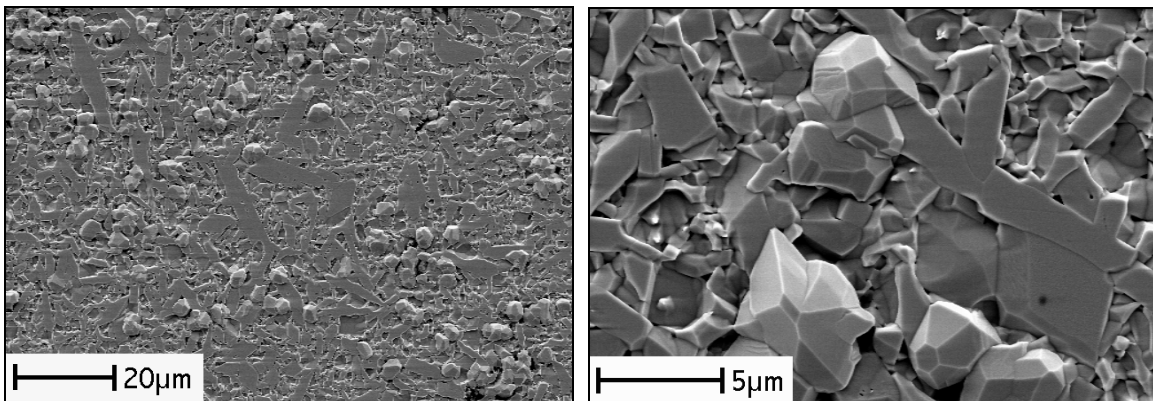


Abbildung 77: Gefüge der mit Magnesium dotierten Mullitkeramik vom Typ MK1 im Ausgangszustand.

Vergleich zu einer unter gleichen Bedingungen behandelten magnesiumfreien 3/2-Mullitkeramik. Es sind deutliche Unterschiede in der Morphologie zu erkennen. Die auf der magnesiumhaltigen Probe gewachsenen Korundkristalle zeigen keine idiomorphen Formen sondern scheinen sich eher an das ursprüngliche Mullitgefüge anzupassen sowie Hohlräume zu überwachsen. Der Bereich zwischen den Korundkristallen ist dabei größtenteils von einem feinen Kristallrasen bedeckt, indem mittels EDX ein geringer Gehalt an Magnesium nachweisbar ist. In den großen Korundkristallen hingegen, zeigt sich kein Magnesium.

a) korrodierte 3/2-Mullitkeramik ohne Kontamination



B) korrodierte 3/2-Mullitkeramik mit Mg-Dotierung

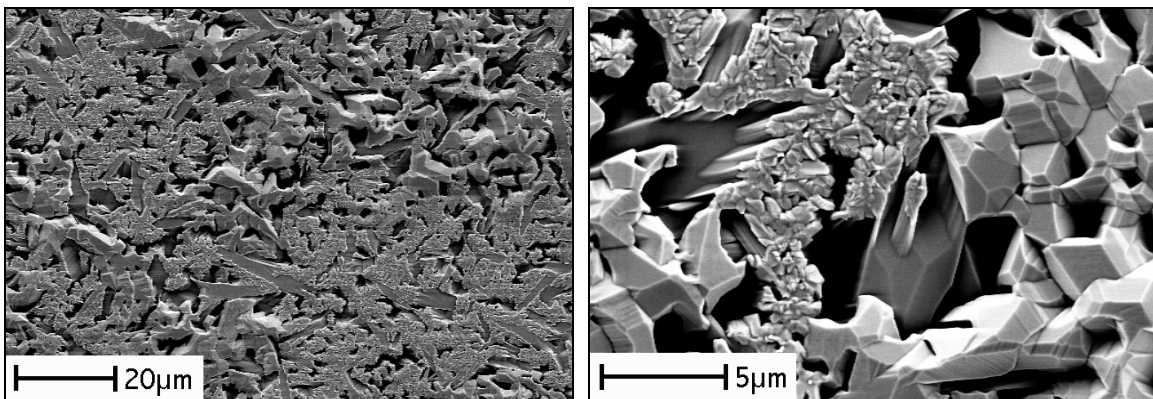


Abbildung 78: Auswirkung von Magnesium auf die Korrosion einer 3/2-Mullitkeramik nach 90 Minuten bei 1100°C in reinem Wasserdampf. Gegenüberstellung zweier behandelter Mullitkeramiken, einer kontaminationsfreien (a) und einer mit Magnesium dotierten (b).

Die Mullitkeramiken, die während einiger Versuche durch ein in den Ofen neu eingebautes Innenrohr unbeabsichtigt mit Magnesium verunreinigt wurden, weisen ein ähnlich verändertes Korrosionsbild auf. Abbildung 79 zeigt REM-Aufnahmen der Oberflächen zweier unbesichtigt mit Magnesium kontaminierter

Mullitkeramiken nach Versuchen bei 1100°C und 1300°C. Der Einfluss von Magnesium ist dabei deutlich zu erkennen. Die nicht von Korund bedeckten Bereiche erscheinen bereits stark korrodiert. Das ursprüngliche Gefüge der Keramik ist nicht mehr zu erkennen, der Mullit steht in einigen Bereichen nadelartig in verschiedenen Richtungen aus der bereits weit in die Tiefe korrodierten Oberfläche heraus. Dabei enden die einzelnen Mullitnadeln jeweils in kleinen Korundkristallen, in denen geringe Mengen an Magnesium nachweisbar sind.

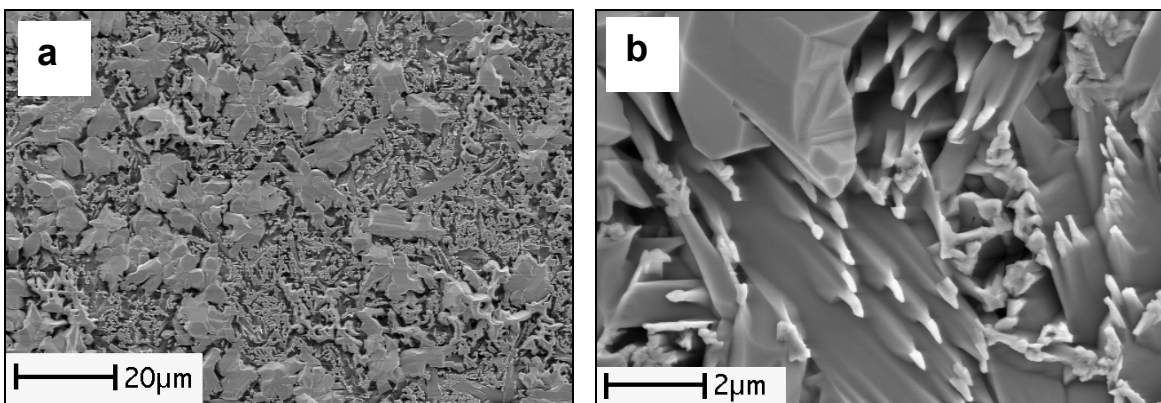


Abbildung 79: REM-Aufnahmen von unbeabsichtigt mit Magnesium kontaminierten 3/2-Mullitkeramikoberflächen nach 45 Minuten bei 1300°C (a) bzw. 90 Minuten bei 1100°C (b) im Wasserdampf. Die Proben zeigen ein ähnliches Korrosionsbild wie die mit Magnesium dotierte Keramik.

Auf der Oberfläche der Mulliteinkristalle, an denen ebenfalls Versuche in dem neuen magnesiumhaltigen Innenrohr durchgeführt wurden, treten neben Korunden noch weitere Kristalle auf der Oberfläche auf. Diese zeigen, bedingt durch einen hohen Magnesiumanteil, eine dem Spinell ($MgAl_2O_4$) ähnliche Zusammensetzung. Abbildung 80 zeigt derartige Kristalle auf der Oberfläche eines parallel zu (001) orientierten

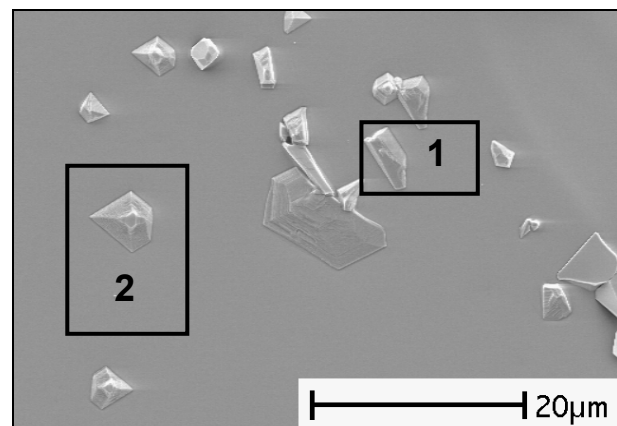


Abbildung 80: REM-Bild von Korundkristallen (1) sowie Kristallen mit einer dem Spinell ($MgAl_2O_4$) ähnliche Zusammensetzung (2) auf einer kontaminierten parallel zu (001) orientierten Mulliteinkristalloberfläche nach 90 Minuten bei 1300°C im Wasserdampf.

Einkristalls nach einem Experiment über 90 Minuten bei 1300°C.

7.4.2 Einfluss auf die Korrosionskinetik

Die Röntgenbeugungsanalyse der mit Magnesium dotierten Probe zeigt außer Mullit und Korund keine weiteren Phasen. Der Magnesiumgehalt auf der Probe ist auch nicht groß genug, um diesen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) detektieren zu können. Diese Untersuchungen zeigen aber, dass die magnesiumhaltige Probe nach dem Versuch, im Vergleich zu einer unter identischen Bedingungen behandelten magnesiumfreien Probe, einen wesentlich höheren Verlust an SiO_2 aufweist und somit nachweislich stärker korrodiert ist. Daher wurden auch die unbeabsichtigt mit Magnesium kontaminierten Proben mittels RFA untersucht. Dazu wurde eine Versuchsreihe, die in dem neuen magnesiumhaltigen Innenrohr durchgeführt wurde, mit einer in kontaminationsfreier Atmosphäre durchgeführten identischen Versuchsreihe verglichen. Die Ergebnisse der RFA sind in Abbildung 81 graphisch dargestellt.

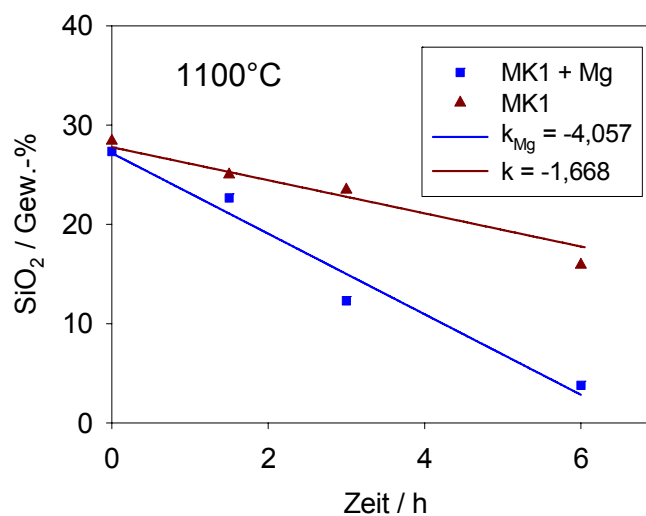


Abbildung 81: Siliziumoxidgehalt in Abhängigkeit von der Haltezeit bei 1100°C für kontaminationsfreie 3/2-Mullitkeramiken vom Typ MK1 sowie für mit Magnesium verunreinigte 3/2-Mullitkeramiken desselben Typs.

Es zeigt sich, dass der Verlust an SiO_2 in beiden Fällen linear von der Haltezeit bei 1100°C abhängt. Die Steigung der Geraden (k), die als Maß für die Korrosionsgeschwindigkeit der Proben dient, ist in Anwesenheit von Magnesium aber deutlich größer. Dies zeigt, dass die Korrosion in Anwesenheit von Magnesium mit deutlich höherer Geschwindigkeit abläuft.

8 Diskussion

Nach Exposition bei hohen Temperaturen in wasserhaltiger Atmosphäre zeigt Mullit wesentliche Veränderungen. Eine Korrosion der Oberfläche wurde sowohl an 2/1-Mulliteinkristallen wie auch an polykristallinem 2/1-Mullit (Schmelzmullit) und 3/2-Mullitkeramiken beobachtet. Zusätzlich wurde an Mulliteinkristallen ebenso wie an Schmelzmulliten die Bildung von strukturell gebundenen Hydroxylgruppen nachgewiesen. Im Folgenden werden beide Effekte einzeln diskutiert und anschließend mögliche Beziehungen zwischen den auftretenden Effekten betrachtet.

8.1 Diffusionsprozesse

Mullit kann, obwohl nominell ein wasserfreies Mineral, geringe Mengen an Hydroxylgruppen strukturell binden. Bereits bei der Züchtung können unter bestimmten atmosphärischen Bedingungen Hydroxylgruppen in die Mullitstruktur eingebaut werden. Der OH-Gehalt im Mullit kann durch gezielte Heizexperimente in unterschiedlichen Atmosphären bei Temperaturen oberhalb von 1200°C verändert werden. Die genauen Mechanismen der Diffusion sind bislang noch unklar. Von besonderem Interesse ist zunächst, aus welchen diffundierenden Spezies sich die Hydroxylgruppen bilden.

Bezüglich der diffundierenden Spezies gibt es verschiedene Möglichkeiten. Es können Protonen (H^+), Hydroxylgruppen (OH^-), Wasserstoffmoleküle (H_2) oder Wassermoleküle (H_2O) diffundieren, wobei für die beiden ersten ein Ladungsausgleich erforderlich wäre. Um mögliche Diffusionsspezies ausschließen oder favorisieren zu können, werden die vorhandenen Möglichkeiten diskutiert und mit Daten aus der Literatur verglichen, die Hinweise bezüglich üblicher Diffusionsgeschwindigkeiten und häufig beobachteter Diffusionsvorgänge in Silikaten liefern.

I. Wird eine Protonendiffusion angenommen, so kann die Eindiffusion als Austauschreaktion mit den in Mullit in geringen Mengen vorhandenen Fremdkationen, wie z.B. Natrium oder Magnesium, erklärt werden. Dieser Mechanismus wurde von Rüscher et al. (2002) für die Bildung von

Hydroxylgruppen in 2/1-Mulliteinkristallen in Betracht gezogen. LAS-ICP-MS Messungen bestätigen, dass Natrium mit einem Gehalt von ca. 10 ppm in Mulliteinkristallen im Ausgangszustand nachweisbar ist. Gegen den Ladungsausgleich durch Fremdkationen sprechen aber die Ergebnisse der LAS-ICP-MS-Messungen an behandelten Mulliteinkristallen. Diese zeigen, dass nicht nur der OH-Gehalt in den Proben mit der Experimentdauer ansteigt, sondern auch der Gehalt an Natrium und Magnesium (vgl. S. 49). Da neben der Bildung von OH-Gruppen auch eine Eindiffusion von Natrium und Magnesium beobachtet wird, kann ein Austausch von Natrium und Magnesium gegen Protonen ausgeschlossen werden.

Eine andere Art des Ladungsausgleichs wurde von Kronenberg (1994) für Quarz beschrieben. Die Eindiffusion von Protonen erfolgt dabei über einen Austausch von Si^{4+} gegen Al^{3+} oder Fe^{3+} gekoppelt mit dem Ladungsausgleich durch den Einbau von Protonen oder anderen einwertigen Kationen wie Na^+ , Li^+ oder K^+ . Ein ähnlicher Mechanismus wurde von Schmalzried (1995) für Silikate postuliert, wobei der Austausch von Si^{4+} gegen vier Protonen oder einer Kombination aus Protonen und Fremdkationen angenommen wird. Diese Möglichkeit des Ladungsausgleichs wurde von Rüscher et al. (2006 und 2007) auch für Mullit diskutiert. Tabelle 12 zeigt eine Auswahl aus der Vielzahl von Austauschmöglichkeiten.

Tabelle 12: Auswahl an Austauschmöglichkeiten

| Austausch von: | gegen: |
|-----------------------|---------------------------------|
| Si^{4+} | 4H^+ |
| Si^{4+} | $3 \text{H}^+ + \text{Na}^+$ |
| Si^{4+} | $2 \text{H}^+ + \text{Mg}^{2+}$ |
| Si^{4+} | $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ |

Gegen diesen Mechanismus des Ladungsausgleichs sprechen Untersuchungen der Tracerdiffusion von Silizium, Aluminium und Sauerstoff an 2/1-Mulliteinkristallen von Fielitz et al. (2001a und 2001b, 2007). Die Diffusionskoeffizienten der Tracerdiffusion sind in Abbildung 82 den

Diffusionskoeffizienten gegenübergestellt worden, die aus den Ein- und Ausdiffusionsexperimenten zur Untersuchung der OH-Mobilität in 2/1-Mulliteinkristallen in dieser Arbeit für die Diffusion parallel zur kristallographischen c-Achse des Mullits bestimmt wurden. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Diffusionskoeffizienten nicht in der gleichen Größenordnung liegen. Die Diffusion von Silizium, Aluminium und Sauerstoff ist zu langsam, im Vergleich zu den in dieser Arbeit beobachteten Diffusionsgeschwindigkeiten, um an der Diffusion beteiligt sein zu können.

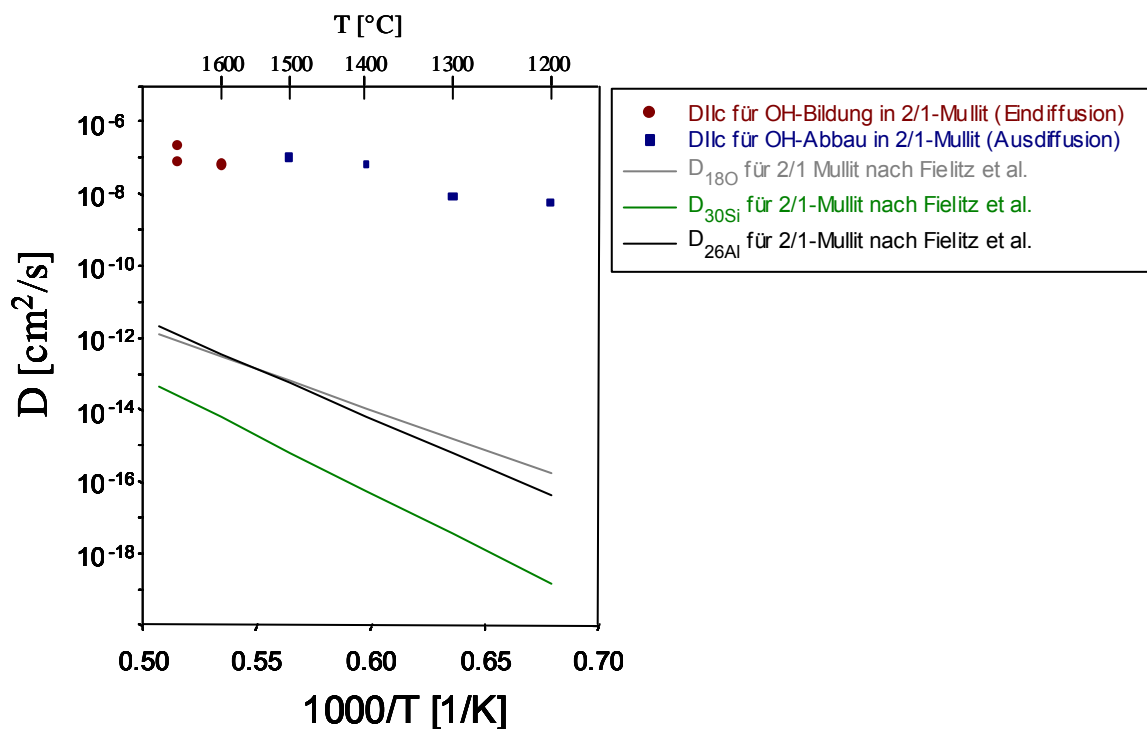
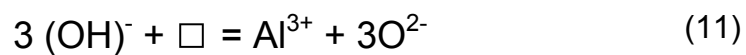


Abbildung 82: Gegenüberstellung der aus Ein- und Ausdiffusionsexperimenten zur Untersuchung der OH-Mobilität erhaltenen Diffusionskoeffizienten und der aus Tracerdiffusionsexperimenten (³⁰Si, ²⁶Al, ¹⁸O) an 2/1-Mulliteinkristallen von Fielitz et al. (2007) berechneten Diffusionskoeffizienten.

Geht man davon aus, dass durch die Volatilisierung von Silizium in Form von Si(OH)₄ Siliziumleerstellen im Mullit entstehen, die durch den Kristall wandern können, so könnte diese „Leerstellenwanderung“ wesentlich schneller ablaufen, als die von Fielitz et al. (2007) untersuchte Tracerdiffusion von ³⁰Si. Da bislang noch keine Untersuchungsergebnisse über Diffusionsgeschwindigkeiten von Siliziumleerstellenwanderungen in 2/1-Mulliteinkristallen vorliegen, kann ein

Austausch von Si^{4+} gegen vier Protonen oder Protonen und Kationen wie Natrium und Magnesium nicht ausgeschlossen werden.

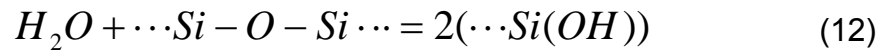
II. Johnson (2006) hat sich mit nominell wasserfreien Mineralen der Erdkruste befasst und die bisherigen Untersuchungsergebnisse auf diesem Gebiet zusammengefasst. Dabei wurde auch der OH-Einbau in Sillimanit, Disthen und Andalusit diskutiert. Für den Einbau der Hydroxylgruppen in die Al_2SiO_5 -Polymorphen wird eine mit der Bildung von Aluminiumleerstellen (\square) verbundene Eindiffusion von Hydroxylgruppen postuliert:



Es wird aber keine Herleitung für die Annahme dieser Gleichung gegeben. Da der Mechanismus mit der Diffusion von Aluminium(-leerstellen) verbunden ist, gelten für diesen die gleichen Argumente, wie für den zuvor beschriebenen möglichen Ladungsausgleich über Siliziumleerstellenbildung im Zuge der Protonendiffusion. Die Tracerdiffusion von ^{26}Al ist, wie Abbildung 84 zu entnehmen ist, deutlich zu langsam. Da aber über die Geschwindigkeit einer Aluminiumleerstellenwanderung keine Daten vorliegen, kann die Diffusion von Hydroxylgruppen ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.

III. Eine weitere Möglichkeit ist die Diffusion von molekularem Wasserstoff. Eine Wasserstoffdiffusion wird von Lou et al. (2003) für Silikatglas unter Bildung von Si-O-H und Si-H oder in Anwesenheit eines Sauerstoffüberschusses unter Bildung von zwei Si-O-H-Gruppen beschrieben. Dabei sind sowohl Hin- als auch Rückreaktionen möglich. Überträgt man dieses Modell auf Mullit, so müssten sich in der Sauerstoffdefizitstruktur des Mullit neben Si-O-H-Bindungen auch Si-H-Bindungen ausbilden. Diese Si-H-Bindungen sind über IR-spektroskopische Messungen nachweisbar und zeigen im IR-Spektrum eine Bande im Wellenzahlbereich um 2255 cm^{-1} . In diesem Wellenzahlenbereich zeigt das Spektrum des behandelten Mullits im Vergleich zu dem des unbehandelten Mullits aber keinerlei Veränderungen. Da in den Mulliteinkristallen keine Si-H-Bindungen nachweisbar sind, kann die Bildung der vorliegenden Hydroxylgruppen nicht über die Diffusion von molekularem Wasserstoff beschrieben werden.

IV. Geht man davon aus, dass **molekulares Wasser** (H_2O) als diffundierende Spezies auftritt, wäre kein Ladungsausgleich notwendig. Ein solches Diffusionsmodell wurde bereits im Jahre 1961 von Moulson and Roberts für Silikatglas beschrieben. Für die Eindiffusion des Wassers wird dabei der folgende Mechanismus angenommen:



Im Temperaturbereich von 600 bis 1200°C wird die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wie folgt formuliert:

$$D = 1 \cdot 10^{-6} \exp \frac{-18300}{RT} \left[\frac{cm^2}{s} \right] \quad (13)$$

Wenn man diese Abhängigkeit auf den Temperaturbereich erweitert, in dem die Diffusionsprozesse an Mullit untersucht wurden (1200°C und 1670°C), würden sich daraus Diffusionskoeffizienten von $2,24 \cdot 10^{-7} cm^2/s$ bis $3,22 \cdot 10^{-7} cm^2/s$ ergeben. Abbildung 83 zeigt eine Gegenüberstellung dieser Daten mit den für die Diffusion der OH-bildenden Spezies parallel zur kristallographischen c-Achse in 2/1-Mulliteinkristallen berechneten Diffusionskoeffizienten.

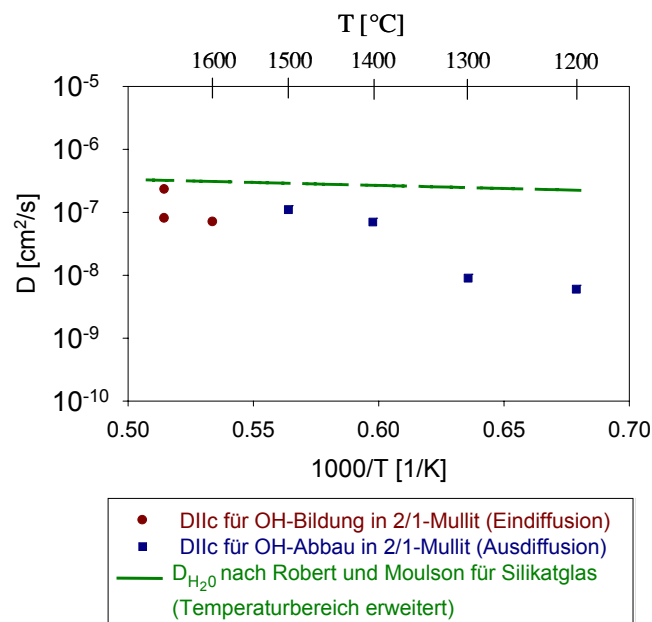


Abbildung 83: Gegenüberstellung der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten für die Diffusion molekularen Wassers in Silikatglas (nach Robert und Moulson 1961) und der in dieser Arbeit berechneten Diffusionskoeffizienten für die Diffusion der OH-bildenden Spezies in 2/1-Mulliteinkristallen parallel zur kristallographischen c-Achse des Mullits.

Unter Annahme der Gültigkeit der von Robert und Moulson postulierten Gleichung für den erweiterten Temperaturbereich, sind die Diffusionsgeschwindigkeiten sehr ähnlich. Molekulares Wasser kann daher als diffundierende Spezies nicht ausgeschlossen werden.

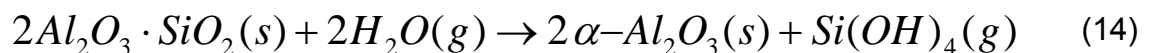
Eine interessante Beobachtung ist zudem die Anisotropie der Diffusion. Die Diffusion entlang der kristallographischen c-Achse verläuft wesentlich schneller als die Diffusion entlang der a- oder b-Achse. Die berechnete Aktivierungsenergie für die Diffusion entlang der a- oder b-Achse ist mit ca. 469 kJ/mol etwa doppelt so hoch wie für die Diffusion entlang der c-Achse. Betrachtet man die Struktur des Mullits so zeigen sich entlang der c-Achse Kettenstrukturen, die in Richtung der a- bzw. b-Achse miteinander verknüpft sind. Aufgrund der pseudotetragonalen Struktur des Mullits ist es verständlich, dass sich die Diffusionsgeschwindigkeiten entlang der a- und b-Achse gleichen. Die deutlich schnellere Diffusion entlang der c-Achse wird eventuell durch die Kettenstrukturen begünstigt, die für Protonen wie Kanäle wirken könnten. Wenn zur Erklärung der Hydroxylgruppenbildung ein Diffusionsmechanismus in Betracht gezogen wird, der einen Ladungsausgleich über Aluminium- oder Siliziumleerstellenbildung erfordert, so würde die Leerstellenwanderung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen und müsste somit ebenfalls anisotrop verlaufen. Experimente an parallel zu (001) und (010) orientierten 2/1-Mulliteinkristallen zur Untersuchung der Tracerdiffusion von ^{26}Al und ^{30}Si lieferten dagegen keine eindeutigen Hinweise auf eine vorliegende Anisotropie (Fielitz et al., 2007). Es ist aber nicht zwingend, dass dieses Ergebnis direkt auf den angenommenen Leerstellenmechanismus übertragen werden kann.

In Mullitkeramiken ist bislang noch kein Nachweis von OH-Gruppen gelungen. Anhand der IR-spektroskopischen Messungen an behandelten Schmelzmulliten wird aber deutlich, dass sich Korngrenzen bezüglich der Diffusion wie Oberflächen verhalten und sich demzufolge der OH-Gehalt des Kristalls in Korngrenznähe ebenso schnell verändern kann, wie im Bereich der außen liegenden Oberflächen. Demnach müsste eine Keramik aufgrund der Vielzahl von Korngrenzen bereits nach relativ kurzer Zeit bei hohen Temperaturen in wasserhaltiger Atmosphäre eine OH-Sättigung erreichen können. Diese Annahme konnte aber bislang nicht

bestätigt werden. IR-spektroskopische Messungen in Transmission werden, durch die aufgrund von Streulichteffekten für Infrarotlicht ungenügende Durchlässigkeit von Mullitkeramiken, erschwert. Nur sehr dünne Keramikscheiben (< 0.3 mm) sind in Transmission messbar und diese Messungen weisen aufgrund der Vielzahl an Korngrenzen zusätzlich noch ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis auf.

8.2 Oberflächenkorrosion

Die Oberflächenkorrosion von 3/2-Mullitkeramiken in reiner Wasserdampfatmosfera mit hoher Strömungsgeschwindigkeit und bei Temperaturen oberhalb von 900°C kann über die aus der Literatur bekannte Gleichung (1) beschrieben werden, wonach Mullit im Kontakt mit Wasserdampf zu Korund und volatilem Siliziumhydroxid Si(OH)_4 zersetzt wird. Für Mullit der Zusammensetzung $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (2/1-Mullit) kann eine leicht modifizierte Reaktionsgleichung formuliert werden:



s = solid, g = gaseous

Für die Zersetzung von 3/2-Mullitkeramiken wurde anhand zeitabhängiger Korrosionsreihen im Temperaturbereich von 1100°C bis 1300°C eine Aktivierungsenergie von ca. 65 kJ/mol berechnet, die gut mit der von Fritsch et al. (2006) aus Langzeitversuchen an Mullitkeramiken in schnell strömender wasserhaltiger Atmosphäre bestimmten Aktivierungsenergie von 78 ± 10 kJ/mol übereinstimmt. Einzelne Faktoren können die Korrosion von Mullitkeramiken jedoch stark beeinflussen. Insbesondere die Anwesenheit von Verunreinigungen wirkt sich erheblich auf die Korrosionsrate aus und führt zu einer deutlichen Steigerung der Korrosionsgeschwindigkeit. Ein Fremdmaterialeintrag aus der Ofenatmosphäre konnte auch in dieser Arbeit in einigen Experimenten beobachtet werden. Auf den Einkristallen und Schmelzmulliten, aus den in Japan von Prof. Dr. Shimada durchgeführten Versuchen, wurden auf der Probenoberfläche Glastropfen nachgewiesen, in denen Natrium und Magnesium angereichert hatte. Der Einfluss von Natrium und Magnesium auf die Korrosion von Mullit musste daher näher untersucht werden. Dazu wurde eine Einkristallplatte gezielt mit

Natrium und Magnesium in Kontakt gebracht (s. S. 65f.) und bei 1600°C über drei Stunden einer langsam fließenden wasserdampfhaltigen Atmosphäre ausgesetzt. Als Referenz diente eine Vergleichsprobe, die vor Versuchsbeginn sorgfältig mit Aceton und Alkohol gereinigt wurde. Während die Vergleichsprobe nur geringe Korrosionsspuren zeigt, ist die verunreinigte Platte unter den gleichen Versuchsbedingungen stark korrodiert. Die Probenoberfläche ist mit Korundplatten und Schmelze bedeckt, in der sowohl Natrium wie auch Magnesium nachweisbar sind (s. Abb. 49 S. 69).

Eine Kontamination mit Magnesium wurde zudem bei Korrosionsversuchen in schnell strömendem Wasserdampf beobachtet, nachdem das Innenrohr des Ofens ausgetauscht werden musste. Bei einem Vergleich der unabsichtlich kontaminierten Proben mit einer gezielt mit Magnesium dotierten Probe, zeigte sich, dass sich in Anwesenheit von Magnesium neben Korund eine weitere Phase ausbildet. Durch EDX-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass diese zusätzliche Phase auf Mulliteinkristallen eine chemische Zusammensetzung aufweist, die dem Mineral Spinell ($MgAl_2O_4$) entspricht. Im Gegensatz dazu zeigte sich auf 3/2-Mullitkeramiken eine Phase, die als Kristallrasen weite Teile der Mullitkeramiken bedeckt und nur einen geringen Gehalt an Magnesium aufweist. Die Menge der an der Oberfläche abgeschiedenen magnesiumhaltigen Phasen auf der Probe ist allerdings so gering, dass diese nicht mittels Röntgendiffraktometrie nachweisbar sind. Selbst die Röntgenfluoreszenzanalyse, mit deutlich geringerer Eindringtiefe, liefert keinen Magnesiumnachweis. Die Röntgenfluoreszenzmessungen zeigen aber, dass mit Magnesium verunreinigte Proben, im Vergleich zu unter gleichen Bedingungen behandelten kontaminationsfreien Proben, einen deutlich höheren Korrosionsgrad zeigen, d. h. dass sie oberflächennah einen deutlich niedrigeren Siliziumoxidgehalt aufweisen.

Aus diesen Experimenten kann gefolgert werden, dass sich der Einfluss von Verunreinigungen auf die Korrosion bei unterschiedlichen Strömungsbedingungen verschieden auswirken kann. Bei schneller Strömungsgeschwindigkeit der Gasphase, wurde keine Schmelzbildung auf der Oberfläche beobachtet. Auch unterhalb der Korundkristalle, im direkten Kontakt zum Mullit, konnte keine

Glasphase nachgewiesen werden, wie TEM-Aufnahmen eines solchen Kontaktbereichs zwischen Korund und Mullit zeigen. Im Gegensatz dazu wird in langsam fließender Atmosphäre in Anwesenheit von Verunreinigungen die Schmelzbildung begünstigt. Die korrodierten Proben zeigen nach den Experimenten eine an Verunreinigungen, wie z.B. Natrium und Magnesium, angereicherte Glasphase auf der Oberfläche. Unter diesen Bedingungen läuft die Korrosion nach Gleichung 1, die für die Zersetzung von Mullit in wasserhaltiger Atmosphäre angenommen wird, nur in einer ersten kurzen Phase ab und kommt dann nahezu zum Stillstand. Dies ist dadurch begründet, dass sich in sehr langsam fließender Gasphase eine an Si(OH)_4 gesättigte Grenzschicht ausbilden kann, die eine weitere Korrosion des Mullits nach dem angenommenen Mechanismus verhindert (Schneider, 2005b). In schnell fließender Atmosphäre wird durch den schnellen Abtransport der entstehenden volatilen Siliziumhydroxidphase (Si(OH)_4) das Reaktionsgleichgewicht dahingehend verschoben, dass die ständige Neubildung dieser Phase begünstigt ist. Damit wird vermutlich die Schmelzbildung unterdrückt, da an der Probenoberfläche zu keinem Zeitpunkt überschüssiges Silizium vorhanden ist.

Als weitere Einflussfaktoren auf die Korrosion wurden der Glasgehalt der Keramikproben sowie die Probenposition zum Dampfstrom untersucht. Ein höherer Glasgehalt scheint den Mullit im Frühstadium der Korrosion vor dem Korrosionsangriff zu schützen, da das Glas deutlich instabiler gegenüber dem Wasserdampf ist und somit vor dem Mullit korrodiert. Erst nachdem die an der Oberfläche anstehende Glasphase zersetzt wurde, wird im weiteren Verlauf der Mullit angegriffen. Ein hoher Glasanteil verzögert somit den Korrosionsangriff auf Mullit, kann ihn aber nicht verhindern. Außerdem muss beachtet werden, dass eine zuvor glasreichere Keramik nach Herauslösung der Glasphase eine wesentlich höhere Porosität aufweist als eine Keramik mit einem geringen anfänglichen Glasgehalt. Daher ist zu erwarten, dass die zuvor glasreichere Mullitkeramik in Langzeitexperimenten, durch die infolge der Porosität vergrößerte Oberfläche, instabiler gegenüber dem Wasserdampf wird. Somit könnte sich die in Kurzzeitexperimenten beobachtete Verzögerung des Korrosionsangriffs der

Mullitkristalle in Langzeitexperimenten nicht bemerkbar machen oder sogar in eine durch die Oberflächenvergrößerung beschleunigte Korrosion umkehren.

Der Winkel, indem die Probe zum Dampfstrom ausgerichtet ist, wirkt sich ebenfalls erkennbar auf den Korrosionsgrad der Mullitkeramik aus. Eine mit der exponierten Probenoberfläche senkrecht zum Dampfstrom positionierte Probe zeigt eine wesentlich geringere Korrosion als eine nur um 45° zum Dampfstrom geneigte Probe. Dieser Effekt kann über die Geschwindigkeit des Dampfstromes im Bereich der exponierten Probenoberfläche erklärt werden. Trifft der Dampfstrom senkrecht auf die Probe, so bildet sich auf der Probenoberfläche ein Staupunkt indem die Strömungsgeschwindigkeit reduziert ist. Steht die Probenoberfläche aber schräg zum Dampfstrom, so kann die gesamte Probenoberfläche ungehindert angeströmt werden, wobei sich durch die Verengung des Strömungskanals, durch Einbringung der Probe, die Strömungsgeschwindigkeit in diesem Bereich sogar noch erhöht. Eine höhere Strömungsgeschwindigkeit führt, wie oben diskutiert zu einer höheren Volatilisierungsrate und somit auch zu einer erhöhten Korrosionsrate.

Bei der Untersuchung der Korrosionskinetik und der Beeinflussung derselben durch unterschiedliche Faktoren, wurde ein weiterer interessanter Effekt beobachtet, die Anisotropie der Korrosion. Diese tritt insbesondere im Frühstadium der Korrosion deutlich hervor. Zunächst wurde an Mullitkeramikproben ein selektiver Materialabtrag beobachtet, wobei bevorzugt parallel (001)-orientierte Flächen einen Materialverlust zeigten. In späteren Stadien konnte die bevorzugte Bildung kleiner Korundkristalle auf diesen Flächen beobachtet werden. Der selektive Korrosionsangriff ist über die Oberflächenenergie der unterschiedlich orientierten Mullitkristallflächen zu erklären. Ein Kristall ist thermodynamisch betrachtet immer bestrebt Oberflächen mit hoher freier Oberflächenenergie zu verkleinern. Schmücker et al. (2007) gehen nach der Periodic Bond Chains (PBC) Theorie von Hartman und Perdok (1955) von einer erhöhten Oberflächenenergie der parallel (001)-orientierten Kristallflächen des Mullits aus. Da Oberflächen mit hoher freier Oberflächenenergie bevorzugt von Substanzen mit niedrigerer freier

Oberflächenenergie benetzt werden, kann aus dem Vergleich der auf unterschiedlich orientierten Kristallflächen auftretenden Benetzungswinkel, im Kontakt mit z.B. einer Glasphase, die jeweilige freie Oberflächenenergie experimentell bestimmt werden. Aus Benetzungsversuchen an Mulliteinkristallen unterschiedlicher kristallographischer Orientierung konnten Braue et al. (2005) eine Anisotropie der freien Oberflächenenergie (OE) ableiten. Für die kristallographischen Orientierungen (010), (100) und (001) ergibt sich eine ansteigende freie Oberflächenenergie ($OE(010) < OE(100) < OE(001)$). Diese Ergebnisse bestätigen die Annahme einer höheren Oberflächenenergie der parallel zu (001) orientierten Mulliteinkristallflächen.

An 2/1-Mulliteinkristallen wurde ebenfalls eine Anisotropie der Korrosion beobachtet, die sich optisch anhand der Korrosionsbilder unterschiedlich orientierter Mulliteinkristallplatten erkennen lässt. Auf den parallel zu (001) orientierten Mulliteinkristallflächen zeigt sich neben größeren Korundkristallen eine Vielzahl kleinerer Korunde, welche auf durch Materialabtrag entstandenen dünnen Mullitsäulen aufgewachsen sind. Diese konnten auch auf den parallel (001)-orientierten Flächen korrodierter Mullitkeramiken beobachtet werden. Auf den parallel (100) und (010)-orientierten Einkristallflächen zeigen sich hingegen nur größere Korundkristalle. Diese sind stets von länglich gestreckten trogförmigen Strukturen umgeben deren Längsachsen parallel zur kristallographischen c-Achse des Mullits verlaufen. Der Habitus der Korundkristalle passt sich offenbar den umgebenden Strukturen an, so dass die Kristalle häufig ebenfalls in Richtung der kristallographischen c-Achse gestreckt erscheinen (vgl. Abb. 73 S. 92).

Hildmann et al. (2007) haben Orientierungsbeziehungen zwischen Mulliteinkristallen und darauf aufgewachsenen plattig ausgebildeten Korunden untersucht. Die gefundenen Beziehungen wurden in drei Gruppen unterteilt, wonach die Korundplatten entweder parallel (Gruppe I), senkrecht (Gruppe II) oder in einem anderen Winkel (Gruppe III) zur Mullitoberfläche auftreten können. Auf (001)-Flächen werden dabei bevorzugt Korundkristalle der Gruppe I und II beobachtet, während auf (010)-Flächen sowie auf (100)-Flächen überwiegend Korundplatten der Gruppe I und III vorzufinden sind.

Schmücker et al. (2006) haben sich ebenfalls mit der Orientierungsbeziehung von Mullit und aufgewachsenen Korundkristallen beschäftigt. Untersuchungen an unterschiedlich orientierten 2/1-Mulliteinkristallen nach Experimenten in schnell strömendem Wasserdampf zeigten, dass sich die kristallographische c-Achse der Korundkristalle [0001] bevorzugt senkrecht zur Mullitoberfläche ausrichtet. Es wurden allerdings Abweichungen von bis zu $\pm 20^\circ$ gefunden, so dass nur von einer Vorzugsorientierung ausgegangen werden kann. Zudem konnte nachgewiesen werden, dass die a-Achse der Korundkristalle und somit die auf dieser senkrecht stehenden Prismenflächen {01-10} und {11-20} auf parallel zu (001) orientierten Mulliteinkristallflächen zufällig orientiert sind, während diese auf parallel zu (010) orientierten Mullitflächen in zwei bevorzugten Orientierungen auftreten. Dieses Ergebnis kann vielleicht mit Hilfe der in dieser Arbeit beobachteten länglich gestreckten Trogstrukturen erklärt werden, die auf parallel zu (010) orientierten Mulliteinkristallflächen auftreten. Diese Trogstrukturen scheinen den Habitus der Korundkristalle zu beeinflussen. Es wäre daher möglich, dass die Korundkristalle in diesen Strukturen auch nur in bestimmten Vorzugsorientierungen wachsen.

Die Korrosionsexperimente an 2/1-Mulliteinkristallen konnten keine Informationen zur Kinetik liefern. Im Vergleich zu den Keramikproben musste für die Einkristallversuche eine veränderte Halterung der Proben am Probenhalter eingesetzt werden (vgl. S. 90), da die Einkristalle nicht mit einer Nut versehen werden konnten. Durch die über die Proben führenden Platindrähte war die Anströmung des Wasserdampfes auf die Einkristalloberflächen nicht so gleichmäßig wie bei den Keramikproben, woraus eine inhomogene Verteilung der Korunde auf den Probenoberflächen resultierte. Daher konnten die Einkristalle nicht zur Quantifizierung eines orientierungsabhängigen Korrosionsfortschritts verwendet werden.

8.3 Zusammenhang zwischen Diffusion und Oberflächenkorrosion

Hochtemperaturexperimente in wasserhaltiger Atmosphäre bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten zeigten, dass in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit unterschiedliche Mechanismen wirksam werden. Bei niedriger Strömungsgeschwindigkeit und geringerem H₂O-Gehalt in der Reaktionsatmosphäre konnten in kontaminationsfreier Wasserdampf-atmosphäre keine signifikanten Veränderungen an der Oberfläche von 2/1-Mulliteinkristallen beobachtet werden, aber es wurde der Einbau von Hydroxylgruppen nachgewiesen. Der Eintrag von Fremdmaterial aus der Ofenatmosphäre veränderte das Korrosionsbild dahingehend, dass Schmelzbildungen auf der Oberfläche auftraten und eine verstärkte Korundbildung beobachtet wurde. Der Einbau von Hydroxylgruppen scheint aber von der Korrosion der Oberfläche wenig beeinflusst zu werden und konnte auch in diesen Versuchen beobachtet werden. Ein parallel an einer kontaminationsfreien und einer kontaminierten Einkristallprobe durchgeführtes Experiment liefert Hinweise darauf, dass die auf der Oberfläche herrschende effektive Wasserkonzentration durch Schmelzbildungen auf der Oberfläche, welche bekanntermaßen größere Mengen an Wasser aufnehmen können, erhöht werden kann.

Bei hoher Strömungsgeschwindigkeit und reiner Wasserdampf-atmosphäre wird ein anderer Korrosionsmechanismus wirksam. An Mullitkeramiken konnte bereits bei einer Temperatur von 900°C ein Siliziumabtrag in Form von Si(OH)₄ beobachtet werden. Auf der Oberfläche bildete sich bei höheren Temperaturen und längeren Haltezeiten eine poröse Korundschicht aus. Selbst in einer mit Magnesium kontaminierten Wasserdampf-atmosphäre konnte bei hoher Strömungsgeschwindigkeit keine Schmelzbildung beobachtet werden. Außerdem weisen die unter diesen Bedingungen behandelten 2/1-Mulliteinkristalle nach den Experimenten keine nachweisbaren OH-Konzentrationen auf. Durch die hohe Strömungsgeschwindigkeit wird die Ausbildung einer Si(OH)₄-reichen Grenzschicht, die als Schutz von weiterem Siliziumabtrag dient, verhindert (Schneider, 2005b). Dieser Effekt wird auch von Jacobson et al. (2001) beschrieben, die einen zusammenfassenden Vergleich bisheriger Ergebnisse zur

Korrosion siliziumhaltiger Keramiken in langsam oder schnell strömender wasserdampfhaltiger Atmosphäre liefern. Dabei wird betont, dass bei niedriger Strömungsgeschwindigkeit die Volatilisierung von Silizium vernachlässigbar gering ist.

Die bislang nur bei niedrigerer Strömungsgeschwindigkeit beobachtete Bildung von Hydroxylgruppen in Mullit scheint durch die Ausbildung einer Si(OH)_4 -Grenzschicht begünstigt zu werden. Allerdings konnten die Versuche in schnell strömender Wasserdampf-atmosphäre apparaturbedingt nur bis zu Temperaturen von 1300°C durchgeführt werden. Es ist daher nicht auszuschließen, dass unter diesen Bedingungen bei erhöhter Temperatur ebenfalls die Bildung von Hydroxylgruppen zu beobachten ist.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sowohl die Korrosion als auch die Diffusion von der Strömungsgeschwindigkeit der umgebenden Atmosphäre abhängig sind. Eindeutige direkte Abhängigkeiten voneinander konnten bisher aber nicht nachgewiesen werden.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Das Verhalten von Mullit bei hohen Temperaturen wurde in unterschiedlichen Atmosphären untersucht. Nach Experimenten in wasserhaltiger Atmosphäre zeigten Mulliteinkristalle und Schmelzmullite bei niedriger Strömungsgeschwindigkeit (6 l/h) sowohl eine Oberflächenkorrosion als auch die Bildung strukturell gebundener Hydroxylgruppen im Kristall. Beide Effekte wurden näher untersucht, wobei zur Analyse der Diffusionskinetik Ein- und Ausdiffusionsexperimente an Mulliteinkristallen dienten. Letztere wurden in einem Temperaturbereich von 1200°C bis 1500°C durchgeführt und zur Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeiten genutzt. Die Versuche zeigten eine Anisotropie der Diffusion. Für die Diffusion parallel zur c-Achse wurden Diffusionskoeffizienten zwischen $D_c(1200^\circ\text{C}) = 6,0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $D_c(1500^\circ\text{C}) = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ bestimmt, während die Diffusion entlang der a- und b-Achse deutlich langsamer verläuft. Aus den erhaltenen Diffusionskoeffizienten wurde eine Aktivierungsenergie von ca. 235 kJ/mol für die Diffusion parallel zur c-Achse bestimmt, während für die Diffusion parallel zur a- bzw. b-Achse eine deutlich höhere Aktivierungsenergie von ca. 469 kJ/mol erforderlich ist.

Die Kinetik der Oberflächenkorrosion wurde anhand von zeitabhängigen Versuchsreihen im Temperaturbereich zwischen 1100°C und 1300°C untersucht. Dazu wurden 3/2-Mullitkeramiken reinem Wasserdampf mit einer im Vergleich zu den vorherigen Versuchen deutlich erhöhten Strömungsgeschwindigkeit (5000 l/h) ausgesetzt und anschließend über die Messung des oberflächennahen Siliziumoxidgehaltes der Grad der Korrosion bestimmt. Aus der von der Versuchsdauer abhängigen Abnahme des oberflächennahen Siliziumoxidgehaltes konnte eine Aktivierungsenergie von ca. 65 kJ/mol für die Zersetzung der 3/2-Mullitkeramiken abgeschätzt werden. Dabei zeigte sich, dass Verunreinigungen aus der Ofenatmosphäre z. B. Magnesium oder Natrium, die Korrosion erheblich beschleunigen können.

Insbesondere im Frühstadium der Korrosion zeigt sich an 3/2-Mullitkeramiken ein selektiver Materialabtrag, der darauf hindeutet, dass die Korrosion ebenso wie die Diffusion anisotrop verläuft. Um die Richtungsabhängigkeit der Korrosion näher zu

untersuchen, wurden zusätzliche Experimente an unterschiedlich orientierten 2/1-Mulliteinkristallplatten durchgeführt, die diese Annahme bestätigen.

Anhand der bisherigen Experimente konnte der Diffusionsmechanismus, der zum Einbau der Hydroxylgruppen in Mullit führt, noch nicht vollständig erklärt werden. Insbesondere die Frage nach der diffundierenden Spezies wurde noch nicht abschließend beantwortet. Um zu klären, ob die Diffusion molekularen Wassers oder die Diffusion von Protonen zur Bildung der Hydroxylgruppen im Mullit führt, könnten Experimente in H_2^{18}O -haltiger Atmosphäre die entscheidenden Informationen liefern. Wenn anstelle der Protonen molekulares Wasser oder Hydroxylgruppen diffundieren würde, so könnte dieses über den Nachweis von ^{18}O im Mullit mittels SIMS oder LAS-ICP-MS gezeigt werden.

Von Interesse ist zudem, ob sich der Einbau von Hydroxylgruppen in Mullit negativ auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt, wie es für andere Materialien aus dem $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Phasensystem beschrieben wird. Von Ruggles-Wrenn et al. (2006) wurden die mechanischen Eigenschaften eines mullithaltigen Faserverbundwerkstoffs (Nextel™ 720-Fasern / Aluminiumoxidmatrix) unter trockenen Bedingungen und in reiner Wasserdampf-atmosphäre im Temperaturbereich von 1200 bis 1330°C untersucht. In reiner Wasserdampf-atmosphäre konnte eine erhöhte Kriechgeschwindigkeit sowie eine drastisch verkürzte Kriechdauer bis zum Bruch der Keramik beobachtet werden. Zudem wurde das Ermüdungsverhalten untersucht, wobei der Ermüdungsbruch in reiner Wasserdampf-atmosphäre wesentlich früher eintrat als unter trockenen Bedingungen. Es ist daher nicht auszuschließen, dass der Einbau von Hydroxylgruppen die unter trockenen Bedingungen hohe Kriechbeständigkeit des Mullits negativ beeinflusst.

10 Literaturverzeichnis

- Aksay, I. A., Dabbs, D. M. und Sarikaya, M.: "Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications", J. Am. Ceram. Soc. 74 [10], 2343-58 (1991).
- Angel, R. J. und Prewitt, C. T.: "Crystal structure of mullite: A re-examination of the average structure", Am. Min. 71, 1476-1482 (1986).
- Basu, S. und Sarin, V.: "Chemical Vapor-deposited Coatings (CVD Coatings)" in: Mullite (Schneider, H. und Komarneni, S., Hrsg.), Wiley-VCH Weinheim, 350-367 (2005a).
- Basu, S. und Sarin, V.: "Plasma and Flame-sprayed Coatings" in: Mullite (Schneider, H. und Komarneni, S., Hrsg.), Wiley-VCH Weinheim, 367-372 (2005b).
- Beran, A., Rossman, G. R. und Grew, E. S.: "The hydrous component of sillimanite", Am. Min., 74, 812-817 (1989).
- Beran, A.: "Infrarot-Spektroskopie (IRS)" in: Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften (Amthauer, G. und Pavićević, M.K., Hrsg.), E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 60-67 (2001).
- Bowen, N. L. und Greig, J. W.: "The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", J. Am. Ceram. Soc. 7, 238, 410 (1924).
- Braue, W., Hildmann, B., Schneider, H., Eldred, B. T., Ownby, P. und Darell, P.: "Reactive wetting of mullite $\text{Al}_2[\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}]\text{O}_{10-x}$ by yttriumaluminosilicate and borosilicate", J. Mater. Sci. 40, 2335-2340 (2005).
- Burt, J. B., Ross, N. L., Gibbs, G. V., Rossman, G. R. und Rosso, K. M.: "Potential protonation sites in the Al_2SiO_5 polymorphs based on polarized FTIR spectroscopy and properties of the electron density distribution", Phys. Chem. Minerals 34, 295-306 (2007).
- Cameron, W. E.: "Mullite: a substituted alumina", Am. Min. 62, 747-755 (1977).
- Castaing, J., Kronenberg, A. K., Kirby, S. H. und Mitchell, T. E.: "Hydrogen Defects in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and water weakening of sapphire an alumina ceramics between 600 and 1000°C – II. Mechanical Properties", Acta. mater. 48, 1495-1504 (2000).
- Crank, J.: "The mathematics of diffusion", Oxford University Press, 44-68 (1975).

- Eils, N., Rüscher, C.H., Shimada, S., Schmücker, M. und Schneider, H.: "High-Temperature Hydroxylation and Surface Corrosion of 2/1-Mullite Single Crystals in Water Vapour Environments", *J. Am. Ceram. Soc.* 89 [9], 2887-2894 (2006).
- Ferber, M. K., Lin, H. T., Parthasarathy, V. und Brentnall, W.: "Degradation of Silicon Nitrides In High Pressure, Moisture Rich Environments", 99-GT-265, ASME (1999).
- Fielitz, P., Borchardt, G., Schmücker, M., Schneider, H., et al.: "Secondary Ion Mass Spectroscopy Study of Oxygen-18 Tracer Diffusion in 2/1-Mullite Single Crystals", *J. Am. Ceram. Soc.* 84 [12], 2845-48 (2001).
- Fielitz, P., Borchardt, G., Schneider, H., Schmücker, M., et al.: "Self-diffusion of oxygen in mullite", *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, 2577-2582 (2001).
- Fielitz, P., Borchardt, G., Schmücker, M. und Schneider, H.: "A diffusion-controlled mullite formation reaction model being based on tracer diffusivity data of aluminium, silicon and oxygen", *Phil. Mag.* 87, 111-127 (2007).
- Filsinger, D., Schulz, A., Wittig, S., Klemm, H., et al.: "Model combustor to assess the oxidation behavior of ceramic materials under real engine conditions", 99-GT-394, ASME (1999).
- Fischer, R. X., Schneider, H. und Schmücker, M.: "Crystal structure of Al-rich mullite", *Am. Min.* 79, 983-990 (1994).
- Fritsch, M., Klemm, H., Herrmann, M. und Schenk, B.: "Corrosion of selected ceramic materials in hot gas environment", *J. Eur. Ceram. Soc.* 26, 3557-3565 (2006).
- Fritze, H., Jojic, J., Wilke, T., Rüscher, C. H., et al.: "Mullite Based Oxidation Protection for SiC-C/C Composites in Air at Temperatures up to 1900 K", *J. Eur. Ceram. Soc.* 18, 2351-64 (1998).
- Hartman, P. und Perdok, W. G.: "On the relations between structure and morphology of crystals", *Acta Crystallogr.* 8, 525-529 (1955).
- Hildmann, B., Braue, W. und Schneider, H.: "Topotactic growth of α -alumina platelets on 2/1-mullite single crystal surfaces upon thermal decomposition of mullite in dry and wet atmospheres", *J. Eur. Ceram. Soc.* (2007), doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.022.

- Ingrin, J., Hercule, S. und Charton, T.: "Diffusion of hydrogen in diopside: Results of dehydration experiments", *Journal of Geophysical Research* 100 [B8], 15,489-15,499 (1995).
- Jacobson, N. S.: "Sodium Sulfate: Deposition and Dissolution of Silica", *Oxidation of Metals* 31, Nos. 1/2, 91-103 (1989).
- Jacobson, N. S., Lee, K. N. und Yoshio, T.: "Corrosion of Mullite by Molten Salts", *J. Am. Ceram. Soc.* 79 [8], 2161-2167 (1996).
- Jacobson, N. S., Opila, E. J. und Lee, K. N.: "Oxidation and corrosion of ceramics and ceramic matrix composites", *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 5, 301-309 (2001).
- Johnson, E.: "Water in Nominally Anhydrous Crustal Minerals: Speciation, Concentration, and Geological Significance", *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 62, 117-154 (2006).
- Keppler, H. und Smyth, J. R. (Hrsg.): "Water in nominally anhydrous minerals", *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 62 (2006).
- Klug, F. J. und Prochazka, S.: "Alumina-Silica Phase Diagram in the Mullite Region", *J. Am. Ceram. Soc.* 70 [10], 750-759 (1987).
- Koithan, H.: "Initialstadium der thermischen Umwandlung von Sillimanit in Mullit", *Dissertation, Universität Hannover* (1994).
- Komarneni, S., Schneider, H. und Okada, K.: "Mullite Synthesis" in: *Mullite* (Schneider, H. und Komarneni, S., Hrsg.), Wiley-VCH Weinheim, 251-286 (2005).
- Kronenberg, A. K.: "Hydrogen Speciation and Chemical Weakening of Quartz", in: *Silica* (Ribbe, P. H., Hrsg.), *Rev. Min.* 29, 123-176 (1994).
- Kronenberg, A. K., Castaing, J., Mitchell, T. E. und Kirby, S. H.: "Hydrogen Defects in α -Al₂O₃ and water weakening of sapphire an alumina ceramics between 600 and 1000°C – I. Infrared characterization of defects", *Acta mater.* 48, 1481-1494 (2000).
- Kubicki, J. D., Sykes, D. und Rossman, G. R.: "Calculated Trends of OH Infrared Stretching Vibrations with Composition and Structure in Aluminosilicate Molecules", *Phys. Chem. Minerals* 20, 425-32 (1993).
- Lee, K. N., Jacobsen, N. S. und Miller, R.A.: "Refractory Oxides on SiC Ceramics", *MRS Bull.* 19 [10], 35-38 (1994).

- Lee, K. N. und Miller, R. A.: "Oxidation Behavior of Mullite-Coated SiC and SiC/SiC Composites under Thermal Cycling between Room Temperature and 1200°-1400°C", J. Am. Ceram. Soc. 79 [3], 620-26 (1996).
- Lee, K. N.: "Key Durability Issues with Mullite-Based Environmental Barrier Coatings for Si-Based Ceramics", Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Transactions of the ASME 122, 632-636 (2000).
- Libowitzky, E. und Rossman, G. R.: "An IR absorption calibration for water in minerals", Am. Min. 82, 1111-1115 (1997).
- Libowitzky, E.: "Correlation of O-H Stretching Frequencies and O-H...O Hydrogen Bond Lengths in Minerals", Monatshefte für Chemie 130, 1047-59 (1999).
- Lou, V., Sato, R. und Tomozawa, M.: "Hydrogen Diffusion in Fused Silica at High Temperatures", J. Non-Crystalline Solids 315, 13-19 (2003).
- Luthra, K. L.: "Oxidation-Resistant Fiber Coatings for Non-oxide Ceramic Composites", J. Am. Ceram. Soc. 80 [12], 3253-57 (1997).
- Moulson, A. J. und Roberts, J. P.: "Water in silica glass", Trans. Faraday Soc. 57, 1208-16 (1961).
- Okada, K. und Schneider, H.: "Application on Mullite Ceramics" in: Mullite (Schneider, H. und Komarneni, S., Hrsg.), Wiley-VCH Weinheim, 327-336 (2005).
- Opila, E. J.: "Oxidation Kinetics of Chemically Vapor-Deposited Silicon Carbide in Wet Oxygen", J. Am. Ceram. Soc. 77 [3] 730-36 (1994).
- Opila, E. J., Smialek, J. L., Robinson, R. C., Fox, D. S. und Jacobson, N. S.: "SiC Recession Caused by SiO₂ Scale Volatility under Combustion Conditions: II, Thermodynamics and Gaseous-Diffusion Model", J. Am. Ceram. Soc. 82 [7], 1826-1834 (1999a).
- Opila, E. J.: "Variation in the Oxidation Rate of Silicon Carbide with Water-Vapor Pressure", J. Am. Ceram. Soc. 82 [3], 625-36 (1999b).
- Opila, E. J.: "Oxidation and Volatilization of Silica Formers in Water Vapor", J. Am. Ceram. Soc. 86 [8], 1238-48 (2003a).
- Opila, E. J., Robinson, R. C., Fox, D. S., Wenglarz, R. A. und Ferber, M. K.: "Additive Effects on Si₃N₄ Oxidation/Volatilization in Water Vapor", J. Am. Ceram. Soc. 86 [8], 1262-1271 (2003b).

- Opila, E. J.: "Volatility of Common Protective Oxides in High-Temperature Water Vapor: Current Understanding and Unanswered Questions", *Materials Science Forum* 461-464, 765-773 (2004).
- Rossmann, G. R.: "Analytical Methods for Measuring Water in Nominally Anhydrous Minerals", *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 62, 1-28 (2006).
- Ruggles-Wrenn M. B., Mall, S., Eber, C. A. und Harlan, L. B.: "Effects of steam environment on high-temperature mechanical behaviour of Nextel™720/alumina (N 720/A) continuous fiber ceramic composite", *Composites A* 37, 2029-2040 (2006).
- Rüscher, C. H.: "Phonon spectra of 2:1 mullite in infrared and Raman experiments", *Phys. Chem. Minerals* 23, 50-55 (1996).
- Rüscher, C. H., Shimada, S. und Schneider, H.: "High-Temperature Hydroxylation of Mullite", *J. Am. Ceram. Soc.* 85 [6], 1616-18 (2002).
- Rüscher, C. H., Eils, N., Horn, I., Schneider, H. und Shimada, S.: "Corrosion of mullite in contaminated water rich gas mixture at high temperatures: the effect of impurity diffusion", *Advances in Science and Technology* 45, 167-172 (2006).
- Rüscher, C. H., Eils, N., Robben, L. und Schneider, H.: "Hydrogen bonding and diffusion in mullite", *J. Eur. Ceram. Soc.* (2007), doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.018.
- Saalfeld, H. und Guse, W: „Structure refinement of 3:2-mullite“, *N. Jb. Min. Mh.*, 4, 145-150 (1981).
- Schairer, J. F. und Bowen, N. L.: "Melting relations in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ and $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ", *Am. Jour. Sci.* 245 [4], 193-204 (1947).
- Schmalzried, H.: "Chemical Kinetics of Solids", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 364-365 Weinheim (1995).
- Schmücker, M. und Schneider, H.: "A new approach on the coordination of Al in non-crystalline gels and glasses of the system $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100, 1550-1553 (1996).
- Schmücker, M. und Schneider, H.: "New evidence for tetrahedral triclusters in alumino silicate glasses", *J. non-cryst. Solids* 311, 211-215 (2002a).
- Schmücker, M., Hildmann, B. und Schneider, H.: "The mechanisms of 2/1- to 3/2-mullite transformation", *Amer. Min.* 87, 1190-1193 (2002b).

- Schmücker, M., Schneider, H. und Kriven, W. M.: "Indentation-Induced Amorphization in Mullite Single Crystals", *J. Am. Ceram. Soc.* 86, 1821-1822 (2003).
- Schmücker, M., Mechnich, P., Zaefferer, S. und Schneider, H.: "The high-temperature mullite / α -alumina conversion in rapidly flowing water vapor", *Scripta Mater.* 55, 1131-1134 (2006).
- Schmücker, M., Mechnich, P., Zaefferer, S. und Schneider, H.: "Water vapor corrosion of mullite: Single crystals versus polycrystalline ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* (2007), doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.013.
- Schneider, H., Okada, K. und Pask, J. A.: "Mullite and mullite ceramics", John Wiley and sons (1994).
- Schneider, H.: "Continuous Fiber-reinforced Mullite Matrix Composites" in: *Mullite* (Schneider, H. und Komarneni, S., Hrsg.), Wiley-VCH Weinheim, 403-443 (2005a).
- Schneider, H.: "Influence of Environmental Conditions on the Stability of Mullite" in: *Mullite* (Schneider, H. und Komarneni, S., Hrsg.), Wiley-VCH Weinheim, 235-243 (2005b).
- Schneider, H. und Komarneni, S. (Hrsg.): "Mullite", Wiley-VCH Weinheim (2005).
- Stalder, R. und Skogby, H.: "Hydrogen incorporation in enstatite", *Eur. J. Mineral.* 14, 1139-1144 (2002).
- Stalder, R. und Skogby, H.: "Hydrogen diffusion in natural and synthetic orthopyroxene", *Phys. Chem. Minerals* 30, 12-19 (2003).
- Stalder, R. und Skogby, H.: "Influence of Fe, Cr and Al on hydrogen incorporation in orthopyroxene", *Eur. J. Mineral.* 16, 703-711 (2004).
- Tortorelli, P. F. und More, K. L.: "Effects of High Water-Vapor Pressure on Oxidation of Silicon Carbide at 1200°C", *J. Am. Ceram. Soc.* 86 [8], 1249-1255 (2003).
- Ueno, S., Jayaseelan, D. D., Kondo, N., Ohji, T. und Kanzaki, S.: "Water vapor corrosion of mullite containing small amount of sodium", *Ceram. Intern.* 31, 177-80 (2005).
- Ueno, S., Ohji, T. und Lin, H.-T.: "Corrosion and recession of mullite in water vapor environment", *J. Eur. Ceram. Soc.* (2007), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.006.

- Wieczorek, A., Libowitzky, E. und Beran, A.: "A model for the OH defect incorporation in kyanite based on polarised IR spectroscopic investigations", Schweiz. Min.u. Petrogr. Mitt. 84, 333-343 (2004).
- Yuri, I. und Hisamatsu, T: "Recession rate Prediction for ceramic materials in combustion gas flow", GT2003-38886, ASME TURBO EXPO (2003).

Teilbereiche dieser Arbeit sind bereits auf Tagungen vorgestellt und veröffentlicht worden:

Referierte Veröffentlichungen:

Eils, N., Rüscher, C.H., Shimada, S., Schmücker, M. und Schneider, H.: "High-Temperature Hydroxylation and Surface Corrosion of 2/1-Mullite Single Crystals in Water Vapour Environments", J. Am. Ceram. Soc. 89 [9], 2887-2894 (2006).

Rüscher, C. H., Eils, N., Horn, I., Schneider, H. und Shimada, S.: "Corrosion of mullite in contaminated water rich gas mixtures at high temperatures: the effect of impurity diffusion", Advances in Science and Technology 45, 167-172 (2006).

Rüscher, C. H., Eils, N., Robben, L. und Schneider, H.: "Hydrogen bonding and diffusion in mullite", J. Eur. Ceram. Soc. (2007), doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.018.

Vortrag / Poster:

Eils, N., Schmücker, M., Schneider, H., Shimada, S. und Rüscher, C.H.: "High temperature corrosion experiments on mullite single crystals", Berichte der Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zur Eur. J. Mineral. Vol. 17, No.1, DMG Aachen (2005).

Eils, N., Rüscher, C.H., Horn, I., Günther, D., Shimada, S., Schmücker, M. und Schneider, H.: "Impurity diffusion in mullite in water rich atmosphere at high temperatures", Berichte der Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zur Eur. J. Mineral. Vol. 18, No.1, DMG Hannover (2006).

Eils, N., Rüscher, C. H., Mechnich, P., Schmücker, M. und Schneider, H.: "Water vapor corrosion of mullite and mullite ceramics", Referate der Gemeinsamen Jahrestagung der DGK und DGKK, Universität Bremen, Oldenbourg Verlag München, (2007).

LEBENS LAUF

Persönliche Daten:

Name: Nadine Karin Eils
Wohnort: Köln
Geburtsdatum: 31.01.1979
Geburtsort: Stuttgart
Staatsangehörigkeit: Deutsch
Familienstand: ledig

Schulische Ausbildung

1985 - 1989 Heinrich-Bokemeyer-Grundschule Immensen
1989 - 1991 Orientierungsstufe Lehrte-Ost
1991 - 1998 Gymnasium Lehrte
1998 Allgemeine Hochschulreife

Hochschulstudium

1998 – 2003 Studium der Geowissenschaften an der Universität Hannover
12/2003 Abschluss als Diplom-Geowissenschaftlerin, Thema der Diplomarbeit: *Gefüge- und Phasenanalytik von anwendungsoptimierten Mg-Knetlegierungen auf ZK- und AZ-Basis*, durchgeführt am Institut für Werkstoffkunde im Fachbereich Maschinenbau der Universität Hannover
12/2003 - 03/2004 Studentische Hilfskraft am Institut für Mineralogie der Universität Hannover
04/2003 - 07/2004 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Mineralogie der Universität Hannover

Promotion

08/2004 - 07/2007 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Werkstoff-Forschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt in Köln und Promotionsstudentin am Institut für Mineralogie der Leibniz Universität Hannover im Rahmen des DFG-Projekts *„Strukturaufgelöste Untersuchungen zum Mechanismus der H₂O-Hochtemperaturkorrosion von Mullit“*

Weiterbildung

09/2005 bis 02/2007 Wissenschaftliches Weiterbildungsprogramm „Betriebswirtin (IWW)“, am Institut für Wirtschaftswissenschaftliche Forschung und Weiterbildung der FernUniversität in Hagen

Beruflicher Werdegang

Seit 08/2007 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Werkstoff-Forschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt in Köln, DFG-Projekt: *Oszillation bei MOCVD Prozessen und ihr Potenzial für die Herstellung von modulierten keramischen Schutzschichten.*