

Untersuchung von mikrobieller und chemischer
Korrosion an Si_3N_4 - und SiC -Keramiken und ihre
Auswirkungen auf das Hochtemperatur-
Oxidationsverhalten der keramischen Werkstoffe

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Dipl. Geol. Detlef Dierksen
aus Brake

Tübingen
2014

Tag der mündlichen Qualifikation:

20.05.2014

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Prof. Klaus G. Nickel, PhD

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Andreas Kappler

Ehrenwörtliche Erklärung zu meiner Dissertation mit dem Titel:

„Untersuchung von mikrobieller und chemischer Korrosion an Si_3N_4 - und SiC -Keramiken und ihre Auswirkungen auf das Hochtemperatur- Oxidationsverhalten der keramischen Werkstoffe“

Hiermit erkläre ich, dass ich die beigefügte Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel genutzt habe. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen habe ich als solche gekennzeichnet.

Ich versichere außerdem, dass ich die beigefügte Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht habe und, dass diesem Promotionsverfahren keine endgültig gescheiterten Promotionsverfahren vorausgegangen sind.

Dortmund, d. 03.10.2013

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 2008 bis Februar 2013 am FB III der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls Universität Tübingen sowie in Heimarbeit in Dortmund durchgeführt.

Für das interessante Arbeitsthema, die gute Betreuung sowie die immer wieder motivierende und unkomplizierte Unterstützung danke ich Herrn Prof. Dr. K.G. Nickel und Herrn Prof. Dr. A. Kappler sehr.

Mein besonderer Dank gilt den Mitarbeitern der Institutswerkstatt und dem Präparationslabor, namentlich Herrn N. Walker und Frau B. Maier für gute Ideen und deren hervorragenden und sorgfältigen Umsetzungen sowie Frau I. Gill-Kopp für die ausgezeichnete Präparationsarbeit und ihr Vertrauen, das sie mir gegenüber bewies, als ich mehrere Male in „ihrem“ Labor eigene Präparationsarbeiten durchführen durfte.

Im geomikrobiologischen Labor wurde ich von Frau P. Kühner, Frau E. Struve und Frau K. Stögerer immer wieder unterstützt, wofür ich herzlich danke. Dabei möchte ich besonders Frau P. Kühner für ihre Mitwirkung an der Veröffentlichung (siehe Liste der Veröffentlichungen und Tagungen) und die geduldige Unterstützung bei der Kultivierung der verschiedenen Bakterienkulturen danken.

Herrn Dr. C. Berthold danke ich für seine unkomplizierten und schnellen Hilfestellungen bei technischen und analytischen Fragen sowie für die kritischen, anregenden und bisweilen kulinarischen Diskussionen.

Herrn Dipl. Geol. V. Wagner danke ich sehr für die Ausarbeitung seiner Studienarbeit, die im Rahmen der vorliegenden Dissertation von mir betreut wurde. Er leistete damit wertvollen Beitrag zu dieser Arbeit.

Herrn Dr. Ing. M. Riva am IAM-KM in Karlsruhe danke ich für die Unterstützung bei der Herstellung eigener Keramikproben.

Für die Unterstützung bei Analysen danke ich Herrn Dr. T. Wenzel (Mikrosonde), Herrn Dr. H. Taubald (RFA), Herrn Dr. M. Marks und Frau S. Ladenburger (IC), Herrn Dr. P. Kühn (ICP-OES) sowie Herrn Prof. Dr. M. Nowak (FTIR Spetrometer).

Frau Dipl. Min. M. Keuper, Frau Dipl. Min. N. Huber und Herrn Dipl. Min. Y. Hemberger danke ich für zahlreiche konstruktive Diskussionen, für Hilfestellungen bei diversen analytischen Fragen und für das alltägliche prima Klima innerhalb der Arbeitsgruppe.

Für die Überlassung der Bakterienkulturen, die ausführlichen Anweisungen zum Umgang mit ihnen und die Hinweise zu Siderophornachweisen danke ich Herrn Prof. Dr. K. Hantke und Frau Dr. M. Valdebenito (FB I Biologie).

Für die zahlreichen Möglichkeiten, Untersuchungen am REM durchführen zu können, danke ich Herrn Dr. H. Schulz und Herrn P. Fittkau.

Herr Dr. M. Obst ermöglichte mir freundlicherweise die Materialuntersuchungen am CLSM sowie den Vortrag im Rahmen des Tübinger NET-Symposiums, wofür ich ihm danke.

In der Landesanstalt für Landwirtschaftliche Chemie der Universität Hohenheim führte Frau B. Horn zahlreiche ICP-MS-Analysen an meinen Eluatn für mich durch – besten Dank dafür.

Frau Dr. R. Merkle vom MPI FKF in Stuttgart danke ich für die Durchführung der TGA-Untersuchungen, nachdem sich unser Gerät im Lothar-Meyer-Bau als defekt erwies.

Frau Dr. K. Marquardt und Herrn Dr. R. Wirth danke ich für die TEM-Untersuchungen am GFZ in Potsdam.

Frau Dipl. Geol. A. Vetter vom GFZ in Potsdam danke ich für die LC-OCD-Analysen der Kulturüberstände.

Herrn Dr. F. Ströbele danke ich einfach so, weil er immer mit Rat und Tat zur Stelle war, wenn die Motivation mal gerade wieder Pause machte oder der Umgang mit diverser Grafiksoftware unklar war.

Ganz besonders danke ich meiner lieben Ehefrau, Frau D. Dierksen, für all die Unterstützung während der Arbeit, für ihre Geduld und ihre Liebe sowie für ihren kritischen Blick auf meine mäßigen, „neudeutschen“ Rechtschreibkenntnisse.

Inhaltsverzeichnis

Liste der Veröffentlichungen und Tagungen	7
Zusammenfassung / Abstract	8
1. Einleitung	10
2. Überblick	12
2.1. Nichtoxidische, keramische Werkstoffe	13
2.1.1. Siliziumnitrid (Si_3N_4)	13
2.1.1.1. Herstellung von Si_3N_4 -Keramiken	14
2.1.1.2. Struktur und Eigenschaften von Si_3N_4	16
2.1.1.3. Si_3N_4 als Werkstoff	20
2.1.2. Siliziumcarbid (SiC) – Überblick	21
2.2. Korrosion	23
2.2.1. Allgemeiner Überblick zur Korrosion	23
2.2.1.1. Korrosionskinetik	26
2.2.2. Korrosion von Si_3N_4 -Keramiken in wässrigen Lösungen	30
2.2.2.1. Hydrothermalkorrosion von Si_3N_4 -Keramiken	32
2.2.2.2. Korrosion in Basen	33
2.2.2.3. Korrosion unter sauren Bedingungen	34
2.2.3. Glaskorrosion	39
2.2.4. Biologische Korrosion von Gläsern	45
2.3. Oxidation von Si_3N_4-Keramiken	49
2.4. Aufgabenstellung und Motivation	53
3. Mikrobieller Hintergrund	56
3.1. Auswahl der Bakterienkulturen	57
3.2. <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> (DSMZ-Nr.: 584)	58
3.2.1. Wachstum von <i>A. ferrooxidans</i> in eigenen Versuchen	59

3.2.2.	Charakterisierung der Kulturüberstände	63
3.2.2.1.	Prinzip der LC-OCD-Messungen (Flüssigchromatographie mit organischer C-Detektion)	64
3.2.2.1.1.	Vorbereitungen und Ergebnisse der LC-OCD-Messungen	66
3.2.2.2.	Ergebnisse der optischen Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES-Analysen)	70
3.2.2.3	Ergebnisse der Ionenchromatographie-Messungen (IC)	72
3.3.	<i>Escharichia coli</i> K12 MG1655 (Laborstamm)	75
3.3.1.	Wachstum von <i>E. coli</i> K12 MG1655	76
3.3.2.	Siderophore	79
3.3.2.1.	Nachweis von Siderophoren	81
3.3.2.1.1.	HPLC-Analysen	83
3.3.2.1.2.	Chromazurool S-Test	85
4.	Materialien	86
4.1.	Modellgläser	87
4.1.1.	Zusammensetzung der Modellgläser	87
4.1.2.	Herstellung der Modellgläser	88
4.2	Si₃N₄-Keramiken	90
4.2.1.	Si ₃ N ₄ -Keramiken aus eigener Herstellung	90
4.2.1.1.	Zusammensetzungen der Keramiken aus eigener Herstellung	90
4.2.1.2.	Eigene Herstellung der Keramiken	91
4.2.2.	Si ₃ N ₄ -Keramik Kyocera™ SN-220M®	94
4.3.	SiC-Keramiken	96
4.4.	Charakterisierung der Materialien	97
4.4.1.	Charakterisierung der Modellgläser	97
4.4.1.1.	Chemische Charakterisierung der Edukte und Gläser	97
4.4.1.2.	Strukturelle Charakterisierung	100
4.4.2.	Charakterisierung der Keramiken	100

4.4.2.1.	Dichte der Kyocera™ SN220M® Keramik	101
4.4.2.2.	Chemische Zusammensetzung der SN220M® Keramik	102
4.4.2.3.	Phasenzusammensetzung der SN220M® Keramik	103
4.4.2.4.	Die β -Si ₃ N ₄ -Struktur der SN220M® Keramik	106
4.4.2.5.	Berechnete und ermittelte Elementverteilungen	110
5.	Experimentelle Methoden	117
5.1.	Probenbehandlung im experimentellen Verlauf	118
5.2.	Korrosionsexperimente	120
5.2.1.	Korrosionssetups	120
5.2.1.1.	Korrosion unter veränderlichen Bedingungen	120
5.2.1.2.	Korrosionssetup für Steady-State-Versuche	126
5.2.2.	Mikrobielle Korrosionsexperimente mit <i>A. ferrooxidans</i> (BIO)	132
5.2.2.1.	Unter veränderlichen Bedingungen	132
5.2.2.2.	Unter Steady-State-Bedingungen	133
5.2.3.	Chemische Korrosionsexperimente in H ₂ SO ₄ (ABIO)	133
5.3.	Thermische Oxidation der Si ₃ N ₄ -Keramiken	136
5.3.1.	Thermische Oxidation im modifizierten Dilatometerofen	136
5.3.2.	Thermische Oxidation mit Thermowaage (TGA)	140
6.	Chemische und mikrobielle Korrosion von Glas- und Keramikproben	149
6.1.	Korrosion von Modellgläsern	149
6.1.1.	Korrosionsversuch mit <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	149
6.1.2.	Korrosionsversuch mit <i>Escherichia coli</i> K12 MG1655	151
6.2.	Korrosion von Si ₃ N ₄ -Keramiken	154
6.2.1.	Vergleich: Korrosionsverhalten	154
6.2.2.	Korrosion von Kyocera™ SN220M® Si ₃ N ₄ -Keramik	157
6.2.2.1.	Gravimetrie	157
6.2.2.2.	Eluatchemie: Yttriumlösung	161
6.2.2.3.	Eluatchemie: Aluminiumlösung	163

6.2.3.	Ermittlung und Darstellung der Korrosionstiefe	165
6.2.3.1.	Mikrosondenlinescans	165
6.2.3.2.	Messungen mit dem konfokalen Laser-Scanning- Mikroskop (CLSM)	168
6.2.3.3.	Mikrostrukturelle Untersuchungen an Korrosionszonen	170
6.3.	Diskussion der Korrosionsergebnisse	174
6.3.1.	Korrosionskinetik und Langzeit-Korrosionsmodell	175
6.3.2.	Relation zwischen Yttriumlösung und Massenverlust	183
6.3.3.	Herleitung eines Korrosionsmodells	184
7.	Ergebnisse der thermischen Oxidation	188
7.1.	Thermische Oxidation im modifizierten Ofen	188
7.2.	Ergebnisse der thermogravimetrischen Analytik (TGA)	194
7.2.1.	Massenspektroskopie der TGA-Versuche und Diskussion der MS-Ergebnisse	194
7.2.2.	Thermogravimetrie	198
7.3.	Charakterisierung der oxidativen Phasenneubildungen	204
7.3.1.	Chemische Charakterisierung der Sekundärminerale	210
7.3.2.	Röntgenanalytik an thermisch oxidierten Oberflächen	211
8.	Abschließende Diskussion und Zusammenfassung	213
9.	Verwendete Literatur	218
10.	Abbildungsverzeichnis	232
11.	Tabellenverzeichnis	238
12.	Anhang	240

Liste der Veröffentlichungen und Tagungen

1. Dierksen, D., Kühner, P., Kappler, A. und Nickel, K.G. (2009): „Microbial Surface Pretreatment to improve Surface Properties of Silicon Nitride Ceramics“ **Vortrag** bei FEMS Euromat Conference 2009, Glasgow
2. Dierksen, D., Kappler, A. und Nickel, K.G. (2010): „Microbial vs. Chemical Corrosion of Silicon Nitride Ceramics“ **Vortrag** bei DMG AMITU Symposium 2010, Bad Münster am Stein
3. Dierksen, D., Kühner, P., Kappler, A. und Nickel, K.G. (2010): „Comparison of Microbial and Chemical Corrosion of Silicon Nitride Ceramics“ **Poster** bei MSE Conference 2010, Darmstadt
4. Dierksen, D., Kühner, P., Kappler, A. und Nickel, K.G. (2011): „Mikrobielle vs. chemische Korrosion von Siliziumnitrid (Si₃N₄)“ **Vortrag** bei NET-Symposium 2011, Tübingen
5. Dierksen, D., Kühner, P., Kappler, A. und Nickel, K.G. (2011): „Microbial corrosion of silicon nitride ceramics by sulphuric acid producing bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans*“ in Journal of the European Ceramic Society **31** (6): p. 1177-1185.

Zusammenfassung

Gezielte biologische und chemische Korrosion an nichtoxidischen Keramiken wie Si_3N_4 und SiC wurden vor dem Hintergrund einer möglichen Modifikation der Oberflächeneigenschaften der Keramiken untersucht. Anschließende thermische Oxidation der korrodierten Werkstoffe sollte zur Bildung schützender Oxidschichten an der Probenoberfläche führen. Dadurch könnte erreicht werden, dass das Material eine höhere Resistenz gegen korrosive und oxidative Oberflächenschädigungen und Angriffe aufweist. Zahlreiche Versuche im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten belegen, dass die mikrobielle Korrosion effizient ist und materialschädigender wirkt, als die unter offenbar gleichen Auslagerungsbedingungen durchgeführte chemische Korrosion. Diese Ergebnisse wurden durch Auslagerungsversuche mit kommerziellen Si_3N_4 -Keramiken in 5 und 50 mM H_2SO_4 und H_2SO_4 -synthetisierenden Bakterienkulturen (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) erzielt. Die Verwendung anderer Bakterienstämme, wie bestimmte *Escherichia coli* Stämme, führte zu keiner Korrosionsreaktion. Auch Auslagerungen in pH-neutralen Verbindungen sowie Korrosionsversuche an SiC -Keramiken verliefen ohne ein weiteres Ergebnis. Thermische Oxidation an Si_3N_4 -Keramiken führte zu unterschiedlichen Resultaten, je nach Vorbehandlung. Unkorrodierte Proben wiesen ein anderes Oxidationsverhalten auf als korrodierte; vorherige mikrobielle Korrosion führte zu einem anderen Oxidationsverhalten der Keramiken als chemische. Die Zielsetzung, diverse Korrosionsmethoden mit anschließender, thermischer Oxidation zu verknüpfen, um eine Verbesserung der Oberflächeneigenschaften der Keramiken zu erreichen, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erfüllt werden. Ebenso konnte keine eindeutige Erklärung für die effizientere und materialschädigendere Korrosion unter biologischer Einwirkung gefunden werden.

Abstract

Selective microbial and chemical corrosion of non-oxide ceramics such as Si_3N_4 and SiC were investigated against the background of a potential modification of the surface properties of the ceramics. Subsequent thermal oxidation of the corroded material should lead to the formation of protective oxide-layers on the sample surfaces. As a result a better resistance of the material against corrosive and oxidative surface deterioration and attacks could be achieved. Within the context of this work numerous experiments proved that the microbial corrosion is efficient and affects the material more than the chemical corrosion under apparently similar conditions. These results were achieved by corrosion experiments with commercial Si_3N_4 ceramics in 5 and 50 mM H_2SO_4 and H_2SO_4 -synthesizing bacterial cultures of *Acidithiobacillus ferrooxidans*. No corrosion occurred when other bacterial strains, such as *Escherichia coli*, were used for corrosion experiments. Exposure to pH-neutral compounds and corrosion experiments on SiC ceramics also proceeded without further results. Thermal oxidation of Si_3N_4 ceramics led to different results depending on the pretreatment. Uncorroded samples showed a different oxidation behavior than corroded ones; previous microbial corrosion resulted in a different corrosion behaviour than chemical corrosion. Within the context of this work, the objective, a combination of various corrosion methods with subsequent thermal oxidation to attain better surface properties of the ceramics, could not be fulfilled. An explicit reason for the more efficient and material damaging corrosion after biological exposure could also not be found.

1. Einleitung

Zusammen mit Siliziumcarbidkeramiken (SiC) gehören Siliziumnitridkeramiken (Si_3N_4) zur Gruppe der siliziumbasierten, nichtoxidischen Keramikwerkstoffe, die in den letzten Jahrzehnten eine zunehmende Bedeutung im Bereich der ingenieurtechnischen Keramiken erlangten. Der Applikationsbereich dieser nichtoxidischen Keramiken deckt ein sehr breites Spektrum ab. Sie werden häufig in Bereichen eingesetzt, in welchen sie hoher thermischer, mechanischer und chemischer Beanspruchung ausgesetzt sind. Daher ist eine hohe tribologische Resistenz gegen die verschiedenen Formen des Materialverschleißes erforderlich.

Als Werkstoffe können Keramiken der Si_3N_4 -Gruppe überall dort eingesetzt werden, wo hohe physiko-chemische Anforderungen an das Material gestellt werden. Üblich sind Anwendungen im Motoren- und Turbinenbau, in Kugel- und Walzlagern, als Cantileverspitzen in Rasterkraftmikroskopen (AFM – Atomic Force Microscope) sowie im chemischen Anlagenbau, wo die Keramiken aggressiven, sauren oder basischen Umgebungen ausgesetzt sein können. Verwendung finden Keramiken der Si_3N_4 -Gruppe zudem bei der Bearbeitung von Eisengusswerkstoffen als Wende-schneidplatten. Seit neuerer Zeit werden diese Materialien auch in der Halbleitertechnik als Isolations-, Passivierungs- oder Maskierungsmaterial eingesetzt.

Keramische Materialien der Si_3N_4 -Gruppe gelten als relativ korrosionsstabil, weisen hohe Festigkeiten auf und sind außerordentlich beständig gegen Verschleiß und Abrasion. Hinzu kommen eine hohe Temperaturbeständigkeit und ihre sehr gute Thermoschockresistenz. Im Vergleich zu Keramiken der SiC- und Borcarbid- (B_4C)-Gruppen weisen Si_3N_4 -Keramiken in gesinterter Form eine deutlich erhöhte Bruchzähigkeit auf. Erzielt wird dies bislang durch eine hohe Reinheit der Rohstoffe, eine gezielte Beimengung sogenannter Sinteradditive wie Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Yttriumoxid (Y_2O_3) sowie die Anwendung definierter Sinterparameter und atmosphärischer Bedingungen. Die hohe Reinheit der Rohstoffe bedingt einerseits hohe Materialkosten, andererseits führt die Beimengung der Sinteradditive zur Beeinflussung der Materialeigenschaften wie z.B. Korrosionsbeständigkeit, Festigkeit und Härte.

Ein Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung, inwieweit sich die Nachteile der Sinteradditivbeimengungen durch gezielte chemische oder mikrobielle Korrosion als eine Art der Oberflächenreinigung und anschließender, thermischer Oxidation zur Bildung einer silikatischen Oxid-Schutzschicht (Passivierung) beheben oder gar verbessern ließen. Hierdurch wäre eine Herabsetzung der Korrosionsanfälligkeit bei oberflächlichen Säureangriffen auf die Keramik zu erwarten, was bei thermisch oxidierten Proben bereits beobachtet wurde.

Weiterhin sollte untersucht werden, ob kostengünstige, meist durch unerwünschte Metalle verunreinigte Edukte zur Herstellung der Keramiken verwendet werden können, wenn sich die Verunreinigungen durch gezielte chemische oder mikrobielle Korrosion aus den Edukten oder der Oberfläche bereits gesinterter Keramiken herauslösen lassen. Damit könnte eine künftige Nutzung kostengünstiger Rohstoffe zur Herstellung dieser Keramiken ermöglicht werden, ohne die damit verbundenen, erheblichen Beeinträchtigungen in den Materialeigenschaften in Kauf nehmen zu müssen. Ziel wäre die Nutzbarmachung dieser sonst unbrauchbaren Keramiken, auch wenn die hohen tribologischen Anforderungen hochreiner Keramiken nicht erfüllt würden. Auch hier wäre die Bildung einer silikatischen Oxidschutzschicht durch thermische Oxidation zu erwarten.

Schließlich dient diese Arbeit dem interdisziplinären Ansatz, die mikrobielle Aktivität dezidierter Bakterienkulturen im Bereich der Materialwissenschaften als einen möglichen Anwendungsbereich zur Herstellung, Reinigung oder Verbesserung technischer Werkstoffe nutzbar zu machen.

2. Überblick

Seit Jahrtausenden spielen Keramiken im menschlichen Alltag eine zentrale Rolle als Gebrauchswerkstoffe. Ursprünglich wurde der Begriff der Keramik für Materialien verwendet, die aus entsprechend gemagertem Lehm oder Ton hergestellt und durch einen Brennvorgang formbeständig gemacht wurden. Erst im 19. Jahrhundert begann eine verstärkte Entwicklung keramischer Werkstoffe als technische Materialien, die im Hinblick auf spezielle Fragestellungen und Aufgaben entwickelt und optimiert wurden (z.B. Porzellan als Isolatoren an frühen elektrischen Installationen). Mit fortschreitender, technischer Entwicklung stellten die Anwendungs- und Einsatzbereiche immer höhere Ansprüche an die Materialien, wodurch es zu einer starken Fokussierung auf keramische Werkstoffe mit besonderen, spezifischen Eigenschaften kam.

Der Begriff der Keramik umschreibt heute eine große Gruppe verschiedener Werkstoffe, die „anorganisch, nichtmetallisch, in Wasser schwer löslich und zu mindestens 30% kristallin“ sind [1]. Keramiken werden meist bei Raumtemperatur aus einem plastischen Material oder einem Pulver geformt und erhalten durch anschließende Temperaturbehandlungen über 800 °C ihre gewünschten Eigenschaften als Werkstoffe. Silikatkeramische Werkstoffe wie Ziegel, Töpfergut oder irdene Waren werden bereits seit über 10000 Jahren hergestellt und stellen die häufigste Variante keramischer Materialien dar. Daneben haben sich seit Ende des 19. Jahrhunderts verschiedene oxidkeramische Werkstoffe etabliert, die heutzutage die größte Gruppe innerhalb der technischen Keramiken bilden. Zu ihnen gehören u.a. Aluminiumoxid (Alumina, Korund; Al_2O_3) und Zirkoniumoxid (Zirkonia; ZrO_2), die als weitverbreitete Materialien längst unseren Alltag erobert haben.

Neben weiteren Untergruppen keramischer Materialien spielen in der heutigen Zeit vor allem Nichtoxidkeramiken eine wichtige Rolle innerhalb der technischen Keramiken. Sie finden vor allem dort Verwendung, wo sie auf Grund ihrer spezifischen Werkstoffeigenschaften oft hohen physikalischen und / oder chemischen Belastungen ausgesetzt sein können. Grob unterteilen lassen sich diese nichtoxidischen, keramischen Werkstoffe in die beiden bekanntesten Untergruppen der Carbide und Nitride, wobei weitere Untergruppen (z.B. Boride, Silicide etc.) existent sind [2].

2.1. Nichtoxidische, keramische Werkstoffe

Die Entwicklung nichtoxidischer Keramiken wurde erst ab Mitte des 20. Jahrhunderts vorangetrieben. Viele der in der heutigen Industrie verwendeten Keramiken werden dieser Gruppe zugerechnet. Dabei stehen solche Materialeigenschaften im Vordergrund, die die Verwendbarkeit der Werkstoffe unter chemisch und physikalisch anspruchsvollen Bedingungen über längere bis lange Zeiträume ohne signifikante Beeinträchtigung ermöglichen. Besonders hohe Härte, gute Hochtemperaturbeständigkeit und breite chemische Resistenz treten als Anforderungen an das Material immer mehr in den Vordergrund.

Die meisten dieser Gruppe zuzuordnenden Werkstoffe weisen Schmelz-, bzw. Zersetzungstemperaturen von deutlich über 1500 °C auf. Dabei zeigen Carbide allgemein bei höheren Temperaturen eine bessere Beständigkeit als Nitride. Auch bei niedrigen Temperaturen sind Carbide stabiler, da Nitride hierbei häufig Zersetzungstendenzen aufweisen. Ihre Oxidationsresistenz ist nicht so hoch wie bei den Carbiden. Allerdings neigen diverse Nitride zur Ausbildung oxidischer Schutzschichten, die das Fortschreiten der Oxidation verringern oder zuweilen unterbinden [2].

Alle nichtoxidischen Keramiken zeichnen sich durch eine hohe Härte aus (Mohshärte > 8; Vickershärte > 1427 HV). Unter ihnen finden sich Verbindungen, deren Härte fast das Niveau von Diamant erreicht (Bornitrid(BN)-Modifikation *Borazon*; Borcarbid (B_4C)), wodurch sie zur Gruppe der härtesten Verbindungen überhaupt gehören.

2.1.1. Siliziumnitrid (Si_3N_4)

In den vergangenen 30 bis 40 Jahren wurden zahlreiche Forschungs- und Entwicklungsarbeiten an den verschiedenen Formen des Si_3N_4 und seiner Optimierung durchgeführt. Dabei beschreibt der eigentliche Begriff des Si_3N_4 nicht zwangsläufig einen keramischen Werkstoff. Im eigentlichen Sinne stellt Si_3N_4 eine monophasige, kristalline Verbindung dar, die in 3 Modifikationen kristallisiert [3]: α - und β - Si_3N_4 (hexagonal) sowie γ - Si_3N_4 (kubisch). Eine Keramik wird aus dem Material erst durch Zusatz weiterer Verbindungen als Sinteradditive, einer anschließenden Formgebung

durch Herstellung sogenannter Grünlinge sowie einem Sintervorgang unter definierten Temperatur-, Druck- und Atmosphärenbedingungen. Trotzdem wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Bezeichnung Si_3N_4 für den keramischen Werkstoff verwendet. In den Teilen dieser Arbeit, die Si_3N_4 -Kristalle zum Inhalt haben, wird im Text auch explizit darauf hingewiesen.

Siliziumnitridkeramiken sind Werkstoffe, die sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften bei hohen Temperaturen, eine geringe Dichte sowie einen geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten auszeichnen. Zusätzlich besitzt diese Materialgruppe eine hervorragende Thermoschockresistenz. Daher werden sie als ingenieurkeramische Werkstoffe für Applikationen im Hochtemperaturbereich gerne verwendet.

2.1.1.1. Herstellung von Si_3N_4 -Keramiken

Um aus einem Si_3N_4 -Pulver mit überwiegendem α -Phasenanteil eine dicht gesinterte Keramik herstellen zu können, sind mehrere Arbeitsschritte erforderlich. Eine ausführliche Übersicht hierzu findet sich in [3], weshalb an dieser Stelle nur ein kurzer Abriss erfolgt.

Bedingt durch den kovalenten Bindungscharakter reiner α -/ β - Si_3N_4 -Kristalle lassen sich daraus hergestellte Precursormaterialien nicht dicht sintern. Um eine dichte Struktur zu erhalten, werden Sinteradditive benötigt, die während des Sintervorgangs zusammen mit dem auf den Si_3N_4 -Kristalloberflächen befindlichen SiO_2 eine oxynitridische Schmelze bilden. Daraus bildet sich das eigentliche, durch komplexe Kristallisations-, Auflösungs- und Wiederausscheidungsprozesse dicht gesinterte, zwei- bis mehrphasige Keramikkomposit mit β - Si_3N_4 als hauptsächliche Phase. Als Sinterzusatzstoffe dienen bevorzugt Metalloxide wie Al_2O_3 , MgO und Y_2O_3 sowie Seltenerdoxide (REE_2O_3). Auf den Kornoberflächen der Si_3N_4 -Kristalle findet unter Normalatmosphäre immer ein oxidativer Prozess statt, so dass sich dort SiO_2 bildet. Gelegentlich wird zusätzliches SiO_2 als Sinteradditiv der Precursormischung zugegeben, um die Schmelzbildung während des Sinterns zu erleichtern und einen

höheren Schmelzanteil zu erzielen. Seit einigen Jahren finden auch zunehmend nichtoxidische Metallverbindungen wie AlN als Sinteradditiv Verwendung.

Die Reinstoffe werden in definierten Verhältnissen miteinander vermischt (siehe auch Kap. 4.2.1.2., in welchem die Herstellung eigener Keramikproben in einzelnen Schritten erläutert wird). Aus der Pulvermischung entsteht anschließend ein sogenannter Grünling oder Rohling, der bereits im ungesinterten Zustand durch gezielte Formgebung seine spätere Grundform erhält. Nach der entsprechenden Vorbehandlung erreicht der Grünling etwa 50% der theoretischen Dichte (TD).

Der Schritt vom Grünling zum dicht gesinterten Werkstück erfolgt über den Sinterprozess. Hierbei wird der Rohling unter N₂-Atmosphäre bei Temperaturen bis etwa 2000 °C dichtgesintert. Je nach Einsatzbereich kommen verschiedene Sintermethoden zum Einsatz. Als relativ kostengünstig gilt das Gasdrucksintern (GPSN). Nach der Aufheizphase mit Heizraten um 20 K/min wird bei etwa 1700 °C der N₂-Druck auf bis zu 100 bar erhöht, um das Material durch den äußeren Druck stärker zu verdichten. Außerdem sorgt die Druckerhöhung dafür, dass sich das Si₃N₄ ab 1700 °C nicht selbst zu SiO und N₂ zersetzt. Diese Methode erfordert Additivgehalte von ca. 3 bis 15 Gew.-%. Der Rohling schrumpft dabei linear um bis zu 22%. Dicht gesinterte Keramiken erreichen TD-Werte von ≥ 98 %.

Zur Herstellung sehr hochwertiger, extrem dichter Keramiken (TD-Werte ≈ 100 %, d.h. praktisch ohne Porosität) dient das heißisostatische Pressen (HIP), ebenfalls unter N₂-Atmosphäre. Im Gegensatz zum GPSN sorgt beim HIP ab ca. 1700 °C ein Gasdruck von bis zu 2 kbar für die starke Verdichtung des Materials. Die Sintertemperaturen liegen zwischen 1800 und 2000 °C und gleichen damit denen beim GPSN. Bei der eigenen Herstellung von Si₃N₄-Proben wurde auf die Methode des HIP-Sinterns zurückgegriffen (s. Kap. 4.2.1.2.). Neben den beiden hier aufgezeigten Methoden finden diverse weitere Syntheseprozesse Anwendung in der Herstellung von Si₃N₄-Keramiken. Hierzu wird auf PETZOW UND HERRMANN [3] verwiesen.

2.1.1.2. Struktur und Eigenschaften von Si_3N_4

Drei kristalline Modifikationen des Si_3N_4 sind bekannt: α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 und γ - Si_3N_4 . Die α - und β -Formen kristallisieren hexagonal, die γ -Modifikation kubisch. Als Rohstoff zur Herstellung von Si_3N_4 -Keramiken werden üblicherweise Si_3N_4 -Pulver verwendet, bei welchen die α -Modifikation anteilmäßig deutlich überwiegt. Das α - Si_3N_4 kristallisiert in der Raumgruppe P31c [4] und weist folgende Gitterparameter auf: $a = 0,7818(3)$ nm; $c = 0,5591(4)$ nm. Seine Dichte liegt bei $3,18$ g/cm³.

In gesinterten Si_3N_4 -Keramiken hingegen ist die β -Modifikation der Hauptbestandteil des Werkstoffs. Damit stellt β - Si_3N_4 auch den Hauptbestandteil der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Keramiken dar. Es kristallisiert in der Raumgruppe P63 [5] (Abb. 2.1) mit den folgenden Gitterparametern: $a = 0,7595(1)$ nm; $c = 0,29023(6)$ nm. Die Dichte dieser Modifikation liegt bei $3,20$ g/cm³.

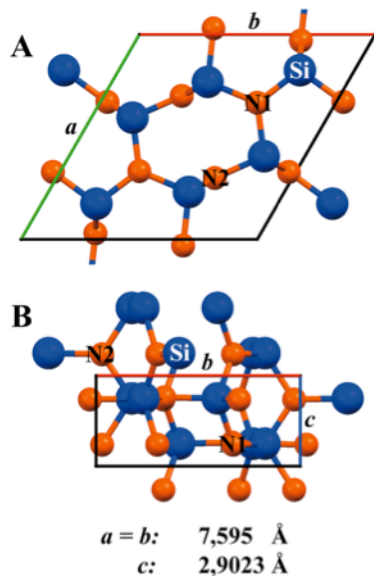


Abb. 2.1: Struktur von β - Si_3N_4 mit Darstellung der Elementarzelle; (A) Blickrichtung $\parallel c$; (B) Blickrichtung $\parallel a$; Strukturdaten (.cif-file) durch ICSD-Datenbank, Karlsruhe; Abbildung generiert mittels Software Mercury[®] von Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC); Strukturdaten basieren auf [5]

Das kubisch, in der Raumgruppe Fd3m [6] kristallisierende γ - Si_3N_4 ist eine Hochdruckmodifikation, die üblicherweise bei Temperaturen über 2000 K entsteht. Da kubisches Si_3N_4 nur unter sehr hohem Aufwand zu gewinnen ist, spielt es als Bestandteil keramischer Werkstoffe bislang eine untergeordnete Rolle und wird daher im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter beachtet.

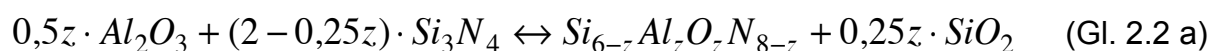
Die α - und β -Modifikationen bauen auf Si_3N_4 -Tetraedern auf, deren Dimension und Geometrie den SiO_4 -Tetraedern sehr ähnlich ist. Die Tetraeder sind an den Ecken miteinander verbunden. Jedes N-Atom ist Bestandteil von 3 Tetraedern. Der dreidimensionale Aufbau stellt somit ein hexagonales Netzwerk aus Tetraedern dar. In der α -Modifikation existieren 2 Lagen von gegeneinander verschobenen Tetraedern, während die β -Modifikation nur eine Lage aufweist. Daraus ergibt sich der doppelt so hohe Wert für den c -Gitterparameter der α - gegenüber der β -Modifikation [3].

Die α -Phase ist unter Sinterbedingungen metastabil, d.h. bei gegebenen Bedingungen findet eine irreversible Umwandlung der α - in die β -Modifikation statt. Das β - Si_3N_4 wird während der Sinterung durch Kristallisation aus der Schmelzphase gebildet. Die kinetischen Mechanismen sowie die thermodynamischen Bildungs- und Umwandlungsparameter werden ausführlich in [3; 4; 5; 7; 8] diskutiert. Dabei reichern sich die Sinteradditive in einer amorphen, kristallinen oder teilkristallinen Korngrenzphase (KGP) zusammen mit oxynitridischen und silikatischen Anteilen an. Vereinfacht können gesinterte Si_3N_4 -Keramiken daher als zwei- oder mehrphasige Kompositmaterialien bezeichnet werden, in welchen die idiomorphen β - Si_3N_4 -Körner in einer Matrix aus KGP kristallisieren [3].

Eine Besonderheit stellt die Löslichkeit von Al und O im Si_3N_4 -Gitter dar [3; 9; 10; 11; 12]. Im β - Si_3N_4 können Si- und N-Ionen durch Al- und O-Ionen ersetzt werden. Strenggenommen wäre es korrekt, in diesem Zusammenhang bereits vom sogenannten β -SiAlON zu sprechen, da die chemische Zusammensetzung dies impliziert. In einigen Arbeiten wird daher auch auf diese Bezeichnung zurückgegriffen [11; 13; 14]. Durch die beschriebene Substitution kommt es zu einer Mischkristallbildung mit folgender, stöchiometrischer Zusammensetzung [10]:



Der zu dieser Mischkristallbildung führende Prozess kann durch nachfolgende Reaktion dargestellt werden, die die partielle Reduktion von Al_2O_3 zu AlN und die anschließende Einbindung ins β - Si_3N_4 -Kristallgitter beschreibt [3; 10]:



Dabei kann eine Löslichkeit von $z \approx 4,2$ erreicht werden. Dieser Wert stellt die obere Löslichkeitsgrenze dar, während für die kontinuierliche Mischbarkeit, in Abhängigkeit von Temperatur, Druck sowie verfügbarem Al und O, gilt:

$$0 \leq z \leq 4,2 \quad (\text{Gl. 2.2 b})$$

Dabei verändern sich die kristallographischen Eigenschaften des $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ nur insofern, als dass bis zum Erreichen der Löslichkeitsgrenze die Gitterparameter a und c mit zunehmendem z -Wert größer werden, während die Dichte der Mischkristalle bis etwa $z = 4,0$ abnimmt. Die Abhängigkeit der Gitterparameter vom z -Wert wird in **[10]** als nachfolgend dargestellter, linearer Zusammenhang beschrieben, der auf der Vegard'schen Regel **[15; 16]** beruht, bei dem für $z > 4,2$ eine Sättigung zu beobachten ist (Standardabweichungen in Klammern angegeben):

$$a = 0,7603(6) + z \cdot 0,00296(4) \text{ nm} \quad (\text{Gl. 2.3 a})$$

$$c = 0,2907(8) + z \cdot 0,00255(6) \text{ nm} \quad (\text{Gl. 2.3 b})$$

Nach Gl. 2.1 und 2.2 a verändern sich auch Menge und Zusammensetzung der KGP, was die Eigenschaften der Keramik beeinflusst. In zahlreichen früheren Arbeiten verschiedener Autoren wurden die Auswirkungen der Verwendung unterschiedlicher Sinteradditive und -bedingungen auf die Eigenschaften wie Korrosions- sowie mechanisches und chemisches Verhalten der dicht gesinterten Si_3N_4 -Keramiken in diversen Umgebungen beschrieben **[3; 12; 17; 18; 19; 20; 21; 22; 23; 24; 25; 26; 27; 28; 29; 30; 31]**. Eine ausführliche Übersicht über wichtige Zusammensetzungen und daraus resultierende Werkstoffe haben PETZOW UND HERRMANN **[3]** sowie RILEY **[8]** zusammengestellt.

Zahlreiche mikrostrukturelle Untersuchungen von Si_3N_4 -Keramiken ergaben drei voneinander abgrenzbare Bereiche, die sich in Si_3N_4 -Kristalle, einer sekundären Phase (KGP) in den Tripelpunkten und Taschen zwischen den Si_3N_4 -Körnern und einem intergranularen Film (IGF) an den Grenzflächen zweier direkt benachbarter Si_3N_4 -Körner differenzieren lassen **[3; 8; 10; 11; 21; 32]** (Abb. 2.2). Die Si_3N_4 -Kristalle weisen eine unregelmäßig im Raum verteilte, chaotische Anordnung auf. Einregelungen oder Vorzugsorientierungen der Kristalle in der Matrix treten dabei nicht auf **[3]**. Mit zunehmendem z -Wert kann jedoch eine Vergrößerung der $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -

Kristalle beobachtet werden. Es wird davon ausgegangen, dass ab Additivgehalten von etwa 6 Gew.-% eine durchgehende, zusammenhängende KGP existiert, die sich in den Korngrenzwickeln und Tripelpunkten zwischen den Si_3N_4 -Kristallen anreichert. Nach German [33], zitiert in [12], bildet die KGP ein dreidimensionales Netzwerk, sobald die Dihedralwinkel der Kornflächen in den Winkeln weniger als 60° aufweisen.

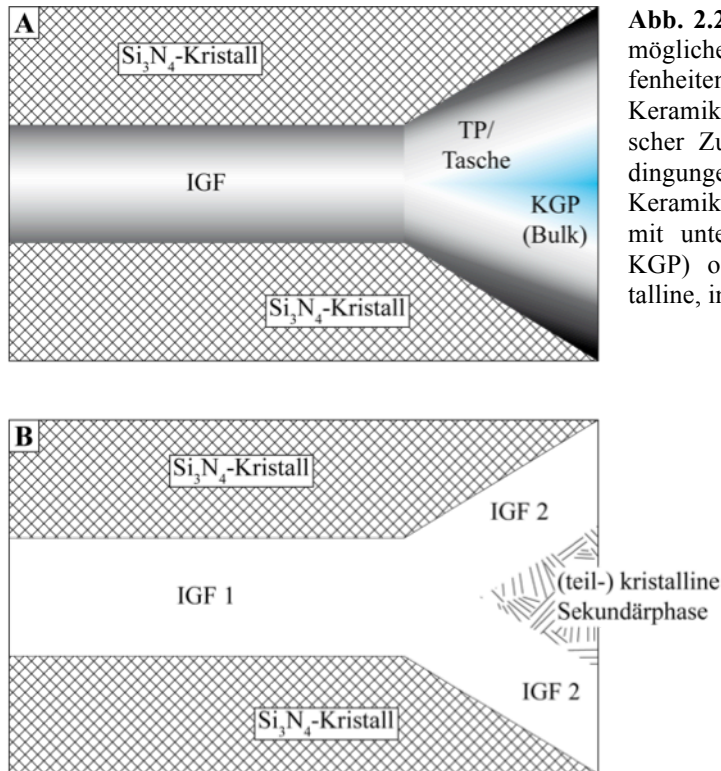


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der möglichen, mikrostrukturellen Beschaffenheiten von flüssigphasengesinterten Keramiken, nach [32]; je nach chemischer Zusammensetzung und Sinterbedingungen bilden sich bei Si_3N_4 -Keramiken (A) gläserne Sekundärphasen mit unterschiedlichen Bereichen (IGF, KGP) oder (B) gläserne oder teilkristalline, intergranulare Phasen

Si_3N_4 -Keramiken sind sehr hart (Mohshärte ca. 9, ca. 2000 HV). In Abhängigkeit der Sinteradditivzusammensetzungen zeigt das Material eine gute chemische Resistenz gegen die meisten sauren und basischen Medien, worüber in den vergangenen Jahren zahlreiche Arbeiten veröffentlicht wurden (s. Kap. 2.2.2.).

Unter Normalatmosphäre beginnt Si_3N_4 bei Temperaturen ab etwa 1700°C zu sublimieren (in Si und N_2), weshalb der Sinterprozess bei erhöhtem N_2 -Druck bis zu 100 bar (GPSN) oder 2 kbar (HIP) und Temperaturen bis etwa 2000°C stattfindet, um der Zersetzung entgegenzuwirken. Daher liegt das Temperaturmaximum für die Einsatzfähigkeit von Si_3N_4 -Keramiken unter Normaldruck bei etwa 1700°C .

Tab. 2.1: Zusammenfassung der Eigenschaften von α - und β -Si₃N₄ (Auszug aus [3])

		α -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄
Raumgruppe		P31c	P6 ₃
Gitterparameter	<i>a</i> (nm)	0,7818(3)	0,7595(1)
	<i>c</i> (nm)	0,5591(4)	0,29023(6)
Dichte [g · cm ⁻³]		3,18	3,20
Wärmeleitfähigkeit [W · (mK) ⁻¹]		110 – 150	180 [001] 68 [100]

2.1.1.3. Si₃N₄ als Werkstoff

Bevorzugt werden Si₃N₄-Keramiken im Maschinenbau verwendet, wo sie als Konstruktionswerkstoff für Bauteile in Motoren und Turbinen z.T. extremen Bedingungen ausgesetzt sind. Teilweise werden sie auch wegen ihrer hohen Resistenz gegen Abrasion und ihres geringen Gewichts eingesetzt. Üblich ist ebenso die Verwendung als Metallbeschichtung sowie als Material für die Herstellung hochwertiger Werkzeuge und Werkzeugteile wie z.B. Wendeschneidplatten.

Da bereits geringe Veränderungen der Pulverzusammensetzung zu drastischen Veränderungen der Materialeigenschaften führen können, ist die Verwendung hochreiner Edukte im Herstellungsprozess unerlässlich [34]. Geringe Kontaminationen der Edukte können in Extremfällen in totalem Materialversagen resultieren. Dies erklärt die vergleichsweise hohen Kosten für Si₃N₄-Keramiken und daraus hergestellte Werkstücke.

Hierin ist ein deutlicher Widerspruch erkennbar, der aus der Herstellung der Keramiken resultiert. Die theoretisch höchste physiko-chemische Belastbarkeit von Si₃N₄ würde ohne zusätzliche Beimischung von Sinteradditiven erreicht. Die Notwendigkeit, zur Verdichtung des Materials Sinteradditive zu verwenden, führt hingegen zu einer Herabsetzung dieser Eigenschaften [35].

2.1.2. Siliziumcarbid (SiC) - Überblick

Im Rahmen dieser Arbeit fanden SiC-Keramiken nur in einem Experiment Verwendung, weshalb sie hier nur kurz dargestellt werden. Natürlich vorkommendes SiC ist selten und kommt als sogenanntes Moissanit vor [36]. Die Gruppe der Siliziumcarbide umfasst die wichtigsten, nichtoxidischen Keramiken, die heutzutage in großem Umfang Verwendung finden. Typisch für SiC ist seine große Polytypie. Die unterschiedlichen Phasen unterscheiden sich in ihrem Atomaufbau, sind sehr zahlreich und auf vielfältige Bildungsprozesse zurückführbar. Im Werkstoffbereich sind dadurch SiC-basierte Materialien möglich, die den Anforderungen entsprechend exakt angepasst produziert werden können.

Zwei grundsätzliche Modifikationen sind bekannt: eine (1) kubische Tieftemperatur- (β -SiC) und eine (2) hexagonale Hochtemperaturmodifikation (α -SiC). Die Umwandlungstemperatur von der einen (1) zur anderen (2) Phase liegt bei etwa 2100 °C. In handelsüblichem SiC überwiegt meist die α -Phase, geringe Anteile an kubischer β -Phase sind jedoch üblich. Wie beim Si_3N_4 ist der atomare Aufbau des SiC durch seinen stark kovalenten Charakter bestimmt. Die kovalente Bindung bewirkt auch hier eine tetraedische Koordination. Die Tetraeder bilden Schichten, deren Stapelfolge in großer Anzahl variabel ist [2].

Unter O_2 -Atmosphäre reagiert SiC auch bei höheren Temperaturen relativ oxidationsbeständig, da es wie Si_3N_4 eine passivierende SiO_2 -Schutzschicht ausbildet. Bei geringen O_2 -Partialdrücken bildet sich bei Temperaturen ab 1600 °C $\text{SiO}(\text{g})$; das SiC wird rasch verbrannt. Bei hoher Temperatur (2830 °C) unter Schutzgas oder im Vakuum zersetzt sich SiC; eine Schmelzbildung findet nicht statt.

SiC ist extrem hart und weist eine gute Wärmeleitfähigkeit auf. Eine Besonderheit stellt die Eigenschaft als Halbleitermaterial dar, was durch den Einbau von Fremdatomen ins Kristallgitter ermöglicht wird. In [2] wird ausführlich dargestellt, mit welchen Elementen dotiert werden muss, um n- oder p-leitendes SiC zu erhalten.

Je nach Herstellungstechnik werden SiC-Keramiken in unterschiedliche Klassen unterteilt. Das Acheson-Verfahren (zitiert in [2]) stellte bei der technischen Herstellung von SiC-Keramiken lange Zeit die gängige Methode dar. Dabei reagieren

Quarzsand und Petrolkoks bei Temperaturen zwischen 2000 und 2300 °C gemäß nachfolgend aufgeführter Gleichung:



Die Reaktion ist keine reine Festphasen-Reaktion, sondern geschieht z.T. über die Gasphase, was sich an den gut ausgebildeten, oft idiomorphen Kristallen erkennen lässt (Online-Datenbank der Deutschen Keramischen Gesellschaft).

2.2. Korrosion

Der Korrosionsbegriff steht allgemein für eine oberflächliche, chemische und physikalische Oberflächenreaktion eines Festkörpers mit seiner Umgebung, welche eine Degradation des Materials zur Folge hat [37]. Diese Oberflächenreaktion ist bedingt durch das Ungleichgewicht zwischen Umgebung und Oberfläche des Festkörpers. Bekannte Beispiele hierfür sind Rostbildung auf Eisen- und Stahlteilen oder die Verwitterung von Beton. Abgesehen von Edelmetallen wie Gold (Au) oder Platin (Pt) sind die meisten metallischen und nichtmetallischen Feststoffe korrosionsanfällig. Natürlich spielen Aspekte wie Zusammensetzung des korrodierenden Mediums (pH-Wert), Temperatur und Zeit eine entscheidende Rolle bei allen Korrosionsprozessen. Somit stellt die Korrosionsanfälligkeit eines Festkörpers nicht nur eine Materialeigenschaft dar, sondern spiegelt auch immer Systemeigenschaften wider [37].

2.2.1. Allgemeiner Überblick zur Korrosion

Prinzipiell führt Korrosion zu einer Veränderung der ursprünglichen Materialeigenschaften und schwächt diese ab. Das Material wird anfälliger für physikalische und chemische Angriffe aus der Umgebung, was meist einhergeht mit geringerer Festigkeit und Härte, einer verminderten Bruchzähigkeit sowie höherer Anfälligkeit für abrasive Angriffe. Korrosion bedeutet also eine Degradation der Materialeigenschaften. Dabei dringt die Korrosion meist von der Materialoberfläche ins Innere vor; im Legierungsbereich ist allerdings auch Korrosion von Innen heraus möglich [38]. Daher lassen sich Korrosionsspuren üblicherweise zunächst an der Oberfläche betroffener Körper feststellen, z.B. durch Pitbildung.

Korrosion ist umgebungsabhängig; sie lässt sich in umweltbedingte und technische Korrosion unterscheiden. Zur umweltbedingten Korrosion kann auch im weiteren Sinne z.B. die natürliche Verwitterung von Gesteinen gerechnet werden. Als umweltbedingt ist eine Korrosion dann einzustufen, wenn das Material allein durch seine Exposition in der Umgebung eine oberflächliche Veränderung erfährt, also ohne zusätzliche, technische Komponente. Hierbei wirken vor allem die Atmosphäre

und / oder ein mikrobieller Befall korrosiv auf den Festkörper. Von technischer Korrosion ist die Rede, sobald der Festkörper durch Exposition in einer technischen Umgebung korrosiv verändert wird. Die DIN EN ISO 8044 beschränkt den Begriff der Korrosion auf metallische Bauteile und damit auf die technische Korrosion. Die darin beschriebenen Mechanismen entsprechen aber genau einzelnen Aspekten der gängigen Lehrmeinung. Diese beschreibt Festkörper-, Flüssigkeits- und Gasreaktionen, thermisch bedingte oder durch Schmelzen verursachte Korrosion sowie Strahlungskorrosion.

Es lassen sich grundsätzlich zwei Klassen von Korrosion unterscheiden [37; 39]:

1. aktive Korrosion
2. passive Korrosion

Ein aktiver Korrosionsprozess ist in der Regel durch Materialverlust, bzw. -abtrag gekennzeichnet. Der Festkörper verliert Material an seine Umgebung, wodurch seine Masse abnimmt. Meist geht aktive Korrosion einher mit einer Volumenabnahme des korrodierten Festkörpers. Sie tritt in unterschiedlichen Erscheinungsformen zutage, je nach Umgebungsbedingungen und Beschaffenheit des Materials. Die Erscheinungsformen aktiver Korrosion sind in Abb. 2.3 in Anlehnung an [24; 38] schematisch dargestellt.

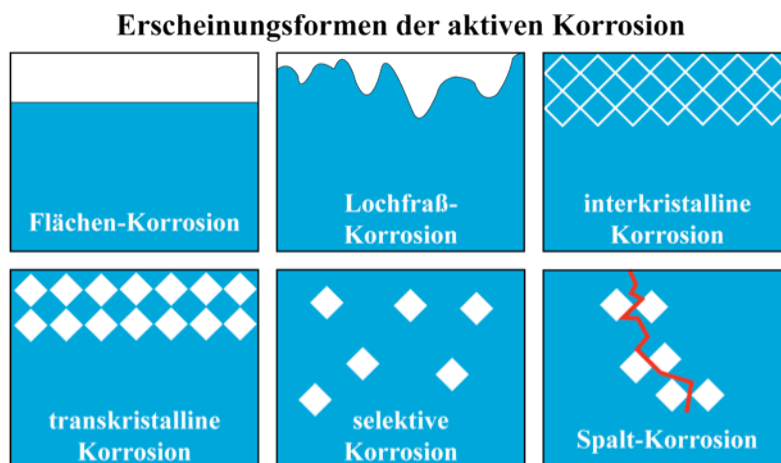


Abb. 2.3.: Erscheinungsformen der aktiven Korrosion (aus [24; 38])

Die in Abb. 2.3 dargestellten Skizzen zeigen zudem, auf welchen Wegen der korrosive Angriff ins Material vordringen kann. Eine jeweilige Abschätzung, mit welchen korrosiven Erscheinungsformen gerechnet werden kann, erlaubt eine ungefähre Vorhersage zur Lebensdauer eines Materials, abhängig von seiner Zusammensetzung und Struktur sowie dem Korrosionsmedium und der Umgebung. Dabei wirken sich die unterschiedlichen Korrosionsformen auch unterschiedlich auf die Materialeigenschaften aus. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich Erscheinungsformen wie Lochfraß (Pitbildung), trans- oder interkristalline Korrosion deutlich dramatischer auf die generelle Haltbarkeit eines Materials auswirken, als z.B. die meist recht gleichmäßig vordringende Flächen-Korrosion oder die eventuell nur sehr lokal auftretende Spalt-Korrosion, zumal eine exakt homogen verlaufende Flächen-Korrosion nur an einphasigen Materialien stattfinden kann. Sobald eine zweite Phase (z.B. KGP) hinzukommt, ist diese Erscheinungsform unwahrscheinlich.

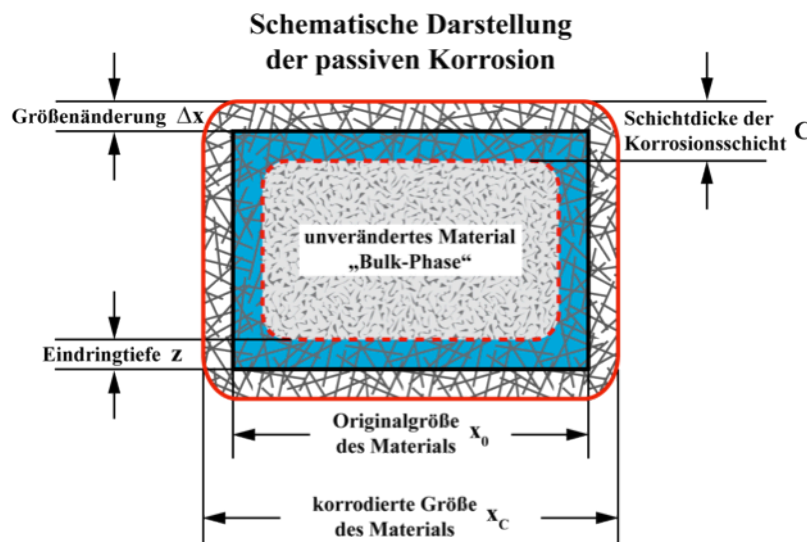


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der passiven Korrosion und dadurch bedingter Dimensionsänderungen (nach [39])

Im Gegensatz zum Materialverlust der aktiven Korrosion geht die passive Form meist mit der Neubildung einer kondensierten oder anders gearteten Phase auf der Materialoberfläche einher. Diese passive Korrosion ist in der Regel mit einer Volumen- und Gewichtszunahme assoziiert (Abb. 2.4). Häufig kann eine Schutzwirkung durch die Bildung der neuen Phase beobachtet werden. Diese wirkt dann passivierend und bremst den Korrosionsfortschritt. Typisch für solche korrosionsbedingten, homogen

gewachsenen Schutzschichten sind z.B. SiO_2 oder Al_2O_3 . Im Fall von Al_2O_3 führt das Wachstum der Oxidschicht zu einer Reaktion gemäß:



Das reaktionsfreudige Al reagiert mit dem O, aber die Bildung der Oxidschicht verhindert weitere Oxidation. Dieser Aspekt einer möglichen Schutzwirkung durch passive Korrosion findet im technischen Alltag eine breite Anwendung. Auf der anderen Seite kann passive Korrosion auch eine fatale Auswirkung auf das Material zeigen. Poröse, risshaltige oder schaumige Schichten bieten keine Schutzwirkung vor dem Transport der Reaktanden. Die so gebildeten Korrosionsschichten weisen meist ein hohes Maß an Heterogenität auf. Rostbildung sei hierfür als Beispiel genannt. Die Oxidation kann bis zur vollständigen „Verrostung“ eines Werkstücks fortschreiten, wodurch es völlig unbrauchbar würde. Diese Beispiele zeigen, dass passive Korrosion nicht nur durch Schichtbildung auf der Materialoberfläche, sondern auch durch Eindringen ins Material gekennzeichnet sein kann.

2.2.1.1. Korrosionskinetik

Ob innerhalb bestimmter Umgebungen überhaupt die Möglichkeit einer Korrosion gegeben ist, wird durch thermodynamische Parameter bestimmt. Eine Reaktion kann nur ablaufen, wenn die freie Enthalpie ΔG negativ ist. Korrosionskinetische Betrachtungen erlauben hingegen Aussagen über die Geschwindigkeit der ablaufenden Korrosionsreaktionen. In den meisten Fällen darf davon ausgegangen werden, dass aktive und passive Korrosion an einem Festkörper zeitversetzt oder auch zeitgleich ablaufen. Zudem sind unterschiedliche Erscheinungsformen der Korrosion an einem Material häufig zu beobachten. Dies impliziert, dass korrosionskinetische Betrachtungen meist komplex sind. Einem korrosiven Angriff liegen üblicherweise mehrere Reaktionen und Stofftransportvorgänge zugrunde, die von Einflussfaktoren der Umgebung anhängig sind. Korrosionskinetiken erlauben die Abschätzung und Berechnung von Korrosionsraten, Stofftransport, Massenänderung sowie Bildungs- und Änderungsraten von Schichten und Schichtdicken als zeitabhängige Größen und lassen sich vereinfacht durch das in Abb. 2.5 dargestellte

Schema veranschaulichen [37; 39]. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch den jeweils langsamsten Schritt definiert. Zur Bestimmung von Korrosionskinetiken sind Versuchsaufbauten unter Steady-State-Bedingungen empfehlenswert, da reaktionsbestimmende Parameter und physikalische Randbedingungen so optimal eingestellt, überwacht und reproduziert werden können [12; 24; 40]. Ferner erlauben diese Aufbauten, die Variablen der umgebenden Einflussfaktoren so gering wie möglich zu halten. So kann mit einem entsprechenden Versuchsaufbau z.B. die Bildung von Konzentrationsgradienten im umgebenden Medium minimiert oder verhindert werden.

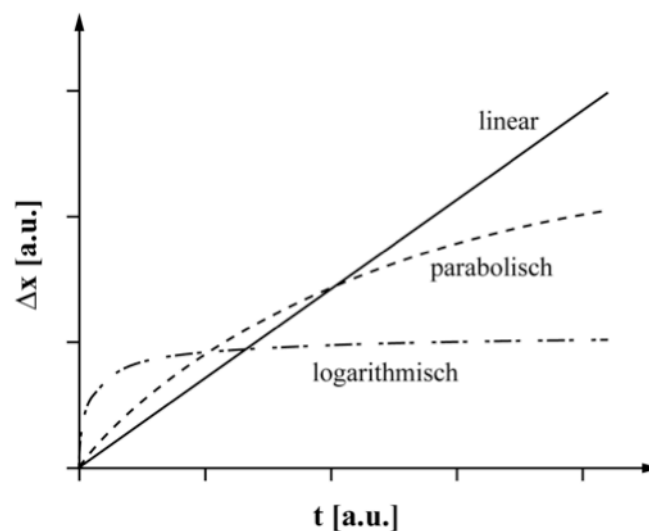


Abb. 2.5: Schema möglicher Korrosionskinetiken, die bei der Korrosion von Festkörpern auftreten können [37, 39]

Bei der aktiven Korrosion unter Steady-State-Bedingungen sind in der Regel die Parameter Reaktionsgeschwindigkeit und Diffusion im umgebenden Medium reaktionsbestimmend. Als Bezugsfläche dient hierbei die Oberfläche der korrodierten Bereiche des betreffenden Körpers. Im einfachsten Fall (homogene, flächige Korrosion; s. Abb. 2.3) findet ein linearer Prozess mit einem gleichbleibenden Massenfluss (Diffusion) an der Grenzfläche (= Oberfläche des Körpers) zum Medium statt. Diese Form der Diffusionskontrolle kann durch das erste Fick'sche Gesetz dargestellt werden:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial l} \quad (\text{Gl. 2.6})$$

J = Massenfluss

D = Diffusionskoeffizient

C = Konzentration

l = Diffusionsweglänge

Bei dem hier dargestellten Fall sind die Diffusionsweglänge sowie der Gradient konstant. Es muss also bei gleichbleibenden Bedingungen von einer linearen Massen- und / oder Größenänderung Δx des Körpers ausgegangen werden. Die damit verbundene, lineare Form der Massen-, bzw. Größenänderung des Körpers Δx ergibt sich aus:

$$\Delta x = k_l \cdot t \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Δx = Massen- / Größenänderung

k_l = lineare Ratenkonstante

t = Zeit

Die Linearität dieser Beziehung ändert sich, sobald die eine der konstanten Größen in Gl. 2.6 variabel wird. Dies ist z.B. dann gegeben, wenn die Korrosion über Kanäle (Risse, Korngrenzen etc.) ins Innere eines Materials vordringt und sich so Konzentrationsgradienten und Diffusionswegänderungen ergeben. Änderungen thermodynamischer Zustände während des Korrosionsprozesses führen ebenso zu Abweichungen vom linearen Verhalten. Auch variable Viskositäten des umgebenden Mediums können zu einem nichtlinearen Massenfluss führen.

Durch die Schichtbildung an den Oberflächen unterliegt die passive Korrosion meist einer komplexeren Kinetik [24; 37; 39]. Das Schichtwachstum ändert Diffusionsweglängen, Konzentrationsgradienten oder Durchlässigkeiten des Materials. In besonderen Fällen kann eine Korrosion durch die korrosionsbedingte Schichtbildung völlig zum Erliegen kommen. Eine lineare (einfache) Korrosionskinetik ist nur dann wahrscheinlich, wenn die Korrosion schnell verläuft und die sich bildende Schicht kein Diffusionshindernis darstellt. Im Anfangsstadium eines Korrosionsprozesses kann eine lineare Korrosionskinetik daher in den meisten Fällen angenommen werden. Durch Schichtwachstum und Massenzunahme ist Δx hier positiv.

Im späteren Verlauf ist oftmals eine Änderung des Korrosionsverhaltens erkennbar. Nach einer anfangs schnellen Korrosion ist häufig eine Verlangsamung mit steigender Korrosionsdauer zu beobachten [12; 18; 24; 40; 41; 42]. Unter der Annahme, dass sich eine homogene Schicht bildet, ist eine kontinuierlich abnehmende Wachstumsrate der Schicht wahrscheinlich. Das Schichtwachstum kommt aber nicht zum Erliegen, so dass die Diffusionsweglänge zwar zunimmt, sich in Abhängigkeit von der Wachstumsrate jedoch verlangsamt. Diese Situation einer diffusionskontrollierten Reaktion kann durch eine parabolische Beziehung beschrieben werden, welche sich auch aus dem ersten Fick'schen Gesetz ableiten lässt. Die lineare Ratenkonstante k_l aus Gl. 2.7 wird durch eine parabolische Ratenkonstante k_p ersetzt, welche die Einheiten $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Δx als Schichtdicke) oder $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ (Δx als Massenzunahme) besitzt [37]:

$$(\Delta x)^2 = k_p \cdot t \quad (\text{Gl. 2.8 a})$$

oder

$$\Delta x = \sqrt{k_p \cdot t} \quad (\text{Gl. 2.8 b})$$

Falls im Verlauf des passiven Korrosionsprozesses ein nahezu vollständiges Erliegen der Reaktion eintritt, kann von einer weitgehenden Blockade der Diffusion ausgegangen werden. Ein typisches Beispiel hierfür wäre die Oxidation von Al, bei der auf der Metalloberfläche eine dünne, diffusionshemmende Al_2O_3 -Schicht als Reaktionsprodukt gebildet wird. Diese verhindert effektiv ein weiteres Vordringen der Korrosionsreaktion ins Materialinnere. Das zugrunde liegende mathematische Prinzip ist ein logarithmisches Gesetz mit der logarithmischen Ratenkonstante k_{\log} [37]:

$$\Delta x = k_l + k_{\log} \cdot \log(t) \quad (\text{Gl. 2.9})$$

In der Realität kommt es häufig zur Überlagerung von Kinetiken oder zu kinetischen Brüchen, bei denen ablaufende, reaktionskinetische Prozesse durch andere abgelöst werden. Hierdurch ist die tatsächliche Reaktionskinetik oft deutlich komplexer, als es die relativ einfachen, mathematischen Konstruktionen darstellen [37; 39]. Das gilt auch für die meisten Korrosionsprozesse, die in geschlossenen oder halbgeschlossenen Systemen stattfinden, also nicht unter Steady-State-Bedingungen. Hier

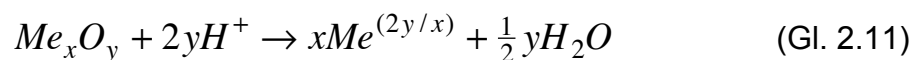
können zahlreiche Änderungen an Systemparametern erwartet werden: Konzentrationsdifferenzen in Reaktand und Korrosionsmedium, Änderung(en) der Diffusionskoeffizienten, Sättigungseffekte und Ausfällungen sowohl auf der Oberfläche des Reaktanden als auch im Korrosionsmedium und damit verbundene Beeinflussung der Diffusionsprozesse etc. Eine häufig vorkommende Überlagerung von Kinetiken besteht in einem kombinierten linearen und parabolischen Reaktionsverhalten gemäß [37; 41]:

$$\Delta x = k'_p \cdot \sqrt{t} + k_l \cdot t \quad (\text{Gl. 2.10})$$

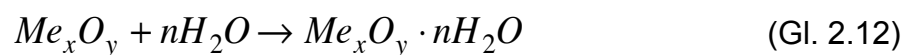
2.2.2. Korrosion von Si₃N₄-Keramiken in wässrigen Lösungen

Die meisten Korrosionsmodelle beruhen auf Daten, die durch entsprechende Experimente mit Metallen gewonnen wurden. In guter Näherung bis Übereinstimmung sind diese auch auf korrosive Prozesse an keramischen Werkstoffen anwendbar. Mehr noch als bei Metallen kann ein korrosiver Angriff auf keramische Materialien zu einer völligen Degradation des Werkstoffs bis hin zu seiner Zerstörung führen. Im Gegensatz zu Metallen ist bei den meisten Keramiken während des Korrosionsprozesses keine Änderung des Oxidationszustandes der beteiligten Komponenten zu beobachten (abgesehen von elektrisch leitenden oder leitfähigen Keramiken). Den korrosiven Prozessen liegen Säure-Base-Reaktionen (1), Hydratisierung von Metalloxiden (2) oder die Hydrolyse von kovalenten Bindungen (3) zugrunde [12; 41]:

1. Säure-Base-Reaktionen:



2. Hydratisierung von Metalloxiden:



3. Hydrolyse kovalenter Bindungen (am Beispiel von Si₃N₄):



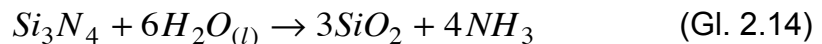
Im Hinblick auf spätere Anwendungen wurde in zahlreichen Arbeiten gezeigt, dass viele Keramiken und Gläser, insbesondere auch Si_3N_4 -Keramiken, anfällig für unterschiedliche Korrosionsangriffe durch Säuren, Basen, Salzlösungen und hydrothermale Behandlungen sind [12; 17; 18; 22; 23; 25; 29; 30; 43; 44; 45; 46]. Der korrosive Angriff erfolgt meist auf die sekundäre Phase des keramischen Werkstoffes, also auf die amorphe oder teilmineralisierte KGP und dringt entlang dieser anfälligen Bereiche in die Keramik vor, da sie in der Regel eine geringere Stabilität besitzt als die Körner. Besonders anfällig für säurebedingte Korrosionsprozesse sind flüssigphasengesinterte Keramiken wie Si_3N_4 , LPSSiC oder AlN. Hier sind Parameter wie pH-Wert, Temperatur, Zusammensetzung und Konzentration der Säuren sowie die Zusammensetzung der sekundären Phase in den Tripelpunkten maßgeblich für die korrosive Wirkung des Mediums auf die Keramiken [20]. Im Fall hydrothermalen Korrosion sowie unter Beteiligung von im Korrosionsmedium enthaltenen Flouridionen konnten Auflösungen der Korngrenzfilme und damit auch Heraus- und Auflösung ganzer Si_3N_4 -Körner beobachtet werden [17; 24; 30]. Nur wenige Autoren haben sich speziell mit dem Korrosionsverhalten der Si_3N_4 -Kristalle an sich beschäftigt [47].

Die Ergebnisdarstellungen von Literaturwerten sind häufig mit Vorsicht zu genießen, da die vorhandenen Informationen oftmals nur ein unzureichendes Bild der Gesamtsituation liefern. So ist bei einem Vergleich der Daten darauf zu achten, inwieweit sich die Zusammensetzungen der sekundären Phasen vom einen zum anderen Fall unterscheiden. Ferner ist zu beachten, dass häufig auf nicht näher charakterisierte, kommerzielle Werkstoffe zurückgegriffen wurde. Bei der Beschreibung von Korrosions- und Reaktionsmechanismen und der Modellierung von Korrosionsprozessen wird oftmals ein reduzierter Datensatz mit wenigen Messungen zur Interpretation verwendet, wodurch mehrere Deutungen möglich sein können. Häufig wurden die Verhältnisse der Volumina zwischen den Proben und Korrosionsmedien so gewählt, dass bei ausreichend starker Korrosion Sättigungseffekte im Korrosionsmedium auftraten, wodurch es zu Ausfällungen oder sogar Rückdiffusion der gelösten Stoffe in die Keramik kam. Bei Versuchen, die unter gaspermeablen Bedingungen stattfanden, wurde in keinem Fall eine Evaporationskorrektur durchgeführt. Trotzdem wird in der folgenden Zusammenstellung der

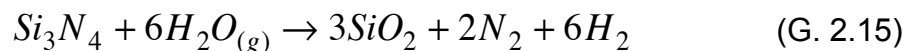
Literaturdaten nicht näher auf solche Problematiken eingegangen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde aber versucht, diese Umstände soweit wie möglich zu berücksichtigen.

2.2.2.1. Hydrothermalkorrosion von Si₃N₄-Keramiken

Unter hydrothormaler Korrosion ist ganz allgemein die Korrosion bei neutralem pH-Wert in deionisiertem Wasser oder Wasserdampf zu verstehen. Hier ist die Temperatur des Mediums ursächlich für den korrosiven Angriff auf Si₃N₄-Keramiken. Druckunterschiede können sich auf den korrosiven Prozess mindernd oder verstärkend auswirken. Hierbei werden sowohl Korngrenzphasen als auch die Si₃N₄-Körner an sich durch die hydrothermale Einwirkung degradiert. Die hydrothermale Korrosion von reinen Si₃N₄-Pulvern in reinem Wasser kann wie folgt beschrieben werden [47]:



Unter der Einwirkung höherer Drucke in gasförmigem Wasser kann die Degradation wie folgt ablaufen [48]:



Bei hohen Drücken und Temperaturen zeigen die Si₃N₄-Körner z.T. erhebliche Löslichkeit in reinem Wasser. Es konnte beobachtet werden, dass bei Temperaturen um 200 °C bis zu 30 % eines Si₃N₄-Pulvers innerhalb von 24 h umgesetzt wurden [47]. Dabei zeigten Reaktionen bei höherem Druck auch die höheren Umsetzungs-raten. Die Reaktion kann durch Temperaturerhöhung noch deutlich beschleunigt werden. Erst wenn der kritische Punkt von Wasser erreicht wird, nimmt die Reaktionsrate auf Grund des Phasenübergangs wieder ab.

Deutliche Degradationserscheinungen sind bereits bei Temperaturen ab ca. 130 °C erkennbar. Die Löslichkeit von SiO₂ erhöht sich ab dieser Temperatur drastisch. Da es in jeder Si₃N₄-Keramik zumindest als Bestandteil der Korngrenzfilme zwischen den Si₃N₄-Körnern, meist aber auch in der KGP enthalten ist, setzt die korrosive Degradation durch hydrothermale Einwirkung an diesen Bereichen der Keramik an.

In [49] werden die Ergebnisse hydrothermaler Korrosion bis 300 °C beschrieben. Dort stellt die Temperatur des Mediums, neben der Materialzusammensetzung, den maßgeblichen Parameter dar.

In Abhängigkeit von Materialzusammensetzung, Druck und Temperatur treten ganz unterschiedliche, korrosive Angriffe in Erscheinung. Es kann zur vollständigen Auflösung der KGP aus amorphem SiO₂ kommen, wodurch das Gerüst aus Si₃N₄-Körnern freigelegt wird. Diese lösen sich anschließend aus dem Gefüge [50]. Mit Y₂O₃, Al₂O₃, bzw. MgO additivierte Keramiken zeigten Lochfraßerscheinungen [24; 51]. Vereinzelt kam es zur Ausbildung locker aufliegender Korrosionsschichten [24; 52]. Dabei konnte beobachtet werden, dass bevorzugt Si in Lösung ging, während sich die Metalle in den Korrosionsschichten anreicherten. Von HERRMANN ET AL. [26] wurde beobachtet, dass Keramiken, die mit MgO additiviert wurden, hydrothermal stärker angegriffen wurden, als mit Y₂O₃ und Al₂O₃ additivierte Keramiken.

2.2.2.2. Korrosion in Basen

Die korrosive Einwirkung durch basische Medien zeigt zunächst ähnliche Auswirkungen auf die Keramik, wie Korrosion unter sauren Bedingungen. Auch Basen greifen die Tripelpunkte der KGP in der Keramik an, allerdings ohne die intergranulare Phase zwischen den Körnern zu beeinträchtigen. Es erfolgt auch kein korrosiver Angriff auf die Körner [53; 54]. Dadurch bleibt ein vergleichsweise stabiles, offen poröses Gerüst aus Basiskeramik bestehen, bei dem die Si₃N₄-Körner durch den intergranularen Film (IGF) miteinander verbunden bleiben.

In [55], zitiert in [12], wird postuliert, dass der Korrosionsprozess in einem basischen Medium einer linearen Reaktionskinetik folgt. Hinweise auf Änderungen der Korrosionsmechanismen wie Passivierung oder der Wechsel zu einer diffusionskontrollierten Reaktion konnten nicht gefunden werden. Diese Beobachtungen wurden unabhängig von Temperatur und Konzentration des basischen Mediums gemacht.

Hingegen stellte SEIPEL [24] fest, dass nach seinen Korrosionsexperimenten in 1 M NaOH (90 °C) keine eindeutig zuzuordnenden Metallionen (Y, Al, Mg) sowie Si durch eluatchemische Analysen im Korrosionsmedium nachweisbar waren. Andererseits

machte er deutlich, dass der korrosive Angriff auf die Keramiken durch Zunahme der Basenkonzentration verstärkt werden konnte.

2.2.2.3. Korrosion unter sauren Bedingungen

Korrosionsversuche an Si_3N_4 -Keramiken wurden bereits unter sehr unterschiedlichen Bedingungen mit variabel konzentrierten Korrosionsmedien durchgeführt. Über Korrosion in sauren Medien wurde in vielen Arbeiten berichtet. Dabei lag der Fokus meist auf solchen Säuren, die in der technischen Applikation häufiger anzutreffen sind: H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , HF . Die Datenlage ist umfangreich und deckt nahezu den gesamten Bereich der Korrosion von Siliziumnitriden in diversen Mineralsäuren und wässrigen Lösungen mit niedrigen pH-Werten ab [12; 17; 18; 19; 20; 22; 23; 24; 25; 26; 27; 29; 30; 40; 41; 46; 52; 56; 57; 58; 59]. Die korrosiven Auswirkungen organischer Säuren hingegen wurden kaum untersucht.

Die Versuche erfolgten an zahlreichen, unterschiedlich konturierten Proben (Plättchen, Biegestäbe, Kugeln, Quader, Würfel, Zylinder etc. bis zu einigen cm^3 Körpervolumen) über Zeiträume von wenigen Stunden bis hin zu 20 oder mehr Tagen Auslagerungsdauer. Dabei wurden die Proben sowohl unter Durchflussbedingungen (Steady-State) als auch in geschlossenen Systemen unter veränderlichen Bedingungen ausgelagert. Die Konzentrationen der Korrosionsmedien variierten dabei von wenigen mmol über 12 M H_2SO_4 bis zu 22 M HF .

Die Intensitäten korrosiver Angriffe durch Säuren sind entgegen möglicher Erwartungen nicht abhängig von den Säurekonzentrationen. Vielmehr nimmt der korrosive Charakter der Säure bis zu einer bestimmten Konzentration zu. Darüber haben die meisten Autoren Abschwächungen der Korrosionsintensitäten mit zunehmender Auslagerungsdauer festgestellt. Diese werden allgemein mit Passivierungseffekten begründet und sind auf die Bildung sogenannter Korrosionsschichten mit diffusionshemmender Wirkung zurückführbar. Damit geht in der Regel auch der Übergang von reaktions- zu diffusionskontrollierter Korrosion einher. Auch komplexere Reaktionsabläufe wurden beschrieben.

Bei Auslagerungsversuchen in H_2SO_4 und HCl wurden maximal schädigende Säurekonzentrationen von 1 N ermittelt [12; 17; 18; 20; 24; 29; 30; 40; 41; 52]. Die Autoren führten die Versuche in unterschiedlichen Temperaturbereichen durch, die zwischen Raumtemperatur (RT) und 101 °C lagen. Dabei zeigte sich, dass gerade durch Auslagerung in höher temperierten Säuren die Korrosionsreaktionen durch Bildung passivierender Korrosionsschichten abgebremst wurde oder auch ganz zum Erliegen kam. Niedriger temperierte Auslagerungsversuche führten bei gleicher Konzentration meist nicht zur Bildung dieser diffusionshemmenden Schichten, so dass der Effekt der Passivierung hier nicht festgestellt wurde.

Im Rahmen der dargestellten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass das Korrosionsverhalten der Keramiken besonders durch ihre mikrostrukturelle Beschaffenheit beeinflusst wurde. SATO ET AL. [29] sowie SHIMADA UND SATO [30] führten die Versuche an verschiedenen Si_3N_4 -Keramiken durch, die sich jeweils durch ihre sekundären Phasen (KGP) unterschieden: (1) amorph, (2) teils amorph und teils kristallin, (3) kristallin. Mit ihren Auslagerungsversuchen in verschiedenen konzentrierten HCl -Lösungen kamen sie zu dem Ergebnis, dass die Auflösungsrate der KGP mit zunehmender Kristallinität abnimmt. Additivfrei gesinterte HIP- Si_3N_4 -Keramiken wiesen hingegen praktisch keine korrosionsbedingten Schädigungen und Massenverluste auf. Den Übergang von reaktions- zu diffusionskontrollierter Korrosion konnten sie dabei auch beobachten. Als maximalen Grenzwert für eine dauerhaft ablaufende, reaktionskontrollierte Korrosion postulieren sie eine Konzentration von 1 N HCl (= 1 M). Besonders ab Konzentrationen von 5 M HCl wurde eine deutliche Diffusionskontrolle beobachtet. Ferner konnten sie in ihren Versuchen herausarbeiten, dass die additivfrei gesinterten Keramiken gegenüber den additivierten Si_3N_4 -Keramiken durch HF besonders stark angegriffen wurden. Gegenüber Korrosion in HCl , durch welche bevorzugt die in der KGP angereicherten Metalle in Lösung gingen, konnte bei den Versuchen in HF auch eine Herauslösung von Si festgestellt werden. Im Gegensatz zu den anderen anorganischen Säuren ist HF in der Lage, auch die Korngrenzfilme zwischen einzelnen Si_3N_4 -Körnern aufzulösen. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch BELLOSI ET AL. [22], die die stärkere korrosionsbedingte Degradation auf die Bildung schwerlöslicher YOF-Phasen innerhalb der Korrosionszonen zurückführten.

Ein Zusammenhang zwischen dem Anteil und der Zusammensetzung der KGP einerseits und der Korrosionsanfälligkeit der Keramiken in sauren Umgebungen andererseits konnte von diversen Autoren nachgewiesen werden. So wird in [17] dargestellt, dass die korrosive Degradierbarkeit der Keramiken mit steigendem KGP-Anteil zunimmt. Dies kann insbesondere dann beobachtet werden, wenn die KGP ein dreidimensionales Netzwerk von Tripelpunkten bildet, was u.a. auch auf die Größe und Form von Dihedralwinkeln zurückgeführt wird. Außerdem spielt offensichtlich der SiO_2 -Gehalt in der KGP eine entscheidende Rolle im Korrosionsverhalten der Keramiken. Höhere SiO_2 -Gehalte bedingen eine bessere Korrosionsresistenz in sauren Medien, bedeuten aber auch höhere Anfälligkeit in basischen Umgebungen. Die Abhängigkeit der Korrosionsanfälligkeit von KGP-Anteil und –Zusammensetzung konnte auch in [24; 40] gezeigt werden. Die Autoren bestätigen auch den Korrosionsfortschritt vor allem entlang der KGP-Tripel. Das geringer additivierte Material zeigte deutlich geringere Korrosionsfortschritte. Hier wurde vermutet, dass geringere Additivgehalte in höheren SiO_2 -Anteilen in der KGP resultieren, wodurch die Korrosionsbeständigkeit erhöht würde.

Um den Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und mikrostruktureller Beschaffenheit der Keramik auf der einen und ihrer Korrosionsresistenz auf der anderen Seite systematisch darstellen zu können, haben SCHILM ET AL. [19; 20] in einer sehr umfassenden Studie eine Reihe von Ergebnissen veröffentlicht, die nicht zwangsläufig auf höhere Korrosionsanfälligkeiten mit zunehmendem KGP-Anteil schließen lassen. Sie konnten deutlich machen, dass auch bei steigendem KGP-Anteil eine Verringerung der Korrosionsanfälligkeit möglich ist, sofern bei sonst gleichbleibender Zusammensetzung der Sinteradditive der SiO_2 -Gehalt der KGP steigt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass mit steigendem SiO_2 -Gehalt auch die Anzahl der netzwerkbildenden SiO_4 -Tetraeder steigt, wodurch die Stabilität der amorphen Phase deutlich zunimmt. Im Umkehrschluss kann dadurch abgeleitet werden, dass eine Zunahme netzwerkmodifizierender Ionen wie Y^{3+} , Mg^{2+} oder Al^{3+} (kann sowohl als Netzbildner wie auch als –modifizierer agieren) die Korrosionsstabilität der Keramik negativ beeinflusst. Hinzu kommt die Beobachtung, dass mit steigendem SiO_2 -Gehalt in der KGP der häufig auftretende, kinetische Bruch von überwiegend reaktions- zu überwiegend diffusionskontrollierter

Korrosionskinetik ausbleibt, so dass der Korrosionsverlauf einer linearen Kinetik zu folgen scheint.

Neben der Beschaffenheit der KGP sind vor allem die Temperatur und chemische Eigenschaften der Korrosionsmedien entscheidende Parameter zur Korrosionsbeeinflussung. In diesem Fall ist die Säurekonzentration der bedeutende, chemische Einflussfaktor. Abgesehen von Auslagerung in HF zeigen übliche Mineralsäuren wie HCl, HNO₃ oder H₂SO₄ ähnliche, korrosive Auswirkungen auf Si₃N₄-Keramiken. Dabei finden sich in der Literatur auch Ähnlichkeiten in der Temperaturabhängigkeit von Korrosionsreaktionen. Zahlreiche Ergebnisse der unterschiedlichen Autoren stimmen zudem mit geringen Abweichungen darin überein, dass eine „Optimalkonzentration“, bzw. ein optimaler Konzentrationsbereich zwischen etwa 1 und 2 M Protonenkonzentration den größten, korrosiven Schaden an den Keramiken verursacht. In Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration lassen sich außerdem kinetische Brüche im Korrosionsverhalten beobachten, die unabhängig voneinander von mehreren Autoren beschrieben wurden. Übereinstimmung besteht bei den meisten Autoren auch im Hinblick auf das zeitliche Auftreten dieser kinetischen Brüche nach einer bestimmten Auslagerungsdauer.

Das grundsätzlich abweichende Korrosionsverhalten in HF hängt mit der hohen Komplexstabilität von [SiF₆]²⁻ zusammen. Diese führt zur Auflösung der Si-O-Bindungen innerhalb der KGP-Tripel und der intergranularen KGP. Die Bildung diffusionshemmender Korrosionsschichten bleibt daher aus oder wird zumindest stark eingeschränkt. Beobachten lässt sich dies an den mehrfach gemessenen, zumeist linearen Korrosionskinetiken, die durch die reaktionskontrollierte Auflösung der KGP erklärbar sind [22; 29; 59]. Durch eine Y-haltige KGP kann der Korrosionsprozess in HF jedoch gegenüber additiv- und / oder Y-freien Keramiken deutlich verlangsamt werden. In vereinzelt Quellen wird die Bildung von Schutzschichten aus unlöslichem YF₃ oder YO₂ auf den Oberflächen Y-haltiger Keramiken postuliert [22; 31].

In weit größerem Umfang wurde das Korrosionsverhalten von Si₃N₄-Keramiken in HCl- und H₂SO₄-Lösungen untersucht. Einige Autoren beschrieben auch das Verhalten der Keramiken in H₃PO₄ und HNO₃ [23; 58; 60; 61]. Bis auf PO₄³⁻ und F⁻ wirkt sich keiner der anionischen Teile der jeweils verwendeten Säure auf das

Korrosionsverhalten der Keramiken aus. Besonders bei Y-haltigen Keramiken ist auch der Phosphatrest in der Lage, schwerlösliche Phosphatkomplexe mit Y zu bilden.

Die Abhängigkeit des Korrosionsverhaltens der Keramiken von Temperatur und Konzentration des Auslagerungsmediums wurde umfassend illustriert; hier liegen zahlreiche Ergebnisse von unterschiedlichen Autoren vor. Grundsätzlich konnte eine Passivierung bei erhöhten Auslagerungstemperaturen beobachtet werden [12; 18; 24; 40; 41], die sich, unabhängig von der Säureart, als kinetischer Bruch nach etwa 25 – 50 h Auslagerungsdauer bemerkbar machte. Dieser Effekt konnte auch bei geringer temperierten Auslagerungsversuchen in HCl beobachtet werden, trat dort allerdings erst nach längerer Auslagerungsdauer von etwa 100 h auf [26]. Je nach Säureart variieren aber die Temperaturen, bei denen dieser Effekt auftritt. So beobachteten MONTEVERDE ET AL. [23] den charakteristischen kinetischen Bruch bereits bei 40 °C für H₂SO₄, HNO₃ und HCl, allerdings bei jeweils 3,6 M Protonenkonzentration. SEIPEL [24] ermittelte die Änderung reaktionskinetischer Bedingungen in 1 N H₂SO₄ bei Auslagerungstemperaturen um 90 °C. Versuche in 70 °C H₂SO₄ verliefen mit linearer Reaktionskinetik über die gesamte experimentelle Dauer, was unter ähnlichen Bedingungen auch die Arbeit von SCHILM [12; 19; 41] bestätigte.

Die zahlreichen Quellen belegen die Komplexität dieses Sachverhalts. Repräsentative und reproduzierbare Ergebnisse wurden postuliert, jedoch auf unterschiedliche Weise gewonnen. Zusammenfassend lässt sich darstellen, dass Si₃N₄-Keramiken in wässrigen Lösungen von Mineralsäuren sehr ähnliche Korrosionseigenschaften aufweisen. Abweichendes Verhalten wird nur bei Auslagerung in HF und H₃PO₄ beobachtet, da hier die anionischen Säurereste als Komplexbildner wirken und den Korrosionsfortschritt so zum Teil massiv beeinflussen. Infolge der Ausbildung diffusionshemmender Korrosionsschichten („Schutzschichten“) kann bei Protonenkonzentrationen ab etwa 1 M ein Passivierungseffekt festgestellt werden, der die Korrosionsreaktion deutlich abmindert oder sogar vollständig zum Erliegen bringt. Bei langer Auslagerung wird deutlich, dass geringer konzentrierte Säuren einen größeren Korrosionsschaden an den Werkstoffen verursachen können, da der Passivierungseffekt dort ausbleibt. Höhere Auslagerungstemperaturen bewirken zunächst eine starke Material–

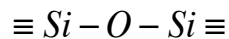
schädigung, die durch erheblichen Massenverlust deutlich wird. Reaktionskinetische Brüche zeigen aber deutlich den Übergang der grenzflächenkontrollierten (reaktionskontrollierten) zur diffusionskontrollierten Korrosion, die in erheblich niedrigeren Korrosionsraten resultiert. Die meisten Autoren stellen einen Zusammenhang zwischen der Korrosion von Si_3N_4 -Keramiken in sauren Medien und Glaskorrosion her, da in den meisten Fällen nur die in der Regel amorph ausgebildete KGP durch den korrosiven Angriff degradiert wird.

2.2.3. Glaskorrosion

Zur Vervollständigung der beschriebenen Prozesse im Rahmen der Keramikkorrosion folgt ein kurzer Überblick über die Zusammenhänge der Glaskorrosion. Dieser Teil wird nicht die gesamte, komplexe Thematik der Glaskorrosion umfassen; dazu sei auf die gute Verfügbarkeit umfangreicher Literaturquellen verwiesen. Um die Prozesse und Mechanismen der Glaskorrosion darstellen zu können, ist es erforderlich, die Struktur von Glas etwas genauer zu beleuchten. Die Glasstruktur kann allgemein als ein zufällig im Raum orientiertes, durchgängiges Netzwerk beschrieben werden [45; 62; 63]. Diese Darstellung ist natürlich als sehr vereinfacht anzusehen. Tatsächlich ist die amorphe Struktur sehr komplex, da sie im Gegensatz zur Fernordnung in Kristallen durch ihre Nahordnung charakterisiert und dadurch sehr unregelmäßig aufgebaut ist. Bei der Zusammensetzung der Gläser fungieren einige der Kationen, in Abhängigkeit von Ladung, Größe und Koordinationszahl, als sogenannte Netzwerkbildner. Hierzu gehören u.a. Si, P, B oder Al, welche die Bindungen innerhalb des Netzwerks verstärken [62; 64]. Als Netzwerkmodifizierer werden die Elemente bezeichnet, welche die Bindungen im Glasnetzwerk schwächen, z.B. Alkalien oder Lanthanoide. Zu den Elementen, die sowohl den Netzwerkbildnern als auch den –modifizierern zugerechnet werden, gehören u.a. Al, Ti und Zr, welche in der modernen Glas- und Keramikindustrie wichtige Rollen spielen.

Die Bindungen innerhalb des Glasnetzwerks bestehen aus Ionen- und kovalenten Bindungen, welche in einer Art Mischbindung miteinander verbunden sind [45]. Die

grundlegenden Struktureinheiten in Silikatgläsern werden aus Si-Tetraedern gebildet, die durch Siloxan-Brücken miteinander verbunden sind [45; 62; 63; 65]:



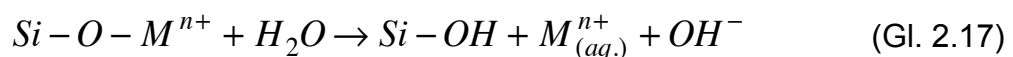
Reines Silikatglas weist eine hohe chemische Widerstandsfähigkeit auf, ist aber hinsichtlich der technischen Handhabung limitiert. Es hat einen relativ hohen Schmelzpunkt und lässt sich nur in einem engen Applikationsbereich verwenden. Durch Beimischungen von Metalloxiden werden die Möglichkeiten der Glasherstellung und -verwendung deutlich erweitert. Hierbei wird jedoch auch die Korrosionsresistenz der Gläser herabgesetzt. Klassisch ist die Beimengung von Na₂O, wobei Na als Netzwerkmodifizierer die Bindungen innerhalb des Glasnetzwerks schwächt. Eine Beimengung von Al kann hingegen bindungsverstärkend wirken, da es ebenso wie Si Tetraeder bilden kann, die ins Glasnetzwerk integriert werden [66].

Lokale Inhomogenitäten durch heterogene Elementverteilungen innerhalb des Glasnetzwerks können zu einem mehrphasigen System führen. Hierdurch besteht die Möglichkeit, dass einige Bereiche des Glases höhere Anfälligkeiten für Korrosions- oder Lösungsprozesse aufweisen als andere. Als Beispiel für die glasige KGP in den Si₃N₄-Keramiken sei hierfür auf Kap. 2.1.1.2. verwiesen: die sekundäre KGP besteht meist aus zwei oder drei voneinander abgrenzbaren Phasen. In den Tripelpunkten reichern sich die netzwerkmodifizierenden Sinteradditive an, wodurch diese Bereiche die geringste Resistenz gegenüber Korrosion zeigen. Die intergranulare KGP stellt den zweiten Bereich innerhalb des Glases dar, der weniger korrosionsanfällig ist. Dieses Beispiel verdeutlicht, dass auch in einem homogen wirkenden Glas die Mikroheterogenitäten das Korrosionsverhalten von Gläsern beeinflussen. Die schwächeren Bereiche stellen die reaktionskontrollierenden Phasen im Glas während ablaufender Korrosionsprozesse dar [45].

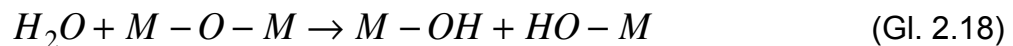
Erfolgt nun ein korrosiver Angriff auf das Glas, werden zuerst die Bereiche degradiert, in denen die netzwerkmodifizierenden Bestandteile vermehrt angereichert sind. Es kommt durch die Herauslösung der betreffenden Kationen zur lokalen Schwächung des Glasnetzwerks durch die Entstehung poröser Bereiche. Die einzelnen Abfolgen einer Glaskorrosion können sequentiell oder parallel erfolgen und beeinflussen sich gegenseitig [67]. Grundsätzlich müssen auch hierbei die möglichen

Einflussfaktoren wie Temperatur, pH-Wert, chemische Zusammensetzung von Glas und Medium, strukturelle Beschaffenheit des Glases, Hydrodynamik, Abrasion etc. berücksichtigt werden. Alle diese Faktoren beeinflussen das Korrosionsverhalten von Glas auf sehr unterschiedliche Art und Weise. Aufgrund des enormen Informations- und Literaturumfangs zur Glaskorrosion in wässrigen Lösungen werden an dieser Stelle nur Aspekte dargestellt, die für diese Arbeit Relevanz haben.

Drei prinzipielle Reaktionstypen charakterisieren die Glaskorrosion in wässrigen Lösungen [67]. Durch Interdiffusionsprozesse werden netzwerk wandelnde Bestandteile durch Protonen oder andere in Lösung befindliche Kationen ersetzt. Mit zunehmendem Gehalt an netzwerk wandelnden M^{n+} -Ionen und somit gleichzeitiger Verringerung des SiO_2 -Gehaltes ist ein rapider Anstieg der Auflösungsraten zu verzeichnen [68]. Hierbei handelt es sich um den ersten Reaktionstyp [67]:



Bei Hydrolysereaktionen reagiert Wasser mit Metall-Sauerstoffverbindungen, wobei es sich um den zweiten Reaktionstyp handelt:



Bei der Hydratisierung dringt Wasser ins Glasnetzwerk ein. Dabei behält das Wasser seine vollständige Molekülstruktur. Die Hydratisierung stellt den dritten Reaktionstypen dar. Alle drei Reaktionstypen beeinflussen sich gegenseitig. Demnach finden Austauschprozesse statt, durch welche es zur Bildung mehrerer Schichten infolge der Korrosion kommen kann. GRAMBOW [45] veranschaulicht die Schichtbildung und die daraus resultierenden Teilbereiche innerhalb des angegriffenen Glases in Abb. 2.6 schematisch. Dabei wurde diese Abbildung leicht verändert, da das Original mit Natrium als netzwerk wandelnder Bestandteil nur ein spezifisches Metall enthält. Um eine allgemeinere Gültigkeit der Abbildung zu erreichen, wurde Na durch allgemein netzwerk wandelnde Metalle M ersetzt.

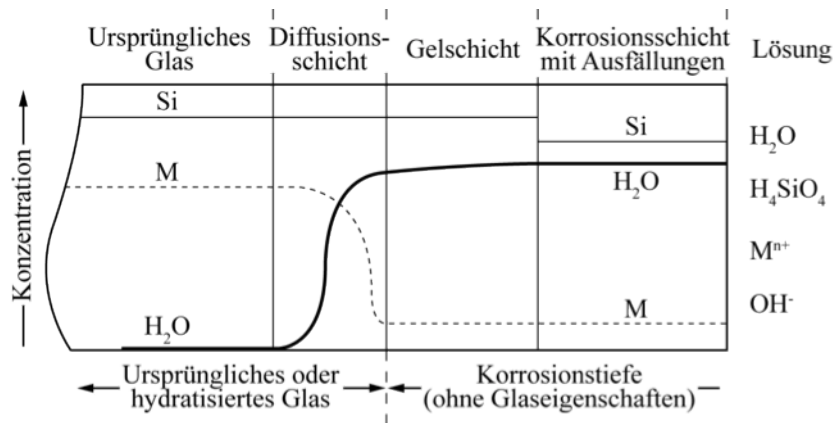


Abb. 2.6: Rekonstruktion der schematischen Darstellung von Korrosionsschichten in Silikatgläsern nach [46]; in der ursprünglichen Abbildung wurde Na als netzwerk-wandelndes Metall dargestellt; hier wurde zur allgemeineren Darstellung M gewählt, um die netzwerk wandelnden Eigenschaften auch anderer Metalle schematisch zu berücksichtigen

Die für Abb. 2.6 ursächlichen Prozesse sind zunächst eine Hydratisierung des Glasnetzwerks, ohne dass es zur Auflösung des dreidimensionalen Netzwerks kommt. Es bildet sich eine Diffusionsschicht aus, welche noch typische Glaseigenschaften aufweist. Daran schließt oftmals eine hydrolisierte SiO_2 -Schicht an, die bereits nahezu vollständig frei von netzwerk wandelnden Metallionen ist. Die eigentlichen Glaseigenschaften liegen in dieser Schicht, die auch als Gelschicht oder Gelphase bezeichnet wird, nicht mehr vor. Über diese Gelschicht findet der Transport der diffundierenden Ionen zwischen Diffusionsschicht und Lösung statt. HERRMANN ET AL. [17] haben gezeigt, dass sich die Diffusionskoeffizienten der wandernden Ionen in einer solchen Gelschicht zeitabhängig verringern können. Die Diffusion wird verlangsamt oder kann sogar völlig blockiert werden, was als Passivierung bezeichnet wird. Sättigungseffekte oder geringe Löslichkeit von z.B. Hydroxiden am Kontakt zwischen Glas und Lösung können zur Bildung einer weiteren Schicht an der Glasoberfläche führen. Auch diese Schicht kann diffusionshemmend wirken [69].

Eine ausführlichere Darstellung zur Bildung möglicher Korrosionsschichten lieferten HENCH UND CLARK [70] (Abb. 2.7). Demnach kommen unterschiedliche Formen von Oberflächen vor, die charakteristisch für Silikatgläser und ihre verschiedenen Zusammensetzungen sind. Jede dieser Oberflächen interagiert individuell mit korrosiven Umgebungen, wodurch es zur Ausbildung von fünf verschiedenen

Erscheinungsformen des Glasangriffs kommt. Dies wird im sehr häufig zitierten Schema (Abb. 2.7) anschaulich dargestellt.

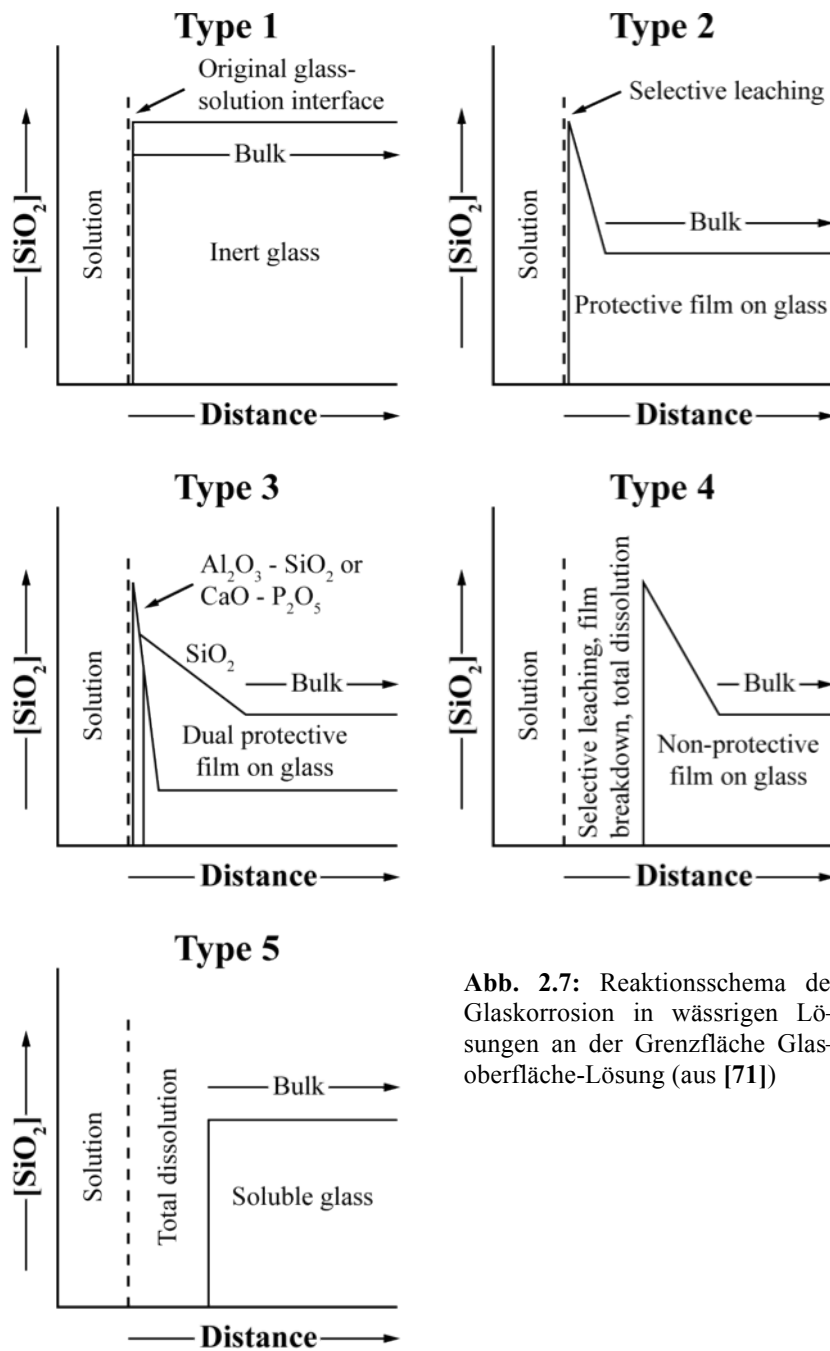


Abb. 2.7: Reaktionsschema der Glaskorrosion in wässrigen Lösungen an der Grenzfläche Glasoberfläche-Lösung (aus [71])

1. Bildung einer dünnen Hydratationsschicht mit ausgezeichneter Schutzwirkung; es finden kaum Austauschprozesse zwischen der Glasoberfläche und der Umgebung statt.

2. Bildung einer Hydratations- und einer darunter befindlichen, alkaliarmen Schicht mit guter Schutzwirkung, besonders in neutralen und sauren pH-Bereichen (pH <9,0); geringe Auslaugungsraten.
3. Bildung von mehrlagigen Reaktionsschichten, bei denen im Verlauf der Korrosion eine Veränderung der Austauschprozesse stattfindet; langsame Ausbildung von Schutzschicht(en), die passivierend wirken können – dieses Modell entspricht dem in Abb. 2.6 [45] dargestellten.
4. Auflösung bei gleichzeitiger Beibehaltung einer silikatischen Schicht, allerdings mit unzureichender Schutzfunktion, wegen geringer Silikatkonzentration; es finden weiterhin Auslaugungsprozesse statt, bis hin zur vollständigen Auflösung des Glases.
5. Vollständige Auflösung, da die Auslaugungsraten so hoch sind (Reaktion erfolgt daher sehr schnell), dass sich keine Reaktionsschichten ausbilden können.

Die von verschiedenen Autoren häufig dargestellten Parallelen zwischen Glas- und Korrosion finden ebenso ihre Entsprechung in den möglichen Reaktionskinetiken [18; 24; 26; 41; 71]. Die in Kap. 2.2.1.1. aufgeführten, reaktionskinetischen Prozesse sind auch auf die Glaskorrosion übertragbar.

Bisher wurde hier nur das Korrosionsverhalten silikatischer Gläser dargestellt. Da die im vorliegenden Fall verwendeten Si_3N_4 -Keramiken aber mit einer Additivkombination aus dem Y-SiAlON-System versetzt wurden, soll an dieser Stelle auch das Korrosionsverhalten oxinitridischer Gläser kurz beleuchtet werden. Neben O wird N als weiteres Anion in die oxinitridische Glasstruktur eingebaut. Dadurch liegen keine eindeutigen Bindungsverhältnisse mehr vor, wie es mit O als alleinigem Anion der Fall ist. Wegen der Dreifachbindungen der N-Atome können diese sowohl netzwerkbildende als auch –wandelnde Funktionen aufweisen [72; 73]. Von der Menge der eingebauten N-Atome und dem daraus resultierenden Verhältnis der O- / N-Bindungsarten hängt der Grad der Vernetzung innerhalb der Glasstruktur ab. Aus einem steigenden N-Anteil folgt eine höhere durchschnittliche Koordination der Nichtmetalle innerhalb des Netzwerks, verbunden mit einem höheren Vernetzungsgrad. Daher sind auch physikochemische Eigenschaften von

Oxinitridgläsern abhängig von O- / N-Verhältnissen [74; 75; 76; 77; 78; 79]. Gegenüber reinen Silikatgläsern dürften oxinitridische Gläser somit eine stärkere Korrosionsresistenz gegenüber wässrigen Lösungen innerhalb weiter pH-Bereiche aufweisen.

Netzwerkbildende oder –wandelnde Funktion besitzt auch Al, abhängig von seiner Koordination in der Glasstruktur. Ist es 4-fach koordiniert, verstärkt es durch seine netzwerkbildende Funktion das Glasnetzwerk; bei 5- oder 6-facher Koordination wirkt es netzwerk wandelnd [80]. Meist überwiegt die 4-fach koordinierte Form [81]. In Abhängigkeit der Konzentrationen weiterer Netzwerk wandler (M_2O , MO , M_2O_3) variiert jedoch der Anteil der 4-fach koordinierten Al-Spezies.

2.2.4. Biologische Korrosion von Gläsern

Da im Rahmen dieser Arbeit ein Großteil der Versuche die mikrobielle Korrosion der Si_3N_4 -Keramiken umfasste, stellen die Erkenntnisse aus zahlreichen Veröffentlichungen zum Thema „Biokorrosion von Gläsern“ eine wichtige Informationsquelle dar. Insbesondere die Biodegradation historischer Gläser wurde umfangreich untersucht. Ein biokorrosiver Angriff kann aber auf nahezu jede Glaszusammensetzung erfolgen. Dabei spielt besonders der Befall durch säurebildende „Schimmelpilze“ (*Fungi*) eine wichtige Rolle [82; 83; 84]. Häufig sind diese assoziiert mit Bakterien, die die biokorrosive Wirkung des mikrobiellen Befalls noch verstärken [85; 86]. STAUDIGEL ET AL. [87] konnten zeigen, dass eine biokorrosive Glasdegradation auch durch eine rein bakterielle Besiedelung verschiedener Glassubstrate (u.a. Borosilikatglas mit hohem Alkali- und Erdalkalianteil) möglich ist. Dabei führten sie u.a. Experimente mit einer *Cyanobacteria*-Spezies durch, welche innerhalb von 126 Tagen zu einer vollständigen Besiedelung der Glasoberfläche und Bildung eines Biofilms führte. Langzeitversuche (410 d) mit gefiltertem, unsterilem Meerwasser führten zu einer Besiedelung durch mindestens 4 unterschiedliche, nicht näher spezifizierte, gram-negative Bakterienstämme, die sich korrosiv auf das Glas auswirkten. Die befallenen Gläser bildeten entsprechend der oben in Kap. 2.2.3. dargestellten Mechanismen Korrosionsschichten im Kontaktbereich von Glas und Biofilm aus, welche eine diffusionshemmende Wirkung entwickelten. Allerdings

stellten sie auch dar, dass die korrosiven Angriffe auf das Glas meist lokal erfolgten und die Oberfläche keine gleichmäßigen Korrosionsspuren aufwies. Sie wiesen ferner nach, dass die Organismen das glasige Substrat auch als mögliche Nahrungsquelle nutzen können. Dabei sind die Organismen in der Lage, die benötigten Elemente direkt aus dem Glas zu metabolisieren, ohne dass zuvor erkennbare Lösungsprozesse stattfanden. Sie vermuten dahinter Desorptions-Sorptions-Prozesse oder die physische Aufnahme kleinster Glasfragmente mit selektiver Auslaugung der benötigten Substanzen.

Ähnliche Beobachtungen wurden auch von DREWELLO und seinen Mitarbeitern gemacht [82; 83; 86; 88]. Die überwiegend mit *Fungi* durchgeführten Experimente führten zu lokalen Korrosionsprozessen, die eindeutige Spuren auf den Glasoberflächen hinterließen. Dabei ließen sich hinsichtlich der Intensität korrosiver Angriffe Korrelationen zwischen der Glaszusammensetzung und dem mikrobiellen Wachstum herstellen. Historische Gläser mit höheren Gehalten mikrobiell verwertbarer Bestandteile wie Na, Ca, K, Mg, P und Fe wurden durch eine vergleichsweise starke Besiedelung durch Organismen auch schneller degradiert. Hingegen wurden Zusammensetzungen, die weniger verwertbare bis toxische Komponenten enthielten (optische und technische Gläser), weniger stark besiedelt. Trotzdem konnten auch auf ihnen Spuren mikrobieller Aktivität nachgewiesen werden. Besondere Resistenz gegen biologische Korrosion zeigten die Gläser, sobald sie REE, Ag, Ti oder größere Mengen an Al enthielten. Sie brachten die Korrosionsprozesse mit mikrobieller Säurebildung in Verbindung, wobei sie ausschließlich organische Säuren sowie Herauslösung der Kationen durch Chelatbildung als ursächlich für die korrosiven Prozesse beschrieben.

Gerade auf mittelalterlichen Gläsern einer schweizer Kirche konnten bis zu 20 verschiedene *Fungistämme* isoliert und identifiziert werden [84]. Neben der Bildung organischer Säuren konnten die Autoren auch die mikrobielle Bildung anorganischer Säuren beobachten. Sie wiesen jedoch auch nach, dass in einem ca. 5 mm breiten Bereich um die Glaseinfassungen aus einer Zinn-Blei-Legierung kein mikrobieller Bewuchs nachgewiesen werden konnte. Allerdings wird offen gelassen, ob hier ein Zusammenhang zwischen der toxischen Wirkung der Fassung und dem mikrobiellen Wachstum besteht. Es lassen sich jedoch Parallelen zu den Arbeiten von DREWELLO

und seinem Team feststellen. Hier wie dort wurden charakteristische Spuren mikrobieller Korrosion gefunden. Dabei handelt es sich vornehmlich um fadenförmige Auslaugungsspuren durch Hyphen sowie lokales Pitting.

KRUMBEIN ET AL. [85] untersuchten die Auswirkungen mikrobieller Besiedelung von historischen Gläsern im Allgemeinen. Sie stellten fest, dass die mikrobielle Aktivität zwei Effekte auf die Glasoberfläche ausübten:

1. Durch Biofilmbildung wurden Leitfähigkeit, Diffusivität sowie physikalisches Verhalten der Glasoberflächen im Hinblick auf umweltbedingte Einflüsse beeinträchtigt.
2. Mikroorganismen, die glasige oder kristalline Oberflächen besiedeln, sind in der Lage, spezifische Elemente wie P, K, Fe, Mn, Mg, Ca und einige Schwermetalle selektiv zu oxidieren, reduzieren oder komplexieren.

Dabei stellten sie in den Vordergrund, dass Mikroorganismen den Korrosionsprozess initiieren, bzw. beschleunigen. Beobachtete Biokorrosion an Festkörpern jeglicher Art setzte sich bisweilen sogar fort, wenn die Mikroorganismen zuvor abgetötet oder vom Substrat entfernt wurden. Als beachtlich kann die Fähigkeit der Mikroorganismen hervorgehoben werden, mit ihrer unterstützenden oder beschleunigenden Aktivität die „normalen“ Diffusionsreaktionen um 5 bis 6 Größenordnungen zu übertreffen. Ferner korrelierten sie die üblichen Spuren biologischer Korrosion an handelsüblichem Marmor mit denen auf glasigen Oberflächen und leiteten die Klassifikation des sogenannten „Biopittings“ an Glasoberflächen vom Marmor ab:

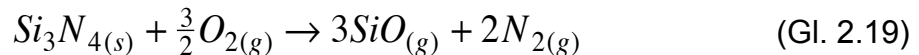
1. Micropitting: Ätzspuren in Mineralien oder Gesteinen, die durch einzelne Bakterien oder *Fungi* verursacht werden und nur mikroskopisch sichtbar gemacht werden können; entsprechen in ihrer äußeren Form dem Umriss einzelner Zellen, reichen recht tief ins befallene Material hinein und erreichen Durchmesser zwischen 0,5 und 5 μm .
2. Mesopitting: Ätzspuren der Fruchtkörper endolithischer Flechten oder von Hyphen-Bündeln epilithischer Flechten und *Fungi*, die taschenähnliche bis gangförmige Strukturen in der Glasoberfläche hinterlassen und zwischen 30 und 800 μm messen.

3. Macropitting: tritt nur in Kombination mit Micro- und Mesopitting auf; der Ursprung lässt sich nicht klar definieren; die Ätzspuren erreichen Größenordnungen zwischen 1 mm und maximal etwa 2 cm, wobei Macropitting auf Glasoberflächen Größen von 5 mm nicht übertrifft.

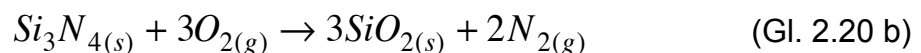
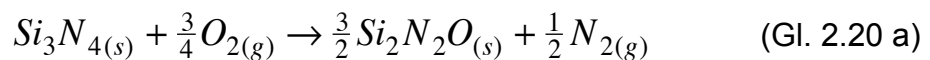
Nur KRUMBEIN ET AL. [85] betrachteten im Rahmen der hier diskutierten Arbeiten die Biokorrosion nicht als ausschließliches Resultat eines direkten Kontakts zwischen Organismen und Substrat. Alle anderen, hier zitierten Autoren beschreiben die Korrosion entweder als Ergebnis eines direkten Kontakts oder liefern keine weiteren Informationen zu diesem Teilaspekt.

2.3. Oxidation von Si₃N₄-Keramiken

Eine grundsätzliche Unterscheidung erfolgt zwischen aktiver und passiver Oxidation, die als eine Form der Korrosion betrachtet werden kann. Die aktive Oxidation ist gekennzeichnet durch einen Gewichtsverlust, da die Oxidationsprodukte umgehend von der Keramikoberfläche entfernt werden. Es werden gasförmige Reaktionsprodukte ohne Schutzwirkung vor weiterem oxidativen Angriff gebildet:



Demgegenüber zeichnet sich die passive Oxidation durch eine Massenzunahme aus. Oxidfreies Si₃N₄ bildet an Luft bei Raumtemperatur eine etwa 0,8 nm dicke, amorphe SiO₂-Schicht aus. Auch sonst bilden sich die festen Oxidationsprodukte auf der Si₃N₄-Oberfläche gemäß nachfolgender, zweistufiger Reaktion [8; 37; 89]:



Welche Phase letztlich gebildet wird, hängt nicht nur von der Temperatur ab, sondern auch vom O₂-Partialdruck (Abb. 2.8) [35]. Unter normalen, atmosphärischen Bedingungen dürfte so bis zu einer Temperatur von etwa 1800 °C reines SiO₂ gebildet werden.

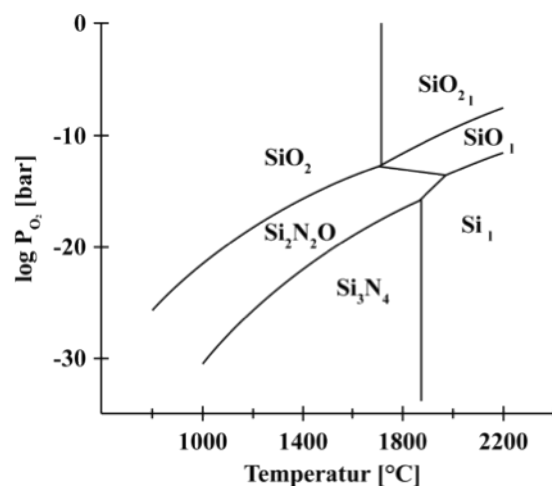


Abb. 2.8: Phasengleichgewichte im System Si-N-O [35]

Allgemein zeigen nichtoxidische, Si-haltige Materialien unter oxidierenden Bedingungen hohe Beständigkeit gegen oxidative Angriffe. Dieses Verhalten lässt sich auf die oberflächliche Ausbildung der SiO_2 -Schicht zurückführen, welche im Fall hoher SiO_2 -Reinheit eine sehr geringe O_2 -Permeabilität aufweist. Daher führt die passive Oxidation mit zunehmender Dicke der SiO_2 -Schicht zu einer Abnahme der Oxidationsraten des Substrates, wodurch sich die Reaktion mit fortlaufender Reaktionsdauer verlangsamt. Somit kann die hier gebildete SiO_2 -Schicht eine Schutzfunktion vor weiterer Oxidation ausüben. Dazu kommt die mögliche Bildung einer oxinitridischen Schicht zwischen der eigentlichen SiO_2 -Phase und dem Si_3N_4 (Gl. 2.20 a), für die eine zusätzliche, diffusionshemmende Wirkung auf O_2 angenommen wird [8; 90]. Allerdings besteht zwischen SiO_2 und $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ kein festes Verhältnis, wie thermodynamische Daten vermuten lassen, sondern es handelt sich um eine gradierte Oxinitridschicht, deren Zusammensetzung stufenlos von Si_3N_4 bis SiO_2 variiert [8; 91].

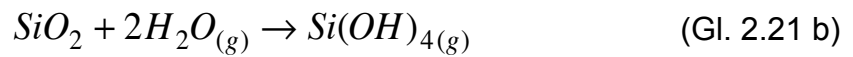
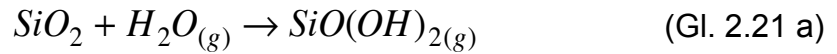
Die Beimengung von Sinteradditiven hingegen führt in der Regel zu einer Verringerung der Viskosität der Oxidschicht sowie zu einer erhöhten O_2 -Diffusivität. Hierdurch verschlechtern sich die Schutzigenschaften der Oxidschicht, wodurch weitere Oxidation erleichtert wird [3; 37; 92; 93; 94]. Daher weisen additivfreie, hochreine Si_3N_4 -Materialien wie CVD- Si_3N_4 (durch chemische Gasphasenabscheidung gewonnenes Si_3N_4) oder HIP-SN die besten Oxidationsbeständigkeiten auf, da sie sehr reine SiO_2 -Oxidschichten ausbilden, die als bestmögliche Schutzschichten dienen können. Die Bildung einer oxinitridischen Phase (Gl. 2.20 a), welche die SiO_2 -Schicht unterlagert, wird als abhängig vom Reinheitsgrad der Materialien diskutiert [37; 95]. In der Gegenwart von Sinteradditiven kann die Bildung einer $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -Zwischenschicht nicht beobachtet werden; dies bildet sich dann in den Korngrenzzwickeln der KGP [3; 94; 96] (s. auch Abb. 2.2).

In der Regel weisen additivierte Si_3N_4 -Keramiken deutlich komplexer zusammengesetzte Oxidschichten auf, die meist mit Additiven angereichert sind. Zusätzlich kann sich oberflächlich Cristobalit bilden [92; 94; 97]. Je nach Art und Zusammensetzung der Additive wird das Oxidationsverhalten der Keramiken erheblich beeinflusst. Enthält das Material einen Additivzusatz aus $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$, kann eine deutliche Zunahme der Oxidationsrate bereits ab 1350 °C beobachtet werden, wohingegen nur

mit Y_2O_3 additiviertes Material bis ca. 1500 °C oxidationsstabil ist [94; 98]. Grundsätzlich lässt sich postulieren, dass die Oxidation bei additivierten gegenüber den reinen Si_3N_4 -Materialien um etwa 250 °C niedriger einsetzt [37]. Gegenüber reinem Si_3N_4 , bei welchem die Oxidation an den Kornoberflächen stattfindet, treten oxidative Prozesse bei gesinterten und additivierten Keramiken auch in den oberflächennahen Zwickeln und Glastaschen der KGP auf [96]. Sofern Y oder REE als Sinteradditive zum Einsatz kommen, findet die Oxidation der Keramiken bei mittleren und höheren Temperaturen ab ca. 1100 °C in Assoziation mit einer Volumenzunahme der Oxidschicht statt [37; 96].

Die Bildung der silikatischen Oxidschicht kann zu einem Kationentransport von der tieferliegenden KGP an die Keramikoberfläche führen. Dort sind oxidationsbedingte Anreicherungen dieser Kationen, meist Metalle der Sinteradditive, häufig zu beobachten. Daraus resultieren oftmals Beschädigungen der Oberfläche sowie der tieferliegenden KGP durch Porenbildung. Entlang der Korngrenzen kann O in die tieferen Bereiche der Keramiken eindringen, wodurch oxidative Prozesse auch dort befindliche Si_3N_4 -Körner angreifen und degradieren können. Unterhalb der Keramikoberfläche können daher auch SiO_2 -Anreicherungen beobachtet werden, die wiederum eine Kationendiffusion an die Keramikoberfläche begünstigen [93; 94].

Aktive Oxidation findet normalerweise bei geringem O_2 -Partialdruck und hoher Temperatur statt. Übergänge von aktiver zu passiver Oxidation (und umgekehrt) hängen von den Umgebungstemperaturen und den O_2 -Partialdrücken ab [3; 37; 99]. Der Übergang von passiver zu aktiver Oxidation findet unter Normalatmosphäre bei etwa 1800 °C statt (s. Abb. 2.8), wobei der Beginn des Übergangs unter experimentellen Bedingungen bereits ab 1600 bis 1650 °C zu beobachten ist. In diesem Temperaturbereich kann eine beginnende Zerstörung der silikatischen Oxidschichten durch Blasenbildung und Exhalation gasförmiger Reaktionsprodukte auftreten. Je nach Zusätzen wie Y_2O_3 oder Al_2O_3 lässt sich dieser Effekt erst bei höheren Temperaturen bzw. geringeren Partialdrücken beobachten. Sind im Prozessgas noch zusätzliche Bestandteile wie z.B. Wasserdampf enthalten, setzt die aktive Oxidation bereits bei niedrigeren Temperaturen und höheren Partialdrücken ein. Dann reagiert die silikatische Oberfläche mit dem Wasser zu volatilen Hydroxiden [100]:



Den Oxidationsprozessen liegen unterschiedliche Kinetiken zugrunde, die im Prinzip mit denen korrosiver Mechanismen verglichen werden können. Am häufigsten folgt die Oxidation dem parabolischen Reaktionsmodell diffusionskontrollierter Prozesse [37]. Der einfachste Fall einer linearen Reaktionskinetik ist in der Regel mit aktiver Oxidation korrelierbar. Komplexere Kinetiken hängen meist mit der Bildung amorpher bis kristalliner Oxidationsschichten auf den Si_3N_4 -Körnern und -Keramiken zusammen und sind daher ausschließlich mit passiven Oxidationsmechanismen assoziiert. Brüche, Risse, Blasenbildung und weitere Beschädigungen der Oberfläche und der Oxidschicht resultieren in abweichendem Verhalten oder kinetischen Brüchen.

2.4. Aufgabenstellung und Motivation

Die Ergebnisse der Literaturlauswertung verdeutlichen, dass in der Vergangenheit umfangreiche Arbeiten im Hinblick auf das Korrosionsverhalten von Si_3N_4 -Keramiken in wässrigen Lösungen durchgeführt wurden. Zahlreiche Formen korrosiver Angriffe in Abhängigkeit von Parametern wie Materialzusammensetzung und Umgebungsbedingungen wurden beschrieben und ausführlich untersucht. Es konnte übereinstimmend gezeigt werden, dass die keramischen Materialien unter sauren Bedingungen in wässrigen Lösungen intensiver geschädigt wurden als unter pH-neutralen oder basischen Konditionen. Dabei erfolgten die korrosiven Angriffe meist auf die sekundär während des Sinterprozesses entstandene Korngrenzphase (KGP) der flüssigphasengesinterten Si_3N_4 -Keramiken. Aus diesem Grund wurden von zahlreichen Autoren Parallelen zwischen der Säurekorrosion an Keramiken und Glaskorrosion hergestellt. Als ein besonderes Merkmal saurer Angriffe auf Si_3N_4 -Keramiken und die meisten Gläser muss der Passivierungseffekt hervorgehoben werden, in dessen Folge sich die Korrosion verlangsamt oder ganz zum Erliegen kommt.

Zur biologischen Korrosion von Gläsern werden seit einigen Jahrzehnten immer wieder Arbeiten veröffentlicht, in welchen die Korrosionsmechanismen dargestellt und diskutiert werden. Obwohl schwerpunktmäßig die biologische Degradation historischer Gläser beleuchtet wird, zeigen die Autoren auch an „modernen“ Gebrauchs- und Spezialgläsern, dass ein mikrobieller Befall der Gläser durch *Fungi*, Bakterien oder Flechten in größerem Umfang erfolgen kann. Hier sind besonders zwei Mechanismen hervorzuheben, die die biologische Korrosion auszeichnet. Neben der biologisch induzierten, chemischen Korrosion, meist durch freigesetzte organische und anorganische Säuren, sind einige Organismen in der Lage, die benötigten Elemente aus dem Glasnetzwerk direkt zu extrahieren, ohne das Glas zuvor zu lösen. Hierfür werden zumeist verschiedene, komplexbildende Prozesse verantwortlich gemacht.

Es ist schon lange bekannt, dass reines Si_3N_4 in Pulverform bereits bei Raumtemperatur oxidiert und sich auf den Kornoberflächen dadurch dünne, wenige Nanometer dicke SiO_2 -Schichten ausbilden. Es konnte in zahlreichen Arbeiten aber auch gezeigt werden, dass oxidative Prozesse unter Hochtemperaturbedingungen

silikatische Schichten auf den Keramikoberflächen ausbilden. Dort reichern sich auch bevorzugt die in den KGPs enthaltenen Metalloxide an, die auf nachfolgende Korrosions- und Oxidationsprozesse unterstützend wirken können, wodurch die Keramik schneller und intensiver geschädigt wird. Einige Autoren gingen weiter, indem sie die Keramiken einer gezielten Korrosion aussetzten, damit diese eine oberflächliche Herauslösung der KGPs inklusive der netzwerkandelnden Metalle erfuhren. Anschließende Oxidationsversuche unter Hochtemperaturbedingungen erzeugten dann eine neue KGP, die annähernd rein silikatisch ausgebildet war. Damit erzielten sie zweiphasige Komposite aus Silikatglas und Basiskeramik, die sich gegenüber sauren Angriffen deutlich resistenter zeigten, als die „frisch“ gesinterten Keramiken. Die Kombination dieser Erkenntnisse und Ihre Anwendung zum Zweck einer möglichen Materialoptimierung ist vorrangiges Ziel dieser Arbeit. Es soll untersucht werden, ob sich die oberflächennahen Bereiche der Keramiken durch gezielte Korrosion in sauren und / oder mikrobiellen Milieus von den netzwerkandelnden Bestandteilen reinigen lassen, um in anschließenden Oxidationsversuchen unter Hochtemperaturbedingungen eine möglichst reine SiO_2 -Phase als neugebildete Oberflächen-KGP zu erzeugen (s. schematisches Arbeitskonzept, Abb. 2.9). Ein überwiegend zweiphasiges Oberflächenkomposit aus Basiskeramik und Silikatglas könnte dann gegenüber korrosiven und / oder oxidativen Angriffen eine Schutzfunktion für die restliche Keramik bedeuten.

Auch vor dem Hintergrund kontaminierter Rohstoffe ist die Untersuchung mikrobieller Korrosions- und Lösungsprozesse auf gezielt mit materialschädigenden Metalloxiden versetzten Keramiken als ein Ziel dieser Arbeit zu nennen. Hierzu soll nicht vorrangig die korrosive Wirkung auf die Keramiken dargestellt, sondern die Möglichkeit der Kontaminaten als Nahrungsquelle für die Mikroorganismen untersucht werden. Es kann erwartet werden, dass selektives Herauslösen kontaminierender Bestandteile aus der Keramik durch mikrobielle Aktivität eine reinigende Wirkung auf das keramische Material zeigt. Dies würde gegebenenfalls die Nutzung kostengünstiger „Billigrohstoffe“ zur Herstellung von Si_3N_4 -Keramiken für weniger anspruchsvolle Fragestellungen ermöglichen.

Die Wiederholbarkeit der Prozesse im Sinne von „Recycling“ wäre wünschenswert (Abb. 2.9). Abschließend sollen Versuche zeigen, ob sich diese Möglichkeit

wiederholbarer Prozesse realistisch umsetzen lässt. Die Idee einer Schutzfunktion der neugebildeten Schicht im Sinne von „Haut“ steht dabei im Vordergrund. Da zu erwarten ist, dass an bereits vorbehandelten Keramiken im Anwendungsfall eine Ausdünnung der silikatischen Schutzschicht beobachtet werden kann, bestünde der Vorteil der Prozesswiederholbarkeit in der neuerlichen Ausbildung schützender Schichten, wodurch die Lebensdauer einzelner keramischer Werkstücke verlängert werden könnte.

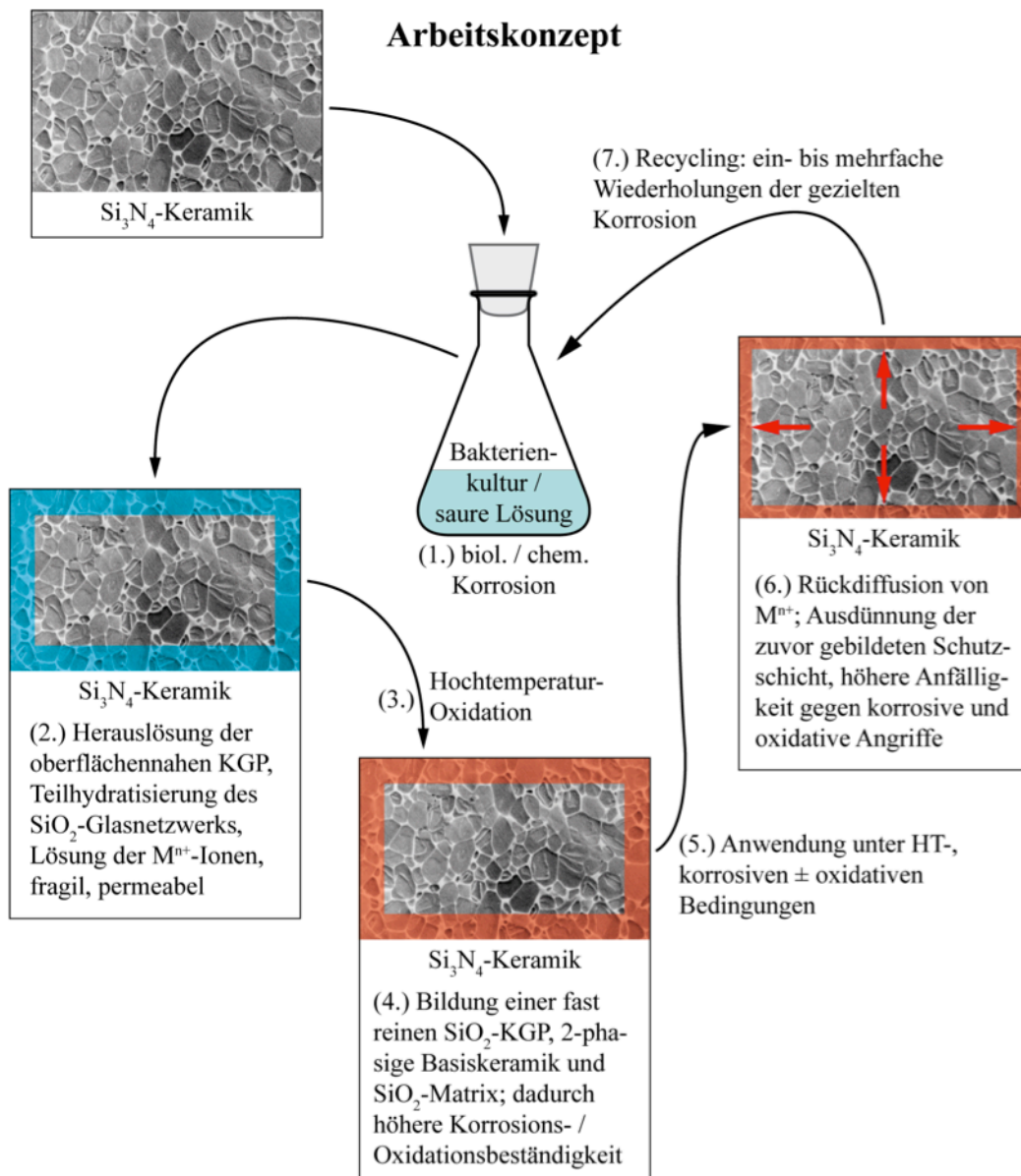


Abb. 2.9: Arbeitsschema zur Durchführung chemischer und biologischer Korrosions- und Auslaugungsversuche sowie zur Neubildung einer möglichst reinen, silikatischen KGP mit Schutzwirkung gegen korrosive und oxidative Umgebungen; die mehrfache Durchführung dieser Versuche mit dem Ziel eines „Recyclings“ soll dabei evaluiert werden.

3. Mikrobieller Hintergrund

Die Auswirkungen mikrobieller Aktivität auf anorganische Festmaterialien wie Gläser sind im vorigen Abschnitt kurz dargestellt worden. Es ist hinlänglich bekannt, dass Mikroorganismen sehr unterschiedliche Substrate besiedeln und diese häufig auch als Nahrungsquelle nutzen. Dies führt zu Wechselwirkungen zwischen den Organismen und dem Substrat, in deren Folge es zu vielfältigen Formen des Stofftransports in beide Richtungen kommt. Daraus resultieren meist Mechanismen und Prozesse, wie z.B. das „Bioleaching“, deren Auswirkungen auf die Substrate in Lösungs-, Umwandlungs-, Korrosions- und Verwitterungsreaktionen bestehen [86; 87; 101; 102; 103; 104; 105; 106]. Beobachten lassen sich diese Prozesse an allen mikrobiellen Habitaten, die als Substrat für die Besiedelung dienen können. Insbesondere anorganische Festkörper, wie z.B. Gesteine, Gläser und verschiedene Keramiken, bieten zahlreichen Organismen, wie Bakterien, *Fungi* und Flechten, oftmals gute Wachstumsbedingungen, da ihre Zusammensetzungen hervorragende Nahrungsquellen darstellen können [87; 103; 107; 108; 109; 110].

Der Mensch hat sich einige dieser mikrobiellen Eigenschaften inzwischen auch in wirtschaftlicher Hinsicht zu Eigen gemacht. Bekannt ist der Einsatz von Bakterien und *Fungi* im so genannten „Acid Rock Drainage“ oder „Metal Leaching“. Hierbei werden die Eigenschaften der Mikroorganismen genutzt, um aus erzführenden Gesteinen die Metalle gezielt herauszulösen. Chemolithotrophe Bakterien wie *Acidithiobacillus sp.* sind in der Lage, unlösliche Metallsulfide in lösliche Metallsulfate umzuwandeln, während nicht-sulfidische Erze, Mineralien und andere anorganische Festkörper durch heterotrophe Bakterien und *Fungi* umgesetzt werden können [84; 106; 109; 111; 112; 113]. Eine umfangreiche Auflistung solcherart nutzbarer Mikroorganismen ist der Arbeit von KREBS ET AL. [106] zu entnehmen.

3.1. Auswahl der Bakterienkulturen

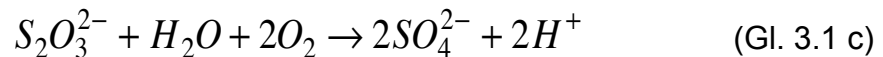
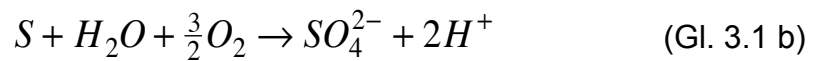
Für die mikrobiellen Korrosionsversuche im Rahmen der vorliegenden Arbeit waren mehrere Gruppen von Mikroorganismen vorgesehen. Da bereits in zahlreichen früheren Veröffentlichungen die Korrosionsanfälligkeit von Si_3N_4 in diversen anorganischen Säuren dargelegt wurde, erschien die Auswahl einer mineralensäureproduzierenden Bakterienart hinsichtlich möglicher experimenteller Erfolge vielversprechend. Neben der vordergründigen Eigenschaft, anorganische Säure produzieren zu können, sollte der Organismus eine einfache und kostengünstige Handhabung im Laboralltag gewährleisten. Die Wahl fiel auf den schwefelsäureproduzierenden Stamm *Acidithiobacillus ferrooxidans*, der als Stammkultur von der „Deutschen Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH“ in Braunschweig (DSMZ, Nr. 584) jederzeit kommerziell erhältlich ist.

Um eine mögliche, korrosive Wirkung organischer Verbindungen und Chelatoren untersuchen zu können, wurde für die Synthese sogenannter Siderophore auf spezielle, nichtpathogene Stämme von *Escherichia coli* zurückgegriffen (*E. coli* K12 MG1655). Diese wurden von Prof. Klaus Hantke, Fachbereich Biologie der Universität Tübingen, als Stammkulturen zur Verfügung gestellt. Die mit diesen Kulturen verbundene Zielsetzung bestand in der Produktion von Siderophoren, die als stärkste, bekannte Eisenkomplexbildner bekannt sind. Es sollte evaluiert werden, ob sich auch andere Metallionen mittels der mikrobiell erzeugten Siderophore komplexieren lassen, sofern das gesamte System frei von Eisen wäre. Bei einem Erfolg könnte die gezielte Herauslösung von Y^{3+} und Al^{3+} aus der Keramikoberfläche durch Komplexbildung ohne Auflösung des silikatischen Glasnetzwerks innerhalb der KGP zielführend sein.

Zur Erzeugung organischer Säuren wie Essig- oder Zitronensäure sollten *Fungi* verwendet werden. Da gezeigt werden konnte, dass diese Organismen gerne glasige Substrate besiedeln und sie dabei anlösen (s. Kap. 2.2.4.), wäre die Untersuchung der Korrosionsanfälligkeit von Si_3N_4 -Keramiken unter dem Einfluss einer *Fungi*-Besiedelung (z.B. *Aspergillus niger*, *Taeniolina deightonii*) sehr aufschlussreich. Allerdings wurde hierauf verzichtet, da die Verwendung von Schimmelpilzen in der Regel auch zu einer dauerhaften Kontamination der Laborräume durch Verbreitung der Sporen über Lüftungs- und Klimaanlage führt.

3.2. *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSMZ-Nr.: 584)

In früherer Literatur wurde dieser Stamm auch als *Thiobacillus ferrooxidans* bezeichnet und wurde 1947 von COLMER UND HINKLE zuerst isoliert [114]. Im Jahr 2000 erfolgte eine Reklassifizierung, und die Bezeichnung *Acidithiobacillus ferrooxidans* erlangte allgemeine Gültigkeit [115]. Dabei handelt es sich um Gram-negative Bakterien, die mit polarer Geißel ausgestattet sind. Sie gewinnen Energie durch die Oxidation reduzierter Schwefelverbindungen; Sulfat stellt das Endprodukt der verschiedenen Oxidationsprozesse dar [116]:



A. ferrooxidans ist chemolithotroph, lebt unter aeroben Normalbedingungen und ist auf CO₂-Fixierung als C-Quelle für die Synthese neuen Zellmaterials angewiesen. Als Elektronendonatoren kommen Fe²⁺, S₂O₃²⁻ (Thiosulfat) und S⁰ in Frage. Hierin unterscheidet sich *A. ferrooxidans* von anderen *Thiobacilli* Spezies, da es auch Fe²⁺ als Elektronendonator nutzen kann [113; 117; 118; 119]. Aus Gl. 3.1 b und c wird ersichtlich, dass mit dem Kulturwachstum gleichzeitig ein abfallender pH-Wert eintritt; diese Organismen sind auf extreme Umweltbedingungen spezialisiert. Durch ihre metabolische Aktivität können pH-Werte von 1,5 oder niedriger erreicht werden [113; 114; 118; 120].

Die Organismen können sowohl auf geeignetem Hartsubstrat wachsen als auch in wässriger Lösung oder auf Agar [118], was durch eigene Wachstumsversuche im Labor bestätigt wurde. Dadurch wurde zudem festgestellt, dass die Stammkultur im Kühlraum über einen Zeitraum von mehr als sechs Monaten überleben konnte. Dabei spielte es keine Rolle, ob die Stammkultur im wässrigen Medium oder auf Agar gehalten wurde, obwohl in [120] festgestellt wurde, dass die beigegebene Menge S₂O₃²⁻ bereits nach knapp über 30 h Stoffwechselftigkeit verbraucht wurde.

Aktuelle Modelle zum Stoffwechsel von *A. ferrooxidans* deuten darauf hin, dass neben der Produktion von H₂SO₄ auch die Freisetzung organischer Säuren, Alkohole

und Zucker durch den Organismus möglich ist [119; 121]. Vor dem Hintergrund einer möglichen Verstärkung der korrosiven Wirkung der Kulturen auf die Si_3N_4 -Keramiken stellte die mögliche Freisetzung der organischen Verbindungen einen zusätzlich im Verlauf dieser Arbeit zu untersuchenden Aspekt dar.

3.2.1. Wachstum von *A. ferrooxidans* in eigenen Versuchen

Zur Kultivierung von *A. ferrooxidans* wurde sich an der Arbeit von TUOVINEN UND KELLY [120] orientiert. Bei dem gewählten Stamm handelt es sich um einen speziell auf die $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Oxidation angepassten Laborstamm (DSMZ-Nr.: 584). Die Herstellung des Kulturmediums wird in [120] beschrieben und entspricht dem DSMZ-Nährmedium M71, welches wie folgt zusammengesetzt ist (dabei gilt die vereinfachte Annahme: $\rho = 1$ bei 20 °C):

3,00 g	KH_2PO_4	(\triangleq 861,9 ppm K^+)
0,50 g	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	(\triangleq 49,3 ppm Mg^{2+})
3,00 g	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	(\triangleq 819,0 ppm NH_4^+)
0,25 g	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(\triangleq 68,2 ppm Ca^{2+})
5,00 g	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(\triangleq 926,5 ppm Na^+)
1000 ml	deionisiertes Wasser (DI- H_2O)	

Für diese Arbeit wurde das M71-Medium zunächst ohne Thiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) hergestellt. Die übrigen Zutaten wurden auf 10 mg genau abgewogen und in eine autoklavierbare Glasflasche gegeben. Darauf wurden 1000 ml DI- H_2O unter Rühren hinzugegeben. Der resultierende pH-Wert dieser Lösung liegt bei 4,4 – 4,7. Anschließend wurde die Lösung 15 Minuten lang bei 121 °C und 2 bar autoklaviert, um sie zu sterilisieren. Das $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ wurde als hochkonzentrierte Lösung vorbereitet (max. Löslichkeit von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei 20 °C: 701 g/l) und der autoklavierten Salzlösung steril durch Filtrierung unter Verwendung eines Cellulose-Spritzenfilters mit einer Maschenweite von 0,22 μm zugegeben. Hierfür wurden 5g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 10 ml DI- H_2O gelöst. Für die Kultivierung der Bakterien wurden die gewünschten M71-Volumina in sterile Erlenmeyerkolben gefüllt (50 oder 100 ml). Aus der Stammkultur wurde dann das M71 mit 2 – 4 % Inokulum (2 – 4 ml auf 100 ml M71) in den

Erlenmeyerkolben angeimpft. Die angeimpften Kulturen wurden bei 30 °C im Rotations-Schüttel-Inkubator bei 150 rpm gelagert und kultiviert.

Um die optimalen Wachstumsbedingungen im Vorfeld zu evaluieren, wurden vor Beginn der Korrosionsexperimente Wachstumsversuche mit den Bakterien durchgeführt. Wachstum und Entwicklung der Bakterienkulturen wurden einerseits durch mikroskopische Zählungen mit Hilfe der „Thoma-Zählkammer“ (Abb. 3.1) und andererseits durch pH-Messungen quantitativ und qualitativ überwacht und erfasst. Als Alternative wäre die Überwachung des Kulturwachstums durch Messungen der optischen Dichte (OD) theoretisch möglich gewesen. Es wurde sich aber dagegen entschieden, da während des Kulturwachstums sehr fein verteilter, elementarer Schwefel ausfiel, der die Trübung der Kultur stark beeinflusste. Durch Zählung der lebenden Zellen in der Zählkammer war die Unterscheidung zwischen lebenden Organismen und „toten“ Schwefel-Partikeln so problemlos möglich.

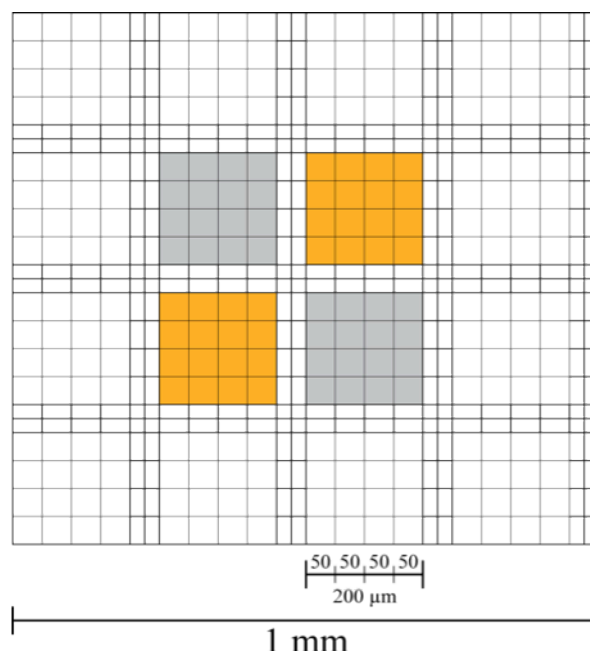


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Thoma-Zählkammer; Erläuterungen im Text

Das Schema der Thoma-Zählkammer (Abb. 3.1) zeigt die definierte Geometrie der Zählkammer. Dadurch kann die Anzahl der lebenden Organismen pro Volumeneinheit ermittelt werden. Vor Beginn der Zählung sollte sichergestellt sein, dass die

Zählkammer „sauber“ ist (ggf. mit Ethanol und einem fusselfreien Labortuch reinigen). Auf die Zählkammer wird ein plangeschliffenes Deckglas gelegt, dessen Unterseite sich genau 100 µm oberhalb der Zählkammer-Oberfläche befindet. So ergibt sich für ein Kleinquadrat mit 50 µm Kantenlänge ein darauf stehender Quader mit einem Volumen von 0,00025 mm³ (250.000 µm³). 16 Kleinquadrate bilden ein Gruppenquadrat mit 200 µm Kantenlänge. Zur Ermittlung der Zellanzahl wird ein kleines Volumen der Bakterienkultur zwischen Zählkammer und Deckglas pipettiert, wo sich die Bakterienlösung durch die Kapillarkräfte über den gesamten Zählbereich verteilt. Die Auszählung der Organismen erfolgt am Mikroskop bei Durchlicht über eine definierte Anzahl von Kleinquadraten (mindestens 5). Dabei ist darauf zu achten, dass die in der Flüssigkeitssäule befindlichen Bakterienzellen durch ständige Anpassung des Fokus' über die Höhe der Flüssigkeitssäule (z-Hub) zwischen Oberfläche der Zählkammer und Unterseite des Deckglases quantitativ möglichst vollständig erfasst werden. Jede Auszählung sollte mehrmals durchgeführt werden. Der daraus resultierende Mittelwert wird dann als Berechnungsgrundlage für die Bestimmung der Zellanzahl verwendet. Auf diese Weise wurde die Anzahl der lebenden Zellen durch die Auszählung, je nach Anzahl der gezählten Kleinquadrate (hier: 5), in einem definierten Gesamtvolumen (hier: 5 x 0,00025mm³ = 0,00125mm³) erfasst. Um beim Zählvorgang eine überschaubare Zellanzahl zu gewährleisten, wurden die Kulturen je nach Wachstumsphase unterschiedlich verdünnt (1:1, 1:10, 1:100). Die Anzahl der Zellen n_{cts} (*viable counts [n/ml]*) wurde wie folgt berechnet:

$$n_{cts} = n \cdot \frac{C^{-1} \cdot 1000\mu l}{0,00125mm^3} \quad (\text{Gl. 3.2})$$

n = Gesamtzahl der gezählten Zellen

C = Verdünnung

Parallel zur Zellzählung wurden pH-Kontrollen durchgeführt, da zwischen Kulturwachstum und pH-Entwicklung der Bakterienkultur ein eindeutiger Zusammenhang besteht [120]. Mit steigender Anzahl der Zellen lässt sich systematisch eine zunehmende Versauerung der Kulturen feststellen. Daher wurde für spätere Versuche auf den Aufwand der mikroskopischen Zellzählung verzichtet; das Kulturwachstum wurde nur noch durch regelmäßige pH-Kontrollen überwacht, zunächst mittels pH-Meter, später mit Indikatorpapier. Die daraus resultierenden,

weniger exakten Messwerte wurden auch hier bewusst in Kauf genommen, da für die pH-Messungen mit Indikatorpapier weniger Flüssigkeitsvolumen aus der Kultur entnommen werden musste. Jeweils zum Beginn der Wachstumsversuche (t_0) und nach ihrer Beendigung wurden die pH-Werte aber weiterhin mit dem pH-Meter kontrolliert. Eine möglichst genaue Kenntnis über das jeweilige Istvolumen der Bakterienkultur zum Zeitpunkt der Probenahme war vor dem Hintergrund der späteren Berechnung von Korrosionskinetiken ausgelagerter Si_3N_4 -Keramiken von großer Wichtigkeit. Trotzdem zeigten sich im Verlauf der Experimente nicht exakt quantifizierbare Flüssigkeitsverluste über die jeweilige Versuchsdauer, wohl durch Evaporation verursacht, so dass für die weiteren Berechnungen eine Evaporationskorrektur eingeführt wurde (s. Kap. 5.2.1.1.).

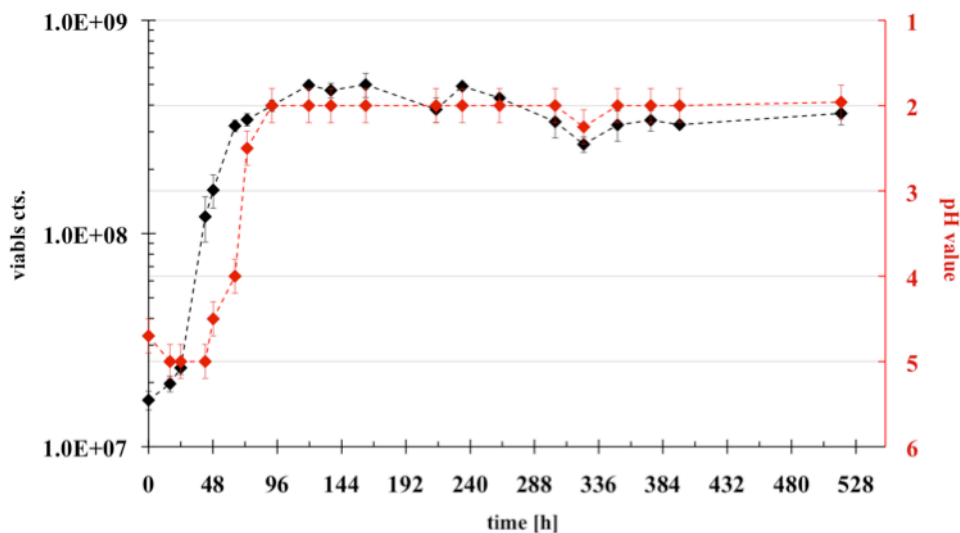


Abb. 3.2: Zusammenhang zwischen Kulturwachstum (viable cts.) und pH-Entwicklung *A. ferrooxidans* Kultur

Um die sehr gute Korrelation zwischen Kulturwachstum und Entwicklung des pH-Wertes zu verdeutlichen, werden die pH-Werte in Abb. 3.2 in umgekehrter Reihenfolge dargestellt. Dargestellt sind in der Abbildung das Kulturwachstum (schwarz) und die pH-Entwicklung (rot) in Anhängigkeit der Wachstumsdauer. Hieran lässt sich gut erkennen, dass die stationäre Phase der Kultur nach etwa 50 - 70 h Wachstum erreicht wurde; die gemessenen pH-Werte erreichten ihren niedrigsten Stand jeweils etwa 24 h später. Bei den folgenden Korrosionsexperimenten mit Glas-

und Keramikproben erfolgte die Zugabe der Proben somit nach 4 – 5 Tagen Kulturwachstum.

3.2.2. Charakterisierung der Kulturüberstände

Im Laufe dieser Arbeit stellte sich heraus, dass die Si_3N_4 -Keramiken durch Auslagerung in den *A. ferrooxidans* Kulturen, bzw. in deren Kulturüberständen erheblich stärkere, korrosionsbedingte Schädigungen erfuhren, als in H_2SO_4 unter gleichen Bedingungen. Gegenüber der rein chemischen Korrosion erwiesen sich die Bakterienkulturen und deren Überstände als weitaus effizienter und wirkten demnach aggressiver auf die Keramiken, wofür es mehrere Gründe geben könnte:

1. Die metabolische Aktivität der Organismen bedingt die Freisetzung organischer Stoffwechselprodukte an das Kulturmedium. Dadurch würden sich diverse organische Säuren, Alkohole, Zucker und Phospholipide während des Kulturwachstums im Überstand anreichern können. Ein stöchiometrisches Stoffwechselmodell [119] und die Identifikation genetischer Bauteile, die für bestimmte, metabolische Prozesse verantwortlich sind [121], deuten darauf hin, dass diese Freisetzungs- und Anreicherungsmechanismen wahrscheinlich sind. Hierdurch wäre anzunehmen, dass die an sich schon korrosive Wirkung der bakteriell erzeugten H_2SO_4 durch die Freisetzung der organischen Komponenten unterstützt bis verstärkt würde. Um zu ermitteln, ob und inwieweit signifikante Konzentrationen solcher Verbindungen während der Dauer der Experimente an den jeweiligen Kulturüberstand abgegeben wurden, erfolgten hinsichtlich der organischen Substanzen qualitative wie quantitative Analysen (s. Kap. 3.2.2.1.).
2. Nur wenige Autoren untersuchten die korrosive Wirkung diverser Salze auf Si_3N_4 -Keramiken. Die vorhandene Literatur beschränkt sich dabei meist auf Verbrennungsumgebungen und Salzschnmelzen [122; 123; 124; 125]. Das Kulturmedium M71 enthält erhebliche Salzanteile in wässriger Lösung. Möglicherweise könnte dadurch eine korrosionsverstärkende Wirkung gegenüber der reinen H_2SO_4 -Lösung vermutet werden. Zudem ist bekannt, dass SO_4^{2-} und PO_4^{3-} in der Lage sind, mit Metallen Komplexbindingen

einzugehen. Zur Evaluation einer Kationen-Anionen-Bilanz und dem daraus zu ermittelnden, metabolischen Umsatz in der *A. ferrooxidans* Kultur wurden Kulturüberstände und M71 in der Ausgangszusammensetzung hinsichtlich ihrer Gehalte an Kationen und Anionen untersucht. Daraus ließe sich ggf. ableiten, welche Kationen oder Anionen für eine korrosionsverstärkende Wirkung der Bakterienkulturen verantwortlich sein könnten (s. Kap. 3.2.2.2. und 3.2.2.3.).

3. Obwohl in der Literatur bislang nicht über die Ausbildung von *A. ferrooxidans* Biofilmen berichtet wurde, darf diese Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden. Innerhalb solcher möglichen Biofilme dürften variable pH-Werte sowie eindeutige pH-Gradienten über die Dicke des Biofilms angenommen werden. Um diese Möglichkeit zu evaluieren, wurden biologische Korrosionsversuche sowohl in Bakterienkulturen als auch in mikrobiell verändertem Kulturüberstand durchgeführt. Als Negativstandard diente hierbei immer das unveränderte Nährmedium M71. Die Kulturüberstände wurden zuvor durch Filtration und Zentrifugation von der Biomasse vollständig abgetrennt, so dass die Gefahr eines erneuten Kulturwachstums und einer möglicherweise daraus resultierenden Biofilm-Ausbildung minimiert wurden.

3.2.2.1. Prinzip der LC-OCD-Messungen (Flüssigchromatographie mit organischer C-Detektion)

Diese Analysemethode erlaubt die zeitgleiche Separation und Oxidation von anorganischem (IC) und gelöstem, organischem C (DOC) sowie die simultane Identifikation molekularer Strukturklassen und ihre Quantifizierung. Das Prinzip dieser Methode basiert auf einer automatischen Gel-Permeations-Chromatographie mit kombinierter UV- und IR-basierter IC-/DOC-Detektion. Die Trennung von IC und DOC erfolgt in einem rotierenden Reaktor mit einer zentral angeordneten Niederdruck-Quecksilberlampe. Beide Spezies werden simultan mit zwei IR-Detektoren in separaten Auslässen quantifiziert. Eine ausführliche Darstellung dieser Analysemethode ist in [126] beschrieben; eine gute, schematische Darstellung lässt

sich auch in [127] finden. Die untere Nachweisgrenze für DOC liegt bei 1,5 µg/l (ppb), die Bestimmungsgrenze bei 4,9 µg/l.

Als Ergebnis erhält man zunächst eine allgemeine, quantitative Differenzierung zwischen IC und DOC; der Gehalt an DOC wird als *Total Organic Carbon* (TOC) bezeichnet und stellt eine sehr gute Annäherung für den tatsächlichen Gehalt organischer Komponenten in wässrigen Lösungen dar. Herkömmliche Methoden, die ausschließlich zwischen IC und DOC differenzieren, ermöglichen jedoch keine weiteren, qualitativen Informationen. Mit dieser Methode hingegen werden die organischen Komponenten hinsichtlich ihrer molekularen Struktur und Größe quantitativ und qualitativ differenziert [127]. Über die LC-Funktion wird die Retentionszeit der organischen Bestandteile als Funktion ihrer molekularen Masse, bzw. Größe dargestellt. Die unterscheidbaren Komponenten (CDOC: chromatographierbarer, organischer Kohlenstoff) lassen sich wie folgt darstellen [127; 128; 129]:

1. **Organische Partikel (OM):** meist organische Schwebstoffe innerhalb der Wassersäule, hohes Molekulargewicht - kurze Retentionszeiten (< 20 min);
2. **Biopolymere (wie z.B. Polysaccharide, Proteine, Aminozucker, Aminosäuren, etc.):** schwere Moleküle (Ø ca. 20.000 – >1.000.000 Da) als Resultate der metabolischen Aktivität sowie abgestorbener und zersetzter Bakterien und anderer Organismen - Retentionszeiten ca. 20 – 30 min;
3. **Huminstoffe (HS):** hier werden die Komponenten mit Molekulargewichten zwischen ca. 700 – 1.200 Da zusammengefasst – mittlere Retentionszeiten (ca. 30 – 50 min);
4. **Building Blocks (BB):** hierzu zählen sowohl Bausteine und Komponenten, aus denen Huminstoffe entstehen und zusammengesetzt sind sowie weitere organische Bestandteile mit ähnlicher Molekülstruktur und -masse, als auch Abfallprodukte degradierter Huminstoffe – mittlere Retentionszeiten (ähnlich Huminstoffe);
5. **Freie Säuren (LMW Acids):** in dieser Fraktion werden Mono- und Dicarboxylsäuren in einem einzigen Peak zusammengefasst; oftmals sind sie

das Produkt biologischer oder chemischer Oxidationsprozesse – längere Retentionszeit (um 43 min);

6. **Neutrale und amphiphile Komponenten (LMW Neutrals & Amphiphilics):** heterogene Mischung aus niedermolekularen Bestandteilen (ungeladen, unpolar, bipolar etc.); hierher gehören z.B. Ketone, Aldehyde, Alkohole, Mono- und Oligosaccharide etc. – lange Retentionszeiten (zunehmend hydrophobe Komponenten werden durch zunehmende Retentionszeiten dargestellt, stark hydrophobe Bestandteile jedoch nicht erfasst).

Stark hydrophobe Komponenten sind nicht chromatographisch analysierbar (HOC: hydrophober, nicht chromatographierbarer DOC), lassen sich aber trotzdem quantitativ erfassen, da sie dem DOC zugerechnet werden. In guter Schätzung lässt sich die Differenz der aufsummierten CDOC (1. bis 6.) und dem DOC als stark hydrophober Teil (HOC) des analysierten Eluats darstellen:

$$DOC = CDOC + HOC \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Die für diese Arbeit benötigten Analysen wurden extern am Geoforschungszentrum in Potsdam (GFZ) durchgeführt.

3.2.2.1.1. Vorbereitungen und Ergebnisse der LC-OCD-Messungen

Nach Absprache mit der Geräteverantwortlichen (Dipl. Geol. Alexandra Vetter) des LC-OCD-Systems am GFZ erforderten die Analysen ein Probenvolumen von etwa 100 ml je Durchlauf. Um über ausreichend Eluatreserven zu verfügen, wurden 500 ml Kulturüberstand hergestellt, was sich als relativ zeitaufwändig herausstellte. Da der Organismus (*A. ferrooxidans*) auf CO₂ und normalatmosphärische Bedingungen angewiesen ist, konnte der Überstand nicht durch eine einzige Kultur erzeugt werden. Im Laufe der Experimente zeigte sich, dass das optimale Kulturvolumen bei 50 – 100 ml in 200 – 300 ml Erlenmeyerkolben liegt. Versuche, *A. ferrooxidans* großvolumig (300 ml) in großen Erlenmeyerkolben (≥ 1000 ml) zu kultivieren, waren mäßig erfolgreich, da nicht der für die Versuche erforderliche pH-Bereich von ≤ 2,5 erreicht wurde. Vermutlich reichte die CO₂-Verfügbarkeit für das

Kulturwachstum über die gesamte Flüssigkeitssäule im großen Erlenmeyerkolben nicht mehr zur vollständigen Versorgung der Organismen aus. Daher wurden für die LC-OCD-Analysen Kulturen mit 50 ml Volumen in 200 ml Erlenmeyerkolben angeimpft, um bestmögliche Wachstumsbedingungen zu erzielen.

Es sollten die organischen Bestandteile innerhalb des Kulturüberstands untersucht werden. Dazu war es erforderlich, die Bakterien vollständig vom Überstand zu trennen. Hierzu wurden die Kulturen nach Erreichen der stationären Phase (pH-Kontrolle) mit einer Nutsche filtriert und anschließend zentrifugiert. Um Kontaminationen durch unerwünschte, organische Bestandteile zu vermeiden, sollte die Filtrierung nicht mittels Zellulosefilter (0,22 µm Porengröße) durchgeführt werden; nach mehreren Versuchen mit unterschiedlichen Filtermaterialien wurden letztlich Filter aus Nylon verwendet. Die Filtrierung erfolgte zweistufig: (1) mit 0,45 µm Porengröße vor dem Zentrifugieren (zur Abtrennung der Zellen) und (2) mit 0,22 µm Porengröße nach dem Zentrifugieren (zur Abtrennung von verbliebenen Zellen und sonstigen organischen und anorganischen Partikeln). Der Überstand wurde in sterile Glasflaschen gefüllt und gekühlt an das GFZ verschickt. Ebenso wurden 200 ml steriles M71-Nährmedium an GFZ versandt. Bis zum Eintreffen der Proben am GFZ sind so insgesamt 3 Tage vergangen; die Eluate sollten umgehend nach Probeneingang analysiert werden. Tatsächlich wurde in der Zwischenzeit ein Gerätedefekt festgestellt, so dass die Messungen mit erheblicher Verzögerung und zeitlich stark voneinander versetzt durchgeführt wurden. Die Proben wurden zwar überwiegend gekühlt gelagert, jedoch nicht tiefgefroren.

Tab. 3.1: Ergebnisse der LC-OCD-Analysen; unverändertes Medium M71 als Negativkontrolle; ÜS1 und ÜS2 sind Kulturüberstände, gemessen mit einem zeitlichen Versatz von 4 Monaten; alle Angaben in mg C/l [ppm]

Probe	DOC	HOC	Biopolymere	BB	HS	LMW NA	LMW Acids
M71	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ÜS1	7,8	0,5	0,0	0,9	0,0	3,2	3,1
ÜS2	7,6	0,7	0,03	0,8	0,0	3,8	2,2

Die Analyseergebnisse in Tab. 3.1 (Abb. 3.3) sind daher unter dem Gesichtspunkt einer möglichen, lagerzeitbedingten Veränderung des Kulturüberstandes zu betrachten und spiegeln mit großer Wahrscheinlichkeit nicht den Ist-Zustand des

Kulturüberstandes nach der Abtrennung wider. Die Analysen der Kulturüberstände wurden mit einem zeitlichen Versatz von 4 Monaten durchgeführt; als Negativkontrolle diente eine Analyse der unveränderten M71-Nährlösung.

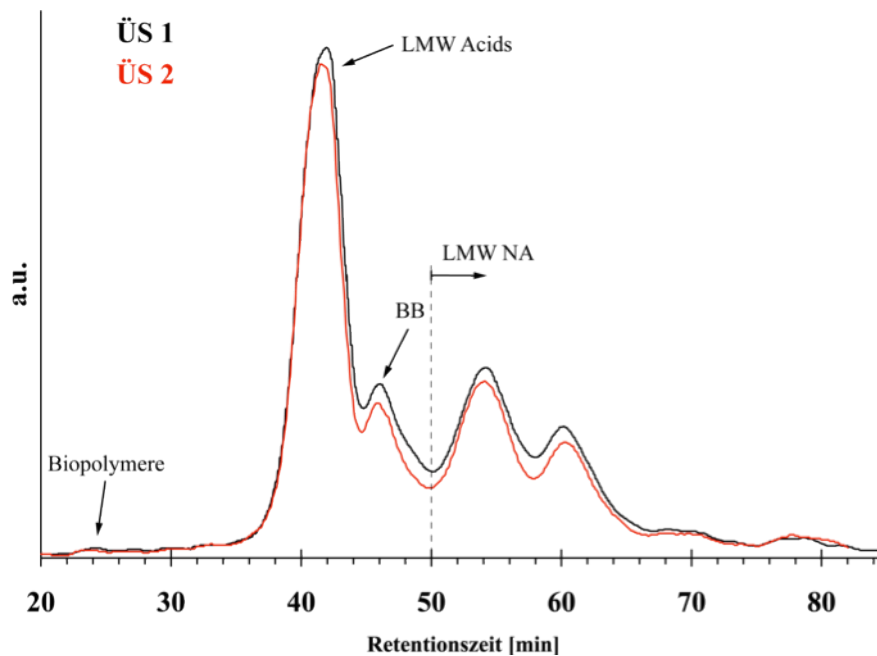


Abb. 3.3: Chromatogramme der Kulturüberstände

Trotz des relativ langen, zeitlichen Versatzes von 4 Monaten unterscheiden sich die Messergebnisse hiernach kaum. In beiden Fällen ist ein DOC-Gehalt von knapp 8 ppm ermittelt worden. Beide Proben enthalten < 1 ppm nicht chromatographierbare, hydrophobe Komponenten (HOC). Auffällig ist das Ergebnis insofern, als dass vorwiegend einfache organische Säuren (LMW Acids) sowie neutrale Verbindungen und Amphiphile (LMW NA) nachgewiesen wurden. Vergleichsweise stark vertreten ist auch noch die Fraktion der Building Blocks, wobei Bausteine oder Degradationsprodukte von Huminstoffen nicht in einer *A. ferrooxidans* Kultur zu erwarten sind. Huminstoffe als solche sind daher auch nicht nachweisbar. Als Indiz für ein erneutes Wachstum von Organismen im Kulturüberstand ÜS2 kann der Nachweis von Biopolymeren gewertet werden. Vor dem Hintergrund der langen Lagerdauer erscheint die Möglichkeit einer erneuten Besiedelung des Überstandes durch nicht genauer definierte Organismen als wahrscheinlich.

Die vorliegenden Ergebnisse implizieren die mögliche Bildung korrosionsfördernder, organischer Substanzen durch das Kulturwachstum von *A. ferrooxidans*. Die organischen Säuren wären in der Lage, sowohl als Säure korrosiv auf das keramische Material zu wirken als auch als komplexbildende Spezies. Letzterer Punkt könnte auch für einige Verbindungen aus der Fraktion der LMW NA gelten: diverse Alkohole und Saccharide stellen potentielle Chelatoren dar; ebenso weisen Aldehydgruppen auf komplexbildende Verbindungen hin.

Tab. 3.2: Ergebnisse der IC-Analysen nachdem die Proben 4 Monate kühl gelagert wurden; organische Bestandteile in M71 weisen auf mikrobielle Kontamination innerhalb dieses Zeitraums hin; in ÜS1 waren organische Verbindungen zu erwarten; alle Angaben in mg/l [ppm]

Probe	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	FA ¹⁾	AcA ²⁾	PO ₄ ³⁻	n.bek. Anion
M71	132,0 ±4,8	2998,8 ±0,8	3,4 ±0,3	2,1 ±0,2	2365,9 ±3,4	n.a. ³⁾
ÜS2	126,9 ±0,6	6403,7 ±1,2	n.a. ³⁾	0,9 ±0,4	2351,2 ±2,0	58,2 ±3,0

¹⁾ Ameisensäure (*formic acid*)

²⁾ Essigsäure (*acetic acid*)

³⁾ n.a.: nicht analysiert

Die Ergebnisse der zeitgleich zur LC-OCD-Messung von ÜS2 durchgeführten Ionenchromatographie-Analysen sollten die Veränderungen des M71 Mediums durch das Kulturwachstum aufzeigen. An anderer Stelle (vgl. Kap. 3.2.2.3.) werden die Messergebnisse der Anionen- und Kationenanalysen dargestellt. Aus den am GFZ gewonnenen Daten lässt sich aber ablesen, dass das ursprünglich anorganisch zusammengesetzte Nährmedium M71 ohne ursprünglich nachweisbare C-Verbindungen (s. Tab. 3.1) nach 4 Monaten kühler Lagerung signifikante Gehalte C-haltiger Verbindungen aufwies (s. Tab. 3.2). Für die Entstehung organischer Verbindungen in dem steril abgefüllten M71 dürften unbekannte Mikroorganismen ursächlich sein, die vermutlich als Kontamination ins Medium eingebracht wurden. Es ist nicht bekannt, zu welchem Zeitpunkt dieser Eintrag erfolgte. Während der Herstellung und Abfüllung des M71 im Tübinger Labor wurde sorgfältig darauf geachtet, eine durchgehende Sterilität zu gewährleisten. Vermutlich wurde das M71 während der ersten LC-OCD-Probenahme oder im Verlauf der 4-monatigen Lagerung mit einem unbestimmten Organismus mikrobiell verunreinigt. Als Negativkontrolle für diese IC-Messungen eignete sich das Nährmedium daher nicht mehr. Das Ergebnis zeigt andererseits aber, dass die LC-OCD-Analytik einen guten

Hinweis auf die korrosionsfördernde Wirkung der durch *A. ferrooxidans* erzeugten H_2SO_4 gegenüber der im Labor hergestellten Säure liefert. Es macht jedoch auch deutlich, dass die Reproduzierbarkeit der vorliegenden Daten wegen nicht weiter spezifizierbarer Veränderungen des Kulturmediums nicht sichergestellt werden kann.

3.2.2.2. Ergebnisse der optischen Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES-Analysen)

Zur Ermittlung eines wachstumsbedingten Kationenverbrauchs wurden sowohl das Nährmedium M71 als auch Kulturüberstände hinsichtlich ihrer Gehalte an Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ und Na^+ mittels ICP-OES-Analyse untersucht. Die Analysen wurden an der Landesanstalt für landwirtschaftliche Chemie an der Universität Stuttgart Hohenheim durchgeführt. Jede Eluatprobe à 15 ml wurde doppelt analysiert; die in Abb. 3.4 dargestellten Messergebnisse basieren auf den Mittelwerten der Messungen.

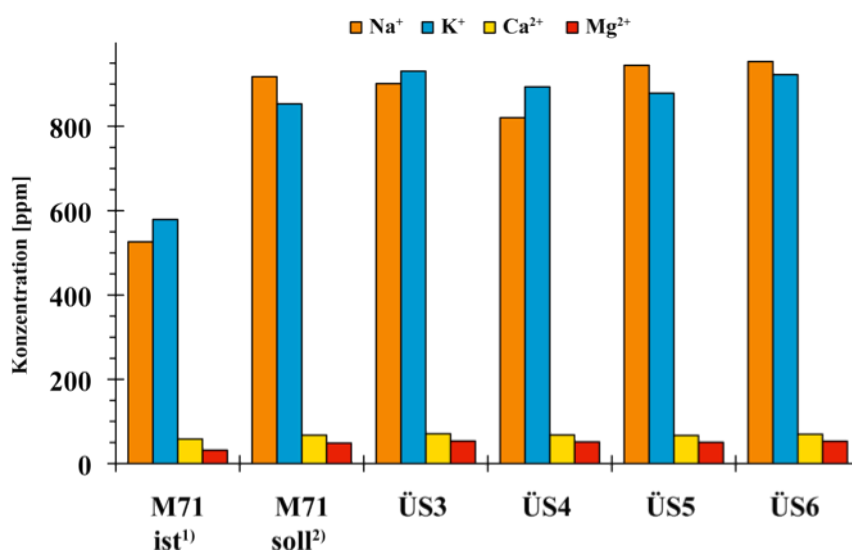


Abb. 3.4: durch ICP-OES-Analysen ermittelte Kationenkonzentrationen (Mittelwerte) für das unveränderte Nährmedium M71 sowie die bakteriell veränderten Kulturüberstände ÜS3 – 6; ¹⁾ gemessene Kationenkonzentrationen (ist) in M71; ²⁾ theoretische Kationenkonzentrationen (soll) in M71, berechnet nach „Rezept“ (s. Kap. 3.2.1.)

Diese Untersuchung erfolgte mit dem Ziel, eine Kationendifferenz zu ermitteln und daraus gegebenenfalls abzuleiten, welche der assoziierten Anionen für weitere

Prozesse im Kulturmedium „frei“ wären. Bekannt ist die Fähigkeit einiger dieser Anionen (SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), Komplexverbindungen mit Metallen einzugehen. Es wurde im Vorfeld davon ausgegangen, dass die mikrobiell „verbrauchten“ Kationen durch Abfiltern und Abzentrifugieren der Biomasse aus dem Kulturüberstand auch aus diesem entfernt würden. Gegenüber der ursprünglichen M71-Zusammensetzung wäre damit ein Anionenüberhang im Kulturüberstand zu erwarten gewesen.

Tatsächlich führten diese Untersuchungen zu genau gegenteiligen Ergebnissen. Sämtliche analysierten Kulturüberstände wiesen deutlich höhere Kationengehalte auf, als die ursprüngliche Zusammensetzung des M71 (¹ **M71 ist**; s. Abb. 3.4). Allerdings kann ein signifikanter Unterschied zwischen den theoretischen Sollwerten der Kationenkonzentrationen (² **M71 soll**) und dem tatsächlich gemessenen Istwert festgestellt werden. Auffällig ist die sehr gute Korrelation zwischen den theoretischen Werten und den analysierten Konzentrationen in den Kulturüberständen **ÜS3 – 6**. Da diese starke Anreicherung von Kationen eindeutig gemessen wurde, sind zwei Szenarien denkbar: (1) die Messung(en) waren fehlerhaft, wodurch die Ergebnisse unbrauchbar wären, oder (2) die Messungen und sämtliche präparativen Arbeiten wurden korrekt durchgeführt, was in ebenso wenig brauchbaren Ergebnissen resultierte.

Der zweite Fall erscheint vor dem Hintergrund der *A. ferrooxidans* Kultivierung in Erlenmeyerkolben durchaus möglich, da Erlenmeyerkolben in der Regel aus Borosilikatglas bestehen. Dieses enthält üblicherweise erhebliche Anteile der analysierten Kationen. Es käme dann als einzige, wahrscheinliche Quelle für den zusätzlichen Kationeintrag in Frage. In dem Fall muss davon ausgegangen werden, dass die *A. ferrooxidans* Kulturen das Borosilikatglas der Kolben korrosiv schädigten. Dabei lassen sich die erhöhten Kationenkonzentrationen in den Kulturüberständen auch sehr gut mit dem netzwerkmodifizierenden Charakter der Alkali- und Erdalkalielemente **[62; 64]** korrelieren, da diese bei einem korrosiven Angriff zuerst aus dem Glasnetzwerk herausgelöst werden.

Eine Rekonstruktion der Kultivierungs- und Analysebedingungen lässt sich an dieser Stelle leider nicht herstellen. Mit den vorliegenden Ergebnissen waren die eingangs zu diesem Kapitel erwähnten Zielsetzungen nicht realisierbar.

3.2.2.3. Ergebnisse der Ionenchromatographie-Messungen (IC)

Mit dem Ziel, die jeweiligen Kationenkonzentrationen inkl. Ammonium (NH_4^+) zu ermitteln, wurden IC-Messungen an den Lösungen durchgeführt. Da mittels der Ionenchromatographie Konzentrationen von maximal 100 ppm (Summe der zu untersuchenden Kationen, pers. Gespräch mit Dr. M. Marks, Universität Tübingen) quantifizierbar sind, mussten die Lösungen (M71 und Kulturüberstände) verdünnt werden. Bei der Anwendung der Verdünnungsreihen wurde sich an den jeweiligen theoretischen Kationengehalten des Nährmediums orientiert (s. Kap. 3.1.1.1.). Zur Quantifizierung der Kationengehalte in den Eluaten mussten diese gegen zuvor hergestellte Standards (Kalibrierlösungen aus M71) mit rechnerisch definierten NH_4^+ -Gehalten als Kalibrierstandard gemessen werden. Daher stimmten die Kationenverhältnisse in den Standardlösungen mit denen im M71-Nährmedium überein. Anschließend Standardmessungen ergaben allerdings unerwartete Ergebnisse: mit steigender NH_4^+ -Konzentration konnte ein parabolisch abfallender Ist- gegenüber dem theoretischen Sollgehalt an NH_4^+ -Kationen in den Messlösungen festgestellt werden (Abb. 3.5).

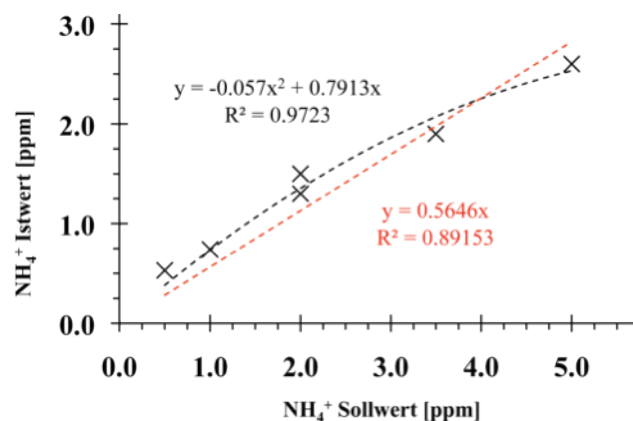


Abb. 3.5: Messung des NH_4^+ -Standards; Vergleich der theoretischen Soll- gegen gemessene Istwerte; in rot ist der erwartete Verlauf dargestellt

Das gleiche Bild ergab sich auch beim Vergleich von NH_4^+ - mit anderen Kationengehalten (Abb. 3.6; Verhältnis von Na^+ zu NH_4^+ exemplarisch dargestellt). Alle anderen Kationen zeigen mit zunehmender Sollkonzentration die erwarteten, linearen Konzentrationssteigerungen. Die Richtigkeit und Langzeitpräzision der

Daten wurde mit zwei verschiedenen Standardlösungen überprüft; die Messfehler liegen für Na bei 1 %, für K bei 1,5 %, für Mg bei 8,3 %, für Ca <1 %.

Messungen der Standards

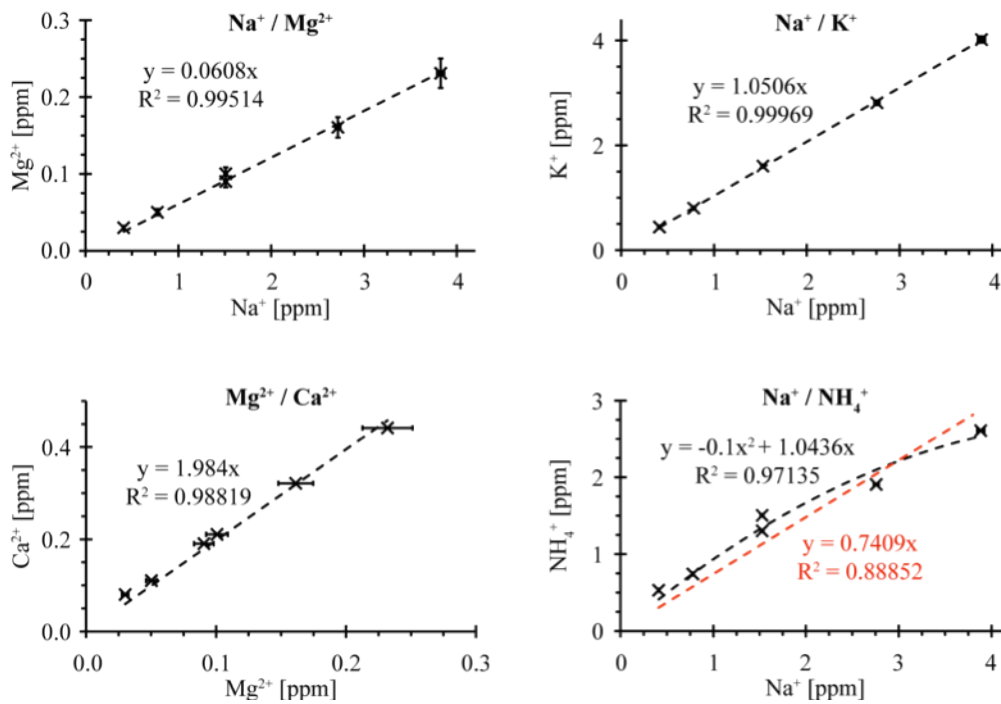


Abb. 3.6: Kationenverhältnisse nach IC-Analysen

Die eigentlichen Analysen der Überstände erfolgten im Anschluss an die Standardmessungen und wurden auf Basis dieser quantifiziert. Bei diesen Messungen diente das M71 Nährmedium als Standard (Abb. 3.7). Aus den Ergebnissen ließen sich jedoch nicht die erhofften Informationen gewinnen (Kationenbilanz der *A. ferrooxidans* Kulturen), da bis auf Ammonium, dessen Konzentrationsentwicklung sich erwartungsgemäß verhielt, alle anderen detektierten Kationen im Kulturüberstand während des Kulturwachstums angereichert wurden. Hierbei wäre zumindest eine gleichbleibende Kationenkonzentration zu erwarten gewesen. Es muss also davon ausgegangen werden, dass die relativ erhöhten Kationenkonzentrationen in einem direkten Zusammenhang mit einer bakteriell-korrosiven Herauslösung aus dem Kontaktbereich der verwendeten Erlenmeyerkolben standen. Eine sinnvolle Nutzung der Daten zur Erstellung von

Kationenbilanzen vor und nach dem Kulturwachstum war dadurch nicht mehr gegeben.

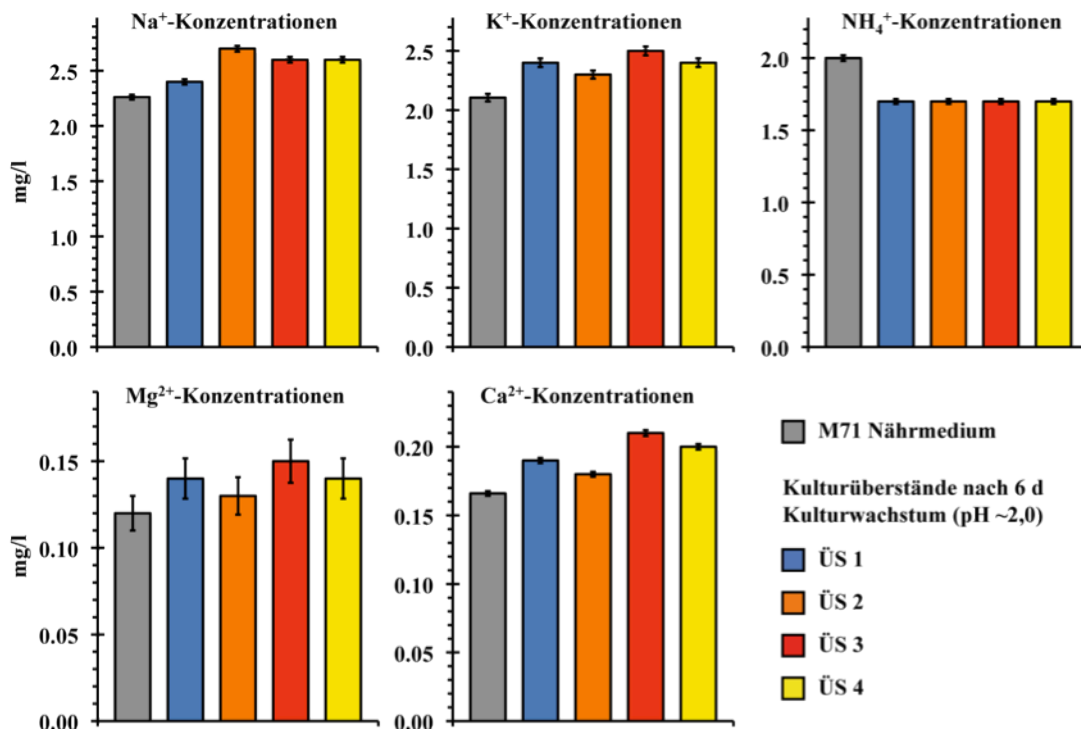


Abb. 3.7: Kationenkonzentrationen im Nährmedium (Ausgangssituation) sowie in Kulturüberständen nach 140 h Kulturwachstum; abgesehen von der erwarteten Verringerung der NH₄⁺-Konzentrationen ist bei allen anderen Messungen eine Anreicherung der Kationen während des Kulturwachstums festgestellt worden. Die Anreicherungen dürften mit der Herauslösung der betreffenden Kationen aus dem Glas der Erlenmeyerkolben zusammenhängen, wodurch sich diese Analysen als unbrauchbar erwiesen

3.3. *Escherichia coli* K12 MG1655 (Laborstamm)

Als Alternative zu den *A. ferrooxidans* Kulturen wurde mit *Escherichia coli* ein Bakterienstamm gewählt, der unter völlig anderen Umweltbedingungen existiert. Prof. Dr. Klaus Hantke vom Fachbereich Biologie der Universität Tübingen stellte den nicht pathogenen, genetisch veränderten Laborstamm *Escherichia coli* K12 MG1655 für umfassende Versuche zur Verfügung. Zielführend bei der Verwendung dieses Bakterienstammes war seine Eigenschaft als Siderophorproduzent. Bei Siderophoren handelt es sich um einen sehr effizienten Mechanismus, der es bestimmten Organismen erlaubt, die Bioverfügbarkeit schwerlöslicher Eisen(III)-Ionen deutlich zu erhöhen. Sie stellen komplexe, organische Moleküle dar, die von den Organismen synthetisiert und unter bestimmten Bedingungen an die Umgebung abgegeben werden. Diese sind dann in der Lage, oftmals in Festphasen gebundenes Fe(III) zu komplexieren und das ansonsten schwerlösliche Eisen den Organismen zur Verfügung zu stellen. Da Siderophore durchaus auch mit anderen Metallionen Komplexe bilden können [130; 131], sollte in diesem Teil der Arbeit untersucht werden, inwieweit sie sich als Mittel zur selektiven Herauslösung von Y^{3+} - und Al^{3+} -Ionen aus der amorphen KGP der Si_3N_4 -Keramiken eignen.

Prof. Hantke empfahl die Verwendung des speziellen Laborstammes, da er wegen seiner gesundheitlichen Unbedenklichkeit unproblematisch in der Handhabung sei und sich schnell und einfach kultivieren ließe. Der verwendete *E. coli* Stamm produziert den Siderophor Enterobactin [132], der als stärkster, natürlich vorkommender Fe-Komplexbildner gilt [133]. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation betreute der Autor eine Studienarbeit von Valentin Wagner (2009), deren Methoden und Ergebnisse zu einem großen Teil in diesen Abschnitt mit eingeflossen sind. Herr Wagner führte erheblichen Teil der Versuche zur Siderophorsynthese und ihrem Nachweis durch, teilweise auch in Zusammenarbeit mit dem Autor dieser Arbeit. Es wird im nachfolgenden Text nicht explizit auf die Passagen hingewiesen, welche auf den Resultaten der Studienarbeit basieren.

3.3.1. Wachstum von *E. coli* K12 MG1655

Im Vorfeld der eigentlichen Versuche zur Siderophorsynthese wurden die optimalen Wachstumsbedingungen sowie das Wachstum der Kulturen evaluiert. *E. coli* K12 lässt sich mit Hilfe verschiedener Nährmedien kultivieren. Um einer ersten Stammkultur schnelles und sicheres Wachstum zu ermöglichen, wurde diese im LB-Medium (spez. Komplexmedium; engl. *lysogeny broth*) kultiviert. Es weist folgende Inhaltsstoffe auf, deren einzelne chemische Bestandteile sich nicht exakt aufschlüsseln und darstellen lassen:

5 g	Hefeextrakt
10 g	Trypton (Konzentrat aus tierischen und / oder pflanzlichen Proteinen)
10 g	NaCl
1000 ml	deionisiertes Wasser

Der pH-Wert liegt bei 7. Vor der Inokulation wird das Nährmedium 20 Minuten lang bei 121°C autoklaviert.

Die Zusammensetzung des LB-Mediums ist nicht eisenfrei. Daher wurden alle weiteren Kulturen für die Siderophorproduktion im mineralischen M63-Miller-Medium kultiviert. Die hierfür verwendete Glasware wurde 5 Minuten lang mit 1 M HCl gewaschen, um gegebenenfalls vorhandene Fe-Reste zu entfernen. Anschließend wurden die Glaskomponenten mit Reinstwasser (MQ-H₂O) gespült und bei 121°C 20 Minuten lang autoklaviert. Das Miller-Medium (M63) ist wie folgt zusammengesetzt:

5,3 g	KH ₂ PO ₄
10,61 g	K ₂ HPO ₄
2,0 g	(NH ₄) ₂ SO ₄
1000 ml	MQ-Wasser

Supplemente:

10 ml	Glycerin 60% (als C-Quelle)
1 ml	1 M MgSO ₄
1 ml	0,1 M CaCl ₂
optionale Beimengung von FeSO ₄ • 7 H ₂ O (Konz. 2,01 g/l)	

Die Salzlösung weist vor Zugabe der Supplemente einen pH-Wert von etwa 7,0 auf. Bevor weitere Substanzen hinzugefügt werden, muss die Lösung 20 Minuten lang bei 121 °C autoklaviert werden. Die sterile Salzlösung kann gekühlt über einen längeren Zeitraum gelagert werden. Unmittelbar vor der Inokulation werden die Supplemente beigegeben; direkt nach dem Autoklavieren ist darauf zu achten, dass die Lösung vor der Beigabe der Supplemente auf Raumtemperatur abgekühlt ist.

Das LB-Nährmedium der Stammkultur enthält alle notwendigen Bestandteile zum Kulturwachstum, u.a. auch Fe, in relativ hohen, jedoch im Rahmen dieser Arbeit analytisch nicht ermittelten Konzentrationen. Um Siderophore synthetisieren zu können, sollte der verfügbare Fe-Gehalt der Umgebung so gering wie möglich sein. Wird also aus der Stammkultur ins M63-Medium inokuliert, ist damit auch der Übertrag nicht definierter Fe-Mengen verbunden. Ideal wäre also ein völlig Fe-freies Nährmedium. Um den unerwünschten Eintrag von Fe in die Synthesekulturen zu minimieren, wurden zwei „Zwischenkulturen“ mit je 1 % Inokulum angesetzt, so dass die Produktionskulturen um mehrere Größenordnungen verringerte Fe-Gehalte gegenüber der Stammkultur aufwiesen.

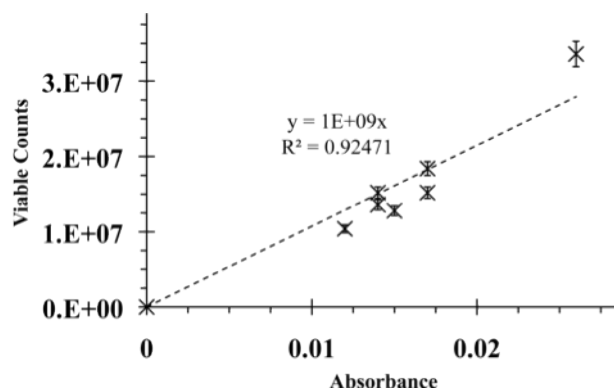


Abb. 3.8: Kalibration der OD (Absorbance) durch Zellzählung (Viable Counts) mittels Thoma-Zählkammer (s. Kap. 3.2.1.)

Um die optimalen Wachstumsparameter zu evaluieren, wurden im Vorfeld je zwei Nährmedien (LB- und M63-Medien) mit *E. coli* K12 angeimpft. Das jeweilige Wachstum wurde mittels Thoma-Zählkammer und Messung der optischen Dichte (OD) kontrolliert. Die Zunahme der Zellanzahl geht einher mit einer proportional

zunehmenden Trübung der Kultur. Dabei basiert die OD der Kultur auf der Extinktion und kann durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben werden; gemessen wird hier die Differenz zwischen eintreffender und austretender Lichtintensität, damit also die Absorption des Lichts durch die verringerte Licht-Transmissivität der Bakterienkultur. Die OD-Messungen wurden in Küvetten mit einem UV/Vis-Spektralphotometer des Herstellers Analytik Jena, Modell SPEKOL 1300[®] bei einer Wellenlänge $\lambda = 600 \text{ nm}$ durchgeführt. Die Kalibration (Abb. 3.8) der OD-Messungen erfolgten durch gleichzeitige Zellzählung mittels Thoma-Zählkammer (s. Kap. 3.2.1.).

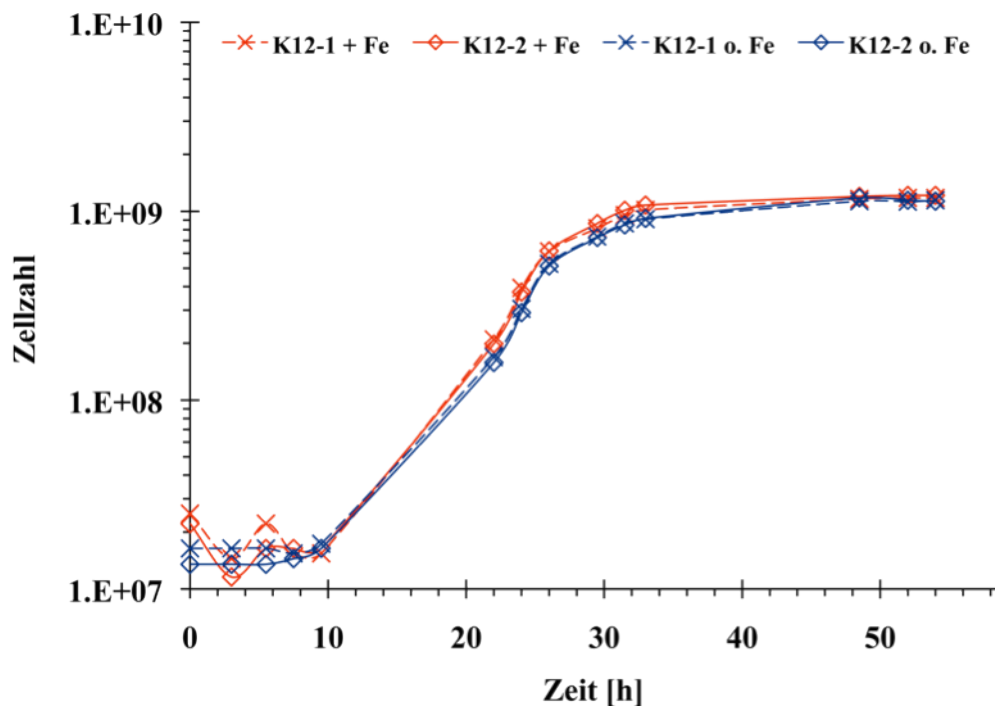


Abb. 3.9: Wachstumskurve der *E. coli* K12 Kulturen in Medien mit (rot) und ohne Fe (blau), basierend auf Messungen der OD

Im Gegensatz zu *A. ferrooxidans* zeigt *E. coli* K12 ein sehr schnelles Wachstum: die stationäre Phase ist nach ca. 32 h erreicht (Abb. 3.9). Dabei fällt auf, dass es zu keinem Unterschied im Kulturwachstum führt, wenn das Fe-freie Nährmedium verwendet wird. Das Kulturwachstum wurde mittels OD-Messungen aufgezeichnet. Da die höchsten Siderophor-Syntheseraten während der exponentiellen und zu Beginn der stationären Phase erwartet wurden, ist die Aufzeichnung des Kulturwachstums nach eindeutiger Identifikation der stationären Phase nicht fortgesetzt worden.

Für alle nachfolgenden Versuche wurden die Kulturen bei 37 °C und 150 U/min in Erlenmeyerkolben in einem Rotationsschüttler inkubiert.

3.3.2. Siderophore

Verschiedene Organismen (Bakterien, *Fungi*, Pflanzen) haben Strategien entwickelt, die unter aeroben, neutralen Bedingungen als nahezu unlösliches Fe(III)-Hydroxid vorliegenden Fe^{3+} -Ionen löslich zu machen und somit ihre Bioverfügbarkeit zu erhöhen. Dies gelingt durch die Synthese und Ausscheidung sogenannter Siderophore, die die Fe-Ionen komplex binden und transportieren können [116]. Dabei handelt es sich meist um niedermolekulare, wasserlösliche, organische Moleküle [134], die Fe- und diverse andere Metallionen [130; 131; 135; 136] mit extrem hohen Stabilitätskonstanten für Fe(III)-Siderophor-Komplexe ($10^{23} - 10^{52}$; [133]) koordinativ binden. Eine sehr aufschlussreiche Arbeit wurde von LOOMIS UND RAYMOND [131] vorgestellt, in welcher sie Gleichgewichtskonstanten von Me(III)-Enterobactin-Komplexen untersuchten. Dabei konnten sie einen linearen Trend zwischen dem Quotienten aus Ladung und dem Quadrat des Ionenradius auf der einen und den pK_1 -Konstanten des Komplexes auf der anderen Seite feststellen (Abb. 3.10). Aus der dargestellten Beziehung kann auch eine mögliche Komplexierung von Y^{3+} durch Enterobactin (rot) abgeleitet werden.

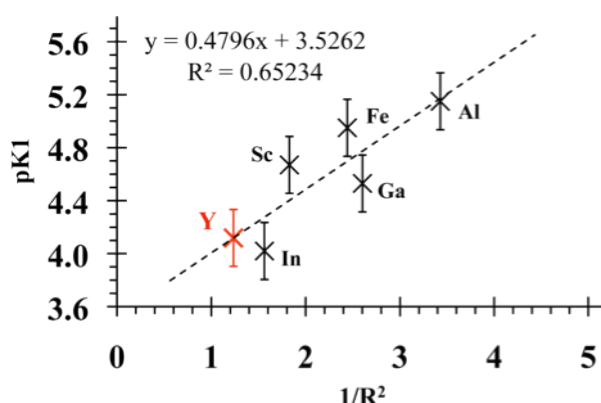


Abb. 3.10: Darstellung der ersten Protonierungskonstanten pK_1 von Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} und In^{3+} der Me(III)-Enterobactin-Komplexe als ein vom Ionenradius R der Metallionen abhängiger Wert; aus dieser Beziehung läßt sich die mögliche Komplexierung von Y^{3+} durch Enterobactin ableiten (nach [131])

Siderophore liegen in mehr als 500 aktuell bekannten Strukturen vor [134], unterscheiden sich in ihrer Funktionsweise vor allem aber durch ihre Fe-bindenden Liganden, die sich in der Regel durch drei unterschiedliche Spezies darstellen lassen

(Abb. 3.11). Die Komplexbindung der Metalle erfolgt dabei durch Deprotonierung der Chelatoren [133; 137]. Üblicherweise werden über diese funktionellen Gruppen sechszählige Fe-Komplexe gebildet.

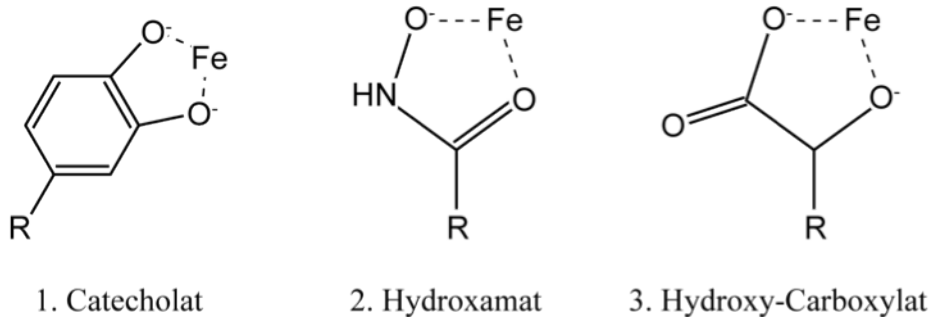


Abb. 3.11: Fe-bindende Liganden der Siderophore; statt Fe können diese Liganden auch andere Metallionen (Me^{n+}) komplex binden

Die Organismen beginnen mit der Siderophorsynthese, sobald das bioverfügbare Fe in der Umgebung so niedrig konzentriert vorliegt, dass der daraus resultierende Fe-Mangel das Wachstum der Organismen gefährden würde [116]. Siderophore werden im Zellinneren synthetisiert und von den Organismen an die Umgebung ausgeschieden, wo sie die Fe(III)- oder $Me(n+)$ -Ionen binden. Um das Fe(III) metabolisch nutzen zu können, durchdringt der Fe-Siderophor-Komplex die äußere Zellwand sowie die Cytoplasmamembran, bevor das Fe-Ion im Inneren der Zelle ins Cytoplasma abgegeben wird (Abb. 3.12).

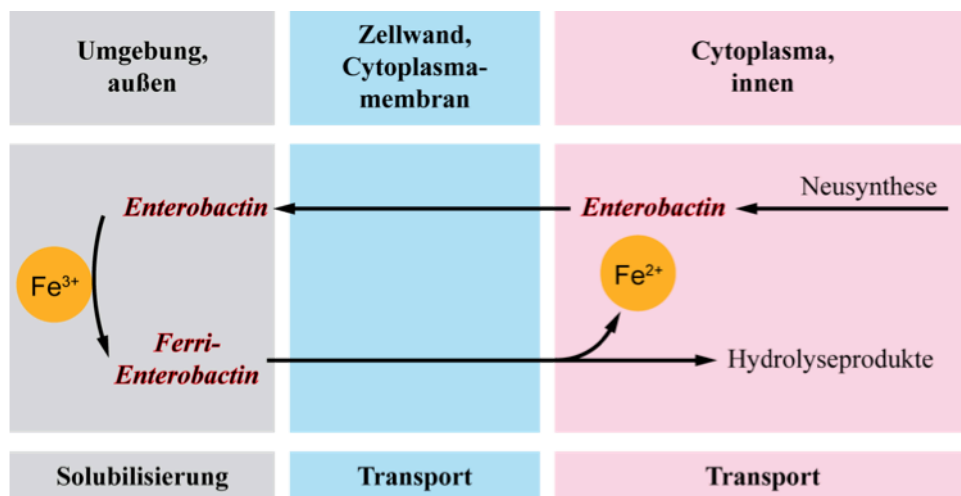


Abb. 3.12: Schematische Darstellung des Fe-Transportmechanismus durch Siderophore am Beispiel von Enterobactin (aus [116])

Der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Laborstamm *E. coli* K12 MG1655 synthetisiert Enterobactin (Abb. 3.13), ein Siderophor-Typ, welcher als stärkster, in der Natur vorkommender Fe-Komplexierer bekannt ist. Er weist eine Fe-Komplexbildungskonstante von 10^{52} auf [133]. Da Enterobactin neben Fe auch andere Me^{n+} -Ionen komplex binden kann, könnte es zur selektiven Herauslösung der Additiv-Metallionen Al^{3+} , Y^{3+} und eventuellen Verunreinigungen wie Ca^{2+} aus der KGP der Keramik genutzt werden. Im Erfolgsfall würden Enterobactin und andere Siderophore als eine Art Reinigungsmittel zur Me^{n+} -Lösung dienen können, ohne dass das eigentliche silikatische Glasnetzwerk der KGP signifikant beschädigt würde. Dies setzt jedoch die nahezu völlige Abwesenheit von Fe im Gesamtsystem voraus. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden die zur Siderophorsynthese bestimmten Organismen in einer möglichst Fe-freien Umgebung kultiviert.

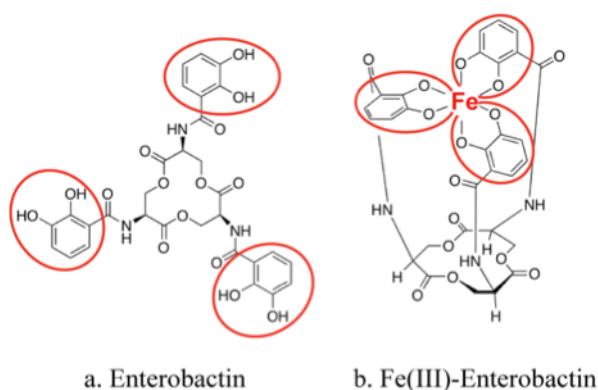


Abb. 3.13: Strukturformeln von Enterobactin (a.) und Ferri-Enterobactin (b.); die Catecholate sind rot gekennzeichnet, deutlich sind die OH-Gruppen im Ausgangszustand erkennbar; dem stehen die deprotonierten Catecholate nach der Fe-Bindung gegenüber (b.); Quelle: <http://www.uni-marburg.de/fb15/ag-oberthuer/research/images/enterobactin.gif>

3.3.2.1. Nachweis von Siderophoren

Während der Wachstumsversuche mit *E. coli* K12 wurde mittels Ferrozin-Test und Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) untersucht, ob in den wie in Kap. 3.3.1. dargestellten Kulturen gelöstes Fe im Kulturüberstand nachweisbar war. In den überwachten Kulturüberständen konnte jedoch kein gelöstes Fe festgestellt werden. Daher wurde von der höchsten Rate der Siderophor-Synthese während der exponentiellen und dem Beginn der stationären Wachstumsphase ausgegangen.

Siderophore lassen sich durch zwei gängige Nachweistechiken in wässriger Lösung feststellen. Eine recht einfache, als Chromazurol S-Test (CAS-Test) bezeichnete

Methode erlaubt die rein qualitative Überprüfung von Siderophoren im Kulturüberstand [138]. In Gegenwart von Fe(III)-Ionen bildet Chromazurol S einen blauen Fe(III)-CAS-Komplex. Dabei handelt es sich um einen schwachen Komplex, der durch die Gegenwart starker Komplexbildner wie Siderophore dekomplexiert wird, was durch einen Farbumschlag sichtbar wird. Durch die Siderophore wird ein Farbumschlag von blau nach rot bewirkt. Dieser einfache CAS-Test wurde im Rahmen der betreuten Studienarbeit von Valentin Wagner nicht durchgeführt.

Deutlich genauer ist der Siderophor-Nachweis mit Hilfe der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC). Diese erlaubt nicht nur den rein qualitativen Nachweis sowie die Unterscheidung von Siderophoren, sondern sie ermöglicht auch eine Quantifizierung der Siderophor-Konzentrationen in wässrigen Lösungen wie Kulturüberständen [139]. Eine Quantifizierung setzt jedoch die Verwendung definierter Standards voraus. Diese lassen sich nur unter relativ hohem Kostenaufwand verwirklichen (der Preis für 1 mg Enterobactin liegt bei ca. € 500). Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit zunächst auf die Beschaffung reiner Siderophor-Präparate zur Herstellung solcher Standards verzichtet, da zuvor die eigentliche Siderophor-Synthese und -Ausscheidung evaluiert werden sollte, was durch einen qualitativen Nachweis zu erbringen war.

In [139] wird ausführlich dargestellt, unter welchen Bedingungen (pH, Temperatur) sich die vier Siderophore Enterobactin, Salmochelin, Yaersiniabactin und Aerobactin synthetisieren lassen. Sie verwendeten dafür den Stamm *E. coli* Nissle 1917, der in der Lage ist, die vier unterschiedlichen Siderophor-Spezies in Abhängigkeit der genannten Umweltparameter (s.o.) zu erzeugen. Im Hinblick auf die Siderophor-Gewinnung und HPLC-Analytik sollten sich die Erkenntnisse aus der Arbeit direkt auf den von uns verwendeten Stamm K12 MG1655 übertragen lassen. Die hierbei erzielten Resultate wurden mit den Ergebnissen aus [139] sowie mit persönlich von Dr. Marianne Valdebenito (Universität Tübingen) überlassenen, bis dahin unpublizierten Referenzdaten verglichen.

3.3.2.1.1. HPLC-Analysen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein HPLC-Setup verwendet, das exakt der von VALDEBENITO ET AL. verwendeten Systemkonfiguration entsprach [139]. Es kam ein Shimadzu-HPLC-Gerät mit folgendem Setup zum Einsatz:

Verwendete Säule:	C-18 Reverse Phase (Dr. Maisch GmbH)
Mobile Phase A:	6% Acetonitril; 0,1% C ₂ HF ₃ O ₂ ; 93,9% H ₂ O
Mobile Phase B:	99% Acetonitril; 0,1% C ₂ HF ₃ O ₂
Probenmenge:	50 µl
Durchflussrate:	1 ml/min
Detektorwellenlänge:	220 nm
Gradientenverlauf:	s. Abb. 3.14, Gradienten-Elution

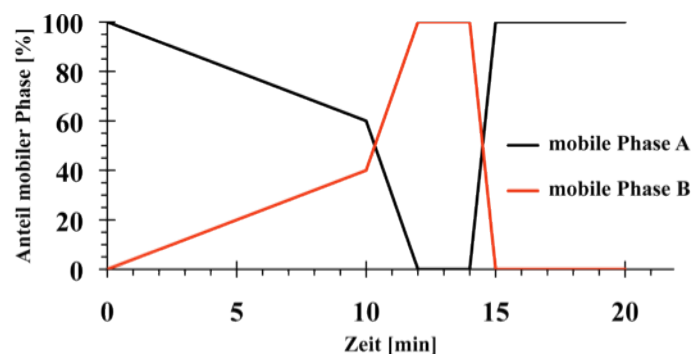


Abb. 3.14: Gradienten-Elution der HPLC-Analyse (nach [139])

Sowohl bei Probenextraktion als auch nachfolgender Behandlung und Präparation wurde sich hierbei genau an der von BISTER ET AL. [140] sowie VALDEBENITO ET AL. [139] beschriebenen Handhabung orientiert. Dort wurde gering konzentriertes FeCl₃ (2 mM) dem Kulturüberstand beigegeben, welcher danach durch eine mit Diethylaminoethylzellulose (DEAE) gefüllten Säule gegeben wurde. DEAE-Zellulose bindet die negativ geladenen Siderophore, in diesem Fall also Fe(III)-Enterobactin. Danach lassen sich die Fe(III)-Siderophore aus der Zellulose durch Spülung mit Ammoniumchlorid (NH₄Cl) extrahieren und mittels HPLC analysieren. Die hierbei erzielten Resultate (Chromatogramme) entsprachen nicht den von Dr. Valdebenito überlassenen Referenzdaten und Literaturwerten [139]. Auch vergleichende

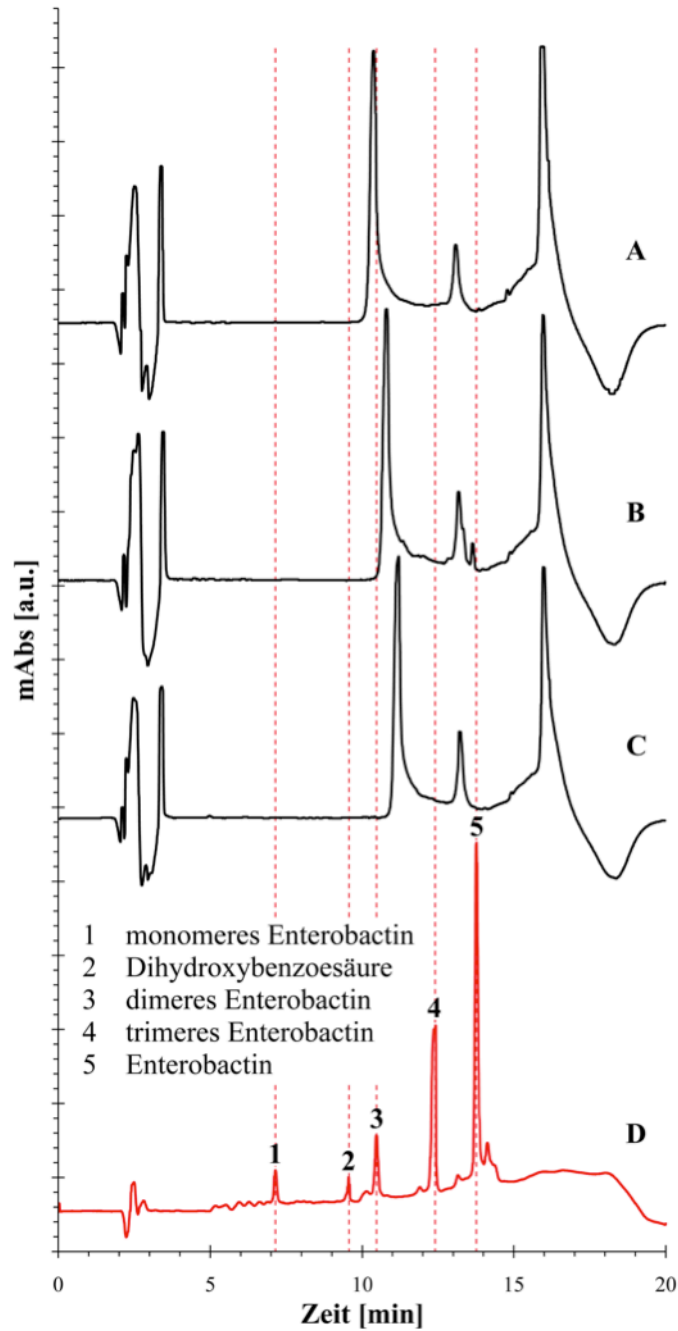


Abb. 3.15: HPLC-Ergebnisse nach Versuchen der Siderophor-Synthese in *E. coli* K12 Kulturen; NH_4Cl -Lösung als Negativprobe (A); ohne Zusatz (B), mit Fe_2O_3 -Zusatz (C); von Dr. Valdebenito persönlich überlassene Daten positiver Proben (D), die unter übereinstimmenden Messbedingungen gewonnen wurden (PDA Multi 3, 220nm)

Analysen an den gleichen Eluaten, die freundlicherweise am Institut für Mikrobiologie in Tübingen von Dr. Valdebenito durchgeführt wurden, führten zu keinem positiven Ergebnis; in den *E. coli* K12 MG1655 Kulturüberständen konnten keine Siderophore

nachgewiesen werden. Lediglich das Lösungsmittel NH_4Cl in reiner Form ließ sich eindeutig identifizieren. Einige Peaks der Chromatogramme konnten F_2O_3 -haltigen Eluaten und den Kulturüberständen zugeordnet werden (Abb. 3.15).

Deutlich lässt sich in Abb. 3.15 erkennen, dass das auf den von Dr. Valdebenito zur Verfügung gestellten Daten basierende Enterobactin-Chromatogramm (A) keine Übereinstimmung mit den gemessenen Eluaten aufweist. Diese lieferten einander sehr ähnliche Ergebnisse, die lediglich in geringem Umfang voneinander abwichen. Da sich auch im Verlauf der weiteren Untersuchungen (CAS-Test, s. Kap. 3.3.2.1.2.) keine Hinweise auf eine Siderophorsynthese durch den verwendeten *E. coli* K12 Stamm ergaben und zudem keine besondere, korrosive Wirkung der Kulturen oder deren Überstände auf die Keramiken nachweisen ließen (s. Kap. 6.1.2.), wurde auf weitere Syntheseveruche verzichtet.

3.3.2.1.2. Chromazurol S-Test

Nach dem unter Kap. 3.3.2.1. beschriebenen Verfahren von SCHWYN UND NEILANDS [138] wurden mehrere Kulturüberstände rein qualitativ auf eine mögliche Siderophor-Synthese untersucht. Auch über längere Zeiträume konnte kein Farbumschlag von blau nach rot beobachtet werden. Auch dieser einfache Test lieferte keine Ergebnisse, die auf eine Siderophor-Synthese durch den verwendeten *E. coli* Stamm hindeuteten.

4. Materialien

Da durch eine Vielzahl früherer Arbeiten bekannt ist, dass gesinterte Si_3N_4 -Keramiken vor allem im Bereich ihrer intergranularen, amorphen KGP korrosiv angegriffen werden (siehe Kap. 2.2.2.), sind für erste mikrobielle und chemische Korrosionsversuche Modellgläser hergestellt worden. Deren Zusammensetzungen entsprachen ungefähr der durchschnittlichen KGP-Zusammensetzung einer mit Y_2O_3 und Al_2O_3 additivierten Si_3N_4 -Keramik (siehe Kap. 2.1.1.2.). Die Gläser wurden aus reinen Pulveredukten synthetisiert und unter normalatmosphärischen Bedingungen geschmolzen (s. Kap. 4.1.).

Neben den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Si_3N_4 -Keramiken des Herstellers Kyocera™ (Artikel SN220M®) wurden zusätzlich Proben eigener Zusammensetzung in Zusammenarbeit mit dem Institut für Angewandte Materialien – Keramik in Maschinenbau (IAM-KM) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) hergestellt. Bei der Herstellung der eigenen Keramiken kam es jedoch zu unerwarteten Problemen, so dass diese im weiteren Verlauf der experimentellen Arbeit nur vereinzelt Verwendung fanden (s. Kap. 4.2.1.). Daneben wurden vereinzelte Versuche mit SiC-Keramiken des Herstellers ESK Sic™ durchgeführt. Hier fanden einige Korrosionsexperimente in mikrobiellem und chemischem Milieu statt.

Die Hersteller kommerzieller Keramiken stellen nur sehr ungern Informationen über die exakten Zusammensetzungen Ihrer Produkte bereit. Daher war eine eigene Charakterisierung der strukturellen und chemischen Eigenschaften der hauptsächlich verwendeten Materialien erforderlich. Dies traf insbesondere auf die Keramik SN220M® des Herstellers Kyocera™ zu (s. Kap. 4.4.2. ff.).

4.1. Modellgläser

4.1.1. Zusammensetzung der Modellgläser

Bei der Herstellung der Modellgläser wurde sich am System Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 von BONDAR UND GALAKOV [141] orientiert. Die chemische Zusammensetzung dieser Gläser entspricht nicht exakt den zahlreichen, bisher postulierten Zusammensetzungen der verschiedenen Si_3N_4 -Korngrenzphasen, sondern wurde in Anlehnung daran nach einem möglichst niedrigen, eutektischen Punkt in diesem System gewählt. Dieser ist in dem ternären Diagramm (Abb. 4.1) durch den roten Kreis unterhalb der rot gekennzeichneten 1400 °C - Isotherme gekennzeichnet und entspricht den in Tab. 4.1 dargestellten Gemischen der Gläser **SiAIY1** und **SiAIY2**. Das Fe-haltige Glas **SiAIY3** weist eine abweichende Komposition der Inhaltsstoffe auf.

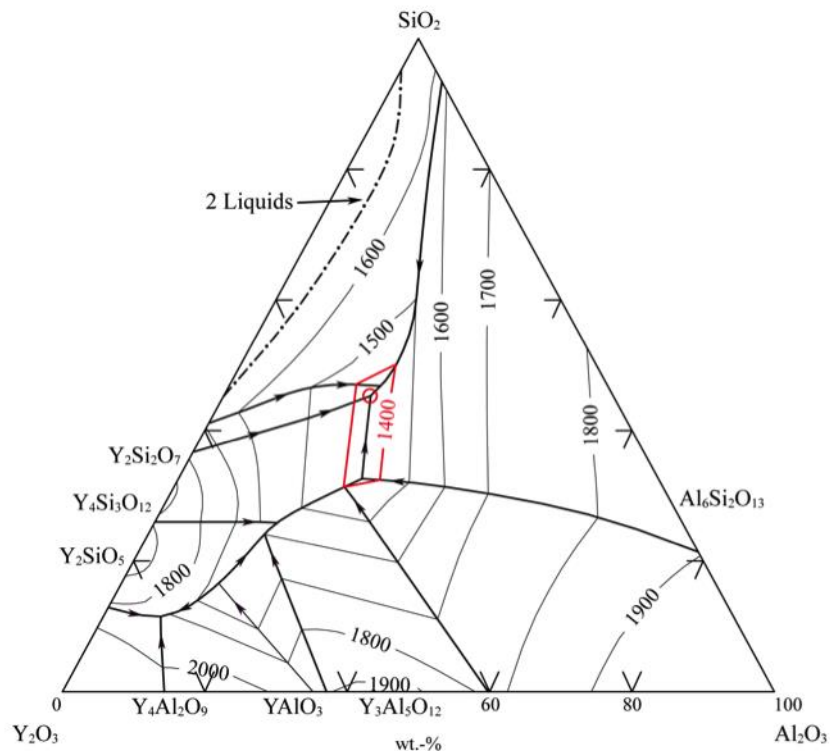


Abb. 4.1: ternäres Phasendiagramm für das System Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 nach [141]; der rote Kreis innerhalb der 1400 °C – Isotherme stellt die theoretische Zusammensetzung der Modellgläser dar

Tab. 4.1: Zusammensetzungen der Modellgläser [Gew.-%]

Name	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
SiAlY1	45,3	20,5	34,2	-
SiAlY2				
SiAlY3	26,0	28,1	41,5	4,4

4.1.2. Herstellung der Modellgläser

Vor dem Schmelzprozess wurden die Edukte in einer Scheibenschwingmühle in einem Wolframcarbid-Mahlbecher homogenisiert, danach bei 105 °C mindestens zwei Stunden lang im Trockenschrank gelagert und anschließend im Exsikkator zur Abkühlung gebracht. Dieser Schritt erschien vor dem Hintergrund der hygroskopischen Eigenschaften des Al₂O₃-Pulvers sinnvoll und wurde daher auf alle pulverförmigen Edukte angewendet.

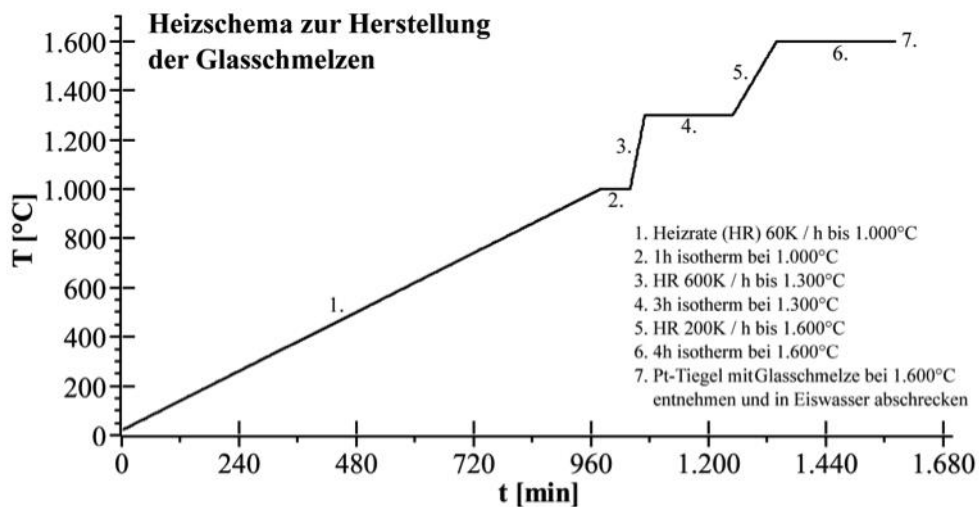


Abb. 4.2: Heizschema zum Schmelzprozess zur Herstellung der Modellgläser

Trotz des ausgewiesenen eutektischen Punktes unterhalb von 1400 °C wurde eine Schmelztemperatur von 1600 °C gewählt, um die Auswirkungen etwaiger Temperaturschwankungen auf die Schmelze zu minimieren. Jeweils ca. 5 g der Eduktmischung wurden in einen Platintiegel eingewogen und unter Normalatmosphäre in einem Linn®-Ofen nach dem in Abb. 4.2 dargestellten Heizschema zu

dem gewünschten Glas verschmolzen. Damit es bei der Abkühlung der Schmelze nicht zu einer unerwünschten Ausbildung von Kristallkeimen kam, wurde der Pt-Tiegel mit der heißen Schmelze bei 1600 °C aus dem Ofen direkt in ein Eiswasserbad gegeben, wodurch die Schmelze sehr schnell abgeschreckt wurde und so als Glas erstarrte. Die Modellgläser erhielten so keine definierte Geometrie, sondern lagen ausschließlich als granuliert Fragmente unterschiedlicher Formen und Korngrößen von einigen Mikro- bis Millimetern vor.

4.2. Si₃N₄-Keramiken

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Korrosions- und Folgeversuche zum überwiegenden Teil an kommerziellen Biegestäbchen des Herstellers Kyocera™ durchgeführt. Dies lag einerseits daran, dass mit der gleichbleibenden Qualität und Zusammensetzung der Keramiken gut nachvollziehbare, reproduzierbare und verlässliche Daten zu generieren waren. Andererseits wurden diese Keramiken gewählt, weil es bei der Herstellung eigener Versuchskeramiken mit unterschiedlichen Zusammensetzungen zu erheblichen Problemen kam und das Kyocera™-Material kurzfristig verfügbare Abhilfe bei der Probenbeschaffung ermöglichte. Daraus ergab sich die langfristig angelegte Strategie, mit dem kommerziellen Probenmaterial zu arbeiten.

4.2.1. Si₃N₄-Keramiken aus eigener Herstellung

Die Keramiken aus eigener Herstellung wurden in Zusammenarbeit mit dem IAM-KM am KIT angefertigt. Dafür wurden unterschiedliche Zusammensetzungen gewählt, um verschiedene Aufgaben erfüllen zu können.

4.2.1.1. Zusammensetzungen der Keramiken aus eigener Herstellung

Es wurden fünf Chargen von Si₃N₄-Keramiken unterschiedlicher Zusammensetzungen am IAM-KM hergestellt (s. Tab. 4.2). Neben einer üblichen Zusammensetzung mit Y₂O₃ und Al₂O₃ als Sinteradditive wurden auch Materialien mit Beimengungen wie CaO und Fe₂O₃ gezielt „verunreinigt“. Diese Stoffe stellen für die mechanischen und chemischen Eigenschaften der Keramik schädliche Kontaminanten dar [3; 34].

Relativ häufig kommt CaO als unerwünschte Verunreinigung in den Edukten für die Si₃N₄-Synthese sowohl in Si₃N₄- als auch Y₂O₃Pulvern vor. Die recht hohen Kosten der Si₃N₄-Keramiken resultieren u.a. auch aus der hohen Reinheit der Synthesepulver. Hieraus resultierte der Ansatz, durch gezielte Verunreinigungen mit CaO oder Fe₂O₃ den Effekt einer „Billigkeramik“ zu simulieren und zu evaluieren, ob sich diese gezielt eingebrachten Stoffe ggf. als Nahrungsquelle für Mikroorganismen

während der mikrobiellen Korrosion nutzen lassen. Eine Analyse der Synthesepulver auf ihren Reinheitsgrad wurde hier nicht durchgeführt (im Gegensatz zu den Modellgläsern). Die gewählten Probenbezeichnungen (s. Tab. 4.2) spiegeln die Zusammensetzungen hinsichtlich des Kontaminationsanteils wider.

Tab. 4.2: Zusammensetzungen der Keramiken aus eigener Herstellung in Gew.-% (mit Angabe der Pulver-Hersteller)

Name	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Summe	Theor. Dichte [g/cm ³]
	UBE	Alfa Aesar	H.C. Stark	Aldrich	Alfa Aesar		
Theor. Dichte lt. Hersteller [g/cm ³]	3,180	3,965	5,010	5,242	3,350		
SN0	90,0	4,0	6,0			100,0	3,278
SN0Fe05	90,0	4,0	5,5	0,5		100,0	3,278
SN0Fe2	90,0	3,0	5,0	2,0		100,0	3,285
SN0Ca2	90,0	3,0	5,0		2,0	100,0	3,261
SN0FeCa	90,0	3,0	5,0	1,0	1,0	100,0	3,273

4.2.1.2. Eigene Herstellung der Keramiken

Je Charge (siehe Tab. 4.2) wurde eine Ausgangsmenge von ca. 120 g Synthesepulvermischung benötigt. Nach der Einwaage wurden die Pulvermischungen zusammen mit Si₃N₄-Mahlkugeln, einem Rührwerk aus dem gleichen Material und ca. 150 ml Isopropanol (2-Propanol) in einen PTFE-Rührbecher gegeben und in einem Attritor homogenisiert. Die Homogenisierung fand über einen Zeitraum von 4 h bei 1.000 U/min statt, wobei permanent mit Wasser gekühlt wurde. Zwischendurch wurde Isopropanol nachgefüllt.

Nach dem Homogenisierungsprozess wurde das jeweilige Pulvergemisch mit den Mahlkugeln und Isopropanol über eine Saugflasche abgesiebt (zwei übereinander gestapelte Siebe mit 180 und 32 µm Maschenweite). Zum Nachspülen und Reinigen der Mahlkugeln wurde ebenfalls Isopropanol verwendet. Die abgesiebte Mischung aus Synthesepulver und Isopropanol wurde im Rotationsverdampfer bei ca. 50 °C voneinander getrennt. Die Evakuierung erfolgte bis zu einem Druck von 300 mbar in Schritten zu je 100 mbar. Danach wurde schrittweise bis ca. 150 mbar evakuiert; darunter erfolgte die vorsichtige (Schritte von 3 – 5 mbar) Absenkung des Drucks bis

auf etwa 80 mbar. Da eine vollständige Trennung von Synthesepulver und Lösemittel nicht sichergestellt werden konnte, wurde das Synthesepulver nach der Abtrennung vom Lösemittel und vor der Weiterverarbeitung über Nacht in einem Vakuumtrockenschrank bei 100 °C gelagert.

Zur Weiterverarbeitung wurde das Pulvergemisch erneut gesiebt, um etwaige Agglomerationen und damit verbundene, spätere Dichteinhomogenitäten zu vermeiden. Für die spätere Herstellung von Biegestäbchen nach DIN-EN 843-1 mit den Maßen 45 x 4 x 3 mm wurden die Pulvermischungen zuvor zu Platten mit den Maßen 55 x 27 x 8 mm gepresst. Die Formgebung erfolgte in einer Uniaxialpresse bei einem Druck von 14 MPa. Je Pulvercharge konnten so 4 Platten erzeugt werden, aus denen nach dem Sinterprozess jeweils 6 Biegestäbchen geschnitten werden sollten. Die Plattenpresslinge wurden in zweilagige Kunststoffolie eingeschweißt und anschließend kaltisostatisch bei 4 kbar 30 s lang zu Grünlingen mit einer Dichte von ca. 55% TD (Theoretische Dichte) der gesinterterten Keramik gepresst.

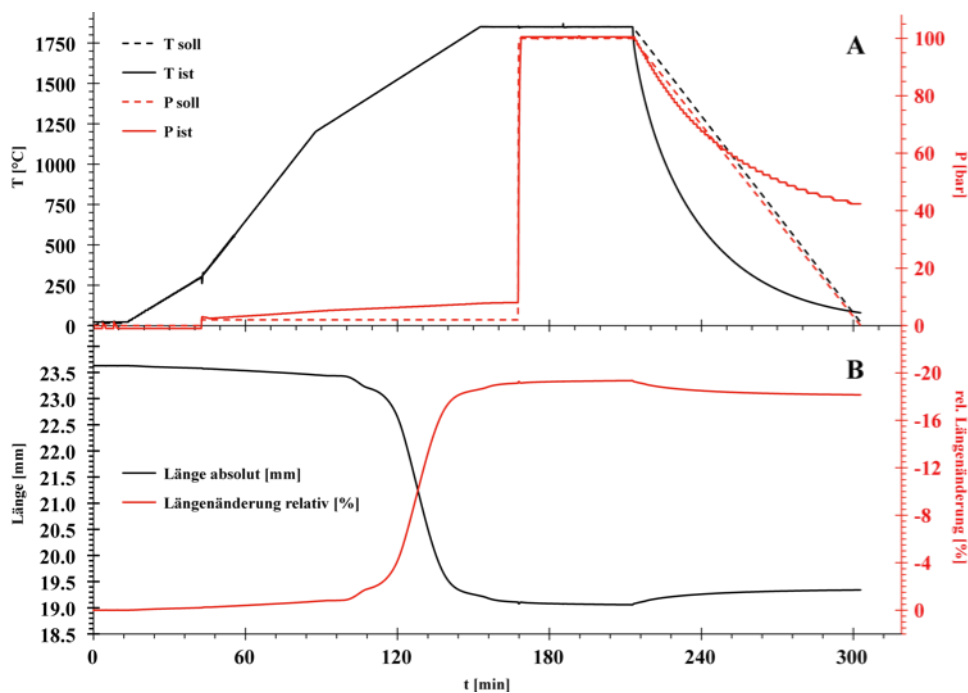


Abb. 4.3: Ermittlung der HIP-Sinterparameter durch die Dilatometerfahrt

Aus der SN0-Charge wurde zudem eine Dilatometerprobe erzeugt, um die optimalen Sinterparameter zu definieren. Diese sind durch die sogenannte Dilatometerfahrt ermittelt worden und in Abb. 4.3 dargestellt. Alle künftigen Sinterfahrten fanden demnach bei einer Temperatur von 1850 °C unter N₂-Atmosphäre bei einem Druck von 100 bar heißisostatisch (HIP) statt. Nach der Sinterung wies die Dilatometerprobe eine mittels Luftverdrängungspyknometers ermittelte Dichte von 98,04 % TD auf, was zum Beginn dieser Arbeit als vertretbar erschien. Tatsächlich sind Werte über 99 % üblich [12; 24], was darauf hinwies, dass die Dilatometerprobe über eine Restporosität verfügte. Im Laufe der Keramiksynthese stellte sich heraus, dass die gewählten Sinterparameter im Vorfeld nicht ausreichend genug evaluiert wurden. Da alle folgenden Sinterprozesse auf Basis der während der Dilatometerfahrt ermittelten Parameter durchgeführt wurden, zeigte sich erst nach Herstellung aller Proben, dass eine gründlichere Abstimmung der Sinterparameter sinnvoll gewesen wäre: aus keiner Charge wurde eine dicht gesinterte Keramik gewonnen.

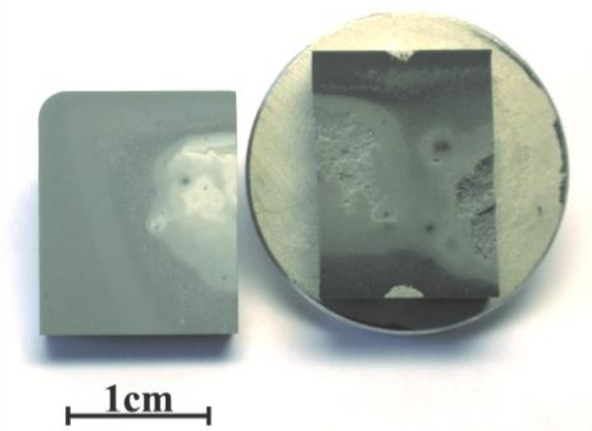


Abb. 4.4: Selbst hergestellte Si₃N₄-Keramiken der Chargen SN0 (li.) und SNFe05 (re.); deutlich erkennbar sind die heterogene Verteilung unterschiedlich dicht gesintertter Bereiche innerhalb der Keramiken sowie die hohen Porositäten durch Entgasungen während des Sinterprozesses

Schon makroskopisch lassen sich die hohe Porosität und heterogene Dichteunterschiede durch die deutlichen Graustufungen in den Proben erkennen (s. Abb. 4.4). Aus welchem Grund keine dichte Sinterung erfolgte, ist nicht mehr rekonstruierbar. Aber es muss angenommen werden, dass trotz der sorgfältigen,

vorbereitenden Arbeiten Agglomerationen der Synthesepulver für Blasenbildung und heterogene Dichteverteilung innerhalb des Materials verantwortlich waren. Obwohl der gesamte Prozess zur Vermischung der Synthesepulver ein gängiges Mittel zur Homogenisierung von Pulvermischungen darstellt und am IAM-KM bereits lange an Syntheseprozessen gearbeitet wird (wodurch sich dort ein hohes Maß an Erfahrung ansammeln konnte), wurden bei diesem frühen Bearbeitungsschritt offensichtlich Fehler gemacht. Möglicherweise hätten auch eine längere isotherme Phase sowie ein höherer, isostatischer N_2 -Druck zu einem besseren Ergebnis führen können. Da auch bei der SN0-Charge (ohne „Verunreinigung“) keine dichte Sinterung möglich war, kann davon ausgegangen werden, dass die Beimengungen von Ca- und Fe-Oxiden keine signifikanten Auswirkungen auf die Gasbildung während der Sinterprozesse hatten. An einigen Keramikplatten war der präparative Misserfolg bereits sofort nach dem Sinterprozess durch deutliche Ausbeulungen und irreguläre Oberflächentopographien erkennbar. Dabei zeigten vereinzelte Proben aufgeplatzte Sinterhäute sowie Risse, die von der Oberfläche bis ins Innere der Proben reichten. Die selbst hergestellten Keramiken erwiesen sich auf Grund ihrer heterogenen Zusammensetzungen und Phasenverteilungen (dicht / porös) als ungeeignet, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Aus diesem Grund wurden die Proben nach wenigen Korrosionsversuchen nicht weiter verwendet.

4.2.2. Si_3N_4 -Keramik Kyocera™ SN-220M®

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und die Repräsentierbarkeit der Daten zu gewährleisten, wurde als Resultat der mangelhaften Keramikherstellung auf kommerzielles Probenmaterial des Herstellers Kyocera™ zurückgegriffen. Dabei handelt es sich um die mit Al_2O_3 und Y_2O_3 additivierte Keramik SN220M®; ungeklärt bleibt der mögliche Zusatz weiterer Additive wie SiO_2 - oder AlN -Pulver. Vom Hersteller waren hierzu auch keine weiteren Informationen zu erhalten. Die Keramikproben lagen als Biegestäbchen mit den Maßen 45 x 4 x 3 mm vor (gemäß DIN-EN 843-1). Für zahlreiche Versuche wurden mehrere Biegestäbchen in etwa 10 mm lange Abschnitte segmentiert.

Die vom Hersteller erhältlichen Informationen zu den Keramiken beschränken sich auf physikalische und mechanische Parameter; lediglich zum Gewichtsverlust bei saurer und basischer Korrosion unter definierten Temperatur- und Konzentrationsbedingungen lassen sich knappe Hinweise aus dem Datenblatt entnehmen. Die für diese Arbeit wichtigen verfügbaren Informationen zu der Kyocera™-Keramik SN-220M® sind in der folgenden Tab. 4.4 zusammengefasst dargestellt. Das vollständige Datenblatt ist im Internet erhältlich unter:

http://global.kyocera.com/prdct/fc/product/pdf/material_e.pdf

Tab. 4.3: Auszug aus dem Kyocera™-Datenblatt für das Material **SN-220M®**

allgemeine Daten		
Al-Gehalt	%	-
Dichte	kg/m ³ (JIS* C2141)	3,2 x 10 ³
Vickershärte (500 g Belastung)	GPa (JIS* R1610)	13,9
chemische Beständigkeit		
HNO ₃ (60%), 90°C	Gewichtsverlust in mg/cm ² /d	1,00
H ₂ SO ₄ (95%), 95°C		0,40
NaOH (30%), 80°C		0,36
* JIS: Japan Industrial Standard		

4.3. SiC-Keramiken

Für einige Korrosionsversuche wurden SiC-Keramiken des deutschen Herstellers ESK™ verwendet. Dank ihrer sehr guten tribologischen Eigenschaften werden SiC-Keramiken in zahlreichen Applikationen eingesetzt [2]. Um auch bei den Versuchen mit SiC-Keramiken reproduzierbare Daten zu erhalten, wurde nach den Erfahrungen bei der eigenen Herstellung von Si₃N₄-Keramiken hier auf eine eigene SiC-Synthese verzichtet. Da auch nicht bekannt war, ob und inwieweit ähnliche Beobachtungen wie bei den Si₃N₄-Keramiken möglich waren, wurden zunächst Korrosionsversuche durchgeführt, um bei einem experimentellen Erfolg anschließend das Material zu charakterisieren. Der Hersteller stellte für die Experimente eine kostenlose Charge irregulär geformter Proben- und Werkstückfragmente zur Verfügung. Für die Versuche wurden einige Probenfragmente gewählt, deren Querschnitt der Geometrie der Biegestäbchen entsprach, in der Länge aber sehr unterschiedliche Werte aufwiesen. Daher wurden die Proben für die Experimente auf weitgehend einheitliche Längen von ca. 10 mm geschnitten.

Für die Versuche wurden SiC-Keramiken des Typs EKasic® T verwendet, da diese unter Zuhilfenahme von Sinteradditiven hergestellt wurden. Dadurch erhielten die Keramiken durch den Sinterprozess auch eine Korngrenzphase mit einer YAG-ähnlichen Zusammensetzung. Die wichtigsten Eigenschaften der Keramiken sind in Tab. 4.4 zusammengefasst dargestellt. Datenblätter zu dem Material sind beim Hersteller erhältlich.

Tab. 4.4: Auszug aus dem ESK™-Datenblatt für das Material **EKasic® T**

allgemeine Daten		
Dichte (DIN EN 623-2)	ρ [g/cm ³]	> 3,21
Porosität (DIN EN 623-2)	P [%]	< 1,0
Mittlere Korngröße	[μ m]	< 2
Phasenzusammensetzung	α -SiC, YAG	
chemische Beständigkeit		
HNO ₃ (65% ig), 120°C	Gewichtsverlust [%]	≤ 1
H ₂ SO ₄ (96% ig), 120°C		≤ 1
NaOH (30% ig), 120°C		5 - 10

4.4. Charakterisierung der Materialien

Um die Resultate aus den Korrosions- und Oxidationsexperimente umfassend beurteilen zu können, wurden die synthetisierten Proben (Modellgläser, Keramiken) hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, mikrostrukturellen Beschaffenheit und weiterer Parameter untersucht. Durch die chemische Analyse der Synthesepulver für die Glasherstellung sollte die Zusammensetzung der Gläser eigentlich bekannt sein. Allerdings konnten im Laufe der Herstellung Kontaminationen nicht völlig ausgeschlossen werden. Eine mögliche, abkühlungsbedingte Kristallbildung in den Gläsern sollte auch evaluiert werden, um gegebenenfalls die Aufschmelz- und Abkühlungsbedingungen anzupassen. Die Keramikproben wurden vor dem Hintergrund einer möglichst umfassenden Materialkenntnis untersucht. Da sich bereits unmittelbar nach der Synthese eigens hergestellter Keramiken diese als unbrauchbar erwiesen (s. Kap. 4.2.1.), wurden nur die kommerziellen Proben der Kyocera™ SN220M®-Charge auf diverse Eigenschaften hin untersucht. Einerseits wurde der Hauptteil der Experimente mit dem Material durchgeführt, andererseits sind über diese Keramiken nur wenige Informationen vom Hersteller erhältlich, so dass sie einer gründlichen Charakterisierung bedurften.

4.4.1. Charakterisierung der Modellgläser

4.4.1.1. Chemische Charakterisierung der Edukte und Gläser

Vor der Glasherstellung wurden die Synthesepulver mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) chemisch auf mögliche Verunreinigungen und Fremdelemente untersucht. Nach der Synthese wurden die eisenfreien Gläser (**SiAlY1**, **SiAlY2**) mit der gleichen Zielsetzung analysiert. Hierzu wurden jeweils 600 mg der Pulver und der aufgemahlene Glasproben mit 3600 mg Lithiumtetraborat-Pulver ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$; „Spectroflux 100®“) vermischt und homogenisiert, um daraus Schmelztabletten herzustellen. An diesen wurden die RFA-Messungen durchgeführt und die daraus resultierenden Ergebnisse (s. Tab. 4.6) mit denen der Edukte (s. Kap. 4.1.1.) korreliert. An den eisenhaltigen Glasproben der Charge **SiAlY3** wurde keine gesamtchemische Analyse vorgenommen.

Kapitel 4 – Materialien

Tab. 4.5: Ergebnisse der RFA-Untersuchungen an Edukten und Modellgläsern [Gew.-%]; in rot dargestellt sind unerwartete Abweichungen von den Sollwerten (Tab. 4.1) sowie Abweichungen voneinander und Kontaminationen; durch Fettdruck sind die Reinheitswerte der Edukte hervorgehoben; Y als Hauptelement der Gläser wird im Gegensatz zu allgemeinen Darstellungen von RFA-Ergebnisse als Hauptelement aufgeführt und Fe als Fe₂O₃ als Nebenelement (kursiv)

	Edukte				Gläser	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiAlY1	SiAlY2
Hauptelemente in Gew.-%						
SiO₂	99,03	0,39	0,00	0,03	41,70	46,56
TiO₂	0,05	0,05	0,03	0,05	0,02	0,02
Al₂O₃	0,16	99,10	0,00	0,00	18,50	20,06
Y₂O₃	0,00	<i>60 ppm (Y)</i>	97,90	0,00	36,01	32,00
MnO	0,00	0,00	0,00	0,28	0,00	0,00
MgO	0,11	0,34	0,14	0,11	0,14	1,52
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na₂O	0,15	0,65	0,00	0,13	0,09	0,09
K₂O	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01
P₂O₅	0,02	0,03	0,00	0,06	0,00	0,00
LOI	0,00	0,00	0,00	0,00	2,77	0,00
Nebenelemente in ppm						
Ba	71	54	0	0	36	30
Co	0	0	0	84	3	0
Cr	0	0	0	446	0	0
Ni	0	0	9360	633	5701	6196
Rb	11	9	0	10	0	0
Sr	0	0	0	0	0	0
V	14	12	0	20	0	0
Fe₂O₃	300	2600	1000	99,00 %	0	0
Zn	0	0	0	48	0	0
Zr	41	32	0	43	0	0
Ce	0	0	0	0	0	0
Eu	<1	<1	0	3,5	0	0
La	0	0	16	14	9	2
Nb	0	0	0	0	0	0
Nd	2,3	4,9	1921	0	11	6
Sm	8,2	0	0	12,6	0	0
Yb	<1	10,6	20689	1,2	120	125
Summe in Gew.-%						
Σ	99,84	100,35	100,20	99,88	99,80	99,90

Festgestellt wurden relativ hohe Reinheiten ($\geq 99\%$) bei SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 . Auffällig ist der hohe Grad der Verunreinigung von > 2 Gew.% durch unerwünschte Fremdelemente wie z.B. Yb und Ni beim Y_2O_3 -Pulver. Die Yb-Verunreinigung dürfte wegen ähnlicher chemischer Eigenschaften wie Y bei der Glasherstellung nicht weiter negativ ins Gewicht fallen. Wegen ähnlicher Bindungseigenschaften des Yb ist davon auszugehen, dass die Gläser nach der Synthese keine abweichenden Verhaltensweisen gegen korrosive oder thermooxidative Angriffe im Vergleich mit einer theoretischen, Yb-freien Zusammensetzung aufweisen.

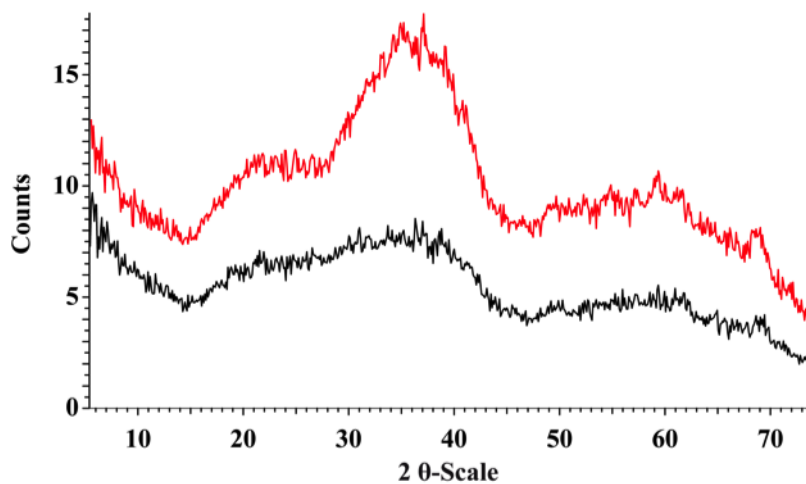
Die Ni-Kontamination fällt mit ca. 9000 ppm quantitativ eher gering aus. Allerdings muss hier wegen stark abweichender chemischer und physikalischer Eigenschaften im Vergleich zum Y davon ausgegangen werden, dass Ni das Korrosionsverhalten des Materials beeinflusst. Wie Y weist auch Ni die Eigenschaften eines Netzwerkwandlers auf. Inwieweit sich der quantitative Aspekt der Ni-Kontamination tatsächlich auf das Korrosionsverhalten der Modellgläser auswirkt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden, da hierfür keine vergleichenden Proben hergestellt, bzw. Experimente durchgeführt wurden.

Die anschließende chemische Analyse der synthetisierten Modellgläser spiegelt die Eduktzusammensetzungen mit gewissen quantitativen Abweichungen wider. Der Vergleich zwischen Soll- und Ist-Zusammensetzungen zeigt signifikante Unterschiede zwischen Edukten und Produkten, die angesichts der gleichen Ausgangszusammensetzungen beider Gläser (**SiAIY1**, **SiAIY2**) nicht erklärbar sind. Deutlich wird dies bei den SiO_2 -Gehalten, aber auch die Al_2O_3 - und Y_2O_3 -Anteile weichen erheblich voneinander ab. Zudem fällt der hohe Glühverlust (LOI) bei **SiAIY1** auf, während bei dem anderen Glas kein LOI feststellbar ist.

Die Gründe hierfür lassen sich aber nicht mehr verifizieren. Durch die zeitversetzte Herstellung der Glasproben wurden die Pulvermischungen über einen Zeitraum von etwa 4 Monaten in einem Exsikkator gelagert, der offen zugänglich war. Als Lagergefäße dienten zuvor mit Aceton und DI- H_2O im Ultraschallbad gereinigte und anschließend bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ausgeglühte Korundtiegel, die im Exsikkator jedoch nicht verschlossen oder abgedeckt gelagert wurden. Eine Verunreinigung während der Lagerzeit könnte daher möglich sein.

4.4.1.2. Strukturelle Charakterisierung

Zusätzlich wurde die strukturelle Beschaffenheit der Gläser hinsichtlich möglicher, unerwünschter Kristallbildung durch XRD-Analysen evaluiert. Das Diffraktogramm (Abb. 4.5) belegt jedoch die weitgehend amorphe Struktur der Modellgläser. Lediglich im eisenhaltigen **SiAlY3** könnte eine schwach ausgeprägte, beginnende Kristallisation vermutet werden, worauf der breite Reflex zwischen 28° und 45° 2θ hindeutet. Die Breite des Reflexes lässt jedoch keine Rückschlüsse auf die Natur einer möglichen Kristallkeimbildung zu.



▣ SiAlY1-Glas (file: glass_si_al_y_00 [all].raw) - λ : 1,78897 (Co $K\alpha_1$)
2 θ -Start 5,4° - 2 θ -End 74,3° - 2 θ -Step: 0,1° - Step time 60s - T.: 25°C (RT)

▣ SiAlY3-Glas (file: Si3_Fe1_00 [all].raw) - Fe-Glas - λ : 1,78897 (Co $K\alpha_1$)
2 θ -Start 5,5° - 2 θ -End 74,2° - 2 θ -Step: 0,1° - Step time 120s - T.: 25°C (RT)

Abb. 4.5: Röntgendiffraktogramm der Modellgläser; im 2θ -Bereich zwischen 28° und 45° könnte eine einsetzende Kristallisation vermutet werden (SiAlY3)

4.4.2. Charakterisierung der Keramiken

Im Hinblick auf die umfangreichen Experimente, denen die SN220M[®]-Keramiken unterzogen werden sollten, ist eine möglichst genaue Kenntnis der Materialeigenschaften zur späteren Datenauswertung und Interpretation der Messergebnisse unerlässlich. Gerade vor dem Hintergrund der von Kyocera[™] verfügbaren, eingeschränkten Produktinformationen erforderten die Experimente eine möglichst genaue Charakterisierung der Materialien.

Hierzu wurden verschiedene analytische Methoden sowohl an den unbehandelten Werkstoffen als auch an den durch die Experimente beeinflussten Keramiken angewendet. Dies sollte eine gute Vergleichbarkeit der Daten und Ergebnisse über die gesamten Versuchszeiträume gewährleisten. Die Keramiken wurden hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, ihrer Phasenkonfiguration und ihrer Dichte evaluiert. Elementverteilungen innerhalb der Werkstoffe und kristallographische Charakterisierung der Materialien komplettieren das Bild.

4.4.2.1. Dichte der Kyocera™ SN220M® Keramik

Im Datenblatt des Herstellers ist die Dichte der Keramik nur ungenau mit einer Dezimalstelle angegeben ($\rho = 3,2 \text{ g/cm}^3$). Daher wurde die Materialdichte mit der einfachen Dichtebestimmung nach Archimedes deutlich exakter bis auf drei Dezimalstellen bestimmt. Die Dichtemessungen wurden mehrfach an kompletten Biegestäbchen durchgeführt. Es zeigte sich aber im Laufe der Arbeit, dass sich die postexperimentellen Massenänderungen nicht durch diese Methode charakterisieren ließen, da diese zu gering ausfielen.

Kurz zusammengefasst beschreibt das Gesetz des Archimedes, dass „der Auftrieb, den ein teilweise oder ganz in eine Flüssigkeit getauchter Körper erfährt, eine Kraft ist, die der Gewichtskraft des Körpers entgegengerichtet wirkt und deren Betrag gleich dem Betrag der Gewichtskraft der von dem Körper verdrängten Flüssigkeitsmenge ist.“ Für das verdrängte Flüssigkeitsvolumen V_H gilt somit, dass es exakt dem Körpervolumen V_K entspricht:

$$V_{fl} = V_K = \frac{m_K - m_{fl}}{\rho_{fl}} = \frac{m_K}{\rho_K} \quad (\text{Gl. 4.1 a})$$

m_{fl} = Masse des Körpers in Flüssigkeit [g]

m_K = Masse des Körpers an Luft [g]

ρ_K = Dichte des Körpers [g/cm^3]

ρ_{fl} = Dichte der Flüssigkeit [g/cm^3]

Durch einfache Umformung erhält man somit:

$$\rho_K = \frac{m_K \cdot \rho_{fl}}{m_K - m_{fl}} \quad (\text{Gl. 4.1 b})$$

In Abhängigkeit der Temperatur ändert sich die Dichte der Flüssigkeit, weshalb die Flüssigkeitstemperatur bekannt sein sollte. In diesem Fall wurde DI-H₂O als Bezugsflüssigkeit verwendet. Die temperaturabhängigen Dichteänderungen von reinem Wasser sind den Anforderungen *PTB-A 13.6* der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig zu entnehmen [142]. Um einen repräsentativen Mittelwert zu erhalten, wurden mehrere Messungen mit einer Sartorius™ Master^{PRO}® LP 620 P Präzisionswaage mit einem Sartorius™ YDK 01 Dichtebestimmungsaufsatz an den Biegestäbchen durchgeführt. Die Messgenauigkeit der Waage liegt bei ±1 mg. Die so ermittelte Dichte ρ der Kyocera™ SN220M® Keramiken liegt bei $3,178 \pm 0,007 \text{ g/cm}^3$.

4.4.2.2. Chemische Zusammensetzung der SN220M® Keramik

Die qualitative, chemische Zusammensetzung der Keramik ist weitgehend bekannt. Das Material besteht aus β -Si₃N₄-Körnern, die von der amorphen KGP gestützt werden. Die KGP enthält den überwiegenden Teil der Sinteradditive (Y₂O₃, Al₂O₃) sowie nicht bekannte Anteile einer silikatischen und oxinitridischen Phase (s. Kap. 2.1.1.1. und 2.1.1.2.). In welchen Mengenverhältnissen die Keramik zusammengesetzt ist, lässt sich nur analytisch ermitteln. Daher wurden die Biegestäbchen mittels RFA chemisch untersucht (Tab. 4.6). Es wurde dabei angenommen, dass die beteiligten Elemente in diesem makroskopischen Maßstab homogen innerhalb der Keramik verteilt sind und keine Verteilungsgradienten auftreten. Die RFA-Messungen konnten ohne vorherige Probenpräparation durchgeführt werden.

Calcium kann als Oxid in geringen Anteilen eine übliche Verunreinigung in Si₃N₄-Synthesepulvern darstellen. Eher unwahrscheinlich ist eine Kontamination der Edukte mit Fe und Ni, so dass die hier gemessenen Fe- und Ni-Gehalte als Relikte der Biegestäbchenherstellung zu vermuten sind. Da unterschiedliche Proben gemessen

wurden (sowohl völlig unbehandelte als auch für die spätere Weiterverwendung gereinigte Biegestäbchen), erscheint diese Erklärung für das Auftreten der beiden Metalle in nur einem Teil der untersuchten Proben als naheliegend.

Tab. 4.6: Ergebnisse der RFA-Messungen an SN-220M Keramiken

	Messung [Gew.-%]			
	1	2	3	4
Si	54,30	54,36	54,72	54,66
N	36,10	36,14	36,38	36,34
Al	3,11	3,10	3,04	3,02
Y	2,31	2,32	2,07	2,05
O	3,59	3,56	3,35	3,32
Ca	0,23	0,24	0,21	0,21
Ni	0,24	0,20	-	-
Fe	0,14	0,12	-	-
Summe	100,02	100,03	99,77	99,60

Die durch die RFA-Messungen ermittelten, quantitativen Elementanteile dienen zur Berechnung der Elementverteilungen zwischen den Phasen. Darauf wird in Kap. 4.4.2.5. eingegangen.

4.4.2.3. Phasenzusammensetzung der SN220M[®] Keramik

Die in früheren Arbeiten beschriebene, säurebedingte Korrosion an Si₃N₄-Keramiken greift hauptsächlich die amorphe KGP in den Tripelpunkten und „Glastaschen“ zwischen den Si₃N₄-Körnern an. Dies trifft auch auf H₂SO₄-Korrosion zu (s. Kap. 2.2.2.3.). Aus diesem Grund ist die quantitative Verteilung der Elemente zwischen Si₃N₄-Körnern und der KGP ein wichtiger Parameter, da die Korrosionsprozesse dadurch qualitativ und quantitativ beurteilt werden können.

Da bekannt ist, dass die Elemente innerhalb einer Si₃N₄-Keramik auch phasenabhängig verteilt sind (s. Kap. 2.1.1.1. und 2.1.1.2.), hilft die Kenntnis der Phasenverteilung innerhalb des Materials, die beteiligten Elemente den Phasen zuzuordnen. Je nach Zusammensetzung der Si₃N₄-Keramik weist das Material

spezifische Verteilungsmuster zwischen Si_3N_4 -Körnern und der KGP auf. Zusätzlich zu den genannten Phasen ist das Auftreten des IGF als dünne, laminar ausgebildete Schicht zwischen Si_3N_4 -Körnern eine übliche Erscheinung. In Kap. 2.1.1.2. wird darauf hingewiesen, dass in früheren Arbeiten IGF-Phasen von bis zu 2 nm Dicke überliefert wurden. Der Einfachheit halber wird der IGF-Anteil in dieser Arbeit bei der Phasenverteilung nicht berücksichtigt. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird das Material behandelt, als wäre es ein reines 2-Phasen-Komposit aus Si_3N_4 -Körnern und amorpher KGP.

Zur Erfassung der Phasenanteile wurden die Querpräparate für die Analytik mittels Mikrosonde (EMPA) und Rasterelektronenmikroskop (REM) mit dem Rückstreuelektronendetektor (BSE-Detektor) bei niedriger Beschleunigungsspannung von 5 kV bildgebend untersucht. Die Bilderfassung erfolgte mit dem BSE-Detektor, weil mit der Methode die Phasenunterschiede deutlicher sichtbar werden. In Relation zu den aus eher leichten Elementen zusammengesetzten β - Si_3N_4 -Körnern enthält die KGP die schwereren Elementanteile, vor allem Y. Daher erscheint die KGP im BSE-Bild deutlich heller als die Si_3N_4 -Körner, da sie stärker rückstreuend wirkt. Um eine möglichst oberflächennahe Bildgebung zu gewährleisten, ist die Wahl der niedrigen Beschleunigungsspannung vorteilhaft.

Die Bildanalyse der BSE-Aufnahmen wurde mit Hilfe der Software ImageJ[®] durchgeführt. Da die BSE-Abbildungen sehr kontrastreich sind und die unterschiedlichen Grautöne sich eindeutig den jeweiligen Phasen der Keramik zuordnen lassen (s. Abb. 4.6 B), lässt sich durch Eingrenzung des zu analysierenden Farbraums die Anzahl der Bildpunkte (Pixel) und deren Anteil am Gesamtbild relativ genau mit der Software berechnen und darstellen (s. Abb. 4.6 A). Insgesamt wurde der Anteil der KGP an der gesamten Keramik an acht BSE-Abbildungen ermittelt. Die Ergebnisse der Bildanalyse sind in Tab. 4.7 zusammengefasst.

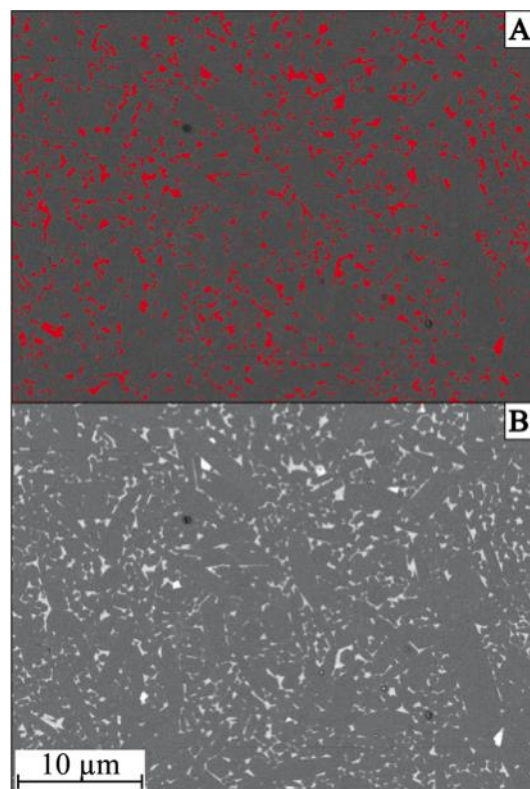


Abb. 4.6: Rückstreuelektronen (BSE)-REM-Aufnahmen einer SN220M[®] Keramik; rot eingefärbter Bereich der quantitativ zu bestimmenden KGP (A); unmodifizierte BSE-Aufnahme (B) mit deutlich erkennbaren Unterschieden zwischen Si₃N₄-Körnern (dunkelgrau) und KGP (hellgrau); WD: 8 mm; HV: 5 kV; Bildbreite: 42,4 μm

Die Bildanalyse basiert auf zweidimensionalen Bilddaten. Da die Si₃N₄-Keramik über das gesamte Volumen des Werkstücks eine homogene Verteilung zwischen Si₃N₄-Körnern und KGP aufweist und die Körner beliebig im 3D-Raum angeordnet sind, woraus ebenfalls eine beliebige Verteilung der KGP im 3D-Raum resultiert, können die zweidimensional abgebildeten Anschnitte als repräsentativ für den 3D-Raum betrachtet werden. Die geringe Streuung der Daten in Tab. 4.7 belegt dies.

Für den weiteren Verlauf der Arbeit wird, basierend auf dieser Bildanalyse, von einem KGP-Anteil von 8 Vol.-% ausgegangen. Dieser Wert fügt sich in die Bandbreite der durch zahlreiche Arbeiten beschriebenen KGP-Anteile von 5 bis 10 Gew.-%. Ferner liefert dieser Wert die Basis zur Berechnung der Elementverteilungen zwischen den beiden Phasen.

Tab. 4.7: Ergebnisse der Bildanalyse an BSE-Aufnahmen ausgewählter SN-220M-Proben mit ImageJ®

Probe, Bild-Nr.	Auflösung	Anzahl Pixel gesamt	Anzahl Pixel KGP	Anteil KGP [%]
SN220-0, 1	1.024 x 768	786.432	62.808	7,986
SN220-0, 2	1.024 x 768	786.432	58.344	7,419
SN220-0, 3	1.024 x 768	786.432	65.087	8,276
SN220-0, 4	1.024 x 768	786.432	65.627	8,345
SN220-0, 5	1.024 x 768	786.432	57.136	7,265
SN220-6, 1	1.024 x 768	786.432	59.690	7,590
SN220-6, 2	1.024 x 768	786.432	60.039	7,634
SN220-12, 1	1.024 x 448	458.752	38.086	8,302
			Mittelwert	7,852
			Standardabweichung	±0,429

4.4.2.4. Die β -Si₃N₄-Struktur der SN220M® Keramik

In Kap. 2.1.1.2. wird dargestellt, dass die Größe der β -Si₃N₄-Elementarzelle abhängig ist von der Si- und N-Substitution durch Al und O in gleichen Anteilen (z-Wert). Die Substitution sorgt für eine lineare Expansion der a- und c-Gitterparameter im hexagonalen β -Si₃N₄-Kristall mit zunehmenden Al- und O-Gehalten, ohne die kristallographischen Eigenschaften zu verändern. Bis zu einem z-Wert von 4,2 (s. Kap. 2.1.1.2.) tritt dieser Effekt auf; darüber hinaus ist ein linearer Zusammenhang zwischen Substitution und Expansion nicht mehr gegeben. Daher weisen mit Röntgendiffraktion (XRD) gemessene Si₃N₄-Keramiken, deren Additivzusammensetzungen unterschiedliche Al₂O₃- und REE₂O₃-Verhältnisse aufweisen, immer die gleichen β -Si₃N₄-Reflexe auf. Je nach z-Wert ist lediglich eine direkt identifizierbare Verschiebung der Reflexpositionen als Resultat der Veränderungen der interatomaren Distanzen im Diffraktogramm erkennbar (Reflexshift).

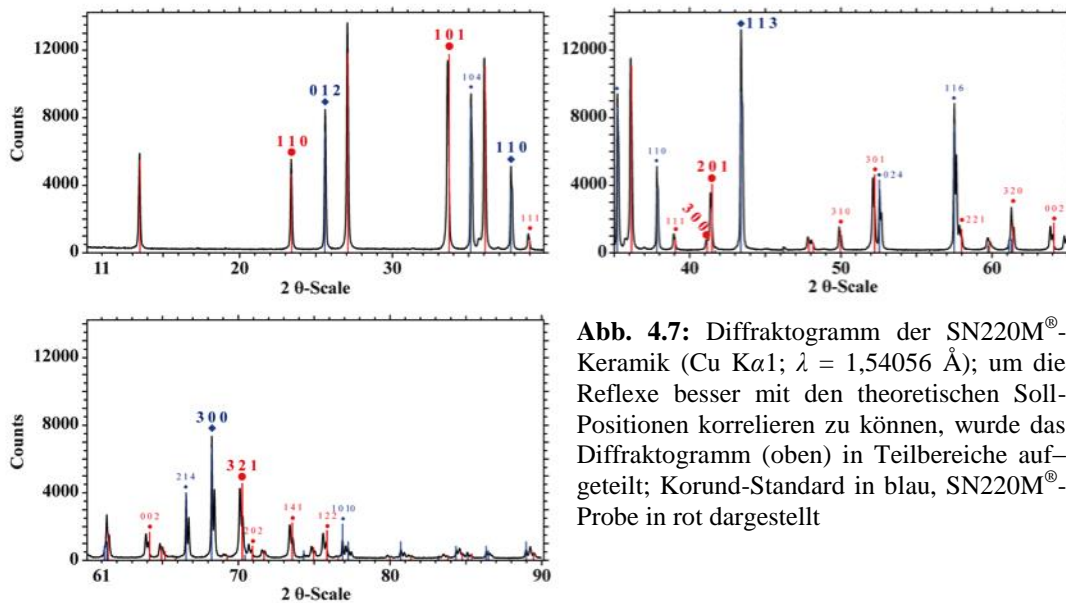
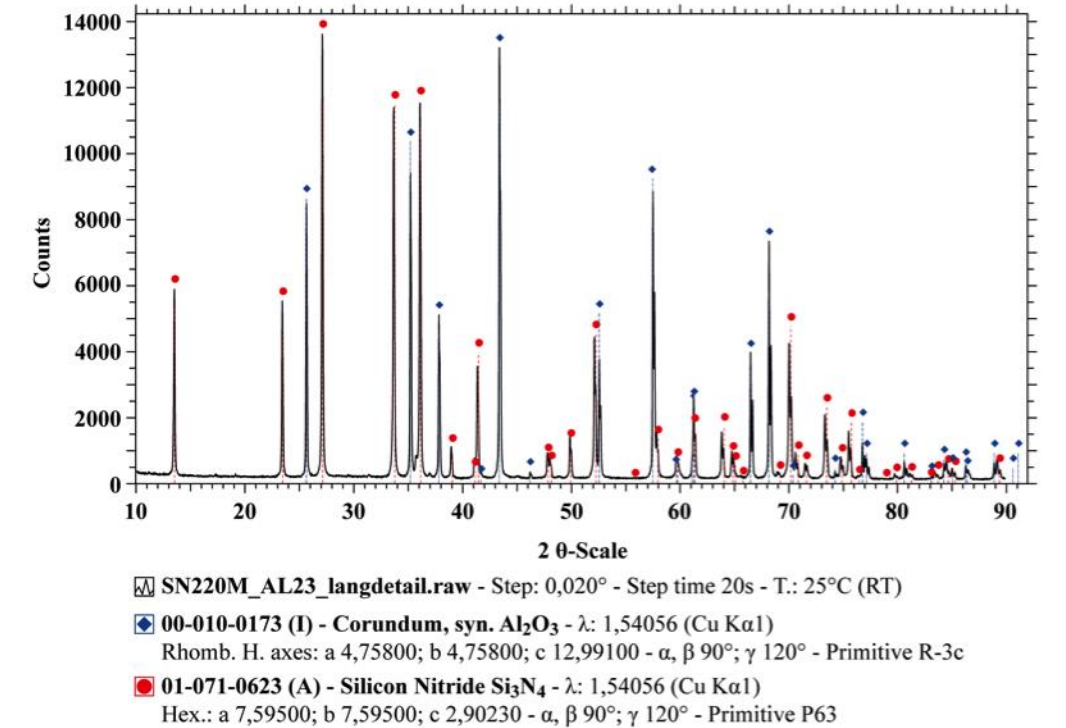


Abb. 4.7: Diffraktogramm der SN220M[®]-Keramik (Cu $K\alpha_1$; $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$); um die Reflexe besser mit den theoretischen Soll-Positionen korrelieren zu können, wurde das Diffraktogramm (oben) in Teilbereiche aufgeteilt; Korund-Standard in blau, SN220M[®]-Probe in rot dargestellt

Mit Hilfe der später aufgezeigten Formeln zur Neuberechnung der a - und c -Achsenlängen kann das Substitutionsverhältnis im β - Si_3N_4 -Kristall berechnet werden. Um diesen Wert für die SN220M[®] Keramik zu ermitteln, wurden entsprechende Biegestäbchen zusammen mit einem Korund-Standard (FRIALIT[™]-DEGUSSIT[®] AL23, Hersteller: Friatec[™], Mannheim) gleicher Geometrie (selbst gefertigtes Biegestäbchen mit den Maßen 45 x 4 x 3 mm) mittels XRD-Analyse an einem Siemens D5005 Pulverdiffraktometer gemessen. Die verwendete Wellenlänge der

Röntgenstrahlung lag bei $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ (Cu $K\alpha_1$). Die Messungen wurden mit einer 2θ -Schrittweite von $0,02^\circ$ und einer Messdauer von 20 s je Messschritt durchgeführt (Abb. 4.7).

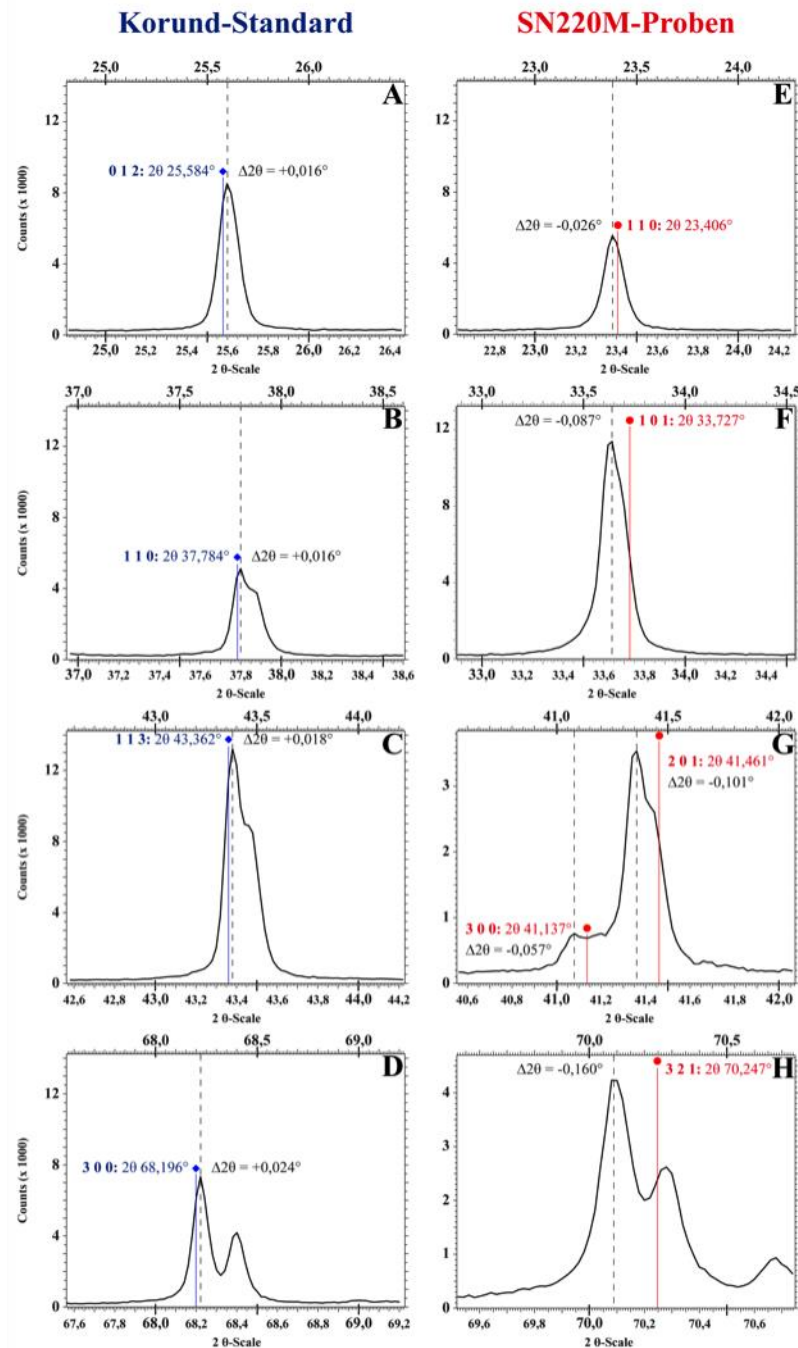


Abb. 4.8: Auszüge aus dem Diffraktogramm (s. Abb. 4.7) zur Verdeutlichung des Reflexshifts beim β - Si_3N_4 der SN220M[®] Keramik (rot; E-H) im Vergleich zum Korund-Standard (blau; A-D)

In Abb. 4.7 und 4.8 ist erkennbar, dass die Korund-Reflexe über den gesamten Messbereich konstant im Bereich der 2θ -Schrittweite von $0,02^\circ$ liegen, womit der Messfehler innerhalb der minimal gemessenen Schrittweite liegt. Bei den β - Si_3N_4 -Reflexen ist ein anderes Verhalten zu beobachten. Die gemessenen Reflexpositionen weichen z.T. erheblich von den Sollpositionen ab, ohne dass dies zu einem komplett abweichenden Diffraktogramm führt. Hier lässt sich der zuvor beschriebene Reflexshift als Resultat der Elementarzellenvergrößerung deutlich beobachten. Da die Länge der c -Achse relativ zur a -Achse durch die Substitution stärker zunimmt, weisen vor allem die c -Reflexe höhere Abweichungen von den Sollwerten auf (s. Abb. 4.8).

Die Darstellung der Sollpositionen beim β - Si_3N_4 (Abb. 4.7, 4.8, rote Markierungen) basiert – trotz Verfügbarkeit eines breiten Spektrums an verschiedenen Daten – auf einer Arbeit von GRÜN [5], in welcher die kristallographischen Eigenschaften und Kenndaten eines β - Si_3N_4 -Einkristalls ohne Additiveinfluss beschrieben werden. In allen anderen gesichteten Arbeiten (s.u.) werden Gitterparameter von β - Si_3N_4 -Kristallen angegeben, die unter Additiveinfluss veränderte Werte widerspiegeln.

Zur Neuberechnung der Gitterparameter der vergrößerten Elementarzelle wurde die Software Topas[®] verwendet; die Ergebnisse wurden mit SiroQuant[®] überprüft. Hierfür wurden die Messungen an den SN220M[®] Biegestäbchen erneut ohne Korundstandard durchgeführt. Die resultierenden Diffraktogramme weisen sowohl mit als auch ohne Korundstandard die gleichen, gemessenen Si_3N_4 -Reflexpositionen auf. Die standardlosen Analysen wurden durchgeführt, um eventuelle Fehlberechnungen durch die Anwesenheit der Korund-Reflexe zu vermeiden. Auf Basis der vorliegenden Messergebnisse wurden die Gitterparameter für die in der SN220M[®] Keramik enthaltenen β - Si_3N_4 -Kristalle neu berechnet, indem die Reflexpositionen mit Topas[®] modelliert und angepasst wurden. Zusätzliche Informationen wie Geräteparameter, Kristallsystem oder Sollpositionen der Reflexe vereinfachten und präzisierten die Berechnungen. Durch die angefitzten Reflexpositionen war es möglich, die tatsächlichen Gitterparameter der durch die Substitution vergrößerten Elementarzelle zu bestimmen.

Durch die Substitution entsteht eine sogenannte SiAlON-Phase, deren stöchiometrische Zusammensetzung der in Kap. 2.1.1.2. beschriebenen entspricht:



Die Ermittlung der z-Werte wird auf Grundlage der veränderten Gitterparameter a und c gemäß **[10]** durchgeführt:

$$a = 7,603 \pm 6 \cdot 10^{-4} \text{ \AA} + z \cdot 0,0296 \pm 4 \cdot 10^{-5} \text{ \AA} \quad (\text{Gl. 4.3 a})$$

$$c = 2,907 \pm 8 \cdot 10^{-4} \text{ \AA} + z \cdot 0,0255 \pm 6 \cdot 10^{-5} \text{ \AA} \quad (\text{Gl. 4.3 b})$$

Die mit Topas[®] ermittelten Gitterparameter für a und c liegen ja nach Messung mit oder ohne Korundstandard bei:

- $a = 7,607 \text{ \AA}$ (ohne Korund-Std.); $a_{Std} = 7,609 \text{ \AA}$ (mit Korund-Std.)
- $c = 2,912 \text{ \AA}$ (ohne Korund-Std.); $c_{Std} = 2,913 \text{ \AA}$ (mit Korund-Std.)

Zum Vergleich der berechneten Gitterparameter mit den Werten aus anderen Arbeiten werden deren Ergebnisse nachfolgend dargestellt:

- GAUCKLER ET AL. **[143]**: $a = 7,607 \text{ \AA}$; $c = 2,9068 \text{ \AA}$
- GRÜN **[5]**: $a = 7,595 \text{ \AA}$; $c = 2,9023 \text{ \AA}$
- EKSTRÖM et al. **[10]**: $a = 7,603 \text{ \AA}$; $c = 2,907 \text{ \AA}$
- CHING **[144]**: $a = 7,586 \text{ \AA}$; $c = 2,902 \text{ \AA}$ (experimentelle Daten)
- CHING **[144]**: $a = 7,533 \text{ \AA}$; $c = 2,934 \text{ \AA}$ (berechnete Daten)
- HERRMANN ET AL. **[98]**: $a = 7,586 \text{ \AA}$; $c = 2,902 \text{ \AA}$

4.4.2.5. Berechnete und ermittelte Elementverteilungen

Mit den vorliegenden Daten lässt sich für die SN220M[®] Keramik eine relativ exakte Elementverteilung zwischen den Si₃N₄-Körnern und der amorphen KGP berechnen. In vereinfachter Darstellung (Tab. 4.8) wird allerdings zunächst davon ausgegangen, dass eine simple Trennung der Elemente je nach Phase vorliegt. Demnach gestaltet sich die Auftrennung der beteiligten Elemente so, dass Si und N zu vollen Anteilen im Si₃N₄ eingebaut sind und Al, Y und O die KGP bilden.

Damit lässt sich unter Berücksichtigung der RFA-Daten aus Kap. 4.4.2.2. (Tab. 4.6) für jede der 4 Messungen eine phasenabhängige Elementverteilung berechnen.

Nach dem Studium der bekannten Literatur (Kap. 2.1.1.1. und 2.1.1.2.) ist klar, dass die in der folgenden Tab. 4.8 aufgezeigten Ergebnisse für die chemischen Zusammensetzungen der jeweiligen Phasen nicht den realen Zusammensetzungen entsprechen. Sie stellen nur eine erste Annäherung dar und werden im späteren Verlauf dieses Abschnitts durch genauere Berechnungen ergänzt, bzw. ersetzt.

Tab. 4.8: berechnete Elementverteilungen (Gew.-%) auf Basis der in Tab. 4.6 dargestellten RFA-Daten

Messung	1	2	3	4
β -Si ₃ N ₄ -Körner				
Si ₃ N ₄	90,40	90,50	91,10	91,00
amorphe KGP				
Al ₂ O ₃	5,88	5,85	5,74	5,70
Y ₂ O ₃	2,93	2,94	2,63	2,60
CaO	0,32	0,33	0,30	0,30
NiO	0,30	0,26	-	-
FeO	0,19	0,15	-	-
Summe	100,02	100,03	99,77	99,60

Nach dieser Berechnung ergibt sich ein β -Si₃N₄-Anteil von ca. 91 Gew.-% bei einem KGP-Anteil von ca. 9 Gew.-%. In Kap. 4.4.2.3. wurde durch Bildanalyse ein KGP-Anteil von rund 8 % ermittelt. Für die weitere Berechnung der Elementverteilung unter Berücksichtigung der SiAlON-Mischkristallbildung wird also von einem Verhältnis von β -Si₃N₄ : KGP von 92 : 8 ausgegangen. Die Neuberechnung der a- und c-Gitterparameter nach den Ergebnissen der XRD-Analysen ergab einen z-Wert von ca. 0,25. Auch hier muss von einem ungefähren Wert ausgegangen werden, der aber sehr gut mit den in [10] veröffentlichten Daten korreliert. Damit lässt sich die chemische Analyse in eine Phasenzusammensetzung umrechnen, die sowohl die SiAlON-Mischkristallbildung als auch die Bildung einer oxinitridischen Glasphase mit einer stöchiometrisch korrekten, wohl aber nicht der Realität entsprechenden Zusammensetzung berücksichtigt. Für einen z-Wert von 0,25 ergibt sich daraus:



Rechnerisch ergeben sich damit folgende Zusammensetzungen der beiden Phasen (Tab. 4.9), die einer tatsächlichen Elementverteilung genauer entsprechen dürften:

Tab. 4.9: berechnete Zusammensetzungen beider Phasen (SiAlON auf Basis von β -Si₃N₄-Körnern und amorphe KGP) (Gew.-%), basierend auf den in Tab. 4.7 aufgeführten RFA-Daten

Messung	1	2	3	4
β-SiAlON-Körner				
Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} ¹⁾	92,00 ²⁾	92,00 ²⁾	92,00 ²⁾	92,00 ²⁾
amorphe KGP³⁾				
Al ₂ O ₃	1,70	1,67	1,56	1,52
Y ₂ O ₃	2,93	2,94	2,63	2,60
SiO ₂ ^{3) 4)}	1,23	1,23	1,23	1,23
CaO	0,32	0,33	0,30	0,30
Si (Rest) ⁵⁾	0,81	0,87	1,23	1,17
N (Rest) ⁵⁾	0,54	0,58	0,82	0,78
Summe	99,53	99,62	99,77	99,60
berechnete KGP-Zusammensetzung (auf 100% normiert)				
Al ₂ O ₃	22,58	21,92	20,13	20,05
Y ₂ O ₃	38,91	38,58	33,85	34,21
SiO ₂	16,33	16,14	15,84	16,16
CaO	4,24	4,33	3,86	3,95
Si (Rest)	10,76	11,42	15,81	15,38
N (Rest)	7,17	7,61	10,51	10,22
sonstige Elemente⁶⁾				
NiO	0,30	0,26	-	-
FeO	0,19	0,15	-	-

¹⁾ z = 0,25

²⁾ Anteil der SiAlON-Phase durch Bildanalyse in Kap. 4.4.2.3. festgelegt

³⁾ Anteil berechnet

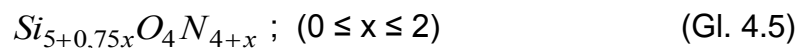
⁴⁾ SiO₂-Anteil auf Basis von Gl. 2.1 a berechnet

⁵⁾ ergeben rechnerisch eine stöchiometrische Si₃N₄-Zusammensetzung

⁶⁾ werden bei der Berechnung der KGP nicht mit berücksichtigt

Um eine möglichst realistische Zusammensetzung der KGP darstellen zu können, sind die auf den RFA-Messungen basierenden Daten (Tab. 4.6) in Tab. 4.9 auf eine KGP-Summe von 100% normiert berechnet worden. Dabei stellen die ermittelten Fe- und Ni-Gehalte aus den ersten beiden Messungen einen großen Unsicherheitsfaktor

dar, weshalb die berechneten Zusammensetzungen auch nur Näherungswerte sind und die beiden Metalle aus der Berechnung entfernt wurden. Geht man davon aus, dass Fe und Ni als Präparationsrelikte nur die Probenoberflächen kontaminieren, dürften die beiden Messungen Nr. 3 und 4 der realistischen Zusammensetzung der KGP deutlich näher kommen. In Gl. 2.1 a (Kap. 2.1.1.2.) wird der Prozess der SiAlON-Mischkristallbildung stöchiometrisch beschrieben; daraus ergibt sich ein theoretischer SiO₂-Gehalt, der als rechnerischer Wert in Tab. 4.9 als Bestandteil der KGP aufgeführt wird. Als residuale Elemente bleiben Si und N übrig. Zusammen mit dem berechneten SiO₂-Gehalt bilden sie den oxinitridischen Anteil der KGP, der sich stöchiometrisch durch folgende Gleichung beschreiben lässt (und für x einen Wert um 0 für jede RFA-Messung ergibt):



In zahlreichen früheren Arbeiten wurden oxinitridische Anteile und Phasen in Si₃N₄-Keramiken beschrieben. Je nach Additivanteil und chemischer Zusammensetzung der Keramiken variieren die Oxinitridphasen in ihren Zusammensetzungen und Phasenanteilen (Kap. 2.1.1.1. und 2.1.1.2.). Der Oxinitridanteil kann hier nicht als gesonderte Phase eindeutig dargestellt werden und taucht daher auch nicht als Wert in Tab. 4.9 auf. Insgesamt ergibt sich aus den hier aufgeführten Berechnungen aber eine korrekte Stöchiometrie, auf deren Basis sich die nachfolgenden Experimente quantitativ und qualitativ ausreichend präzise beschreiben lassen.

Bisherige Beschreibungen in der gängigen Literatur ordnen die Yttrium-Anreicherungen eindeutig der KGP zu. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch festgestellt, dass vereinzelte Einschlüsse innerhalb der Si₃N₄-Kristalle auftreten können. Diese enthalten teilweise Y. Es handelt sich dabei meist um blasenförmige bis sphärische Inklusionen mit Durchmessern von weit unter 500 nm (s. Abb. 4.9). Im Rahmen von TEM-Analysen am GFZ in Potsdam wurden diese Inklusionen entdeckt und mittels assoziierter EDX-Analyse qualitativ auf ihre Zusammensetzung untersucht. Dabei konnten zwei Arten von Inklusionen nachgewiesen werden: eine Art ist durch eindeutige Beugungskontraste als kristallin identifizierbar (Abb. 4.9 A); diese baut kein Y ins Kristallgitter ein. Die zweite Art weist weder im Hell- (bf) noch im Dunkelfeld (df) Beugungskontraste auf (Abb. 4.9 B) und dürfte somit amorph

ausgebildet sein. In dieser zweiten Variante konnte eindeutig Y nachgewiesen werden; auch Ca-Gehalte waren nachweisbar.

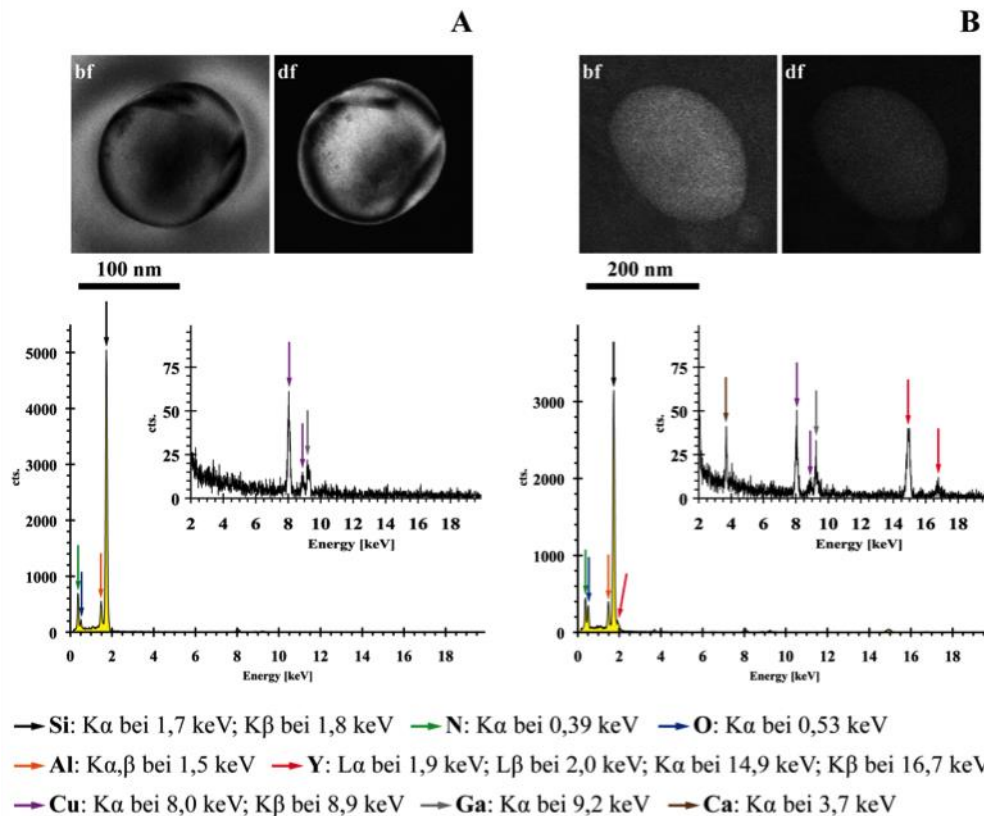


Abb. 4.9: TEM-Abbildungen von Inklusionen in Si₃N₄-Kristallen; (A) zeigt Y-freie Variation, die im Hell- (bf) und Dunkelfeld (df) deutliche Beugungskontraste aufweist, welche auf kristalline Ausbildung der Phase hindeuten; im dazugehörigen EDX-Spektrum ist kein Y feststellbar; (B) Y-haltiger Einschluss ohne Beugungskontraste, was als deutlicher Hinweis auf amorphe Struktur gedeutet wird; im dazugehörigen EDX-Spektrum sind eindeutige Y-Gehalte feststellbar, damit assoziiert ist Ca (Ga wird durch die FIB-Präparation ins Material eingebracht; Cu ist Bestandteil des Probenträgers und wird somit auch detektiert)

Allerdings traten beide Arten von Einschlüssen weder systematisch noch zahlreich auf. Ihr Anteil dürfte bei << 1% liegen. Daher spielen sie in der weiteren Betrachtung der Elementverteilungen innerhalb der Keramik keine Rolle; ihr quantitativer Effekt darf hierbei als vernachlässigbar angenommen werden. Insgesamt lassen sich die Eigenschaften der verwendeten Si₃N₄-Keramik Kyocera™ SN220M® folgendermaßen zusammenfassen (Tab. 4.11):

Tab. 4.10: Zusammenfassung der für diese Arbeit relevanten Charakteristika der Kyocera™ SN220M® Keramik aus berechneten und Literaturdaten; Gegenüberstellung der Werte ohne (β -Si₃N₄) und mit (SiAlON-Phase) Berücksichtigung der Al₂O₃-bedingten Substitution

	β -Si ₃ N ₄	Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z}
Molare Masse M [g/mol]	140,2833	280,7888 ¹⁾
Dichte ρ [g/cm ³]	3,202 ²⁾	3,181 ¹⁾
Gitterparameter		
$a (=b)$ [Å]	7,595 ³⁾	7,609 ¹⁾
c [Å]	2,902 ³⁾	2,913 ¹⁾
$\alpha (= \beta)$	90°	90°
γ	120°	120°
V_{EZ} ⁴⁾ [Å ³]	144,987	146,058 ¹⁾
m_{EZ} ⁴⁾ [g]	$4,6425 \times 10^{-22}$	$4,6461 \times 10^{-22}$ ¹⁾
Raumgruppe	P6 ₃	P6 ₃
weitere Spezifikationen Kyocera™ SN-220M		
Gesamtanteil [%]	90,75 ⁵⁾	92,00 ⁶⁾
Anteil KGP [%]	9,25	8,00 ⁶⁾
ρ_{gesamt} [g/cm ³]	$3,1756 \pm 0,0054$ ⁷⁾ (3,20)	
ρ_{KGP} [g/cm ³]	2,799	$3,605 \pm 0,05$ ⁸⁾

¹⁾ für $z = 0,25$; Werte berechnet, nicht experimentell bewiesen

²⁾ aus Wang et al (1996); die dort in Tab. VI aufgeführten Daten sind hier als Mittelwert dargestellt

³⁾ aus Grün (1979)

⁴⁾ EZ: Elementarzelle

⁵⁾ Mittelwert des in Tab. 4.9 dargestellten Si₃N₄-Anteils

⁶⁾ durch Bildanalyse ermittelter Näherungswert (Kap. 4.4.2.3.)

⁷⁾ Dichte rechnerisch ermittelt aus insgesamt 13 gravimetrischen Messungen nach Archimedes; Wert in Klammern ist Herstellerangabe

⁸⁾ theoretisch; berechnet aus der auf 100% normierten KGP-Zusammensetzung aus Tab. 4.10

Da von Kyocera™ keine Informationen über Zusammensetzung und Herstellungsprozess der Keramiken erhältlich waren, kann abschließend nicht geklärt werden, ob das Material aus der in diesem Kapitel dargestellten, relativ „einfachen“ Zusammensetzung besteht oder ob zusätzliche Additive wie AlN oder SiO₂ beigemischt wurden. Dank einiger Arbeiten, in denen die Berechnung der z-Werte als Resultat der beschriebenen Substitution aufgezeigt wird, kann aber vermutet

werden, dass als Al-lieferndes Sinteradditiv ausschließlich Al_2O_3 -Pulver verwendet wurde. Durch Zugabe von AlN werden z-Werte $> 0,5$ erreicht. Daher darf auch mit hoher Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass als einziger N-Lieferant in diesem System das Si_3N_4 -Synthesepulver in Frage kommt.

Hier wurde nicht auf mögliche Verluste durch prozessbedingte Evaporation oder Entgasung eingegangen. Da nicht bekannt ist, unter welchen Temperatur- und Druckbedingungen die Keramiken hergestellt wurden, lassen sich hierzu nur Mutmaßungen anstellen. Es darf davon ausgegangen werden, dass sich die prozessbedingten Materialverluste im üblichen Rahmen bewegen und den in Kap. 2.1.1.1. dargestellten Literaturdaten entsprechen.

5. Experimentelle Methoden

Nach dem Gesamtverlauf der vorliegenden Arbeit lässt sich der experimentelle Teil in drei Abschnitte untergliedern. Dabei stellen die Korrosionsversuche den größten und zeitaufwendigsten Teil dar. Die verwendeten Setups sind in Kap. 5.2. dargestellt. Eine weitere zentrale Fragestellung der vorliegenden Arbeit betrifft thermische Oxidation an zuvor korrodierten Keramikproben. Im Hinblick auf das unterschiedliche Korrosionsverhalten in Abhängigkeit vom Korrosionsmedium (biologisch, chemisch) waren unterschiedliche, der jeweiligen Vorbehandlung zuweisbaren Ergebnisse aus den Oxidationsversuchen zu erwarten. Dazu wurde mit verschiedenen Setups gearbeitet (Kap. 5.3.). Während der Arbeit wurde eine effizientere biologische Korrosion gegenüber der chemischen ermittelt. Der Versuch, die jeweiligen Gründe für die höhere Korrosivität der Bakterienkulturen, bzw. deren Kulturüberständen zu ermitteln, erforderte einen hohen experimentellen und analytischen Aufwand, auf den bereits in Kap. 3.2.2. eingegangen wurde.

5.1 Probenbehandlung im experimentellen Verlauf

Alle versuchsbedingten Massenänderungen an den Proben wurden auf die Oberfläche normiert, wie es auch in der gängigen Literatur üblich ist (s. Kap. 2.2. ff.). Für die Versuche wurden die SN220M[®]-Biegestäbchen entweder im Ganzen (45 x 4 x 3 mm) oder auf ca. 10 mm Länge segmentiert verwendet. Bei der Herstellung der Segmente im hauseigenen Präparationslabor konnten exakt übereinstimmende Maße jedoch nicht realisiert werden, was zu Schwankungen in der Segmentlänge führte. Dieser Aspekt wird jedoch durch die Normierung der Massenänderung auf die Oberfläche kompensiert. Die Schnittflächen wurden im Anschluss an die Segmentierung weitgehend planparallel geschliffen. Die dadurch erhaltenen Proben- und Segmentlängen variierten von ca. 9 bis 11 mm und wurden auf Basis der Materialdichte berechnet und vereinzelt gemessen. Basierend auf der Berechnung ergaben sich das Volumen und die Oberfläche des jeweiligen Biegestäbchen-segments. Als konstante Größen zur Berechnung der Segmentgeometrien dienten der Querschnitt jeder Probe (4 x 3 mm) sowie die Materialdichte, die von Kyocera[™] mit einem Wert von 3,2 g/cm³ angegeben ist. Tatsächlich liegt die Materialdichte ungefähr bei diesem Wert. Sie wurde jedoch nach dem archimedischen Prinzip neu berechnet, um einen exakteren Wert zu erhalten, der bei 3,1756 g/cm³ liegt (s. Tab. 4.10).

Zusätzlich zur archimedischen Dichteermittlung wurde die theoretische Dichte (TD) des Materials auf Basis der chemischen Zusammensetzung berechnet. Hierbei wird vorausgesetzt, dass, abgesehen vom α -Si₃N₄-Pulver, alle weiteren Komponenten der Keramik als Oxide beigegeben wurden, so dass die Synthesepulvermischung nach diesem Modell zusätzlich Al₂O₃- und Y₂O₃-Pulver enthält. Die theoretischen Dichten der Verbindungen können bei den jeweiligen Pulverherstellern eingesehen werden. Da nicht bekannt ist, von welchem Hersteller Kyocera die Ausgangsmaterialien bezieht, wird hier auf die theoretischen Dichten der bei der eigenen Keramikherstellung verwendeten Synthesepulver (Kap. 4.2.1.1, Tab. 4.3) zurückgegriffen.

In Kap. 4.4.2.5. (Tab. 4.10) wird die chemische Zusammensetzung der Kyocera[™]-Keramiken durch RFA-Messungen beschrieben. Diese Daten liefern zusammen mit den theoretischen Dichten der Synthesepulver die Basis zur Berechnung der theoretischen Dichte der SN220M[®] Keramiken nach Gl. 5.1:

$$TD_{SN\ 220M} = \frac{100}{\frac{\omega_{Si_3N_4}}{TD_{Si_3N_4}} + \frac{\omega_{Al_2O_3}}{TD_{Al_2O_3}} + \frac{\omega_{Y_2O_3}}{TD_{Y_2O_3}} + \frac{\omega_{CaO}}{TD_{CaO}}} \quad (\text{Gl. 5.1})$$

$TD_{SN-220M}$ = Theoretische Dichte der SN-220 M Keramik [g/cm^3]

TD_i = Theoretische Dichte der Komponente i [g/cm^3]

ω_i = Massenanteil der Komponente i [Gew.-%]

Vier RFA-Messungen wurden an Biegestäbchen durchgeführt, woraus TD-Werte zwischen 3,256 und 3,279 g/cm^3 berechnet wurden. Durch Mittelwertbildung ergibt sich für die SN220M[®]-Keramik so eine TD von $3,268 \pm 0,011 \text{ g/cm}^3$.

Jede Probe wurde vor Beginn der Auslagerung in wässriger Lösung gründlich gereinigt, um etwaige Fett- und Ölreste, Stäube vom Segmentieren der Probe und sonstige oberflächliche Verunreinigungen zu entfernen. Die Proben wurden hierzu 10 Minuten lang in Aceton im Ultraschallbad gewaschen. Anschließend erfolgte eine Spülung mit DI-H₂O, ebenfalls im Ultraschallbad. Zur Trocknung wurden die Proben im Trockenschrank bei ca. 120 °C 2 h lang getrocknet, bevor sie mindestens 2 h im Exsikkator zur Abkühlung lagerten. Während der Auslagerungen in abiogenem Korrosionsmedium (ABIO) wurden einige Proben im experimentellen Verlauf gravimetrisch gemessen. In dem Fall wurde mit den Proben vor jeder Messung ebenso verfahren, was die Dauer dieser Experimente drastisch verlängerte. Zur Sterilisierung der Proben für die mikrobiellen Korrosionsversuche (BIO) wurden diese vor Beginn der Auslagerung mit Ethanol gespült und über dem Bunsenbrenner kurz abgeflammt. Um zu vermeiden, dass sich hierbei an der Keramikoberfläche eine Oxidschicht bildete, dauerte dieser Vorgang max. 10 Sekunden. Während der gesamten präparativen und experimentellen Dauer wurden die Proben nur noch mit Pinzette und / oder Laborhandschuhen berührt. Vor und nach jeder Versuchsreihe wurden die Keramikproben gravimetrisch erfasst. Während der Versuchsdauer einiger ABIO-Korrosionsexperimente fanden ebenfalls gravimetrische Messungen statt. Für die BIO-Korrosionsexperimente kamen zwischenzeitliche Gravimetriemessungen wegen des zu befürchtenden Sterilitätsverlustes nicht in Frage. Nach Beendigung der Korrosionsexperimente wurden die Proben entsprechend der weiteren analytischen Schritte bearbeitet, worauf in den jeweiligen Kapiteln eingegangen wird.

5.2. Korrosionsexperimente

Für alle Korrosionsexperimente in wässriger Lösung mit H_2SO_4 als Korrosionsmedium wurden zwei grundsätzlich unterschiedliche Setups verwendet. Die meisten Versuche fanden unter veränderlichen Bedingungen in Erlenmeyerkolben statt (s. Kap. 5.2.1.1.); einige Versuche wurden unter konstanten Bedingungen in einer Steady-State-Apparatur durchgeführt (s. Kap. 5.2.1.3.). Allerdings galten auch übereinstimmende Bedingungen für beide Setups. Die Temperatur des Korrosionsmediums ($T \sim 30\text{ °C}$) sowie der pH-Wert ($\sim 2,0$) waren für beide Setups identisch; orientiert wurde sich hierbei an den optimalen Wachstumsbedingungen für die *A. ferrooxidans* Kulturen (s. Kap. 3.2.).

Weiterhin wird zwischen mikrobiellen (BIO) und chemischen (ABIO) Korrosionsexperimenten unterschieden. Die Experimente fanden unter veränderlichen und Steady-State-Bedingungen statt. Da sowohl im BIO- als auch ABIO-Fall die Korrosion in verdünnter H_2SO_4 stattfand, sollten sich die Grundparameter in engen Grenzen entsprechen und wurden an den optimalen, zuvor ermittelten Wachstumsbedingungen für *A. ferrooxidans* Kulturen (Kap. 3.2.) orientiert:

- Temperatur: $30\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$
- H_2SO_4 -Konzentration: $\sim 5\text{ mM}$ (wässrige Lösung)
- pH-Wert: 2,0
- Versuchsdauer: variabel, zwischen ca. 200 – 500 h
- Volumen: 50 – 100 ml (Steady State: ca. 4.000 ml)

Die Korrosionsexperimente in *E. coli* Kulturen und deren Kulturüberständen wurden unter veränderlichen Bedingungen durchgeführt (s. Kap. 5.2.1.1. und 6.1.2.).

5.2.1. Korrosionssetups

5.2.1.1. Korrosion unter veränderlichen Bedingungen

Für diese Experimente wurden Enghals-Erlenmeyerkolben verwendet. Je nach Startvolumen des Korrosionsmediums (50 oder 100 ml) kamen unterschiedlich große Kolben mit Maximalvolumina von 200 bis 300 ml zum Einsatz. Die Erlenmeyerkolben

wurden mit passenden Zellulosestopfen verschlossen, da diese den für das Kulturwachstum benötigten atmosphärischen Austausch garantieren. Um den Bedingungen der BIO-Versuche zu entsprechen, wurde bei den ABIO-Versuchen ebenso verfahren.

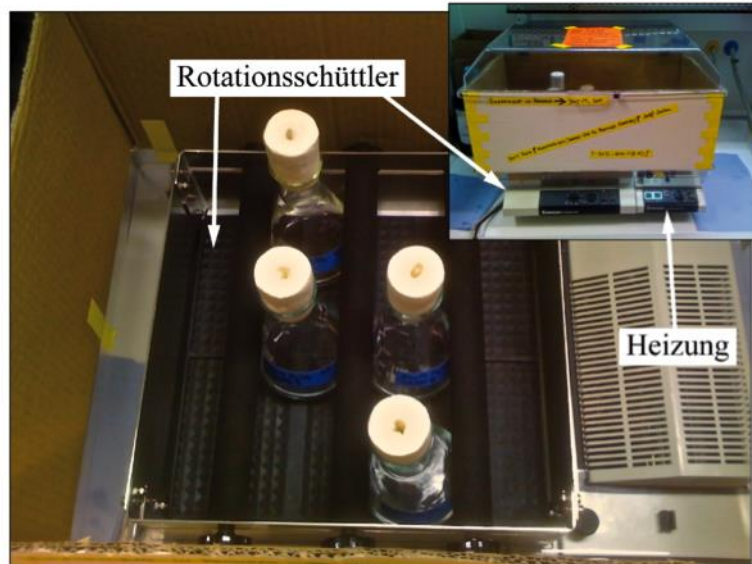


Abb. 5.1: Setup für Korrosion unter veränderlichen Bedingungen; die Erlenmeyerkolben werden im Rotationschüttler bei Temperaturen um $30 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ fixiert (hier das ABIO-Setup)

Bei den ABIO-Versuchen wäre die volumetrische Unterscheidung der Erlenmeyerkolben irrelevant gewesen, aber die Bakterienkulturen (BIO) erforderten eine gründliche Durchmischung des Kulturmediums, damit die Luftversorgung der Kulturen über das gesamte Volumen und die Höhe der Flüssigkeitssäule auch über die Dauer der jeweiligen Experimente gewährleistet wurde. Ein zu hoher Flüssigkeitsstand in den sich nach oben verjüngenden Erlenmeyerkolben (Versuch mit 300 ml im 500 ml Kolben) hatte einen negativen Effekt auf das Kulturwachstum und damit auf die Thiosulfatoxidation und pH-Entwicklung. Damit sich beide Setups entsprachen, galten die für das Kulturwachstum gültigen Parameter auch für die ABIO-Versuche. Während der Versuche war es erforderlich, die Kolben gleichmäßig unter annähernd isothermen Bedingungen ($\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) zu bewegen, um die Durchmischung des Korrosionsmediums sicherzustellen. Daher wurden die Kolben während der Versuche in Inkubatoren auf Rotationschüttlern fixiert. Diese wurden mit einer Rotationsgeschwindigkeit von etwa 150 U/min betrieben (s. Abb. 5.1).

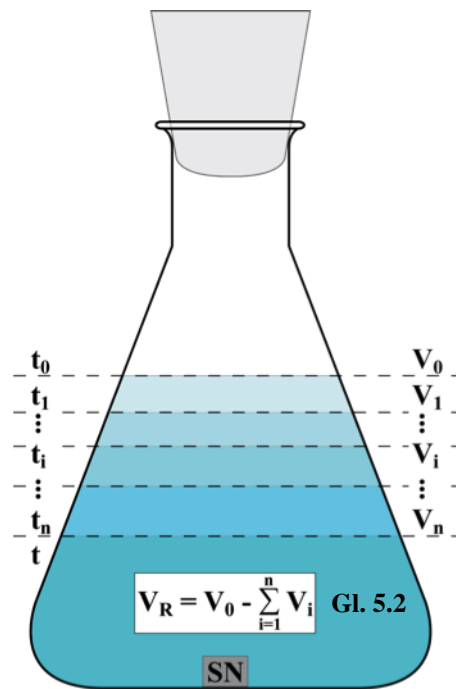


Abb. 5.2: Entnahmeschema der Eluatproben; V_R = Restvolumen; t_0 = Zeitpunkt der Probenzugabe; t_1 = Zeitpunkt erster Eluatentnahme; t = gesamte Versuchsdauer; SN = Si_3N_4 -Probe

Während der Versuchsreihe wurden kontinuierlich Eluatproben genommen (Abb. 5.2). Jede Volumenänderung im Kolben wurde dokumentiert, was eine exakte Flüssigkeitsbilanzierung ermöglichte. Mit jeder Entnahme verringerte sich das Volumen des Korrosionsmediums (Gl. 5.2, s.o.), was zu einer relativen Anreicherung der aus den keramischen Proben gelösten Stoffe führte. Hieraus resultierte die Notwendigkeit, die relative Anreicherung um das jeweilige Entnahmenvolumen zu korrigieren (Gl. 5.3):

$$C_{abs} = \frac{C_m \cdot \left(V_0 - \sum_{i=1}^n V_{i-1} \right)}{1000ml} \quad (\text{Gl. 5.3})$$

C_{abs} = absolute Stoffmenge in Lösung [mg]

C_m = gemessene Konzentration in Lösung [mg/l]

V_0 = Anfangsvolumen des Korrosionsmediums [ml]

V_i = Entnahmenvolumen zum Zeitpunkt t_i [ml]

Durch den Verschluss der Kolben mit Zellulosestopfen und dem daraus resultierenden Luft-, bzw. Gasaustausch kam es unter den temperierten Bedingungen im Inkubator zur weiteren Volumenabnahme des Korrosionsmediums, vermutlich durch Evaporation. Dies konnte mit Hilfe der Flüssigkeitsbilanzierung und einer Kontrolle des Restvolumens V_R nach Beendigung der jeweiligen Experimente beobachtet werden, da die rechnerischen Sollwerte nicht mit den gemessenen Istwerten für V_R übereinstimmten. Daher wurde für die weitere Berechnung ein Evaporationskorrekturfaktor ζ_i eingeführt, um den Effekt der relativen Anreicherung gelöster Stoffe besser korrigieren und so die Korrosionskinetik genauer bestimmen zu können. Eine Berücksichtigung solcher Parameter wie Halsquerschnitt des Erlenmeyerkolbens, Zunahme der Flüssigkeitsoberfläche mit abnehmendem Volumen oder Gasdurchlässigkeit des Zellulosestopfens erfolgte bei diesen Betrachtungen nicht. Allerdings flossen diese Werte indirekt mit ein, da der Verlust experimentell bestimmt wurde.

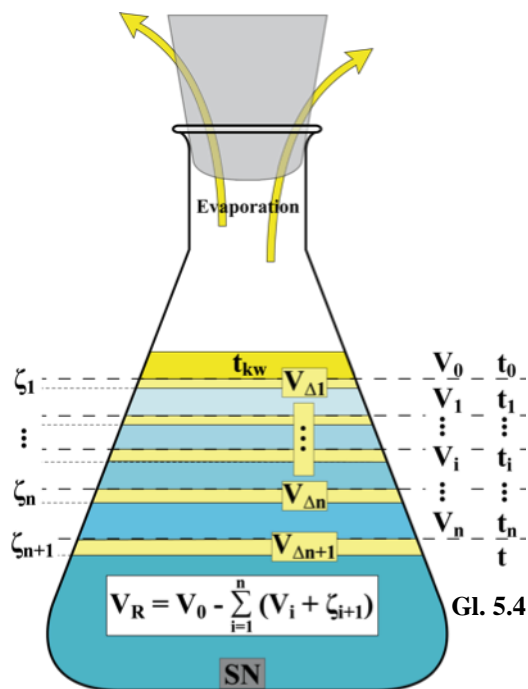


Abb. 5.3: Entnahmeschema der Eluatproben unter Berücksichtigung des evaporationsbedingten Differenzvolumens V_{Δ} und des Evaporationskorrekturfaktors ζ_i . Der Index i bezieht sich auf Zeitpunkt und Entnahmehöhe der Probenahme (t_i, V_i).

Beobachtet wurde eine Differenz V_{Δ} [ml] zwischen dem Sollrestvolumen V_{Rs} [ml] und dem tatsächlichen Istrestvolumen V_R [ml]:

$$V_{Rs} = V_0 - \sum_{i=1}^n V_i \quad (\text{Gl. 5.5 a})$$

$$V_R = V_{Rs} - V_{\Delta} \quad (\text{Gl. 5.5 b})$$

Um das Differenzvolumen V_{Δ} [ml] in die Berechnung tatsächlich entnommener Mengen je Zeiteinheit einzubeziehen, wurde es durch die gesamte Versuchsdauer t [h] geteilt. Bei den BIO-Versuchen wurde noch die Dauer des Kulturwachstums t_{kw} [h] bis zur Zugabe der Keramikprobe zum Zeitpunkt t_0 hinzuaddiert. So konnte der Evaporationsverlust über die gesamte Dauer des Experiments auf die jeweiligen Zeitpunkte der Probennahmen t_i [h] umgelegt und in den späteren Berechnungen zur oberflächennormierten Ermittlung der gelösten Stoffe berücksichtigt werden. In Abb. 5.3 werden der Evaporationskorrekturfaktor ζ_i und das Differenzvolumen V_{Δ} sowie der Zeitraum für das Kulturwachstum t_{kw} dargestellt.

Das Differenzvolumen V_{Δ} [ml] ist mit Bezugnahme des Index i auf den Zeitpunkt der Probennahme t_i und das Entnahmevolumen V_i definiert durch:

$$V_{\Delta} = \sum_{i=1}^n V_{\Delta i+1} \quad (\text{Gl. 5.6})$$

Der Evaporationskorrekturfaktor ζ_i [$\mu\text{l}/\text{h}$] für BIO-Korrosionsversuche ergibt sich somit aus:

$$\zeta_i = \frac{V_{\Delta}}{t + t_{kw}} \cdot (t_i - t_{i-1}) \quad (\text{Gl. 5.7 a})$$

Bei den ABIO-Versuchen bleibt der Zeitraum für das Kulturwachstum t_{kw} unberücksichtigt:

$$\zeta_i = \frac{V_{\Delta}}{t} \cdot (t_i - t_{i-1}) \quad (\text{Gl. 5.7 b})$$

Werden die Gl. 5.3 für die Entnahmekorrektur und die Evaporationskorrektur zusammengeführt, ergibt sich für die in den Korrosionsmedien gelöste Stoffmenge folgende Berechnungsgrundlage:

$$C_{abs} = \frac{C_m \cdot \left(V_0 - \sum_{i=1}^n (V_{i-1} + \zeta_i) \right)}{1000ml} \quad (\text{Gl. 5.8})$$

C_{abs} = absolute Stoffmenge in Lösung [mg]

C_m = gemessene Konzentration in Lösung [mg/l]

ζ_i = Evaporationskorrekturfaktor [ml]

V_0 = Anfangsvolumen des Korrosionsmediums [ml]

V_i = Entnahmenvolumen zum Zeitpunkt t_i [ml]

Für die Bestimmung der gelösten Stoffmenge im Restvolumen V_R nach Beendigung der Korrosionsversuche gilt zusätzlich nach Gl. 5.4 in Abb. 5.3:

$$C_{abs} = \frac{C_m \cdot V_R}{1000ml} \quad (\text{Gl. 5.9})$$

Über den gesamten Zeitraum der vorliegenden Arbeit wurden zahlreiche Versuche unter diesen Bedingungen durchgeführt. Sämtliche Vorversuche zur Glaskorrosion mit dafür hergestellten Modellgläsern fanden unter veränderlichen Bedingungen im Erlenmeyerkolben bei einem Auslagerungsvolumen von 50 ml statt. Da die Glasproben keine definierte Geometrie aufwiesen, bzw. nur in kleinen Fragmenten vorlagen, wurden die korrosionsbedingten Massenverluste hierbei nicht auf die Oberfläche der Gläser normiert. Die Vorversuche dienten allein der Evaluation, ob unter den gegebenen Bedingungen überhaupt Korrosion stattfand (s. Kap. 6.1). Die Überprüfungen wurden gravimetrisch und chemisch durchgeführt. Bei den gravimetrischen Messungen wurde ebenso verfahren, wie bei den Keramikproben (Kap. 5.1). Auch die Eluatanalysen wurden auf identische Weise mittels ICP-MS-Analytik durchgeführt; einige Eluate wurden mittels ICP-OES oder Totalreflexions-RFA (TXRF) analysiert. Die Volumina für die Auslagerung der Keramikproben wurden entsprechend der Probengeometrie ausgewählt. Korrosionsversuche an Proben mit 45 x 4 x 3 mm wurden ausschließlich in 100 ml Volumina durchgeführt; segmentierte Proben wurden in 50 ml oder 100 ml ausgelagert.

Die Korrosionsexperimente wurden vor allem für die qualitative und quantitative Bestimmung der aus den Probenoberflächen gelösten Stoffe und Stoffmengen durchgeführt. Zwischenzeitliche Gravimetriemessungen fanden nur vereinzelt statt. Die Versuchsdauern lagen zwischen 168 und ca. 260 h; der überwiegende Teil der Keramikproben wurde etwa 240 h lang korrosiv ausgelagert. Zum Beginn der Versuche wurden die Proben nach der in Kap. 5.1. beschriebenen Vorbehandlung den Erlenmeyerkolben mit H_2SO_4 oder Bakterienkulturen zugegeben. Um eine „Nullprobe“ zu erhalten, wurde die erste Eluatprobe jedes Versuchs unmittelbar vor Zugabe der Keramiken entnommen.

5.2.1.2. Korrosionssetup für Steady-State-Versuche

Im Gegensatz zu dem im vorigen Kap. 5.2.1.1. beschriebenen Hintergrund der Evaluation der Eluatchemie wurden die Korrosionsexperimente unter konstanten („Steady-State“) Bedingungen durchgeführt, um die Langzeitwirkung der Korrosion auf die Keramiken über einen Zeitraum von ca. 500 h zu erfassen. Die Messungen erfolgten ausschließlich gravimetrisch. Das Korrosions-Setup unterschied sich grundlegend von dem zuvor beschriebenen (s. Abb. 5.4 und 5.5).

Als technische Basis hierfür diente eine sogenannte Steady-State-Apparatur, die ein konstantes Volumen des Korrosionsmediums unter Durchflussbedingungen bei gleichbleibender Temperatur ermöglichte. Hierzu dienten Komponenten, die bereits in einer früheren Arbeit [24] beschrieben und genutzt wurden. Ein Teil der Komponenten sind im Rahmen von SEIPELS Dissertation als Eigenentwicklungen von der institutseigenen Werkstatt hergestellt und für diese Arbeit teilweise durch neue Einzelteile ergänzt worden. Die in SEIPELS Arbeit beschriebenen Anforderungen an das Material weichen in einem Punkt von den in dieser Arbeit an das Material gestellten Anforderungen ab: dort wurde unter deutlich erhöhten Temperaturen (90°C) experimentiert, während hier zwar nur bei ca. 30 °C gearbeitet wurde, dafür aber teilweise unter sterilen Bedingungen.

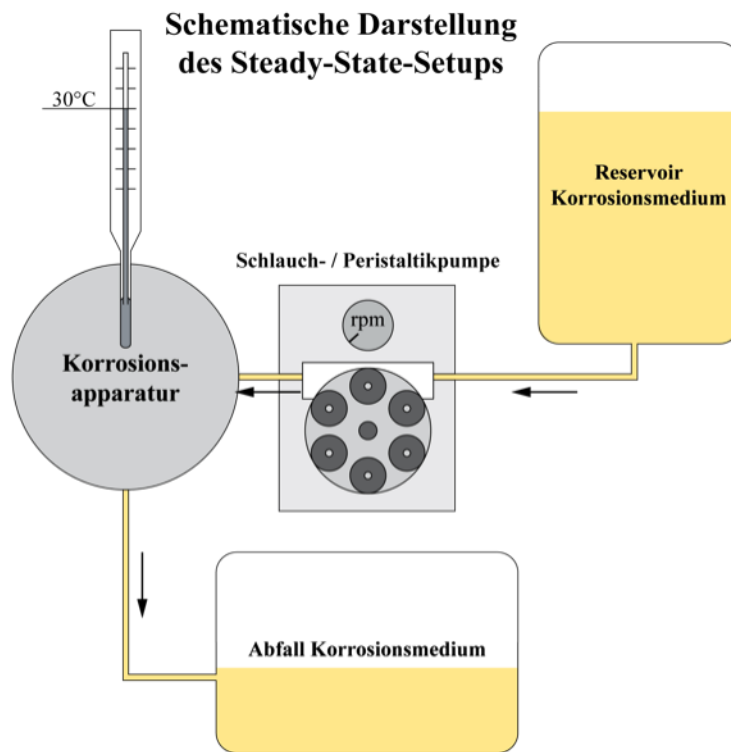


Abb. 5.4: Schema der Steady-State-Apparatur mit Flußdiagramm; Korrosionsapparatur im Detail in Abb. 5.5

Das mit dem Korrosionsmedium und den Proben in Kontakt stehende Material des Probenhalters und des Korrosionsgefäßes sollte unanfällig gegen Korrosion durch das gewählte Korrosionsmedium sein. Es sollte durch ein ausreichendes Volumen eines Korrosionsmedium-Reservoirs gewährleistet sein, dass die Korrosionskammer im Laufe des Experiments nicht trockenfällt. Selbstverständlich musste auch das Reservoir inert gegen das Korrosionsmedium sein. Die Schlauchverbindungen und die assoziierten Adapter zwischen Reservoir und Korrosionskammer sollten aus dem gleichen Material gefertigt sein, wie die Korrosionskammer selbst. Das verwendete Schlauchmaterial durfte nicht empfindlich auf das Korrosionsmedium reagieren. Für den Transport und eine konstante Fließgeschwindigkeit des Korrosionsmediums stand eine präzise und kalibrierbare Peristaltikpumpe mit separaten Kanälen für Zu- und Abläufe zur Verfügung. Verbunden mit diesem letzten Aspekt waren separate Ein- und Auslasskanäle an der Korrosionskammer aus PTFE (s. Abb. 5.5).

Zusätzliche Voraussetzungen für erfolgreiche Steady-State-Korrosionsexperimente sind untenstehend aufgeführt.

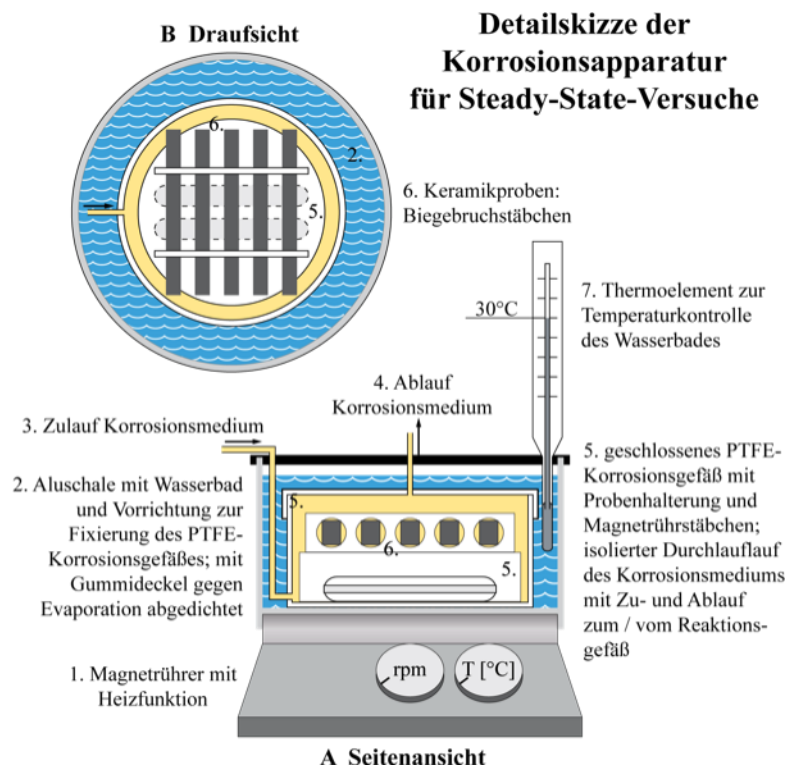


Abb. 5.5: Skizze der Korrosionsapparatur mit dem Korrosionsgefäß, der Probenaufnahme sowie den Zu- und Ableitungen für das Korrosionsmedium; (A) Seitenansicht der auf einem Magnetrührer (1.) befestigten Aluschale (2.), in welcher in einem temperierten (7.) und gegen Verdunstung abgedeckten Wasserbad das PTFE-Probengefäß (5.) mit den Keramik-Biegestäbchen (6. dunkelgrau) fixiert ist; (B) Draufsicht auf die Probenkammer (5.) mit dem Probenhalter und den montierten Si_3N_4 -Biegestäbchen (6.) im temperierten Wasserbad (2.); das Korrosionsgefäß (5.) wird in der Aluschale fixiert, der Probenhalter mit den integrierten Magnetfischen wird durch den Magnetrührer (1.) innerhalb der Probenkammer in Rotation versetzt (ca. 150 U/min)

- Zur Vermeidung von Konzentrationsgradienten innerhalb der Korrosionskammer sollten die Keramikproben im Korrosionsmedium oder das Korrosionsmedium selber ständig (z.B durch Rühren) bewegt werden.
- Der Probenhalter und die Korrosionskammer sollten so konstruiert sein, dass die darin fixierten Proben trotz fester Fixierung von allen Seiten vom Korrosionsmedium umflossen werden konnten.

- Der Probenhalter sollte mehrere Biegestäbchen nach DIN-EN 843-1 aufnehmen können.
- Eine Temperaturregelung und –kontrolle sollten verfügbar sein.
- Ein Auffangbehälter für das verwendete Korrosionsmedium nach dem Abpumpen aus der Korrosionskammer sollte ausreichend dimensioniert sein, um über einen längeren Zeitraum nicht überzulaufen.
- Das gesamte Setup musste unter einem Abzug Platz finden.

Bei dem für die Korrosionsgefäße, den Probenhalter und die Schlauchadapter verwendeten Material handelt es sich um handelsübliches Teflon (PTFE) aus dem Laborhandel. Da sowohl Probenhalter und Korrosionsgefäß bereits vorhanden waren, wurden sie für die Versuchsreihen dieser Arbeit übernommen. Allerdings wurden hier mit Blick auf die Schlauchgeometrie einige neue Adapter angefertigt.

Die Peristaltikpumpe war bereits vorhanden. Bei dem Modell handelte es sich um eine Ismatec™ MCP-Standard® Schlauchpumpe mit einem 4-Kanal-CA Pumpenkopf, auf dem die Schläuche mittels CA-Click'n Go®-Kassetten fixiert wurden. Vom gleichen Hersteller wurden auch die Schläuche geliefert. Ausgewählt wurden Schläuche mit einem Innendurchmesser (ID) von 0,25 mm und einem Außendurchmesser von 2,05 mm, die üblicherweise in den Bereichen der Zellkultivierung, der medizinischen Applikation und in der Nahrungsmittelindustrie Anwendung finden. Vom Hersteller werden sie innerhalb weiter Toleranzen als säureresistent und weitgehend gasdicht spezifiziert. Der vom Hersteller vorgesehene Anwendungsbereich erschien vor dem Hintergrund der hohen Reinheit des Materials und der Schlauchoberflächen sowohl auf der Innen- als auch auf der Außenseite als sehr geeignet für die Durchführung der Experimente. Das Modell Ismatec™ PharMed® Ismaprene entsprach den Anforderungen voll. Hinsichtlich der Säureresistenz waren gewisse Toleranzen zulässig, da die Experimente mit gering konzentrierten Säuren bei moderaten Temperaturen stattfanden. Ein Auszug aus dem Datenblatt des Herstellers mit einigen für diese Arbeit relevanten, technischen Informationen ist in der folgenden Liste aufgeführt:

- thermoplastisches Elastomer auf Polypropylen-Basis, sehr flexibel
- Resistenz gegen Säuren und Alkalien
- langlebig (> 1.000 h bei Normaldruck)
- autoklavierbar in Dampf bis 1 bar (30 min) und max. 141 °C
- Arbeitstemperatur -60 °C bis 135 °C
- opak

Um die Entwicklung von Konzentrationsgradienten innerhalb der Korrosionskammer zu vermeiden, wurde der Probenhalter an seiner Unterseite mit 2 starken Magnetrührstäben ausgestattet. Die verschlossene Korrosionskammer wurde in einem Wasserbad auf einem Magnetrührer mit Heizfunktion fixiert, wodurch es möglich war, sowohl den Probenhalter im Innern der Kammer in Rotation zu versetzen und gleichzeitig das Wasserbad und damit die Kammer von außen auf die gewünschte Arbeitstemperatur von 30 °C zu erhitzen und isotherm zu halten. Gegen Verdunstung wurde das Wasserbad mit einem flexiblen Gummideckel verschlossen. Die Rotationsgeschwindigkeit des Magnetrührers wurde auf 150 U/min eingestellt.

Der Probenhalter war so konstruiert, dass er zusammen mit den Proben dem Korrosionsgefäß entnommen und für die anschließenden, analytischen Schritte der in Kap. 5.1. beschriebenen Reinigungs- und Trocknungsprozedur in Ultraschallbad und Trockenschrank unterzogen werden konnte. Nach den Messungen der Proben konnte der Probenhalter zusammen mit den Proben im Ganzen wieder in die Korrosionskammer eingesetzt werden.

Da aufgrund vorheriger Versuche unter veränderlichen Bedingungen bekannt war, mit welchen Lösungsraten und Massenverlusten an den Keramiken zu rechnen war, wurde mit geringen Durchflussraten von ca. 150 ml/d gearbeitet. In anderen Arbeiten, in denen Experimente unter Steady-State-Bedingungen beschrieben wurden, werden z.T. deutlich höhere Durchflussraten genannt. Jedoch waren dort die Säuren meist höher konzentriert, und die Versuche wurden größtenteils bei deutlich höheren Versuchstemperaturen durchgeführt. Daher beschreiben die Autoren (Kap. 2.2.2. ff.) auch höhere Lösungsraten und Massenverluste [12; 24].

Vor Beginn der Langzeitexperimente wurde die Pumpe hinsichtlich der gewünschten Durchflussrate von 150 ml/d sowie identischer Zu- und Abflussraten mit dem

ausgewählten Schlauchmaterial über 3 Kanäle kalibriert. Tatsächlich konnte eine geringfügig abweichende Fließgeschwindigkeit beim 2. Kanal festgestellt werden (Abb. 5.6). Der Zulauf erfolgte danach über Kanal 1, der Ablauf wurde über Kanal 3 geregelt. In Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit ergaben sich unterschiedliche Tagesdurchsätze. Bei einem Tagesdurchsatz von 150 ml und einer Versuchsdauer von ≥ 500 h wurde ein Bedarf von mindestens 3125 ml Korrosionsmedium ermittelt, um den minimalen Anforderungen zu entsprechen. Sowohl für die BIO- als auch für die ABIO-Versuche wurden die Reservoirs mit jeweils 4.000 ml aufgefüllt, um ggf. auf einen Puffer zurückgreifen zu können.

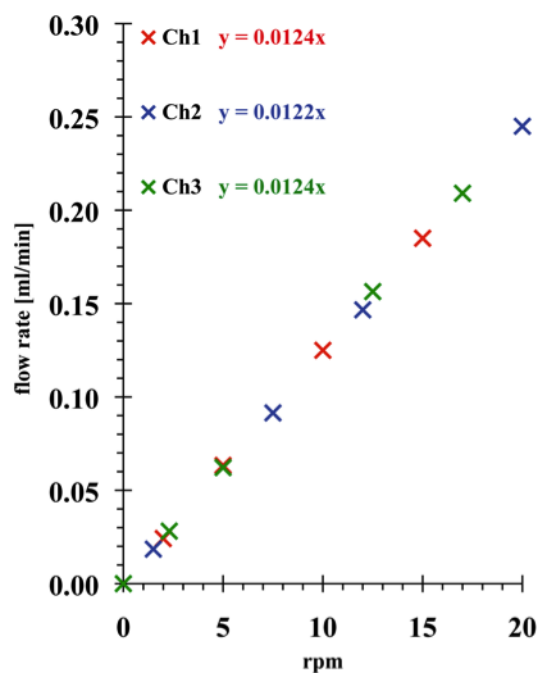


Abb. 5.6: Kalibrationskurve der Peristaltikpumpe; Übereinstimmung der Kanäle 1 und 3

Der Kulturüberstand wurde entsprechend Kap. 3.2.1. hergestellt. Bei der Erzeugung der erforderlichen Menge vom Korrosionsmedium stellte sich heraus, dass optimale Wachstumsbedingungen unter den Voraussetzungen großer Kulturvolumina in großvolumigen Erlenmeyerkolben optimal erzielt werden konnten. Die so erreichten pH-Werte variierten zwischen 2,5 und 3,1, so dass die weitere Synthese des BIO-Korrosionsmediums in kleineren Kulturvolumina stattfand, was den dafür angesetzten Zeitaufwand deutlich erhöhte. Die Abtrennung der jeweiligen

Überstände erfolgte mittels Nutsche und 0,22 µm Zellulosefilter, bei der mit einer Wasserstrahlpumpe der benötigte Unterdruck erzeugt wurde.

5.2.2. Mikrobielle Korrosionsexperimente mit *A. ferrooxidans* (BIO)

5.2.2.1. Unter veränderlichen Bedingungen

Nach Wachstumsperioden von 4 bis 5 Tagen begannen die mikrobiellen Korrosionsversuche. Das Kulturwachstum wurde gemäß Kap. 3.2.1. durch Überwachung der pH-Entwicklung kontrolliert. Es ließen sich mit dieser Methode nicht exakt übereinstimmende Bedingungen realisieren, so dass die Korrosionsexperimente im pH-Bereich von $< 2,0$ bis $\leq 2,5$ stattfanden. Während der laufenden Experimente wurde ständig unter sterilen Bedingungen am Bunsenbrenner gearbeitet; die Arbeitsfläche wurde zuvor mit Ethanol gereinigt und dadurch weitgehend sterilisiert. Die Entnahme der Eluatproben wurde entweder mit sterilen Glaspipetten oder mit Präzisionspipetten mit sterilen Plastikspitzen durchgeführt. Die Eluatproben mussten anschließend nicht weiter steril behandelt werden. Je Versuchsreihe wurden in Abhängigkeit der Versuchsdauer bis zu 10 Eluatproben entnommen.

Nach jeder Probennahme wurde das Eluat in verschließbaren Eppendorf®-Vials (Safe-Lock Gefäße™) 15 Minuten lang bei ca. 20.000 g zentrifugiert und danach abpipettiert, um Bakterienzellen, elementaren Schwefel und weitere Partikel aus der Flüssigkeit zu entfernen. Vor der Lagerung im Gefrierfach bei -18 °C wurde das Eluat noch mit 0,22 µm Zellulose-Spritzenfiltern filtriert, um mögliche Zellreste oder noch verbliebene, lebende Zellen und Kleinstpartikel aus dem Kulturüberstand zu entfernen.

Alternativ zu den Korrosionsexperimenten direkt in lebenden Bakterienkulturen fanden auch Versuche in abgetrennten Kulturüberständen statt, um zu evaluieren, ob der in Kap. 6.2.2. ff. beschriebene Effekt der stärkeren biologischen Korrosion auf die Anwesenheit der Organismen oder nur die mikrobielle Umwandlung des Kulturmediums zurückführbar ist. Bei der Gewinnung der Kulturüberstände wurde generell ebenso verfahren, wie bei der Eluatbeprobung; es musste sichergestellt

werden, dass die Kulturüberstände frei von Zellresten oder lebenden Zellen waren. Allerdings konnte in diesem Fall auf sterile Arbeitsbedingungen während der Durchführung der Versuche verzichtet werden. Dadurch war es möglich, BIO-Experimente auch mit dem Steady-State-Setup durchzuführen.

5.2.2.2. Unter Steady-State-Bedingungen

Es wurde jeweils nur eine Versuchsreihe mit je 5 Keramik-Biegestäbchen unter BIO- und ABIO-Bedingungen durchgeführt, da die Gewinnung der erforderlichen Menge an Kulturüberstand als Korrosionsmedium sehr zeit- und materialaufwendig war. Über den gesamten Lagerzeitraum wurde der Kulturüberstand gekühlt gelagert. Bis zur Ernte der jeweiligen Überstände wurden die Kulturen steril behandelt, danach war eine sterile Handhabung der Überstände nicht mehr notwendig.

Nach Erfassung der gravimetrischen Daten wurden die Proben inkl. Probenhalter wieder ins Korrosionsgefäß gesetzt. Während der Probenbehandlung und Messung außerhalb des experimentellen Setups wurde die Zeiterfassung für die Aufzeichnung der Versuchsdauer angehalten. Das Korrosionsgefäß lagerte währenddessen im Wasserbad, um nicht auszukühlen. Zwischenzeitlich wurde das gesamte Schlauchmaterial einmal ausgetauscht, und die Korrosionsapparatur sowie Schlauchadapter und weitere, verwendete Teile wurden gereinigt.

5.2.3. Chemische Korrosionsexperimente in H₂SO₄ (ABIO)

Als Basis für die chemischen ABIO-Versuche diente eine wässrige Lösung mit 5 mM H₂SO₄ (pH-Wert 2,0), womit die H₂SO₄-Konzentration im Bereich der *A. ferrooxidans* Kulturen und Kulturüberstände lag. Angesetzt wurde die verdünnte H₂SO₄ mit DI-H₂O und hochkonzentrierter Schwefelsäure (~96 %). Einzelne Versuche erfolgten in 50 mM H₂SO₄.

Es kann davon ausgegangen werden, dass organische Verbindungen des Tricarbonsäure-Zyklus (Krebs-Zyklus, TCA-Zyklus; [145; 146]) durch die mikrobielle Aktivität in der Kultur angereichert werden. Da im Laufe der vorliegenden Arbeit

immer wieder beobachtet wurde, dass die mikrobielle Korrosion (in Kultur und Überstand) aggressiver auf die Keramiken wirkte als die ABIO-Korrosion, wurden dem ABIO-Korrosionsmedium in einigen Fällen zusätzliche organische Bestandteile, wie Glucose, Zitronen- und Essigsäure in geringen Konzentrationen beigemischt. Die Stoffe sollten dann hinsichtlich einer möglichen, korrosionsverstärkenden Wirkung in H_2SO_4 untersucht werden, da vermutet wurde, dass die stärkere BIO-Korrosion auf solche Metabolite zurückgeführt werden kann.

Eine zusätzliche Differenzierung erfolgte bei der verwendeten Essigsäure. Für die Experimente wurden sowohl 96 %-ige Essigsäure p.A. (16,77 M) als auch Essigessenz verwendet. Laut Auskunft des Herstellers Surig™ wird die Essigessenz (4,37 M Essigsäure) ausschließlich aus Essigsäure (Lebensmittelqualität) und Wasser hergestellt. Da der Gewinnungsprozess beim Lebensmittel Essig auch auf biologische Aktivität zurückzuführen ist, erschienen Versuche mit „biologisch“ erzeugter Essigessenz naheliegend. Die Beimischung der Organika zur verdünnten H_2SO_4 erfolgte zunächst willkürlich in geringen Konzentrationen, um überhaupt einen Effekt zu erzielen. Die verschiedenen Mischungskonstellationen sind Tab. 5.1 zu entnehmen.

Tab. 5.1: Auflistung der verwendeten H_2SO_4 -Korrosionsmedien (ABIO)

H_2SO_4 -Konz.	Beimischung von $C_{org.}$ ¹⁾	M71-Beimischung
5 mM	-	-
	Ac, Cit ^{2), 3)}	-
	Ac, Cit, Gluc ^{2), 4)}	-
	-	M71 ⁵⁾
50 mM	-	-
-	-	M71 ⁶⁾

¹⁾ Mengenangaben in [mg C_{DOC} / l]

²⁾ Ac: Essigsäure; Cit: Zitronensäure; Gluc: Glucose

³⁾ Mengenverhältnis (DOC) Ac:Cit = 6 mg C / l : 2 mg C / l

⁴⁾ Mengenverhältnis (DOC) Ac:Cit:Gluc = 3 mg C / l : 1 mg C / l : 4 mg C / l

⁵⁾ entspricht der in Kap. 3.2.1. beschriebenen Zusammensetzung zzgl. 5mM H_2SO_4

⁶⁾ Kulturmedium ohne weitere Zusätze

Um herauszufinden, ob die für die Herstellung der Kultur-Nährlösung M71 verwendeten Salze eine korrosionsfördernde Wirkung im Zusammenspiel mit der sauren Lösung aufweisen, wurden diverse Versuche mit H_2SO_4 unter Beigabe des

Kulturmediums M71 durchgeführt. Durch die Zugabe von M71 sollte außerdem ermittelt werden, ob die enthaltenen Kationen als Komplexbildner fungierten und so den Korrosionsprozess evtl. unterstützten oder begünstigten. Die Durchführung der ABIO-Steady-State-Versuche entspricht der in Kap. 5.2.2.2. beschriebenen.

5.3. Thermische Oxidation der Si₃N₄-Keramiken

Dass sich unter bestimmten Bedingungen silikatische Oxidschichten an der Keramikoberfläche bilden, wurde in mehreren Arbeiten bereits erörtert (s. Kap. 2.3.). Als ein Ziel dieser Arbeit wurde die Untersuchung des Oxidationsverhaltens zuvor korrodierter Keramiken unter konstantem O₂-Fluss bei Temperaturen ≥ 1200 °C definiert. Der Ansatz sah vor, dass die durch gezielte Korrosion oberflächennah herausgelöste, amorphe KGP durch eine sekundär gebildete, annähernd reine SiO₂-Glasphase wieder aufgefüllt würde (s. Kap. 2.3 und 2.4.). Diese Schicht würde dann mit zunehmender Dicke eine Diffusionsbarriere bilden, welche Oxidationsrate herabsetzen könnte.

Für die Durchführung der Korrosionsversuche wurden drei unterschiedliche Setups gewählt, die einen konstanten O₂-Durchfluss im jeweiligen Ofen ermöglichten. Die Setups bestanden aus (1.) einem modifizierten Dilatometer-Ofen, der ohne analytische Funktion betrieben wurde. Des Weiteren (2., 3.) kamen Ofensysteme mit integrierten TGA-Einheiten (Thermogravimetrische Analyse,) zum Einsatz. Beim hauseigenen System kam es im Zuge der Inbetriebnahme zu größeren Komplikationen, so dass die gestarteten Versuche abgebrochen und in Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut (MPI) für Festkörperforschung in Stuttgart an einer anderen TGA-Einheit fortgesetzt wurden. Die Ergebnisse der thermischen Oxidation werden in Kap. 7 dargestellt.

5.3.1. Thermische Oxidation im modifizierten Dilatometerofen

Eine Reihe von Versuchen thermischer Oxidation wurde in einem eigens dafür modifizierten Dilatometerofen von Nabertherm[®] durchgeführt. An Stelle der Dilatometereinheit wurde eine für die Oxidationsversuche individuell angefertigte Konstruktion verwendet, die relativ konstante und gut kontrollierbare Bedingungen garantierte. Von der ursprünglichen Konfiguration wurden der horizontal bewegliche Schlitten mit der Wasserkühlung sowie das Al₂O₃-Rohr mit der im Heizbereich befindlichen Aussparung verwendet. Um den Eintrag unerwünschter Spezies während der Oxidationsversuche zu minimieren, diente das Al₂O₃-Rohr als

Trägersystem für die Aufnahme der eigentlichen Probenkammer (Abb. 5.7). Diese bestand aus einem Quarzglasrohr mit einem Innendurchmesser von 15 mm, in welches die Proben für die Versuche platziert wurden (Abb. 5.7 B, C). Die Rohrlänge war so bemessen, dass das Rohr über beide Enden des Al_2O_3 -Rohres hinausragte, um die Probe exakt im Heizbereich positionieren und gleichzeitig die Möglichkeit des schlittenseitigen Zugangs zur Versuchsanordnung beibehalten zu können.

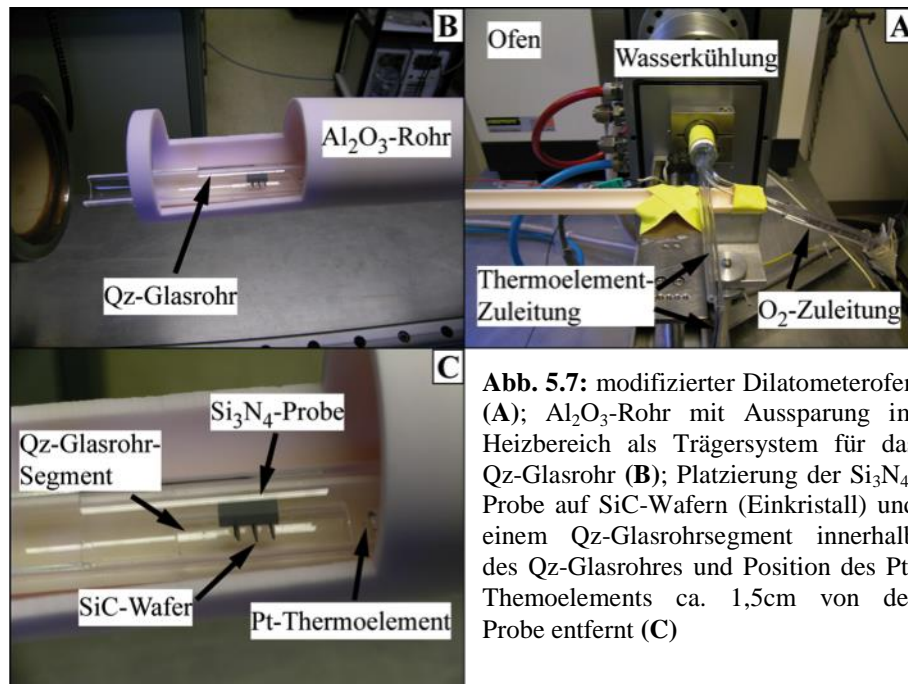


Abb. 5.7: modifizierter Dilatometerofen (A); Al_2O_3 -Rohr mit Aussparung im Heizbereich als Trägersystem für das Qz-Glasrohr (B); Platzierung der Si_3N_4 -Probe auf SiC-Wafern (Einkristall) und einem Qz-Glasrohrsegment innerhalb des Qz-Glasrohres und Position des Pt-Thermoelements ca. 1,5cm von der Probe entfernt (C)

Auf der Schlittenseite der Versuchsanordnung wurde das Qz-Glasrohr mit Aluminiumfolie in der Zugangsöffnung zum Al_2O_3 -Rohr (Wasserkühlung an dieser Stelle) fixiert. Die Folie diente zusätzlich zur Reflexion der aus dem Ofen emittierten Wärmestrahlung. Während die ofenseitige Öffnung des Qz-Glasrohres offen blieb, wurde die schlittenseitige Öffnung mit einem hitzeresistenten und durch Silikon abgedichteten Gummistopfen verschlossen (Abb. 5.7 A). Dieser Gummistopfen diente außerdem als Halterung für das Thermoelement und die O_2 -Gaszuleitung. Auch hierbei diente Aluminiumfolie zur Fixierung des Stopfens im Glasrohr, um nebenbei auch die Auswirkungen der Wärmestrahlung zu minimieren. Das Pt-Thermoelement wurde durch zwei Quarzglasrohre geringeren Durchmessers bis dicht an die Probe herangeführt (Abb. 5.7 C). Die beiden Qz-Rohre dienten zusätzlich zur Aufnahme jeweils eines Pt-Drahtes. Die beiden Drähte waren

schlittenseitig über einen Stecker mit dem Steuercomputer verbunden. Mit dem Thermoelement wurden die Steuerung des Ofens und Probentemperatur während der Versuche überwacht.

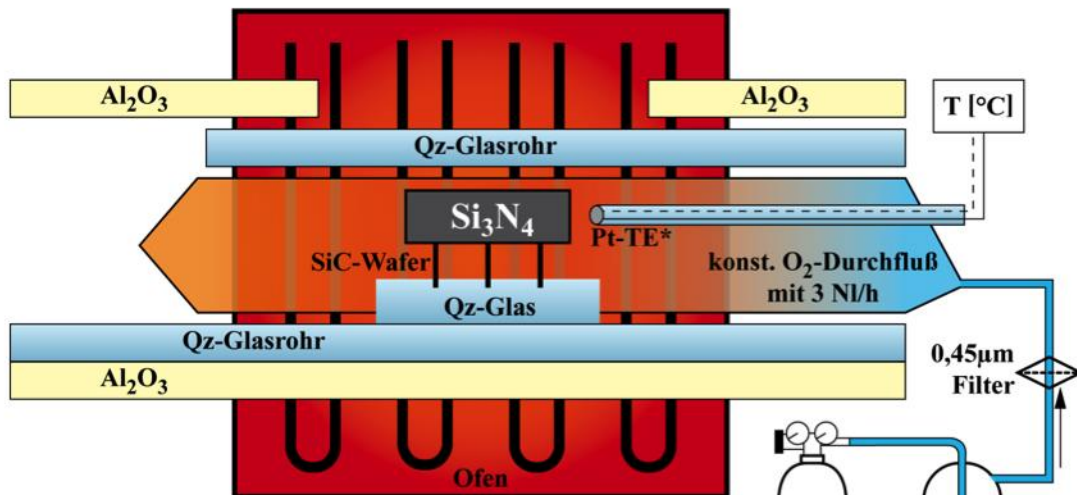


Abb. 5.8: schematische Darstellung der Versuchsanordnung für die thermische Oxidation von Si_3N_4 -Keramiken im modifizierten Dilatometerofen; die Keramikprobe befindet sich innerhalb eines halbgeschlossenen Systems, in welchem der unerwünschte Eintrag von kontaminierenden Fremdspezies durch eine vorgegebene Durchflußrichtung des O_2 minimiert wird; dieser wird vor dem Einleiten in den von einem Qz-Glasrohr umgebenen Reaktionsbereich durch Trocknung mit P_2O_5 vollständig dehydriert
* Pt-TE = Pt-Thermoelement

In Abb. 5.8 ist die Versuchsanordnung schematisch dargestellt. Die ausschließlich segmentierten Si_3N_4 -Proben lagerten während der Oxidationsversuche auf SiC-Waferscheiben, für die gekerbte Halterungen aus Quarzglas angefertigt wurden. Die Oxidation fand innerhalb des halboffenen Quarzglasrohres statt, in welchem die Probe laminar vom Prozessgas (hier: O_2) umströmt wurde. Die O_2 -Durchflussrate lag bei diesen Versuchen bei 3 NI/h ($\cong 0,050$ NI/min). Die möglichen Reaktionen zwischen Probe und Umgebung (Gas) fanden an der Probenoberfläche statt, wo die Probe vom Prozessgas umströmt wird. Der konstante Gasstrom sorgte zusätzlich für den Abtransport freigesetzter, flüchtiger Komponenten aus der Probenoberfläche und sollte zudem einen Rückstrom, und damit eine Rückreaktion verhindern. Zudem minimierte er den Eintrag fremder, reaktionsbeeinflussender Spezies von der offenen Seite des Quarzglasrohres her. Da die Proben innerhalb des Glasrohres so platziert wurden, dass sie sich während der Versuche mindestens 2 cm innerhalb des Rohres

befanden und dadurch von der übrigen Ofenumgebung abgetrennt wurden, konnten auch partikuläre Kontaminanten vom Reaktionssystem ferngehalten werden.

Im Vorfeld der eigentlichen Oxidationsversuche wurden einige Leerfahrten sowie Vorversuche mit zuvor unbehandelten Keramikproben durchgeführt, um die für die späteren Experimente benötigten Parameter wie Heizrate, Dauer der isothermen Phase und Maximaltemperatur zu ermitteln. Für die isotherme Phase wurde eine optimale Prozesstemperatur von 1300 °C für die Oxidationsversuche ermittelt, da oxidative Prozesse bei ca. 1100 °C beginnen und die Oxidation ab ca. 1350 °C deutlich zunimmt, was auch durch Literaturdaten belegt wird (s. Kap. 2.3.).

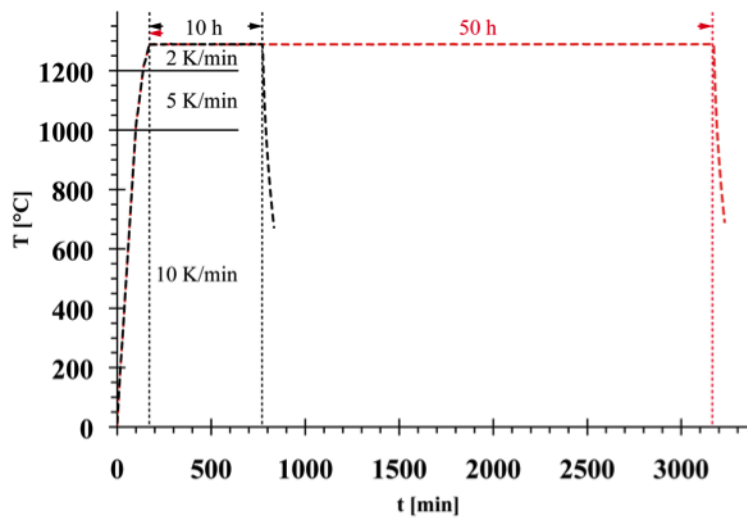


Abb. 5.9: Heizschema zur HT-Oxidation im Dilatometerofen mit Heizraten und Dauer der isothermen Phase

Bis 1000 °C wurde mit einer Heizrate von 10 K/min, dann mit 5 K/min bis 1200 °C aufgeheizt (Abb. 5.9). Über 1200 °C betrug die Heizrate 2 K/min. Um den Oxidationsfortschritt auch als eine Funktion der Zeit betrachten zu können, kamen zwei unterschiedlich lange Isothermiephasen von 10 und 50 Stunden zur Anwendung. Jeweils vor Beginn und nach Beendigung der Versuche wurde der Oxidationsfortschritt in Form der daraus resultierenden Massenänderung gravimetrisch ermittelt.

5.3.2. Thermische Oxidation mit Thermowaage (TGA)

Das Prinzip der thermogravimetrischen Analyse (TGA) stellt eine Methode im Bereich der simultanen Thermoanalyse dar, welche sehr gut geeignet ist, um Gewichtsänderungen in Abhängigkeit von Temperatur, Zeit und atmosphärischen Bedingungen in Echtzeit zu bestimmen. Dies erlaubt die Ermittlung von Reaktionskonstanten der zu untersuchenden Probenmaterialien. Damit ist die TGA in der Lage, zeitgleich ein Experiment mit Analytik zu verknüpfen. In der gängigen Literatur (s. Kap. 2.3.) wurde in mehreren Arbeiten unabhängig voneinander dargestellt, dass die thermische Oxidation von Si_3N_4 von einem Schichtwachstum mit parabolischem Wachstumsverhalten als Funktion der Oxidationsdauer begleitet wird. Mittels TGA sollte dieser Prozess sehr gut zu beobachten sein, sofern das analytische System ausreichend sensibel auf die geringen, zu erwartenden Massenänderungen reagiert.

Wesentliche Bestandteile einer TGA sind (s. Abb. 5.10):

- das Wägesystem, meist mit elektromagnetischem oder elektromechanischem Kompensationssystem ausgestattet
- der Ofen mit Temperaturregelung
- Prozessgasanlage zur Erzeugung einer gewünschten Atmosphäre während der Versuchsdurchführung
- Computer zur Aufzeichnung und Auswertung der Messergebnisse

Das Wägesystem ist üblicherweise in einem thermokonstanten Behältnis untergebracht, das wegen der Verbindung zur Probenkammer innerhalb des Ofens druck- und gasdicht konstruiert sein sollte. Die Verbindung besteht zwischen der eigentlichen Waage und dem Probenträger. Da diese Verbindung frei beweglich gelagert ist, um versuchsbedingte Massenänderungen gravimetrisch zu erfassen, lassen sich Wägesystem und Probenkammer räumlich nicht vollständig voneinander trennen. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, das Wägesystem auch mit dem Prozessgas spülen zu können und die Messung unter gleichen Druckbedingungen wie innerhalb der Probenkammer durchzuführen, um Druckgradienten oder unerwünschten Gasstrom zu unterbinden.

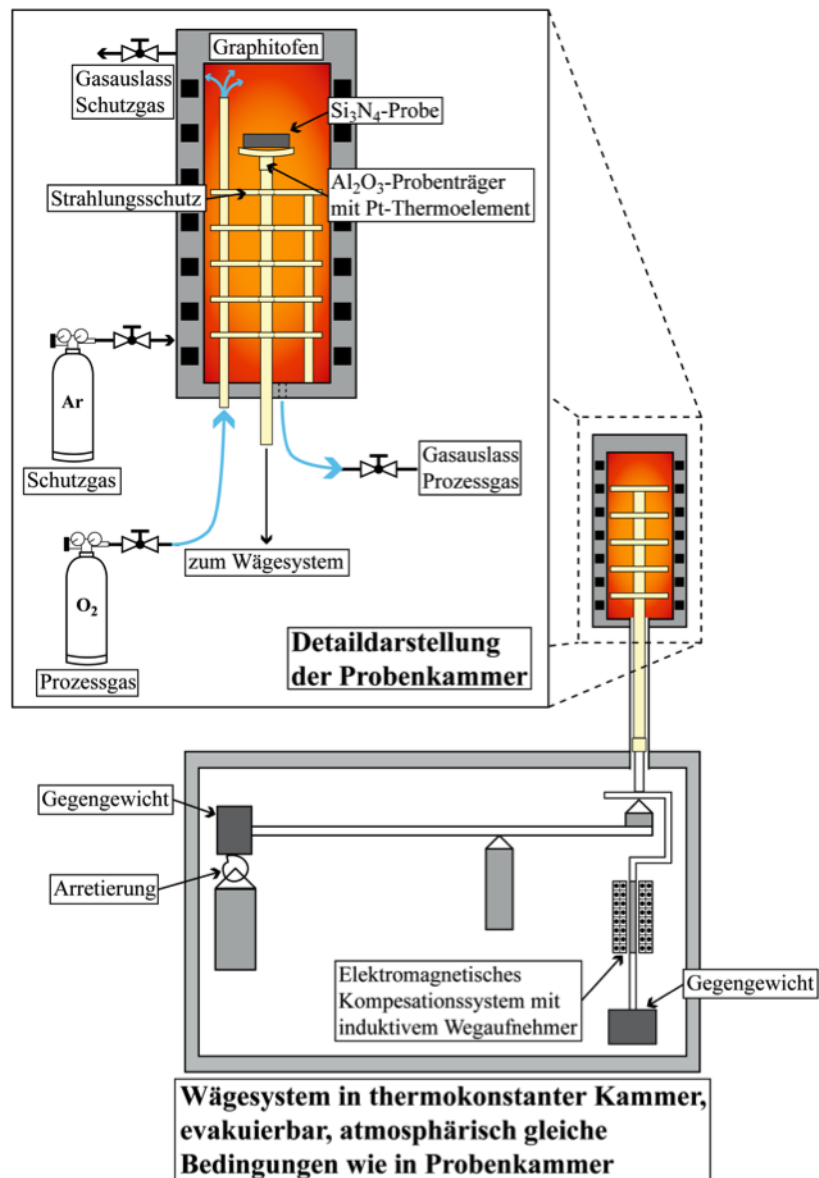


Abb. 5.10: schematischer Aufbau einer Thermowaage zur Durchführung thermogravimetrischer Analysen (TGA); Darstellung optimiert auf das verwendete System Bähr™ Thermoanalyse STA 502

Die Wägung an sich wird mit einem elektromagnetischen oder –mechanischen Kompensationssystem durchgeführt. Im vorliegenden Fall diente eine elektromagnetische Kompensationsspule zum Ausgleich der massenänderungsbedingten Kraftkompensation der Waage. Die zur Kraftkompensation aufzubringende Spannung ist proportional zur Massenänderung der Probe und wird als Wert der Massenänderung aufgezeichnet. Die Regelung erfolgt unmittelbar, so dass exakte, zeitaufgelöste Massenänderungen mit hoher Genauigkeit erfassbar sind.

Der Ofen muss gasdicht und unter diversen Druckbedingungen funktionsfähig sein. Die Temperaturregelung sollte im Hinblick auf unterschiedliche Fragestellungen weitreichend regelbare und programmierbare Heizraten und isotherme Stufen ermöglichen. In modernen TGA-Systemen sind Heizraten von bis zu 100 K/min möglich. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete System beinhaltet einen Graphitofen, dessen Heizelemente mit Argon als Inertgas gespült wurden.

Es gibt zwei grundsätzlich unterschiedliche Messansätze. Bei dem einen Ansatz wird vor allem die Massenänderung als Funktion der Temperatur untersucht, wobei die Heizrate β die maßgebliche Größe darstellt:

$$\beta = \frac{\delta T}{\delta t} \quad (\text{Gl. 5.10})$$

Die Probe kann hierbei entweder einen Massenverlust erleiden, indem sie durch Verdampfung oder Zersetzung flüchtige Komponenten an die Umgebung abgibt (aktive Korrosion). Oder sie erfährt durch Aufnahme von Reaktionspartnern aus der Umgebung eine Massenzunahme, z.B. durch Oxidation (passive Korrosion). Die Messgröße wird demnach dargestellt als:

$$\Delta m = m(T) - m_0 \quad (\text{Gl. 5.11})$$

Der andere Messansatz geht von einer Massenänderung als Funktion der Zeit unter definierten Temperatur-Atmosphäre-Bedingungen aus. Hier sollte β möglichst hoch gewählt werden, um das System „Probe“ sowie die Probenumgebung in möglichst kurzer Zeit auf die gewünschte Versuchstemperatur zu bringen. Natürlich können erste Reaktionen bereits während der Aufheizphase auftreten, so dass sich für diesen Messansatz folgender Bezug ergibt:

$$\Delta m = m(t, T) - m_0 \quad (\text{Gl. 5.12})$$

Zusätzlichen Einfluss auf die TG-Messung nimmt die Umgebung. Hier stellen u.a. die Wahl der Atmosphäre sowie der Gasstrom entscheidende Einflussfaktoren dar. Üblicherweise wird hier unterschieden zwischen einer inerten (z.B. N₂, Ar) oder reaktiven (z.B. O₂, H₂) Atmosphäre, wozu auch diverse Gasgemische aus Inertgas mit reaktiven Beimischungen gezählt werden müssen. Wichtig ist auch die Frage,

unter welchem atmosphärischen Druck die Ergebnisse erzielt werden. Ebenso wie bei der in Kap. 5.3.1. beschriebenen Variante findet die Reaktion hier an der Probenoberfläche statt. Die TGA erlaubt je nach Fragestellung die Untersuchung von unterschiedlichen Reaktionstypen. Dabei muss zwischen temperatur- und zeitabhängiger Reaktion unterschieden werden.

- Probe → Gas: Verdampfung, Sublimation, Dissoziation
- Probe → festes Reaktionsprodukt + Gas: Desorption, Zersetzung
- Probe → festes Reaktionsprodukt: z.B. Oxidation (diese Experimente)
- Probe → festes + gasförmiges Reaktionsprodukt: z.B. Reduktion

Das Resultat einer TG-Analyse wird in einem Thermogramm dargestellt, welches Informationen über die Temperaturbeständigkeit einer Probe, den Temperaturbereich, in dem eine Reaktion und / oder nach welcher Zeit eine Reaktion bei einer bestimmten Temperatur stattfindet, liefert.

Die parabolischen Oxidationskonstanten sollten zu einer Abnahme der Zuwachsraten je Zeiteinheit führen. Das heißt, dass die Anforderungen an die Sensibilität der gravimetrischen Analyse mit zunehmender Oxidationsdauer steigen. Das System sollte in der Lage sein, Massenänderungen von $\leq 1 \mu\text{g}$ aufzulösen. Um genaue Messergebnisse zu erzielen, sollte das System über lange Zeiträume bei entsprechendem Gasfluss und hoher Temperatur stabil laufen.



Abb. 5.11: TGA-Anlage Bähr™ STA 502 (A); der rote Ausschnitt in (A) zeigt den in (B) vergrößerten Bereich; die Keramikprobe (beschränkt auf das Maß $\sim 10 \times 4 \times 3 \text{ mm}$) wird quer über die beiden Qz-Glasrohrsegmente gelegt, so dass die Auflagefläche der Probe so gering wie möglich gehalten wird

Ein institutseigenes TGA-System war für die Durchführung der Experimente vorhanden, stand aber vor der Nutzung über einen Zeitraum von mehreren Jahren still. Bei dem System sowie der assoziierten Peripherie handelte es sich um eine Komplettausstattung des Herstellers Bähr™ Thermoanalyse, Modell STA 502 (Abb. 5.11), mit der Möglichkeit die Ofen-, bzw. Reaktionskammer für die Durchführung von Versuchen mit diversen Prozessgasen und Gasgemischen unter konstanten Durchflussraten zu spülen. Damit wären nahezu beliebige Atmosphären realisierbar, je nach Fragestellung des Experiments. Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nachgegangenen Fragestellungen reichten O_2 für oxidierende Bedingungen in der Reaktionskammer und Ar_2 als Inertgas für den Graphitofen. Die zuvor ermittelten Parameter zur Durchführung der Oxidationsversuche im modifizierten Dilatometerofen (Kap. 5.3.1.) sollten auch für diese Versuchsreihen übernommen werden.

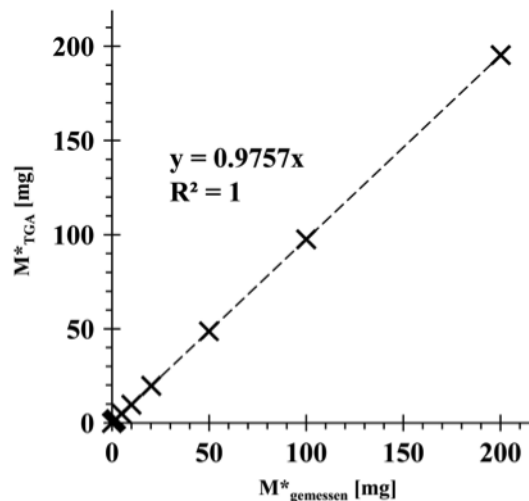


Abb. 5.12: Kalibrierung der TGA (M^*_{TGA}) mit geeichten und nachgemessenen Präzisionsgewichten ($M^*_{gemessen}$); systematische Abweichung der TGA-Meßwerte mit optimalem R^2 ; Korrekturfaktor ist 0,9757

Durch den jahrelangen Stillstand der Anlage war es erforderlich, diese durch Austausch und Instandsetzung einiger Komponenten, wie Kühlwasser- und Gasschläuche oder Schlauchadapter und Dichtungen, wieder in einen funktionsfähigen Zustand zu versetzen. Grundsätzlich schien das TGA-System aber betriebsfähig zu sein. Erste Leerversuche wurden mit und ohne Atmosphäre unter

verschiedenen Belastungssituationen mit diversen Heizraten und unterschiedlich langen, isothermen Phasen durchgeführt. Diese Vorversuche dienten zur Feststellung der Funktionsfähigkeit des Ofens unter Belastung.

In einer zweiten Reihe von Leerversuchen wurde die Funktion der Wägeeinheit untersucht. Hierzu wurde die Thermowaage bei Raumtemperatur mit geeichten Präzisionsgewichten kalibriert (Abb. 5.12). Die Gewichte wurden zuvor mit einer Präzisionswaage auf die Genauigkeit ihrer Gewichtsangaben kontrolliert. Dies erschien vor dem Hintergrund der zu erwartenden, geringen Massenänderungen der Keramikproben durch die Oxidationsversuche wichtig, da die Messgenauigkeit der Thermowaage im Bereich ihrer Empfindlichkeit von $\leq 1 \mu\text{g}$ liegen sollte. Die obenstehende Abb. 5.12 zeigt die hohe Korrelation zwischen den Daten. Die Abweichung der TGA-Messwerte erscheint systematisch und erforderte demnach für die Oxidationsversuche eine Korrektur der ermittelten Massenverluste Δm_{prb} (Gl. 5.13):

$$\Delta m_{prb} = \frac{m_{T,t}}{0,9757} \quad (\text{Gl. 5.13})$$

Erste Versuche mit zuvor unbehandelten Referenzproben wurden durchgeführt. Vor jeder Versuchsdurchführung mit einer Probe lief ein Leerversuch mit korrespondierenden Einstellungen. Im Laufe dieser systematisch durchgeführten TGA-Versuchsfahrten mit leerem Probenhalter und aufgelagerter Probenaufgabe aus Quarzglas (Abb. 5.11 B) sowie mit Si_3N_4 -Referenzproben (unkorrodierte SN220M®-Segmente) wurde ein unsystematisches, zunächst nicht verifizierbares Driftverhalten durch die Waage festgestellt. Lediglich der Korund-Probenhalter mit Gaszuleitung war dem thermisch beanspruchten Bereich ausgesetzt; das eigentliche Wägesystem war jedoch von äußeren Umwelteinflüssen räumlich entkoppelt (s. Abb. 5.10). Daher gab es für die teilweise völlig voneinander abweichenden Leerversuchs-Ergebnisse (Abb. 5.13) unter gleichen Bedingungen (T, t) zunächst keine sinnvolle Erklärung. In Abb. 5.13 ist eine Auswahl von Leerversuchen über einen Zeitraum von vier Monaten bei Versuchstemperaturen von 1200 °C und 1300 °C sowie isothermen Phasen von 24, 36 und 120 h Dauer dargestellt. Da der Probenhalter jeweils gleichen atmosphärischen Bedingungen ausgesetzt war, sollten die Leerversuche für die jeweiligen Temperaturen ein kongruentes Verhalten aufweisen – unabhängig von der

Dauer der isothermen Phase. Schon ein erster optischer Befund sollte eindeutige Ähnlichkeiten der Messergebnisse liefern, was in dem dargestellten Zeitraum und auch danach nicht der Fall war.

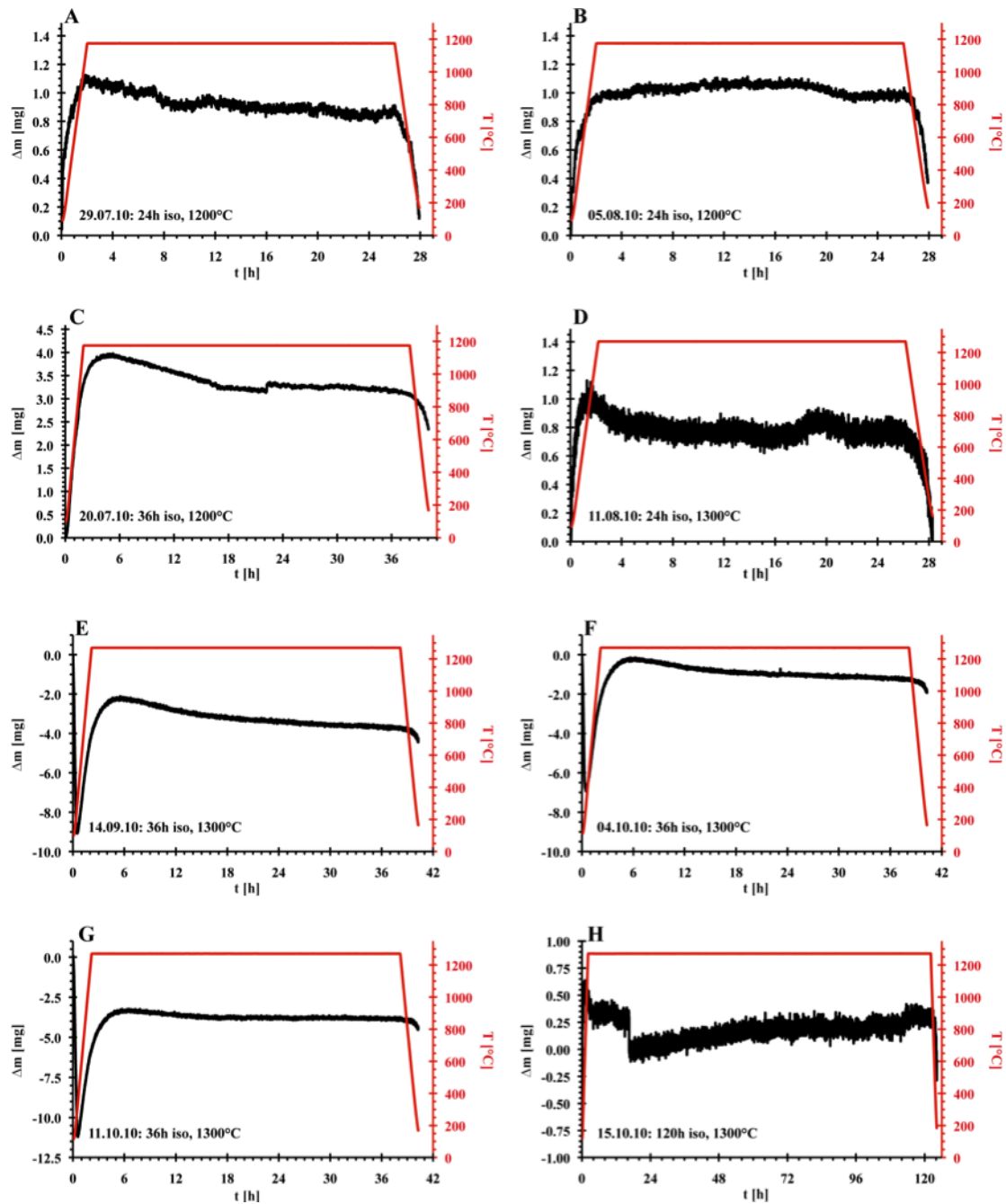


Abb. 5.13: Auswahl verschiedener TGA-Leerversuche über einen Zeitraum von 4 Monaten zur Veranschaulichung der nicht reproduzierbaren Ergebnisse der Leerfahrten unter den beiden anvisierten Versuchstemperaturen von 1200 °C und 1300 °C; die Inkonsistenz der Ergebnisse zeigt – unabhängig von Temperatur und Dauer der Versuche – die mangelnde, gerätespezifische Anwendbarkeit der hauseigenen TGA-Anlage, weshalb die Versuche an das MPI für Festkörperforschung nach Stuttgart übergeben wurden

Die in Abb. 5.13 dargestellten Messergebnisse deuten allerdings auf eine defekte Wägeeinheit hin, was das bestehende TGA-System für die anvisierten Versuche zunächst völlig unbrauchbar machte. Bei der Kontrolle des räumlich von der Umgebung abgetrennten Wägesystems konnte eine massive Korrosion der meisten Bauteile festgestellt werden. Diese führte offensichtlich zu einem Ungleichgewicht des Gesamtsystems (Abb. 5.14). Selbst die elektromagnetische Kompensationsspule wies erheblichen Rostbefall auf (Abb. 5.14 B).

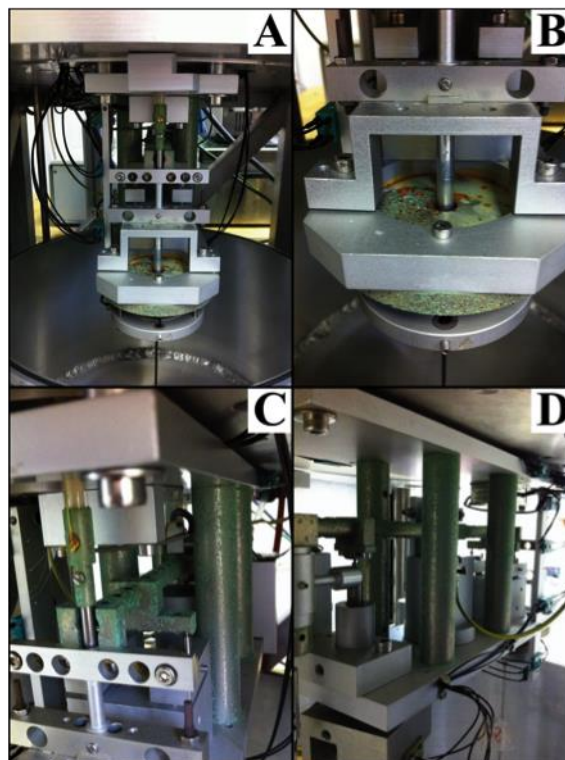


Abb. 5.14: Innenansicht des korrodierten TGA-Wägesystems; Frontalansicht (A) mit elektromagnetischer Kompensationsspule im unteren und vertikaler Verbindung zum Probenträger im oberen Bild Drittel; Nahaufnahme der elektromagnetischen Kompensationsspule (B); Wägebalken mit Kontakt zum Probenträger (C); Rückansicht des gesamten Wägesystems (D)

Um repräsentative und reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, musste somit auf eine Alternative ausgewichen werden. Ein funktionsfähiges TGA-System mit assoziiertem Massenspektrometer fand sich schließlich im Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (MPI-FKF) in Stuttgart. Die im Rahmen dieser Arbeit bearbeiteten Proben konnten dort als Auftragsmessungen nur vereinzelt neben dem

MPI-eigenen Messpensum analysiert werden, was zu einer erheblich geringeren Datenausbeute als erwartet führte.

Die Probenpräparation folgte dem bereits zuvor beschriebenen Muster (Kap. 5.1.). Messbare Probengeometrien beschränkten sich auf Biegestäbchen-Segmente mit einer maximalen Kantenlänge von 10 mm. Ein TGA-Messzyklus sah jeweils einen Leerversuch und einen Probenversuch mit gleichen Messparametern (T , t , pO_2) vor. Die Ergebnisse dienten als Grundlage für die Fortsetzung der im vorigen Kap. 5.3.1. beschriebenen Oxidationsversuche ohne thermogravimetrische Analyse.

6. Chemische und mikrobielle Korrosion von Glas- und Keramikproben

6.1. Korrosion von Modellgläsern

Korrosionsversuche an Modellgläsern wurden ausschließlich in Bakterienkulturen durchgeführt. Dazu wurden die ungleichmäßig geformten Probenkörper sowohl *A. ferrooxidans* als auch *E. coli* Kulturen ausgesetzt. Eine Herauslösung von netzwerk wandlenden Metallen wurde erwartet. Da es sich hierbei nur um Vorversuche handelte, wurden die lösungsbedingten Massenverluste der Gläser nicht auf ihre Oberfläche normiert.

6.1.1. Korrosionsversuch mit *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Glasproben mit (**SiAlY3**) und ohne (**SiAlY2**) beigefügtem Fe wurden nach 4 Tagen Kulturwachstum in 50 ml *A. ferrooxidans* Kulturen gegeben (pH-Wert ~2,0). Über den Versuchszeitraum von 10 Tagen erfolgte die tägliche Eluatbeprobung des Kulturüberstands zur späteren Analyse der Y-Konzentrationen in den Lösungen, welche mittels ICP-MS-Analytik ermittelt wurden. Als Y-freie Standards dienten Kulturüberstände ohne beigegebene Glasproben und Nährmedium M71.

Tab. 6.1: Übersicht der Glasproben für Korrosionsversuche in *A. ferrooxidans* Kulturen

	SiAlY2	SiAlY3
Gewicht [mg]	618,345	293,365
Beschreibung	ungleichkörniges Granulat aus Glasfragmenten	geschnittener Quader mit einer polierten Fläche

Einheitliche Probengrößen und –massen waren nach der Glassynthese nicht zu realisieren, so dass sich die Probengeometrien und –größen erheblich voneinander unterschieden. Ferner wiesen die Proben sehr unterschiedliche Oberflächen auf. Eine systematische Reproduzierbarkeit der Ergebnisse war somit nicht gegeben. Wegen der größeren Probenmasse der **SiAlY2**-Probe muss von einer größeren

Probenoberfläche gegenüber der quaderförmigen **SiAlY3**-Probe ausgegangen werden. Zusätzlich wird die Probenoberfläche durch die Vielkörnigkeit des Granulats (s. Kap. 4.1.2.) zusätzlich erhöht, so dass **SiAlY2** der Korrosion eine erheblich größere Angriffsfläche gegenüber **SiAlY3** bietet.

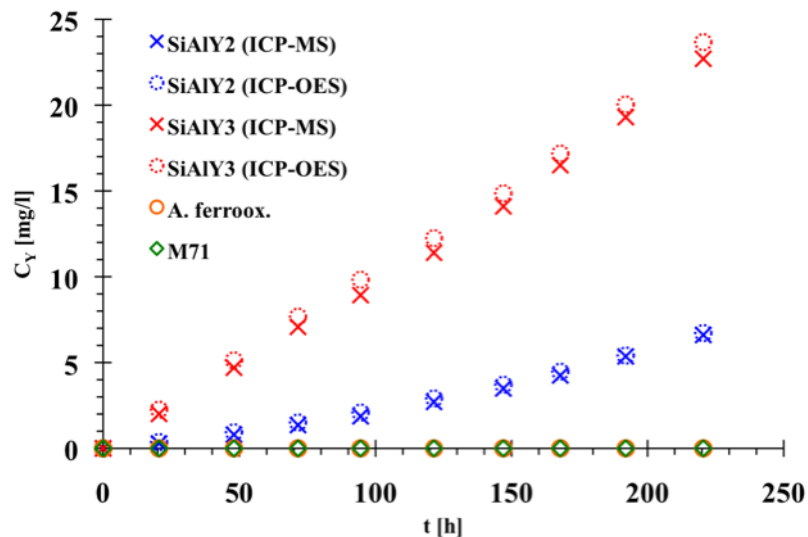


Abb. 6.1: Absolute Y-Konzentrationen als Ergebnisse der Korrosionsexperimente an Glasproben in *A. ferrooxidans* Kulturen

Wie in den späteren Korrosionsversuchen mit Si_3N_4 -Keramiken diente Y auch hierbei als eine Art Tracerelement zur Darstellung des korrosiven Angriffs auf die Glasproben. Da davon ausgegangen werden kann, dass Y als ungewollt fremd eingebrachter Kontaminant in den Kulturen sehr unwahrscheinlich ist, eignet es sich hervorragend zum Korrosionsnachweis. Aus Abb. 6.1 ist ersichtlich, dass **SiAlY3** trotz seines nur geringfügig höheren Y_2O_3 -Anteils sowie trotz geringerer Probenmenge und Oberfläche zu einer deutlich höheren Y-Lösung führte. Die Konzentration an gelöstem Y (C_Y) in der Bakterienkultur entspricht etwa der dreifachen Menge der aus der Fe-freien **SiAlY2**-Probe gelösten Menge. Um die Richtigkeit der Daten verifizieren zu können, wurden die Messungen an den Eluaten mit Hilfe von ICP-OES-Analysen wiederholt. Mit relativ geringen Abweichungen von max. 5% korrelieren die Daten sehr gut miteinander.

6.1.2. Korrosionsversuch mit *Escherichia coli* K12 MG1655

Zusammen mit Keramikproben und Synthesepulvern wurden die zwei Gläser **SiAIY1** und **SiAIY3** in *E. Coli* K12 Kulturen ausgelagert. Hierbei sollte ermittelt werden, ob die Proben auch unter den offensichtlich nicht-korrosiven Bedingungen einer *E. Coli* Kultur Massenverluste erleiden. Da der verwendete Laborstamm *E. Coli* K12 MG1655 u.a. durch ein sehr schnelles Wachstum und eine relativ kurze Lebensphase gekennzeichnet ist, dauerten die Auslagerungsversuche hier nur 70 h (Abb. 6.2). Die Eluatbeprobung für die Glasproben wurde erst gegen Ende der Versuche durchgeführt, da die Fragestellung der Glaskorrosion bei diesen Versuchsreihen nicht im Vordergrund stand.

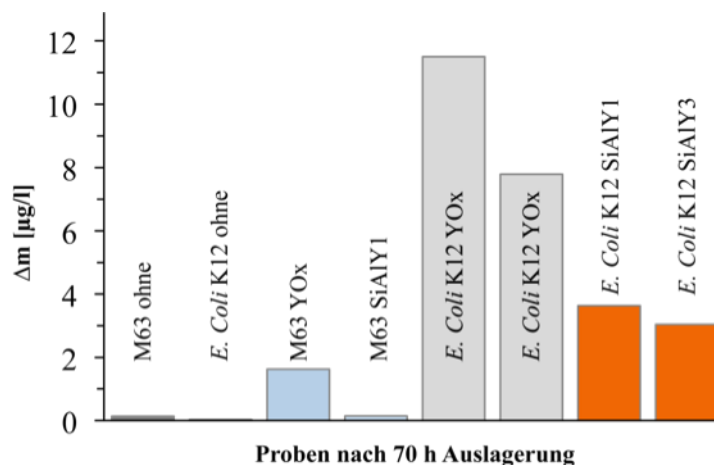


Abb. 6.2: absolute Massenverluste von Glas- und Pulverproben (Y_2O_3 -Pulver: YOx) in *E. Coli* K12 Kulturen und M63-Nährmedium (s. Kap. 3.3.1.)

Als zusätzliche Kontrollen dienten je eine Kultur sowie ein M63-Nährmedium ohne Beigabe einer Keramikprobe (Abb. 6.2: **M63 ohne**, ***E. Coli* K12 ohne**) als Nullstandards. Außerdem wurde jeweils eine Kontrollauslagerung mit 500 mg Y_2O_3 -Pulver sowie mit einer **SiAIY1**-Glasprobe (mehrere Glaspartikel, Gesamtmasse ca. 2000 mg) in M63-Nährmedium durchgeführt (**M63 YOx**, **M63 SiAIY1**). Weiterhin wurde mit der Auslagerung von je 500 mg Y_2O_3 -Pulver in zwei *E. Coli* K12 Kulturen eine mögliche Anreicherung von Y im Kulturüberstand überprüft (***E. Coli* K12 YOx**). Die eigentlichen beiden Glasproben **SiAIY1** und **SiAIY3** (je ca. 2000 mg; 2 Partikel in **SiAIY1**, 1 Partikel in **SiAIY3**) wurden in *E. Coli* K12 Kulturen ausgelagert (***E. Coli***

K12 SiAlY1 & SiAlY3). Nach Zugabe der Y_2O_3 -Pulverproben zum M63-Nährmedium sowie zu den Kulturen war in allen Fällen eine deutliche Trübung erkennbar. Die Y_2O_3 -Partikel mussten vor der abschließenden Eluatanalytik aus dem Überstand entfernt werden, weshalb die Eluate mit 20000 g zentrifugiert und anschließend filtriert (0,22 μ m Spritzen-Zellulosefilter) wurden. Die Glasproben wiesen unregelmäßige Oberflächen auf und zeigten auch keine einheitlichen Massen. Daher sind in Abb. 6.2 auch die jeweiligen absoluten Massenverluste ohne oberflächenbezogene Normierung dargestellt.

Die Nullstandards verhielten sich erwartungsgemäß. Es konnten keine Y-Gehalte in den Eluaten nachgewiesen werden (**M63 & E. Coli ohne**). Der Vergleich zwischen Y_2O_3 -Pulver (**M63 YOx**) und Glasprobe (**M63 SiAlY1**) im M63-Nährmedium zeigte zunächst auch ein erwartetes Ergebnis: Y konnte vor allem in der mit Pulver versetzten Probe nachgewiesen werden. Sofern die Y-Anreicherung im Nährmedium auf Lösungsprozesse zurückführbar wäre, müssten auch gewisse Y-Konzentrationen in der mit Glas versetzten M63-Lösung nachweisbar sein, was nicht der Fall war. Daher ist zu vermuten, dass ein Teil der gemessenen Y-Konzentration in Probe **M63 YOx** auf nicht vollständig aus dem Eluat entferntes Y_2O_3 -Pulver zurückgeführt werden kann. Im Gegensatz zum M63-Nährmedium wiesen die *E. Coli* Kulturen nach den Messungen deutlich höhere Konzentrationen an Y in den Überständen (**E. Coli K12 YOx**) auf. Da die Eluatpräparation nach den Experimenten und vor den Messungen in allen Fällen identisch war, dürften auch hier residuale Y_2O_3 -Partikel in den Überständen gemessen worden sein. Allerdings können die höheren Y-Konzentrationen auch mit tatsächlicher, wahrscheinlich mikrobiell induzierter Lösung verbunden werden. Hierdurch ließe sich die deutlich höhere Y-Konzentration im Vergleich zum M63-Nährmedium erklären. In beiden, mit Glasproben versetzten Bakterienkulturen (**E. Coli K12 SiAlY1 & SiAlY3**) konnten geringe Y-Konzentrationen von $<4 \mu\text{g/l}$ nachgewiesen werden. Dabei zeigen sich kaum Y-Konzentrationsunterschiede in den Überständen, unabhängig davon, ob das Glas Fe (**SiAlY3**) enthält oder nicht.

Da die im Vorfeld durchgeführten Versuche zur Siderophorsynthese (s. Kap. 3.3.2.1. ff.) nicht erfolgreich verliefen, stellt sich hier die Frage, inwieweit die offensichtlich nichtkorrosiven *E. Coli* Kulturen zur Y-Lösung aus den Gläsern beitragen konnten.

Dass Lösungsprozesse stattfanden, steht beim Vergleich dieser Daten mit denen der Nullproben außer Frage. Andererseits deuten die sehr geringen Konzentrationen auch darauf hin, dass den Korrosionsprozessen nur langsame Reaktionen mit sehr niedrigen Lösungsraten zugrunde lagen. Im Vergleich zur Y-Lösung aus Si_3N_4 -Keramiken in *A. ferrooxidans* Kulturen (s. Kap. 6.2.2.2.) konnten bei diesen Versuchen um zwei bis drei Größenordnungen geringere Lösungsraten festgestellt werden. Aus diesem Grund wurde bei der weiteren Auslagerung der Proben in korrosiven Medien auf Versuche mit *E. Coli* Kulturen verzichtet, zumal auch der Siderphornachweis nicht erbracht werden konnte.

6.2. Korrosion von Si₃N₄-Keramiken

Die im Rahmen dieser Arbeit experimentell verwendeten, niedrigen Säurekonzentrationen erlauben nur eine eingeschränkte Korrelation mit Ergebnissen aus früheren Arbeiten. Allerdings wurden bislang auch keine Korrosionsversuche mit biologisch erzeugten Korrosionsmedien an Si₃N₄-Keramiken in einer früheren Arbeit beschrieben. Daher stellen die hier vorgestellten Ergebnisse auch eine Premiere dar, deren Vergleichbarkeit sich ausschließlich auf die rein chemischen und kinetischen Komponenten der Korrosion beschränkt.

Einzelne Versuche wurden an selbst hergestellten Keramikproben durchgeführt; der überwiegende Teil der experimentellen Arbeit erfolgte an der kommerziellen Kyocera™ SN220M® Keramik.

6.2.1. Vergleich: Korrosionsverhalten

Hier wird das Korrosionsverhalten kommerzieller Keramiken mit dem der selbst hergestellten Materialien verglichen. Diese Versuchsreihe diente dazu, die Korrosionsanfälligkeit der mit zusätzlichen Metallen wie Fe oder Ca verunreinigten Keramiken gegenüber den Kyocera™-Keramiken und die Schädlichkeit der Kontaminanten darzustellen. Dazu wurden selbst hergestellte Biegestäbchen (45 x 4 x 3 mm) ausgewählt, die postsynthetisch keine sichtbare Porosität oder sonstige Materialschädigung (s. Kap. 4.2.1.2.) aufwiesen. Außerdem ermöglichte die genormte Probengeometrie eine oberflächenbezogene Darstellung der Massenänderung (Abb. 6.3). Die Ergebnisse stellen den Massenverlust durch Y₂O₃-Lösung aus der Keramikoberfläche dar.

Der um eine Größenordnung höhere Massenverlust bei den kontaminierten Keramikproben **SN0FeCa** und **SN0Fe** fällt deutlich auf (Abb. 6.3). Bei der Kyocera™-Keramik mit der Bezeichnung **SN220** (im weiteren Verlauf der Arbeit wird diese Probenbezeichnung durch eine Durchnummerierung ergänzt) ist bereits das in späteren Versuchen beobachtete und beschriebene Korrosionsverhalten zu erkennen (s. Kap. 6.2.2.1. und 6.2.2.2.). Die Y₂O₃-Massenverluste der Fe-haltigen **SN0Fe**-Proben folgten bis zu einer Auslagerungsdauer von ca. 48h dem Verlauf der

SN220-Proben, bevor die Werte massiv zunahmten und sich dem Korrosionsverlauf der SN0FeCa-Proben angleichen. Ferner ist erkennbar, dass sich die Lösungsrate bei den „kontaminierten“ Proben mit zunehmender Korrosionsdauer abzuschwächen scheint.

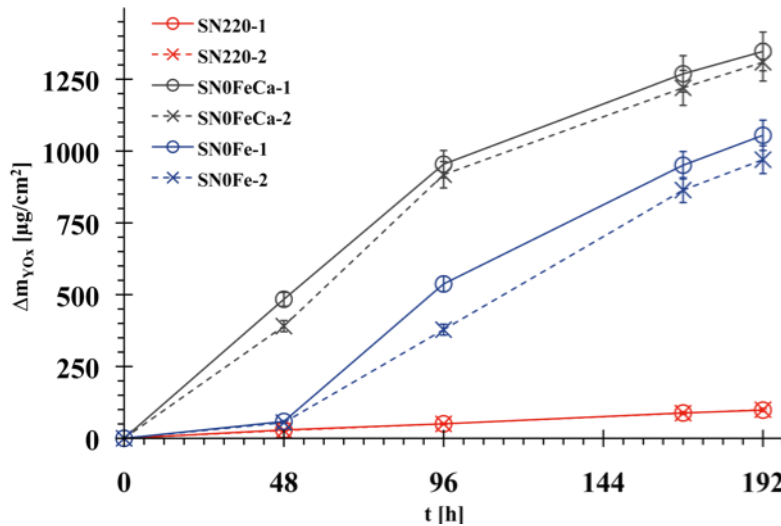


Abb. 6.3: Vergleich oberflächenbezogener Massenverluste zwischen kommerzieller SN220®-Keramik und zwei selbst hergestellten Si₃N₄-Keramiken mit zusätzlichen metallischen Beimengungen Fe und Ca als „Verunreinigung“

Um Korrosion an Keramik- und Glasproben miteinander vergleichen zu können, ist es erforderlich, die absoluten Konzentrationen der in Lösung befindlichen Y-Ionen gegeneinander darzustellen. Wie bereits in Kap. 6.1. erläutert, konnten die Gläser wegen ihrer undefinierten Geometrie hinsichtlich Ihrer Massenverluste nicht oberflächenbezogen charakterisiert werden. Trotzdem lassen sich die Massenverluste der unterschiedlichen Materialien und Geometrien in eine Beziehung zueinander setzen. Es sollte dabei allerdings auf eine Korrelierbarkeit der Probenzusammensetzungen und –mengen geachtet werden; Fe- und Ca-freie Gläser werden mit der SN220M®-Keramik verglichen, und die Fe-haltigen Gläser lassen einen Vergleich mit den Fe- und Ca-haltigen Keramikproben zu. Die Darstellung der Y-Lösung wird auf eine definierte Probenmasse von 100 mg normiert, um die Daten auch miteinander vergleichen zu können (Abb. 6.4).

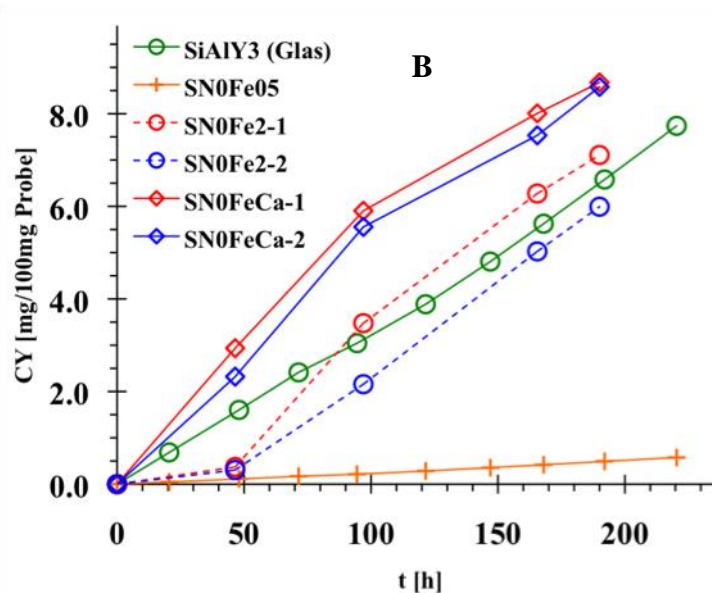
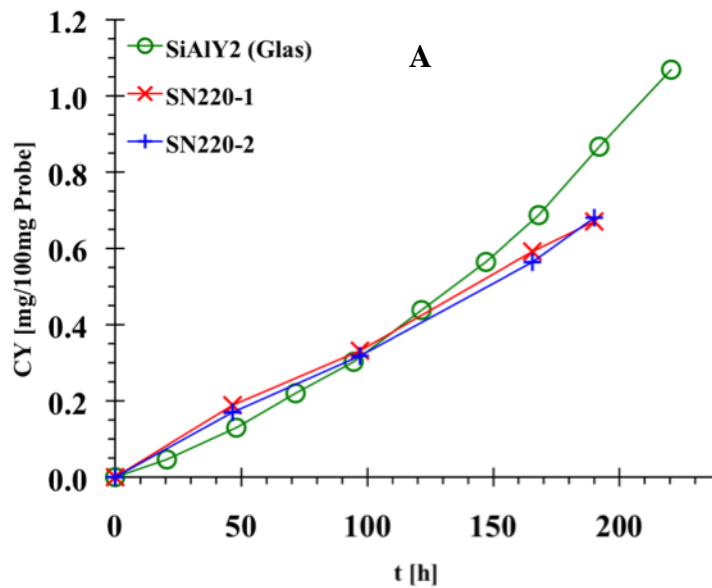


Abb. 6.4: Vergleich der Massenverluste zwischen Gläsern und Keramiken auf 100 mg Probenmaterial normiert; (A) Vergleich zwischen Fe- und Ca-freien Gläsern und Kyocera™ SN220M[®]; (B) Vergleich zwischen Fe-haltigem Glas und „kontaminierten“ Si₃N₄-Proben

Die Fe-freie Glasprobe zeigte hierbei vergleichbare Massenverluste wie die Keramikproben (Abb. 6.4 A). Die Daten sind auch deshalb gut miteinander vergleichbar, weil die Y-Gehalte im Glas sowie in der KGP der Si₃N₄-Keramiken sehr ähnlich sind (s. Kap. 4.1.1., 4.2.1.1. und 4.4.2.5.). Allerdings wurde bei den Glasproben keine entnahmebedingte Volumenkorrektur (s. Kap. 5.2.1.1., Gl. 5.3) an den Eluatn durchgeführt, so dass die Messergebnisse den Anschein erwecken, als

würde die Y-Konzentration mit zunehmender Auslagerungsdauer in den Kulturüberständen eine leichte, exponentielle Zunahme aufweisen. Auch in Abb. 6.4 B ist die Darstellung der **SiAlY3**-Korrosion durch die relative Anreicherung von Y wegen der unterlassenen Entnahmekorrektur beeinflusst. Trotzdem lassen sich die Ergebnisse der Korrosionsexperimente des Fe-haltigen Glases und der mit Fe versetzten Keramiken sehr gut miteinander vergleichen. Eine höhere Korrosionsanfälligkeit weist das mit Fe und Ca „kontaminierte“ Material auf. Zudem macht Abb. 6.4 B den Zusammenhang zwischen Korrosionsanfälligkeit der Si₃N₄-Keramik und ihrem kontaminierenden Fe-Gehalt deutlich. Mit dem geringeren Fe-Gehalt weist die Probe **SN0Fe05** eine erheblich geringere Y-Lösung auf. Die absoluten Werte bewegen sich im Bereich der SN220M[®]-Keramiken.

6.2.2. Korrosion von Kyocera™ SN220M[®] Si₃N₄-Keramik

Der überwiegende Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit den Ergebnissen dieser Korrosionsversuche, die gravimetrisch und eluatchemisch untersucht und überwacht wurden. Mikrostrukturelle Analysen vervollständigen das Bild.

6.2.2.1. Gravimetrie

Sämtliche Resultate der gravimetrischen Messungen vor, während und nach den Auslagerungsversuchen sind in Tab. 2 Anhang im Anhang 2 dargestellt. In allen Fällen korrosiver Auslagerung in 5 und 50 mM H₂SO₄, *A. ferrooxidans* Kulturen, Kulturüberstand (mikrobiell verändertes M71-Medium; nach Kulturwachstum zentrifugiert und abfiltriert) sowie mit zusätzlichen, organischen Substanzen versehene H₂SO₄ waren deutliche Massenverluste feststellbar. In reinem und sterilem M71-Nährmedium ohne mikrobielle Veränderung konnten keine Massenverluste an den Proben beobachtet werden. Schon die Gravimetriemessungen zeigen, dass der Massenverlust als Folge der Korrosion keine lineare Funktion der Auslagerungsdauer ist. Auf reaktionskinetische Betrachtungen wird jedoch erst im späteren Verlauf dieser Arbeit eingegangen.

Einige der klar den Auslagerungsmethoden (BIO, ABIO) zuweisbaren Messergebnisse überlappen sich etwas bis zu Versuchsdauern von etwa 240 h und verwischen so die deutliche Abtrennung von mikrobieller (BIO) zu chemischer (ABIO) Korrosion geringfügig (Abb. 6.5). Sämtliche BIO-Versuche fanden in einem pH-Bereich statt, der etwa zwischen 2,0 und 2,5 bei Temperaturen um 30 °C lag. Ein pH-Wert von 2,0 entspricht einer 5 mM H₂SO₄. Die unterschiedlichen pH-Werte spiegeln sich allerdings nicht in den jeweiligen Massenverlusten der Proben wider, d.h. kein gravimetrisches Messergebnis kann einem bestimmten pH-Wert zugeordnet werden. Generell lässt sich aber sagen, dass das Kulturmedium erst nach mikrobieller Aktivität korrosiv wird, nachdem Thiosulfat zu H₂SO₄ oxidiert wurde.

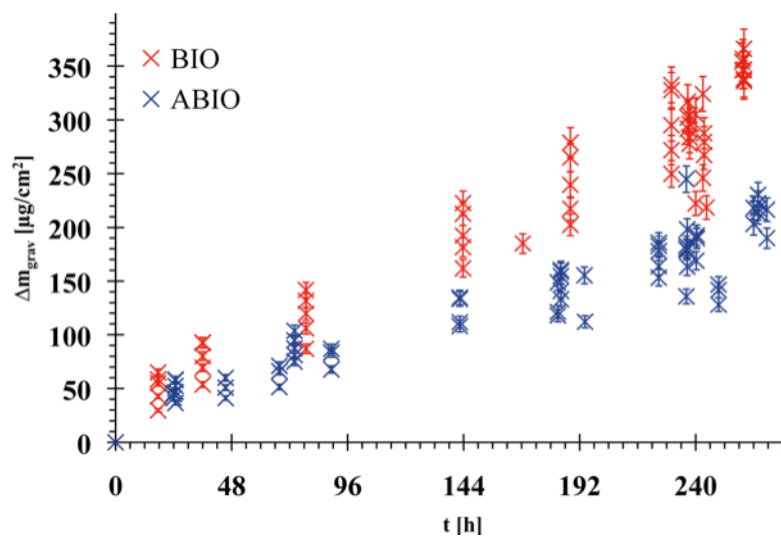


Abb. 6.5: Übersicht der gravimetrischen Messergebnisse bis 280 h Auslagerungsdauer; die BIO-Daten enthalten Korrosionsergebnisse aus *A. ferrooxidans* Kulturen und ihren Überständen; die ABIO-Daten enthalten Werte aus Korrosion in 5 mM H₂SO₄ und H₂SO₄ + C_{org.} (s. Kap. 5.2.3.)

Sowohl die Ergebnisse mikrobieller (BIO) als auch chemischer (ABIO) Korrosion (Abb. 6.5) bedürfen weiterer Differenzierungen. Die BIO-Daten beinhalten die Werte aus Auslagerungsversuchen in *A. ferrooxidans* Kulturen und Kulturüberständen sowie die Daten aus den Langzeitversuchen unter Steady-State-Bedingungen in Kulturüberständen (hier dargestellt bis 280 h Versuchsdauer, obwohl die Versuche länger dauerten). Die ABIO-Daten enthalten Werte aus Versuchen in reiner 5 mM H₂SO₄ und einer Mischung aus 5 mM H₂SO₄ mit zugesetzten organischen Verbindungen gemäß Kap. 5.2.3. (Tab. 5.2). Auch hier wurden Daten aus Steady-

State-Langzeitexperimenten verarbeitet, die Auslagerungsdauern bis 280 h widerspiegeln. Grundsätzlich zeigen die gravimetrischen Messergebnisse eine gewisse Überlappung der Daten, obgleich die unterschiedlichen Auslagerungsmethoden klar voneinander trennbar sind. Die ermittelten Massenverluste nach BIO-Auslagerungen weisen eine geringfügig größere Streubreite auf als die ABIO-Daten, was mit den exakter justierbaren und konstanteren Versuchsbedingungen (besonders pH-Wert) zusammenhängen dürfte. Hier bildeten die biologischen Auslagerungen einen gewissen Unsicherheitsfaktor, der besonders durch die pH-Schwankungen in den Kulturen gegeben sein dürfte. Die Bakterienkulturen erlaubten keine exakt reproduzierbaren Versuchsbedingungen, sondern nur definierbare Parameter innerhalb gewisser Toleranzen.

Prinzipiell ist die Unterscheidung zwischen BIO- und ABIO-Korrosion allein anhand der Gravimetriemessungen möglich. Es ist deutlich erkennbar, dass die chemische Korrosion unter augenscheinlich gleichen Bedingungen zu erheblich geringeren Massenverlusten führte. Im Gegensatz zur mikrobiellen Korrosion, bei der die gravimetrischen Messungen wegen des sonst zu befürchtenden Sterilitätsverlustes fast ausschließlich vor und nach dem jeweiligen Experiment durchgeführt wurden, konnte die chemische Korrosion auch während der laufenden Versuche gravimetrisch überwacht werden. Daher lassen sich aus den gravimetrischen Daten bereits reaktionskinetische Betrachtungen für die ABIO-Korrosion ableiten, auf die später genauer eingegangen wird. Die Versuche mit intermediären gravimetrischen Messungen (Langzeit- und ABIO-Experimente) zeigen, dass sich nach einer Auslagerungsdauer von etwa 24 h der zeitabhängige Massenverlust verringerte. Die Datenwolke weist einen sich leicht abflachenden Verlauf bei zunehmender Auslagerungsdauer auf, was auf eine parabolische Reaktionskinetik hindeutet.

Bei der differenzierten Darstellung der einzelnen Auslagerungsmethoden (Abb. 6.6) kann in beiden Fällen (BIO, ABIO) kein Unterschied zwischen veränderlichen und konstanten Bedingungen erkannt werden. Lediglich die vergleichsweise geringe Streuung der Daten lässt sich als spezifisches Kennzeichen der Steady-State-Versuche interpretieren. Die Langzeitversuche zeigen zudem, dass die anfangs beobachtete Abschwächung des Korrosionsverlaufs bei zunehmender Versuchsdauer hier nicht mehr reproduzierbar ist. Die BIO-Ergebnisse (Abb. 6.6 A) lassen

auch keine eindeutige Unterscheidbarkeit zwischen Korrosion in der lebenden Bakterienkultur (*A. ferrooxidans*, Raute in Abb. 6.6 A) und im abzentrifugierten und filtrierten Kulturüberstand (Kreis in Abb. 6.6 A) zu. Bei den ABIO-Versuchen konnten ähnliche Beobachtungen gemacht werden. Hier ist hervorzuheben, dass die mit zusätzlichen organischen Substanzen (s. Kap. 3.2.1., Tab. 5.2) versehene, 5 mM H₂SO₄ (H₂SO₄ + Org; Raute in Abb. 6.6 B) gegenüber der „reinen“ Variante keine veränderten Eigenschaften im Hinblick auf das Korrosionsverhalten der Keramiken aufwies. Die Daten fügen sich in das allgemeine Bild der ABIO-Korrosion, so dass weitere Versuche in dieser Richtung unterlassen wurden. Im Gegensatz zur BIO-Korrosion kann auch bei den ABIO-Langzeitversuchen allerdings der schwache Trend zur Verringerung der Korrosionsrate mit der Zeit beobachtet werden.

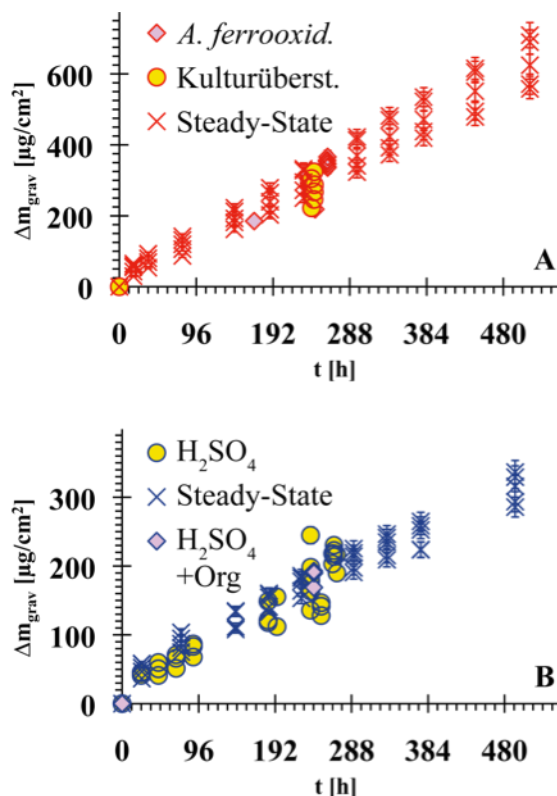


Abb. 6.6: Detaildarstellung der Massenverluste nach beiden Auslagerungsmethoden (A) BIO und (B) ABIO; (A) Differenzierung zwischen Korrosion in *A. ferrooxidans* Kulturen (Raute), Kulturüberstand (gelb gefüllter Kreis) und Langzeitversuchen unter Steady-State-Bedingungen (Kreis); (B) Unterschied zwischen Auslagerung in 5 mM H₂SO₄ unter veränderlichen (gelb gefüllter Kreis) und Steady-State-Bedingungen (Kreuz) sowie nach Zugabe organischer Substanzen (Raute; s. Tab. 5.2)

Unabhängig von der Differenzierung zwischen BIO- und ABIO-Korrosion ließen sich in den gravimetrischen Messdaten aber keine weiteren Merkmale für spezifische Korrosionsmethoden und -setups feststellen. Auch die mögliche Gegenwart von Organismen im Kulturüberstand scheint das Messergebnis nicht zu beeinflussen.

6.2.2.2. Eluatchemie: Yttriumlösung

Im Gegensatz zur gravimetrischen Analyse erlaubt die Eluatanalytik eine kontinuierliche Kontrolle des Korrosionsfortschrittes in Bakterienkulturen über die gesamte Auslagerungsdauer, ohne dass ein Verlust der sterilen Kulturbedingungen zu befürchten ist. Die Ergebnisse der eluatchemischen Untersuchungen korrelieren sehr gut mit denen der gravimetrischen Analysen und lassen sofort die Differenzierung zwischen BIO- und ABIO-Korrosion zu (Abb. 6.7). Hierfür wurde Y als Tracerelement zur Versuchskontrolle verwendet, weil alle anderen, in der Keramik enthaltenen Elemente in unterschiedlichen Anteilen in allen Phasen enthalten sind. Nur Y (oder verwandte Elemente wie REE) ist ausschließlich in der KGP angereichert, die im Laufe der Korrosion stark angegriffen wird (s. auch Kap. 2.1.1.2.). Bedingt durch die Beibehaltung der Sterilität der Bakterienkulturen während der Eluatbeprobung erlaubten die BIO-Versuche über die jeweiligen experimentellen Zeiträume eine stetige Beprobung der Eluate. Daher sind die Massenverluste der Keramikproben indirekt über die Y-Anreicherungen in den Eluaten darstellbar. Dies ermöglicht reaktionskinetische Aussagen auch über mikrobielle Korrosion.

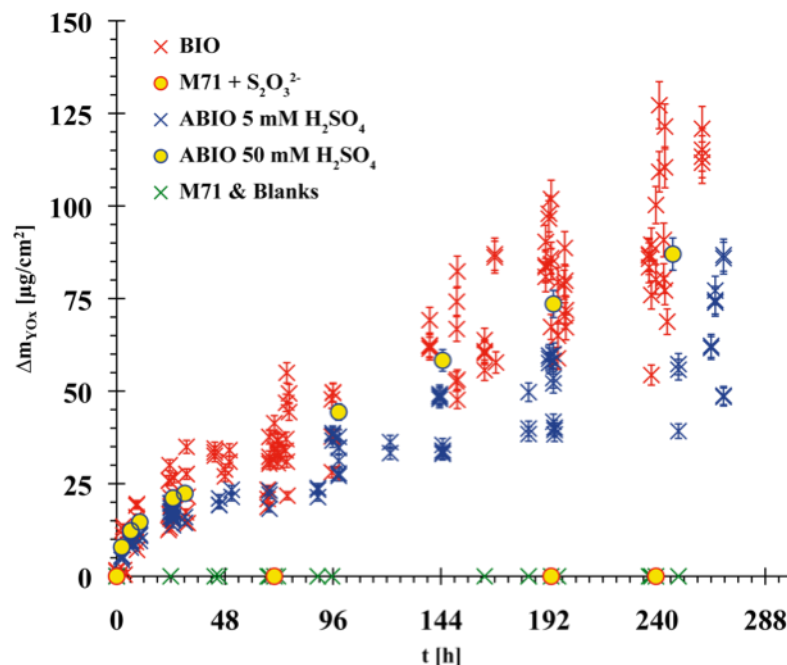


Abb. 6.7: Übersicht über die oberflächenbezogenen Y_2O_3 -Massenverluste in allen auf Y-Konzentrationen analysierten Eluaten; die ABIO-Daten (5 mM H_2SO_4) enthalten außerdem Werte von TXRF-Analysen der Eluate

Die Analyseergebnisse (Y_{Lsg} [mg/l]) wurden so umgerechnet, dass sie den rechnerischen, oberflächennormierten Massenverlust von Y_2O_3 ($\Delta m_{Y_{\text{Ox}}}$ [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]) der Proben wiedergeben. Verglichen mit den Ergebnissen der gravimetrischen Messungen zeigen diese Werte sowohl für die BIO- als auch die ABIO-Versuche deutlich höhere Streubreiten. Die Y_2O_3 -Massenverluste nach BIO-Auslagerung lagen nach ca. 240 h Auslagerungsdauer zwischen 54 und 127 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Für die ABIO-Versuche in 5 mM H_2SO_4 wurden für ähnliche Auslagerungszeiträume Werte zwischen 39 und 77 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ errechnet. Der errechnete $\Delta m_{Y_{\text{Ox}}}$ -Wert nach Korrosion in 50 mM H_2SO_4 liegt bei 87 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ und liegt damit auf dem Niveau der BIO-Korrosion, obwohl das Korrosionsmedium um eine Größenordnung höher konzentriert war. Außerdem lässt sich feststellen, dass das originäre M71-Nährmedium nicht korrosiv auf die Keramiken wirkte, und zwar unabhängig von der Thiosulfat-Beigabe.

Generell bestätigen die eluatchemischen Ergebnisse die bereits gravimetrisch festgestellte, höhere Korrosivität des mikrobiellen Korrosionsmediums. In Abb. 6.8 A werden die Ergebnisse der Auslagerungsversuche in *A. ferrooxidans* Kulturen (Kreuze) mit den Ergebnissen der Auslagerungen in Kulturüberständen (Rauten) verglichen. Dabei zeigt sich auch hier, dass sich die Daten nicht voneinander unterscheiden lassen. Die Wirkungen der Korrosionsmedien waren identisch und zeigten keine Abhängigkeit von einer möglichen Gegenwart der Organismen im Korrosionsmedium. Die ABIO-Ergebnisse bestätigen die gravimetrischen Befunde ebenso. Zudem konnte gezeigt werden, dass die unterschiedlichen analytischen Methoden ICP-MS und TXRF zu gleichen Ergebnissen führten. Trotz deutlich höherer H_2SO_4 -Konzentration (um eine Größenordnung; pH-Wert 1,0) zeigen die Messergebnisse nach Auslagerung in 50 mM H_2SO_4 nur relativ geringe Massenverluste gegenüber den anderen ABIO-Daten. Diese Werte korrelieren sehr gut mit den Ergebnissen der BIO-Auslagerung (s. auch Abb. 6.7). Im Gegensatz zu den Gravimetrie-Messungen wurden hier keine ABIO-Eluate mit zusätzlich beigefügten, organischen Substanzen analysiert. Da die gravimetrischen Befunde (Abb. 6.6 B) keinen Unterschied zwischen reiner und mit Organika versetzter H_2SO_4 erbrachten, wurde auf die Eluatanalytik dieser so modifizierten H_2SO_4 verzichtet.

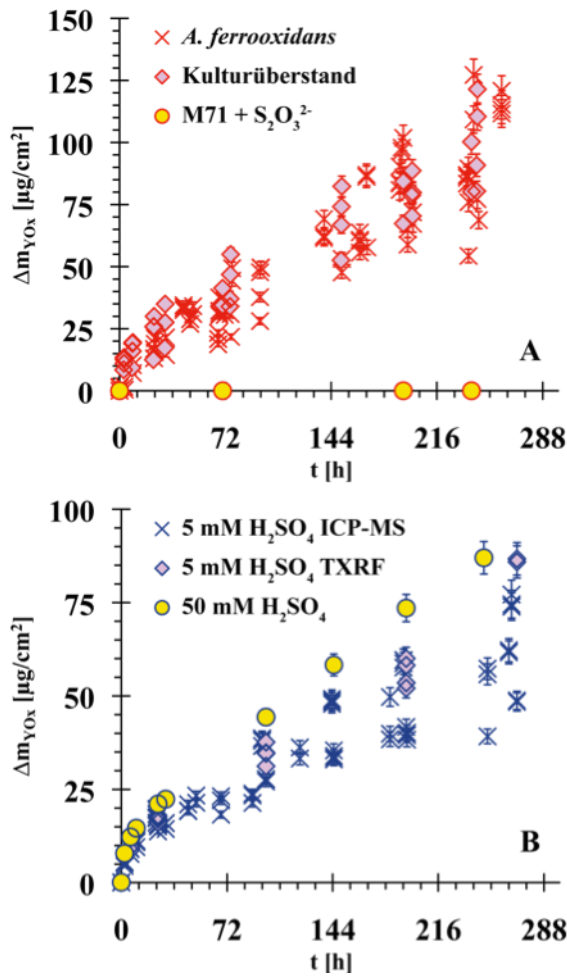


Abb. 6.8: Detaildarstellung der Ergebnisse aus den Eluatanalysen (Abb. 6.7); (A) BIO-Daten differenziert in Massenverlust in Bakterienkultur (Kreuz), Kulturüberstand (Raute) und M71-Nährmedium, komplett mit Thiosulfat (Kreis); (B) ABIO-Daten unterteilt in Ergebnisse aus ICP-MS-Analysen (Kreuz) und TXRF-Analysen (Raute) nach Auslagerung in 5 mM H_2SO_4 sowie Ergebnisse nach Korrosion in 50 mM H_2SO_4 (Kreis; ICP-MS)

Auch die rein eluatchemisch kontrollierten Korrosionsversuche zeigen eine Abflachung der Δm_{YOx} -Werte nach Auslagerungsdauern von ca. 24 h. Auffällig sind die kinetischen Brüche, die bei allen Versuchen nach den ersten 24 h zu beobachten waren. Danach nahm die Rate des Massenverlustes ab und ging von einem zunächst parabolischen in einen annähernd linearen Verlauf über. Auf die mathematischen Zusammenhänge dieser Betrachtung wird in Kap. 6.3.1. näher eingegangen.

6.2.2.3. Eluatchemie: Aluminiumlösung

Die in Lösung gegangenen Al-Konzentrationen wurden komplett mit einem ICP-OES-System im geographischen Institut der Universität Tübingen analysiert. Betrachtet man die errechneten Massenverluste auf Basis der in Lösung befindlichen Al-

Konzentrationen, ergibt sich ein völlig von den bisherigen Beobachtungen abweichendes Bild (Abb. 6.9 A, B). Die unterschiedlichen Auslagerungsmethoden BIO und ABIO lassen sich allein auf Basis dieser Daten nicht differenzieren. Tatsächlich ist nur ein linearer Anstieg der Al-Konzentration mit zunehmender Auslagerungsdauer zu beobachten, unabhängig von der Herkunft des verwendeten Korrosionsmediums. Allerdings lässt sich auch feststellen, dass die Relationen von Y- zu Al-Lösung je nach Auslagerungsmethode unterschiedlich ausfallen. Bei den BIO-Experimenten ging quantitativ deutlich weniger Al als Y in Lösung, während die ABIO-Daten für Al und Y ähnliche Quantitäten ausweisen (Abb. 6.9 B).

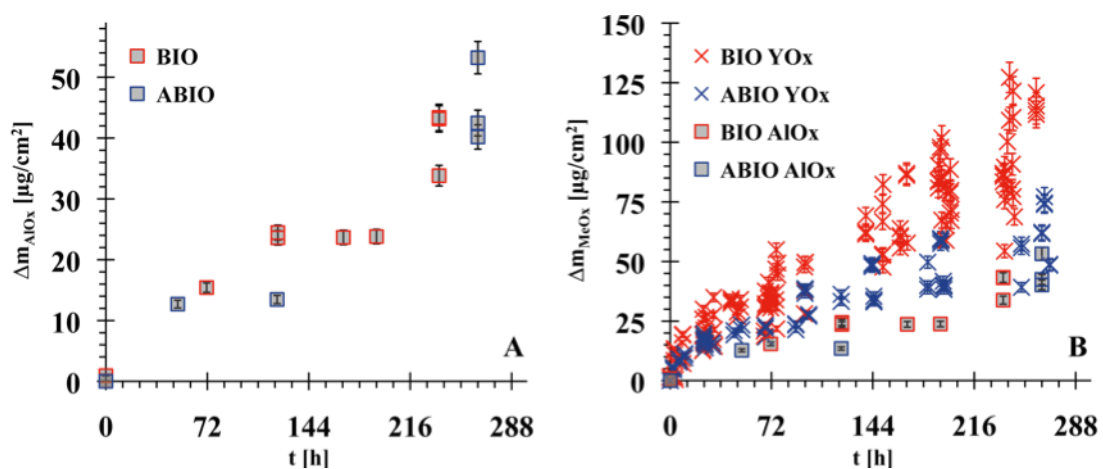


Abb. 6.9: Al₂O₃-Massenverluste Δm_{AlO_x} , berechnet aus den in Eluaten gelösten Al-Konzentrationen (ICP-OES-Analytik); (A) nur BIO- und ABIO-Ergebnisse, die keine Differenzierung der Auslagerungsmethode anhand der Daten ermöglichen; (B) Vergleich der Y₂O₃- gegen Al₂O₃-Massenverluste Δm_{MeO_x} durch Darstellung beider gelösten, analysierten Metalle

Wie bei der zuvor dargestellten Y-Lösung wurden auch in diesem Fall die aus der Keramikoberfläche herausgelösten und im Eluat angereicherten Al-Ionenkonzentrationen [µg/l] in einen Wert umgerechnet, der den oberflächenbezogenen Al₂O₃-Massenverlust als Funktion der Auslagerungsdauer wiedergibt (Δm_{AlO_x} [µg/cm²]). Es fällt auf, dass sich zum Auslagerungszeitpunkt t_0 ganz offensichtlich bereits Al-Ionen in der BIO-Probe in Lösung befanden. Hier muss von einem Fremdeintrag durch die verwendeten Duran[®]-Borosilikat-Erlenmeyerkolben ausgegangen werden, da deren Glaszusammensetzungen u.a. auch Al enthalten. Die Reibung der Keramikproben auf den Kolbenböden während der Bewegung des Rotationsschüttlers dürfte die Herauslösung von Substanzen aus dem

Erlenmeyerkolben noch begünstigt haben. Daher wurden auch keine eluatchemischen Analysen im Hinblick auf eine mögliche Si-Lösung durchgeführt.

Diese Ergebnisse zeigen außerdem, dass sich Al, anders als Y, nicht als Tracerelement zur Charakterisierung von Korrosion der Si_3N_4 -Keramiken in sauren Lösungen eignet. Das hängt mit der Al-Verteilung innerhalb der Keramik zusammen, da nur ein Teil des Al in der amorphen KGP angereichert wird (s. Kap. 2.1.1.2.) und damit für diese Art der korrosionsbedingten Lösung nur partiell zur Verfügung steht.

6.2.3. Ermittlung und Darstellung der Korrosionstiefe

Die Korrosionstiefe ist eine wichtige Größe zur direkten Widergabe der korrosionsbedingten Materialschädigung. Besonders vor dem Hintergrund einer täglichen Verwendung des Werkstoffs ist dieser Wert hervorzuheben, da üblicherweise direkt im Bereich der korrosiven Schädigung eine erhebliche, tribologische Schwächung der Materialeigenschaften zu erwarten ist. In früheren Arbeiten anderer Autoren wurden die Korrosionszonen häufig durch lichtmikroskopische Untersuchungen charakterisiert, wozu auch die Darstellung der Penetrationstiefe gehörte. Je nach Auslagerungsdauer und -temperatur sowie Konzentration des Auslagerungsmediums wurden Korrosionstiefen von bis zu mehreren 100 μm festgestellt (s. Kap. 2.2.2. ff.; [57]). Damit gingen zum Teil deutlich höhere Massenverluste einher, als die in dieser Arbeit ermittelten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Korrosionstiefen durch Mikrosondenlinescans und Untersuchungen mit einem konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop (CLSM) ermittelt. Hinzu kamen REM-Analysen zur Untersuchung der Mikrostruktur innerhalb der Korrosionszone sowie EDX-Mappings zur Darstellung der Elementverteilungen im Bereich der Korrosionszonen.

6.2.3.1. Mikrosondenlinescans

Die Mikrosondenlinescans wurden im rechten Winkel zur Probenoberfläche an polierten Querpräparaten durchgeführt. Dabei wurde die Analyse senkrecht von der

Keramikoberfläche über die Korrosionszone bis in den inneren, unkorrodierten Bereich in einer geraden Linie durchgeführt. Die erzielten Ergebnisse spiegeln keine absoluten Mengenverhältnisse wider, sondern liefern nur eine relative Darstellung der Elementkonzentrationen und -verteilungen über den gemessenen Bereich. Da bekannt ist, welche der Elemente durch die Korrosion aus dem oberflächennahen Korrosionsbereich herausgelöst werden, ist es generell möglich, eine ziemlich genaue Abschätzung der Korrosionstiefe an Si_3N_4 -Keramiken direkt aus den Messdaten der Elemente Y, Al und O abzuleiten. Die Analysen wurden mit einer JEOL 8900 Superprobe mit 5 WDX-Spektrometern (Wellenlängendispersive Röntgenspektrometer) durchgeführt.

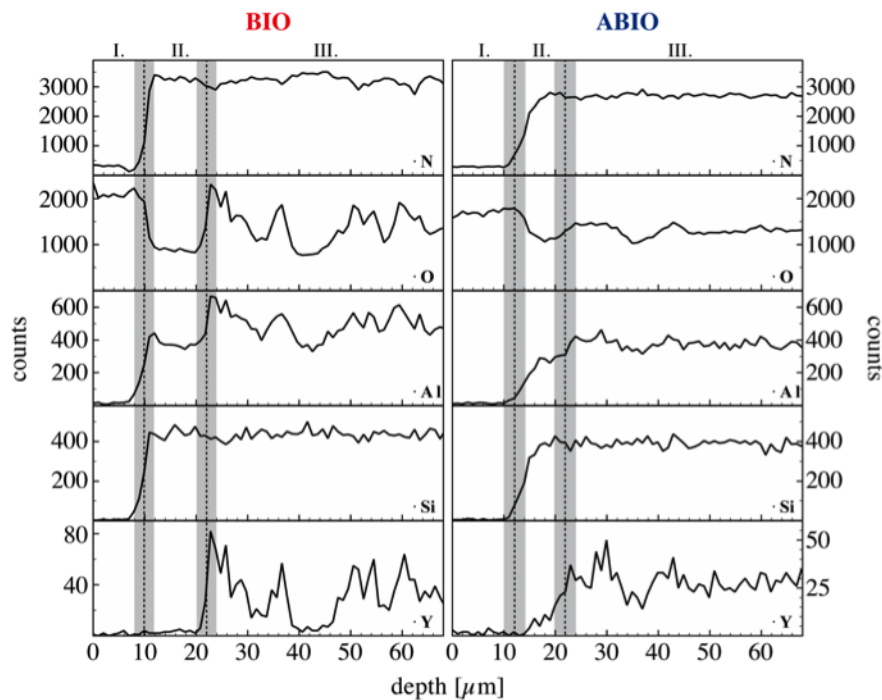


Abb. 6.10: Mikrosondenlinescans an Querpräparaten mikrobiell (BIO) und chemisch (ABIO) korrodiertes SN220M[®]-Keramiken mit deutlicher Zonierung: (I.) Epoxydharz, (II.) Korrosionszone, (III.) unkorrodierte Bulk-Phase; deutlich kann die Penetrationstiefe an der Zonierung bei O, Al, und Y abgelesen werden, wodurch die tiefergehende Korrosion im BIO-Medium erkennbar ist; die gestrichelten Linien markieren die Übergänge zwischen den Zonen, während die grauen Zonen die Meßungenauigkeiten verdeutlichen (aus [25])
HV: 5 kV; Spotsize: 2 µm

Für die Messungen wurden Proben nach 237,5 h (BIO), bzw. 249,5 h (ABIO) Auslagerungsdauer verwendet. Die bereits durch gravimetrische und eluatchemische

Analytik ermittelten Unterschiede zwischen mikrobieller und chemischer Korrosion (s. Kap. 6.2.2.1. – 6.2.2.3.) wurden durch die mikroanalytischen Linescans klar bestätigt (Abb. 6.10). Die Messergebnisse weisen drei voneinander abgrenzbare Zonen entlang der Linescans auf: Einbettungsmittel Epoxydharz (I), Korrosionszone (II), unkorrodierte Bulk-Zone (III). In beiden Proben können über die Linescans Konzentrationsänderungen zwischen (II) und (III) für die Elemente Y, Al und O beobachtet werden. Innerhalb der Korrosionszonen weisen die Proben geringere Konzentrationen der drei Elemente gegenüber der Bulk-Zone auf. Bei der BIO-Probe treten die Konzentrationsänderungen fast sprunghaft auf und grenzen die Korrosionszone so deutlich von der inneren, unkorrodierten Bulk-Phase ab. Erkennbar ist eine nahezu vollständige Herauslösung von Y aus der Korrosionszone, wohingegen Al und O nur teilweise abgereichert sind. Auf die Si- und N-Konzentrationen wirkte sich die Korrosion nicht aus.

Die ABIO-Korrosion führt zu leicht abweichenden Ergebnissen. Zwar lassen sich auch hier Konzentrationsänderungen von Y, Al und O innerhalb der Korrosionszone (II) beobachten, ebenso wie die Si- und N-Gehalte keine Veränderungen zeigen. Allerdings sind keine abrupten Konzentrationssprünge zwischen (II) und (III) erkennbar. Vielmehr deuten die Ergebnisse hier auf Konzentrationsgradienten mit geringeren Y-, Al- und O-Gehalten in der oberflächennahen Korrosionszone sowie zunehmenden Gehalten mit zunehmender Korrosionstiefe hin. Auch die chemische Korrosion löste Y oberflächennah fast vollständig aus der Korrosionszone heraus, aber bis zum Übergang (II) - (III) ist ein Anstieg der Y-Konzentration bis auf das Niveau der Bulk-Phase erkennbar. Der gleiche Effekt ist auch bei Al und O zu beobachten. Im Gegensatz zur BIO-Probe weisen auch die Si- und N-Gehalte einen leichten Trend zur gradierten Anreicherung von der Probenoberfläche bis ins Probeninnere auf.

Anhand der vorliegenden Mikrosondendaten kann für die BIO-Proben eine Korrosionstiefe von 8 bis 16 μm ermittelt werden. Die ABIO-Proben wurden bis in eine Penetrationstiefe von 6 bis 14 μm korrodiert. Die Ungenauigkeit der Angaben resultiert aus zwar klar definierbaren, aber nicht μm -genau lokalisierbaren Übergangszonen zwischen dem Einbettungsmittel (I) und der Korrosionszone (II) sowie zwischen Korrosions- (II) und Bulk-Zone (III) sowie der Größe der

Anregungsbirne. Diese Übergangsbereiche sind in Abb. 6.10 durch die senkrechten, grauen Balken gekennzeichnet.

Diese Analysemethode erlaubt keine exaktere Lokalisierung der Übergangszonen. Die Messungen wurden mit einem Strahldurchmesser von 2 μm bei einer Beschleunigungsspannung (HV) von 5 kV durchgeführt. Eine daraus resultierende Anregungsbirne dürfte ein Volumen von einigen μm^3 aufweisen, was die exakte Lokalisierung erschwert. Hinzu kommt ein weiterer Nachteil dieser Methode, der klar auf der Hand liegt: ein Linescan dieser Art liefert nur das Abbild einer räumlich eng begrenzten Zone. Daher ist es erforderlich, diese Messungen durch weitere Methoden zu verifizieren.

6.2.3.2. Messungen mit dem konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop (CLSM)

Diese Analysemethode findet im Bereich der Materialuntersuchung bislang kaum Anwendung. Die Möglichkeit, hiermit Penetrationstiefen von Korrosionsreaktionen in Keramiken zu untersuchen, basiert auf dem Prinzip der Fluoreszenz. Es ist bekannt, dass Epoxydharz unter Einwirkung bestimmter Lichtwellenlängen stark fluoresziert. Dieser Effekt wird hier genutzt, indem ein Querpräparat der an sich nichtfluoreszierenden Probe in Epoxydharz eingebettet und damit die Möglichkeit einer indirekten Ausleuchtung der porösen Korrosionszone durch das fluoreszierende Licht des Epoxydharzes gegeben wird.

In Abb. 6.11 sind die unterschiedlich ausgeleuchteten Bereiche sehr gut erkennbar. Das Einbettungsmittel fluoresziert in leuchtenden Farben (rot, grün), während das Probenmaterial als nichtfluoreszierender Stoff dunkel bleibt. Die Korrosionszone erscheint in blau, wobei farbliche Übergänge über grün nach rot erkennbar sind. Auch innerhalb der Bulkphase sind vereinzelte, blau leuchtende Flecken sichtbar.

Die Abbildungen zeigen drei CLSM-Aufnahmen korrodierter SN220M[®]-Querschliffe, die chemisch (A, ABIO) und mikrobiell in einer *A. ferrooxidans* Kultur (B, BIO) und im Kulturüberstand unter Steady-State-Bedingungen (C, BIO-Langzeit) ausgelagert wurden. Die unterschiedlichen Penetrationstiefen der Korrosion werden an diesen

Abbildungen deutlich. So weist Abb. 6.11 A die geringste Korrosionstiefe auf, während die langzeit ausgelagerte Probe erwartungsgemäß am tiefsten korrodiert wurde. Deutlich wird hier auch der geringe Unterschied der Penetrationstiefe zwischen ABIO- (Abb. 6.11 A) und BIO-Korrosion (Abb. 6.11 B); eine tiefere BIO-Korrosion ist trotzdem erkennbar.

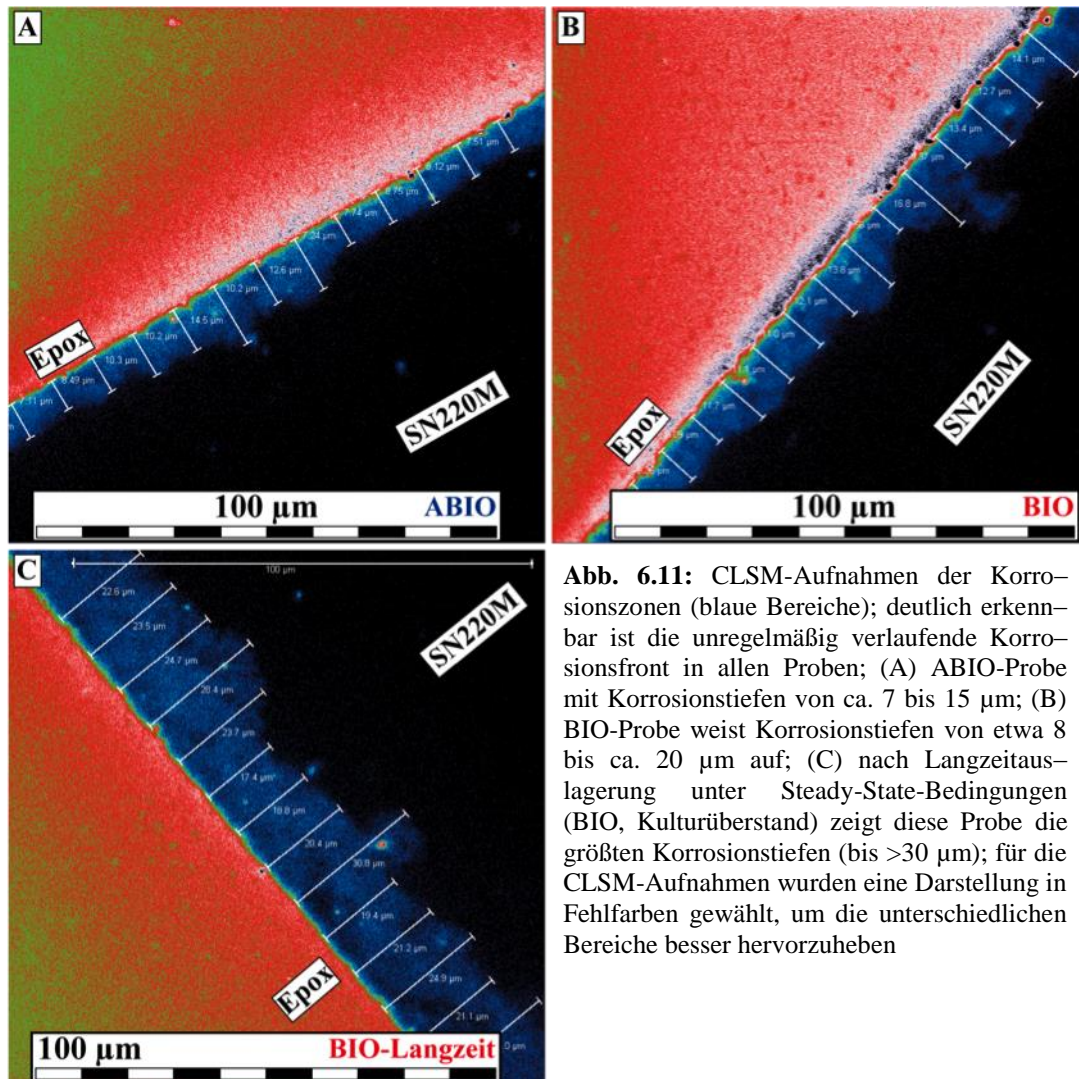


Abb. 6.11: CLSM-Aufnahmen der Korrosionszonen (blaue Bereiche); deutlich erkennbar ist die unregelmäßig verlaufende Korrosionsfront in allen Proben; (A) ABIO-Probe mit Korrosionstiefen von ca. 7 bis 15 µm; (B) BIO-Probe weist Korrosionstiefen von etwa 8 bis ca. 20 µm auf; (C) nach Langzeitauslagerung unter Steady-State-Bedingungen (BIO, Kulturüberstand) zeigt diese Probe die größten Korrosionstiefen (bis >30 µm); für die CLSM-Aufnahmen wurden eine Darstellung in Fehlfarben gewählt, um die unterschiedlichen Bereiche besser hervorzuheben

Durch die CLSM-Abbildungen lässt sich die unregelmäßig verlaufende Korrosionsfront zwischen Korrosions- und Bulkzone sehr deutlich hervorheben. Es zeigt sich, dass sich die Korrosionstiefe nur über einen Tiefenbereich und nicht über eine definierte Tiefe darstellen lässt. Allerdings ist es möglich, über einen ausreichend großen Datensatz je Probe eine gemittelte Korrosionstiefe aus den einzelnen Messwerten zu gewinnen. In diesem Fall wurden von jeder Probe drei unterschiedlich lokalisierte Korrosionsbereiche aufgenommen. Diese wurden dann

hinsichtlich ihrer Tiefenbestimmung mit einem Abstand von je 10 µm zwischen den einzelnen Messungen ausgemessen (Messwerte in Tab. 3 Anhang, Anhang 3). Aus den gemittelten Messwerten ergeben sich so folgende Korrosionstiefen für die ausgelagerten Keramikproben:

- BIO: $11,2 \pm 2,2 \mu\text{m}$
- ABIO: $9,0 \pm 2,0 \mu\text{m}$
- BIO-Langzeit: $22,9 \pm 3,9 \mu\text{m}$

Zusätzlich verdeutlicht diese Messmethode, dass sie nur zu einem Teil durch „indirekte“ Fluoreszenz funktioniert. Einen weiteren, wichtigen Anteil an einer erfolgreichen CLSM-Analyse solcher Proben und Fragestellungen hat die Art der Probenpräparation. Nachdem die Proben in Harz eingebettet wurden, erfolgte eine Politur der Präparate, um diese als Anschliffe auch für Mikrosonden- und REM-Untersuchungen verwenden zu können. Durch die Politur kam es zum Eintrag von feinstem Epoxydstaub in die porösen Bereiche der Keramik. Dadurch wäre mit dieser Methode auch die Darstellung der Bulk-Porosität der Keramikproben möglich, was im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht erfolgte.

6.2.3.3. Mikrostrukturelle Untersuchungen an Korrosionszonen

Die oberflächennahe Mikrostruktur der korrodierten Proben ist in Abb. 6.12 dargestellt. Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) konnten die Unterschiede zwischen BIO- und ABIO-Korrosion sowie deren Gemeinsamkeiten sichtbar gemacht werden. Beide Auslagerungsformen führten zu einer Versprödung der Oberfläche, was durch zahlreiche, präparationsbedingte Kennzeichen an der Probenoberfläche, wie z.B. Ausbrüche durch Schneide- und Polierarbeiten, belegt werden kann (Abb. 6.12 A-C). Diese postexperimentellen Merkmale traten an unkorrodierten Proben nicht auf. Die Korrosion drang nicht gleichmäßig in die Keramikoberfläche ein, sondern führte zu einer unregelmäßig verlaufenden Korrosionsfront. In Abb. 6.12 B und C lässt sich erkennen, dass die korrosive Penetration bevorzugt entlang von Haarrissen und feinen Adern stattfand.

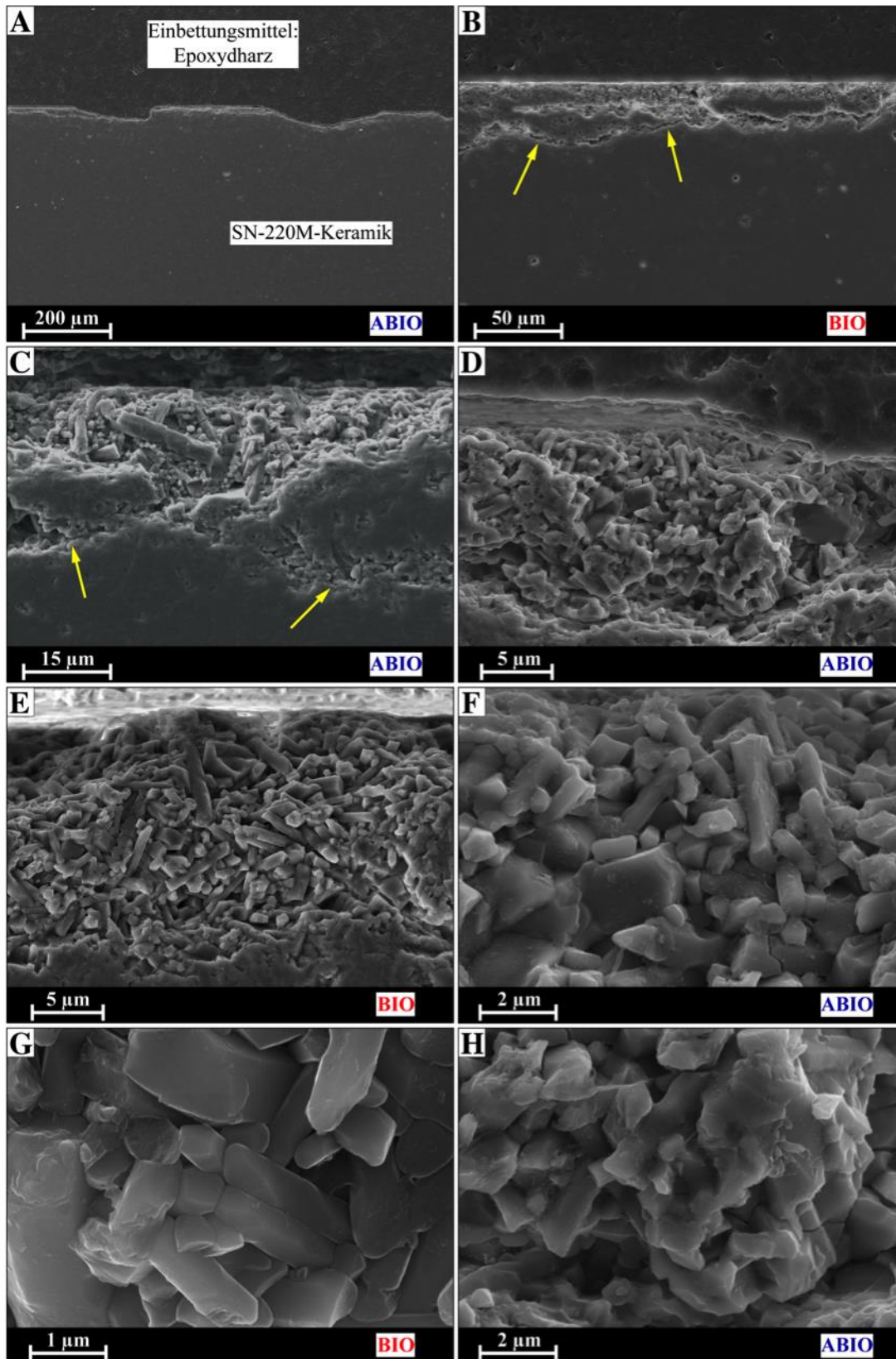


Abb. 6.12: (A-H) REM-Aufnahmen korrodierter SN-220M-Proben; (A) Ausbrüche und Lochbildung durch Probenpräparation; (B,C) heterogen verlaufende Korrosionsfront, Korrosion drang durch Adern und Mikrokanäle ein (gelbe Pfeile); (E,G) Mikrostruktur der Korrosionszone nach BIO-Korrosion, vollständige Auflösung der der KGP in Tripelpunkten, Taschen und Hohlräumen (G); (D,F,H) Mikrostruktur der Korrosionszone nach ABIO-Korrosion: Lösungsgradient der KGP erkennbar durch nahezu vollständige Auflösung der KGP in der oberen (F) und amorphen Residuen der KGP in der tieferen Korrosionszone (H); HV: 10 kV, Sekundärelektronen-Detektor (SE-Det.)

Verschiedene Degradationszustände der amorphen KGP sind in Abb. 6.12 D-H zu erkennen. Grundsätzlich lässt sich feststellen, dass die Korrosion die KGP in den Tripelpunkten und Hohlräumen zwischen den deutlich hexagonal konturierten Si_3N_4 -Kristallen angreift und je nach Auslagerungsmethode teilweise oder vollständig aus der Korrosionszone herauslöst. Mikrobielle Korrosion führte demnach zu einer annähernd vollständigen Auflösung der KGP. Es lässt sich hier keine sichtbare, residuale KGP feststellen; die Si_3N_4 -Kristalle erscheinen „sauber“ und klar von ihrer Umgebung abgegrenzt (Abb. 6.12 E, G). Selbst bei genauer Betrachtung (Abb. 6.12 G) ist kein amorph wirkender Rest an den Si_3N_4 -Körnern erkennbar. Auch kleinste Hohlräume erscheinen definiert und lassen sich mit dem REM sehr deutlich abbilden.

Ein ähnliches Bild ergibt sich nur im sehr oberflächennahen Bereich der Korrosionszone nach ABIO-Auslagerung (Abb. 6.12 D, F). Bis zu einer Tiefe von ca. 3 - 4 μm erscheinen die Si_3N_4 -Körner ähnlich freikorrodiert wie nach der BIO-Korrosion. Aber bereits in diesem Bereich sind residuale, an und zwischen den Körnern haftende, schlierige Phasen erkennbar, die der KGP zugerechnet werden (Abb. 6.12 F). Erheblich größere Anteile residualer KGP treten innerhalb der tieferen Korrosionszone auf. Hier ist die KGP nur partiell herausgelöst (Abb. 6.12 H). Diese Restphase bedeckt große Teile der Körner ungleichmäßig, so dass diese hier nicht mehr eindeutig als Si_3N_4 -Kristalle identifizierbar sind. Im Gegensatz zur BIO-Korrosion sind einzelne Kristalle sowie Kristallflächen und Korngrenzen nach der ABIO-Auslagerung nicht mehr detailliert separierbar.

Durch REM-Aufnahmen mit einem Rückstreuelektronen-Detektor (BSE-Det.) kann eine scharfe Abgrenzung der Korrosions- zur unkorrodierten Bulk-Zone vorgenommen werden (Abb. 6.13: nach BIO-Korrosion). Da die KGP auf Grund der Anreicherung schwerer Elemente mehr Primärelektronen zurückstreut, erscheint sie in der Abbildung heller, wodurch der Übergang zwischen den beiden Zonen deutlich

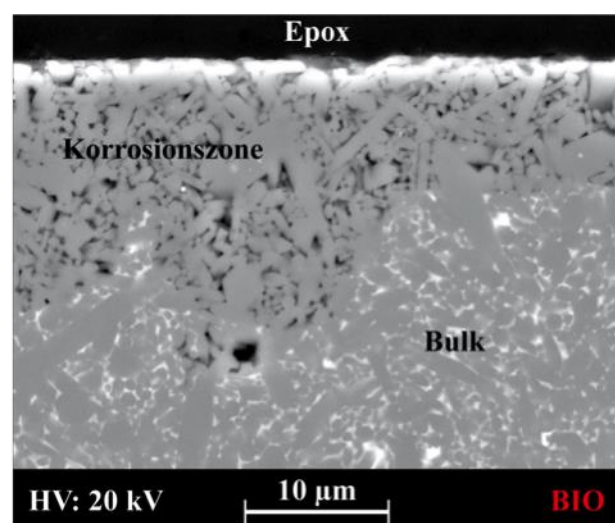


Abb. 6.13: BSE-Aufnahme einer BIO-korrodierten SN220M[®]-Probe; deutlich lassen sich die einzelnen Bereiche (Epoxy, Korrosionszone und Bulk-Phase) voneinander unterscheiden

hervortritt. Auch an diesen Aufnahmen ist der unregelmäßige Verlauf der Korrosionsfront erkennbar; in diesem Bildabschnitt reicht die Korrosionstiefe von <10 bis >20 μm , was mit den Ergebnissen der CLSM-Messungen korreliert. Nach korrosiver Herauslösung der KGP bleibt ein Gerüst aus „verklebten“ Si_3N_4 -Kristallen bestehen; der intergranulare IGF verleiht dem residualen Gerüst eine gewisse Stabilität.

6.3. Diskussion der Korrosionsergebnisse

Die höhere Effizienz der mikrobiellen Korrosion gegenüber der chemischen unter korrespondierenden Bedingungen konnte im Rahmen dieser Arbeit nachgewiesen werden. Zahlreiche analytische Methoden lieferten Ergebnisse, die ein konsistentes Bild erzeugen. So korrelieren die durch eluatchemische Analytik ermittelten Y_2O_3 -Massenverluste sehr gut mit den gravimetrisch untersuchten, totalen Massenverlusten und bestätigen bei einem keramischen Material der vorliegenden Zusammensetzung Kyocera™ SN220M® die hervorragende Eignung von Y als Tracerelement zur Beobachtung von säurebedingter Korrosion. Diese Tracerfunktion wird unterstrichen durch Mikrosonden-Messergebnisse und mikrostrukturelle REM-Darstellungen, in denen eine nahezu vollständige Herauslösung der KGP aus der Korrosionszone erkennbar ist. Da sich das als Sinteradditiv beigefügte Y_2O_3 während des Herstellungsprozesses vollständig innerhalb der amorphen KGP anreichert, sollte somit auch die volle Menge des Y_2O_3 dem korrosiven Angriff ausgesetzt sein.

Aluminium hingegen erscheint ungeeignet als Tracerelement. Durch seinen Einbau in allen Phasen der Keramik (KGP, IGF, Si_3N_4 -Kristalle) steht es nur begrenzt einem korrosiven Angriff innerhalb der hier applizierten sauren Umgebungen zur Verfügung. Auch die anderen, an der Materialzusammensetzung beteiligten Elemente wären für ein eluatchemisches Monitoring des Korrosionsfortschritts sowie einer daraus abgeleiteten Betrachtung reaktionskinetischer Vorgänge unter den hier beschriebenen Bedingungen ungeeignet. Sobald experimentell mit Bakterienkulturen gearbeitet wird, bestehen hinsichtlich wachstumsbestimmender Parameter und Sterilität gewisse Limitierungen bei der Zusammenstellung experimenteller Setups. Andernfalls hätte bei mehrfach durchgeführten Korrosionsexperimenten die Möglichkeit bestanden, auf bereits erprobte und von dieser Arbeit abweichende Korrosionssetups zurückzugreifen, die in ihrer eigenen Zusammensetzung weder Si noch N aufweisen. Mittels ergänzender, eluatchemischer Analytik im Hinblick auf gelöste Si- und N-Gehalte wäre eine rechnerische Rekonstruktion der Elementverteilungen innerhalb des keramischen Materials sicher noch exakter ausgefallen. Trotzdem ist davon auszugehen, dass mit den vorliegenden Mitteln und Methoden gute bis sehr gute Annäherungen an die Materialzusammensetzung, Reaktionskinetik und tatsächliche Lösungsvorgänge ermöglicht wird.

Eine Begründung für die höhere Effizienz der mikrobiellen Korrosion konnte im Rahmen dieser Arbeit trotz zahlreicher Analysen und Methoden nicht gefunden werden. Der größere Massenverlust, bedingt durch Auslagerung in *A. ferrooxidans* Kulturen, bleibt ungeklärt und lässt sich höchstens spekulativ darstellen.

6.3.1. Korrosionskinetik und Langzeit-Korrosionsmodell

In [25] wurden beide Korrosionsformen (BIO, ABIO) reaktionskinetisch auf Basis eluatchemisch ermittelter Y_2O_3 -Massenverluste diskutiert. Da gravimetrische Messungen über die Dauer der laufenden Versuche bis zum Zeitpunkt der Veröffentlichung nur vereinzelt durchgeführt wurden, fehlen diese in der reaktionskinetischen Betrachtung der Publikation völlig. Ergänzend zu den publizierten Daten können im Rahmen der vorliegenden Arbeit nun auch die Gravimetriedaten reaktionskinetisch dargestellt und zusammen mit den eluatchemischen Ergebnissen in Relation gestellt und diskutiert werden.

Wie auch in der Publikation wird hierbei auf gängige Modelle zurückgegriffen, die auf einer planaren, zweidimensionalen Probengeometrie mit einem unidimensionalen Stofftransport basieren. Die bisherigen Darstellungen werden allerdings durch die inzwischen erweiterten Kenntnisse über die Probenparameter vervollständigt und korrigiert. Die 2011 veröffentlichten Werte [25] für die Ratenkonstanten sind nicht korrekt wiedergegeben worden und bedürfen einer korrigierten Neudarstellung.

Aus den in Abb. 6.14 dargestellten Daten ist ersichtlich, dass es sich beim beobachteten, korrosionsbedingten Massenverlust nicht um eine einfache, lineare Reaktionskinetik handeln kann. Daher ist auch eine rein reaktionskontrollierte Korrosion auszuschließen. Erklärbar wird der Korrosionsfortschritt eher mit einem Diffusionsmodell, welches durch eine parabolische Reaktionskinetik mathematisch darstellbar ist (siehe auch Kap. 2.2.1.1.; Gl. 2.8 b):

$$a(t) = \sqrt{k_p \cdot t}; k_p = [kg^2 \cdot m^{-4} \cdot s^{-1}] \quad (\text{Gl. 6.1})$$

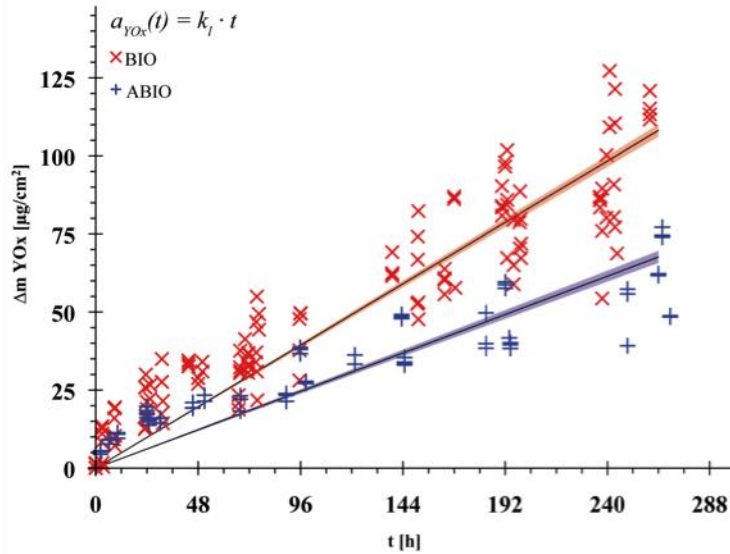


Abb. 6.14: Anwendung des linearen Kinetikmodells; es ist deutlich, dass dieses Modell nicht zur Beschreibung der Korrosionsergebnisse herangezogen werden kann.

Aus Abb. 6.15 ist ersichtlich, dass das Modell und der Korrosionsfortschritt miteinander korrelieren. Der oberflächennormierte Y_2O_3 -Massenverlust nimmt mit zunehmender Auslagerungsdauer ab. Das parabolische Modell erklärt den ABIO-Massenverlust hinreichend genau, trifft auf die BIO-Daten jedoch nur unzureichend zu. Gerade bei einer Auslagerungsdauer bis 100 h übertrifft das Modell die

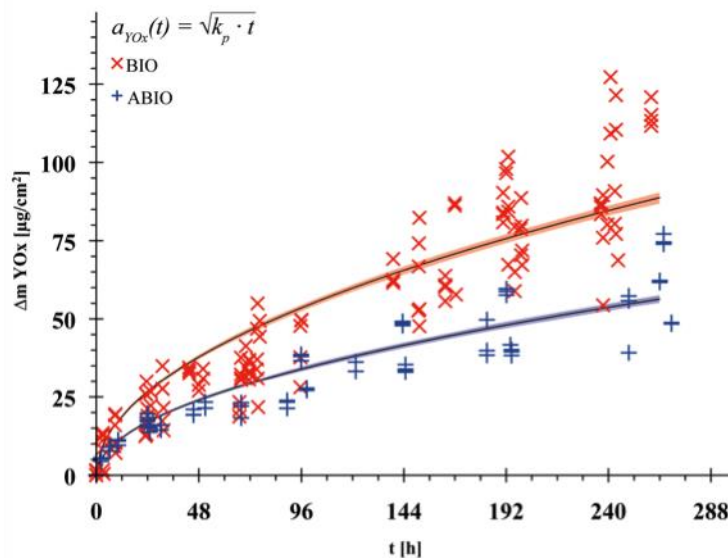


Abb. 6.15: Parabolisches Reaktionsmodell für eine diffusionskontrollierte Reaktionskinetik, welches sich gut auf die ABIO-, aber nicht auf die BIO-Korrosion anwenden läßt

experimentellen Daten.

Mit einer diffusionskontrollierten Reaktionskinetik ließe sich demnach die chemische Korrosion darstellen. Auch die weiteren Analyseergebnisse würden diese Betrachtung unterstützen. Im Bereich der Korrosionszone sind postexperimentell noch wesentliche Anteile residualer KGP enthalten, die mit zunehmender Korrosionstiefe eine gradierte Mengenzunahme aufweist. Damit einher geht ein Konzentrationsgradient der in der KGP enthaltenen Y-Anteile, was auf eine fortschreitende Passivierung mit Zunahme der Korrosionsdauer hinweist. Da sich aber die BIO-Korrosion nur unzureichend mit dem parabolischen Modell erklären lässt, muss davon ausgegangen werden, dass die Korrosion einer komplexeren Reaktionskinetik folgt. Diese wird dargestellt durch ein kombiniertes Modell, das sowohl lineare als auch parabolische Komponenten enthält, die nach einer einfachen Annahme simultan aktiv sind:

$$a(t) = k'_p \cdot \sqrt{t} + k_l \cdot t; k_p = [kg^2 \cdot m^{-4} \cdot s^{-1}]; k_l = [kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}] \quad (\text{Gl. 6.2})$$

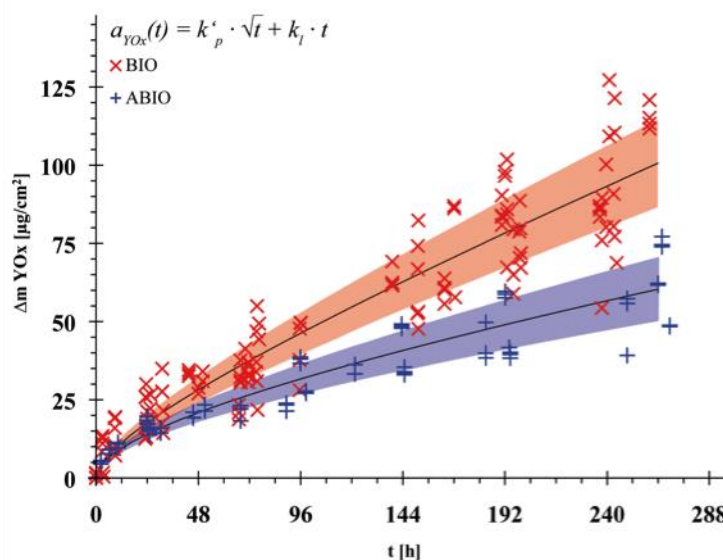


Abb. 6.16: Kombiniertes Modell mit linearen und parabolischen Komponenten; fittet beide Korrosionsarten in sehr guter Annäherung, auch unter Berücksichtigung der Fehlerbereiche der Modellberechnungen, welche durch rosa und hellblau eingefärbte Zonen gekennzeichnet sind

Die Anwendung dieses komplexeren Kinetikmodells auf beide Korrosionsarten zeigt, dass sich die ABIO-Korrosion auch mit diesem Modell darstellen lässt und dass für

die BIO-Korrosion keines der anderen Modelle wirklich Sinn macht. Die Diagramme der Modellberechnungen stimmen mit den Datensätzen gut überein; sie sind dadurch sogar in ihrer Streubreite durch das Modell darstellbar (Abb. 6.16). Tatsächlich scheinen beide Komponenten des Modells nicht gleichberechtigt simultan zu operieren. Bei kurzer Auslagerungsdauer dominiert die parabolische Komponente, während nach Auslagerungszeiten über 100 h die lineare Komponente zu überwiegen scheint. Dies trifft besonders auf die BIO-Daten zu; bei den ABIO-Daten kann auch bei längeren Auslagerungszeiten ein stärkerer parabolischer Anteil erkannt werden.

Die Al_2O_3 -Massenverluste weisen einen ganz anderen Korrosionsverlauf auf. Es ist deutlich erkennbar, dass die zeitabhängigen, oberflächennormierten Massenverluste einem linearen Trend folgen (Abb. 6.17). Möglicherweise wird hier der reaktionskontrollierte Charakter der Al_2O_3 -Lösung ersichtlich. Allerdings muss dabei berücksichtigt werden, dass das in der vorliegenden Keramik vorhandene Al nur teilweise einem korrosiven Angriff ausgesetzt war.

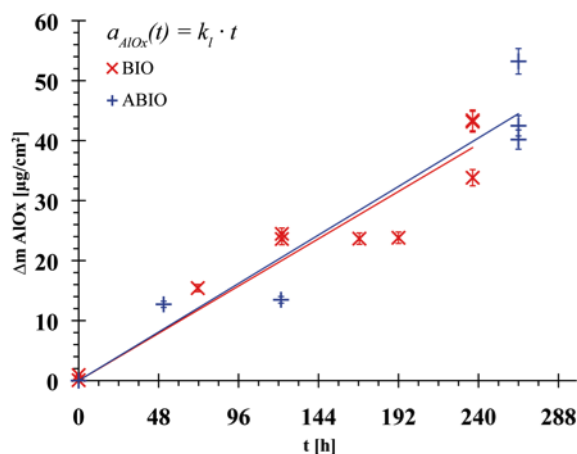


Abb. 6.17: Al_2O_3 -Massenverluste mit eindeutig linearer Reaktionskinetik; trotz der erheblichen Differenzen zwischen BIO- und ABIO-Korrosion bei totalen und Y_2O_3 -Massenverlusten sind hier keine korrosionsspezifischen Unterschiede feststellbar; Al eignet sich nicht als Tracerelement zur Charakterisierung der säurebedingten Korrosion in diesen Keramiken

Dadurch wird Al nur zu einem Teil durch säurebedingte Korrosion aus der KGP der Keramik herausgelöst. Im Gegensatz zum Y erfüllt Al zudem beide Funktionen als Netzbildner und -wandler im Glasnetzwerk. Durch die netzwerk wandelnde Funktion des Y wird seine Löslichkeit noch einmal erhöht. Dies trifft auf Al nur dann zu, wenn es netzwerk wandelnd wirkt, also das Glasnetzwerk destabilisiert. Im Rahmen dieser Arbeit ist jedoch nicht feststellbar, inwieweit beim Al die eine oder andere Funktion überwiegt. Allerdings darf durch die nahezu vollständige

Herauslösung der KGP aus der Korrosionszone nach BIO-Auslagerung auch davon ausgegangen werden, dass das in der KGP angereicherte Al auch vollständig in Lösung gegangen ist.

Im Hinblick auf die starken Unterschiede zwischen BIO- und ABIO-Korrosion mag dies erstaunen, da sich mikrostrukturell nachweisen lässt, dass nach der ABIO-Auslagerung noch residuale KGP im Bereich der Korrosionszone erhalten blieb. Hieraus sollte eigentlich folgen, dass sich die unterschiedlichen Korrosionsformen auch bei der Al_2O_3 -Lösung quantitativ bemerkbar machen. Es treten hier aber keine spezifischen Korrosionsmerkmale auf. Vielmehr findet die Herauslösung des Al_2O_3 aus der Keramik unabhängig von der Korrosionsmethode quantitativ identisch statt. Trotz differierender Korrosionsergebnisse der beiden Methoden - sowohl quantitativ als auch qualitativ - wiesen die Proben nach der Auslagerung in den unterschiedlichen Korrosionsmedien zeitabhängig die gleichen, oberflächennormierten Al_2O_3 -Verluste auf.

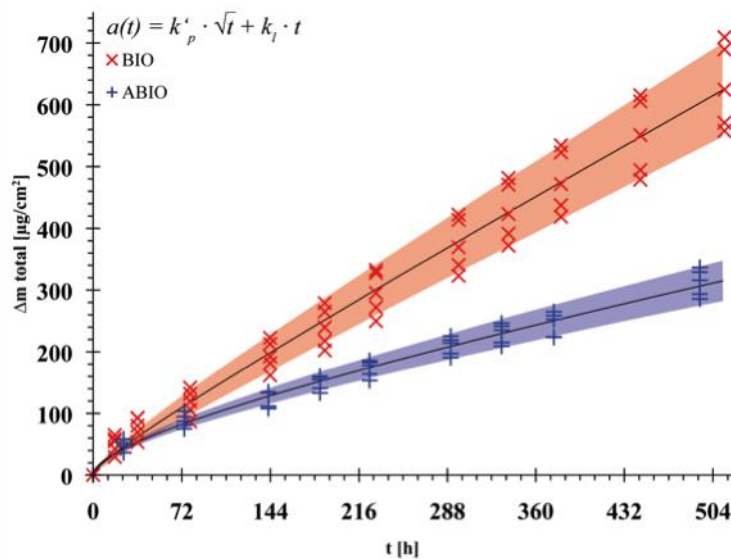


Abb. 6.18: Darstellung der Gravimetrie-Ergebnisse und berechneten Modelle (inkl. Standardabweichungen der Kalkulationen, durch farbige Bereiche in rosa und hellblau dargestellt) nach Langzeit-Korrosion; auch ist eine Kombination linearer und parabolischer Komponenten für die komplexe Kinetik verantwortlich

Dass die eluatchemisch ermittelten Y_2O_3 -Massenverluste und Gravimetriedaten einer vergleichbaren Reaktionskinetik folgen, ist aus den Datensätzen leicht ersichtlich. Da

es mit den Bakterienkulturen nicht möglich war, die Steady-State-Experimente versuchsbegleitend gravimetrisch zu kontrollieren, wurden, wie in Kap. 5.2.1.2. und 6.2.2.1. dargestellt, die Langzeitversuche nur zur gravimetrischen Überwachung ohne Eluatanalytik durchgeführt. Der prinzipielle Mechanismus eines kombinierten reaktionskinetischen Modells mit linearen und parabolischen Komponenten gilt auch hier. Im Gegensatz zu den deutlich kürzer durchgeführten Experimenten mit assoziierter Eluatbeprobung lässt sich hier bei den BIO-Daten eine langsame Abschwächung des korrosiven Massenverlustes nach einer initialen, stark korrosiven Phase von ca. 80 h feststellen. Bei der ABIO-Korrosion setzt sich der Abschwächungseffekt mit fortlaufender Auslagerungsdauer noch fort (Abb. 6.18).

Bei der reaktionskinetischen Betrachtung der eluatchemischen Y_2O_3 -Daten scheinen die Massenverluste sowohl bei der BIO- als auch bei der ABIO-Korrosion eine Obergrenze anzustreben. Gerade die ABIO-Daten weisen auch hier eine besondere Abschwächung des Massenverlusts mit zunehmender Dauer auf. Für beide Methoden kann daher bei sehr langen Korrosionszeiten ein Passivierungseffekt auf Grund der Y_2O_3 -Massenverluste angenommen werden. Diese Annahme wird durch den Vergleich mit Langzeit-Gravimetriedaten jedoch nicht unterstützt. Die Daten legen nahe, dass die initiale Phase der Korrosion nach ca. 80 h Dauer einmalig abgeschwächt wird. Bis dahin kann man von einer diffusionskontrollierten Kinetik ausgehen. Die BIO-Korrosion geht danach in eine nahezu lineare Phase über, die als reaktionskontrollierte Korrosion für einen stetigen Massenverlust durch Auflösung der KGP sorgt. Bei der ABIO-Korrosion ist der lineare Trend nach dieser ersten Phase nicht gleich offensichtlich. Allerdings deuten die Daten und das damit assoziierte Reaktionsmodell auch nicht auf eine Passivierung der Korrosion während der Dauer des Experiments hin.

Werden die errechneten Modellwerte dazu genutzt, um die Reaktion über einen langen Zeitraum, z.B. von einem Jahr, hypothetisch weiter zu verfolgen, ergibt sich für beide Korrosionsmethoden ein Bild, das nach der ersten Abschwächung einen annähernd linearen Fortlauf der Korrosion zeigt (Abb. 6.19). Das führt einerseits zu der Annahme, dass die niedrigen Säurekonzentrationen beider Auslagerungsmedien auf Dauer einen deutlich destruktiven Effekt auf das keramische Material haben und sich desintegrierend auf die glasigen Zwickelfüllungen zwischen den Si_3N_4 -Körnern

auswirken. Eine Passivierung als Resultat einer erhöhten Säurekonzentration ist bereits durch frühere Arbeiten belegt worden. Auch wurde gezeigt, dass eine niedrigere Säurekonzentration auf Dauer wohl eine stärkere Zerstörung des Materials verursacht. Allerdings standen Daten zu Korrosionsversuchen in so schwach konzentrierten Säuren wie hier beschrieben bislang auch nicht zur

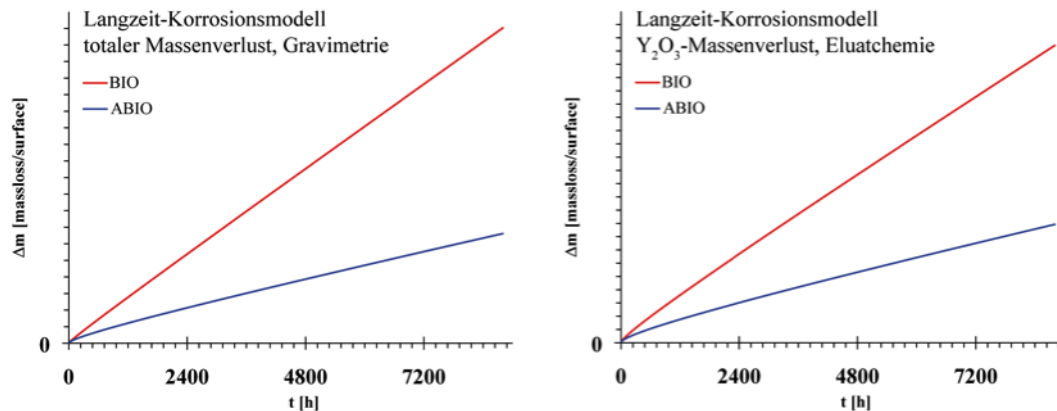


Abb. 6.19: Berechnung von Langzeitkorrosionsmodellen für einen Auslagerungszeitraum von einem Jahr (8.800 h): totaler Massenverlust (links, gravimetriebasiertes Modell); Y_2O_3 -Massenverlust (rechts, eluatchemisch basiertes Modell); Darstellung erfolgt absichtlich nicht mit Angabe der Werte potentieller Massenverluste, um die Ähnlichkeit der Modelle besser zu verdeutlichen; beiden Modellen gemein ist der deutlich lineare Charakter nach einer kurzen parabolischen Anfangsphase

Verfügung.

Andererseits folgt aus den Modellrechnungen, dass die BIO-Korrosion zwar schneller, in letzter Konsequenz aber nicht zerstörerischer als die ABIO-Korrosion wirkt. Dies steht im Gegensatz zu der publizierten Hypothese, ein Passivierungseffekt würde nach einer bestimmten Auslagerungsdauer die diffusionskontrollierte Reaktion abschwächen, wodurch der Massenverlust langsam zum Erliegen kommt. Die Passivierung war in anderen Arbeiten zu beobachten, in denen die Ergebnisse unter anderen korrosiven Bedingungen erzielt wurden.

Ein direkter Vergleich der bislang publizierten Korrosionsdaten von Si_3N_4 -Keramiken mit unseren Ergebnissen ist in Tab. 6.2 aufgelistet. Dabei konnte auf exakte Werteangaben über die Massenverluste nur in den Arbeiten von SEIPEL [24], HERRMANN ET AL. [18; 26] und SCHILM [12; 19; 41] zurückgegriffen werden. Abgesehen von MONTEVERDE ET AL. [23] fanden die Korrosionsversuche aller

anderen Autoren bei deutlich höheren Auslagerungstemperaturen statt, so dass auch hier eine Vergleichbarkeit der Daten nur sehr eingeschränkt möglich ist. In [23] hingegen wurden für die Experimente Keramiken mit alternativer Additivzusammensetzung verwendet, was auch in diesem Fall zu keiner direkten Korrelierbarkeit der Daten beiträgt. Einen Rückschluss auf den Einfluss des reinen Korrosionsmediums lassen auch in dieser Arbeit nur die chemischen ABIO-Versuche zu, da in den Kulturen und Kulturüberständen korrosionsverstärkende Substanzen zu vermuten sind.

Tab. 6.2: Vergleich von Korrosionsdaten dieser Arbeit (gravimetrisch) mit früheren Ergebnissen anderer Autoren

Autor	H ₂ SO ₄ -Konz. [mol/l]	Auslag. temp. [°C]	max. Auslag.-dauer [h]	Massenverlust -Δm [mg/cm ²]
diese Arbeit (Kyocera™ SN220M®)				
BIO	≤0,005	30	~500	0,709
ABIO	0,005 – 0,05	30	~500	0,337
frühere Arbeiten				
OKADA ET AL. [147]	1,5 – 6,0	104 - 120	72	~0,3 – 3,2 ¹⁾
MONTEVERDE ET AL. ²⁾ [23]	1,8 – 3,6	25 - 70	400	~1,6 – 2,9 ¹⁾
SEIPEL [24]	0 – 2,0	90	≤200	0,02 – 15,8
HERRMANN ET AL. [18; 26]	0,5	90	200	20,02
SCHILM ET AL. [41]	0,5	60 - 101	240	~9,0 – 20,0 ¹⁾
SCHILM ET AL. [19]	50μM – 3,0M	90	300	~0 – 26,0 ¹⁾

¹⁾ ungefähre Werte aus Diagrammen; genaue Zahlen liegen nicht vor

²⁾ abweichende Additivzusammensetzung

Die Neuberechnung der Ratenkonstanten k'_p und k_l erfolgte auf Basis der Steady-State-Versuche (s. Tab. 6.3), da diese den gesamten Massenverlust wiedergeben und sich nicht nur auf einen Teil des Materials beschränken. Im nachfolgenden Kap. 6.3.2. wird aber ein Zusammenhang zwischen dem totalen Massenverlust Δm_{total} und dem Y₂O₃-Massenverlust Δm_{YOx} hergestellt, so dass mit dem daraus resultierenden Umrechnungsfaktor auch ganz leicht die Ratenkonstanten auf Basis der Y₂O₃-Lösung berechnet werden können. Mit diesen Werten ist es möglich, theoretische Massenverluste als Funktion der Zeit nach Gl. 2.9 (s. Kap. 2.2.1.1.) und Gl. 6.3 unter

den hier verwendeten Auslagerungsbedingungen zu berechnen. Auch das in Kap. 6.3.3. hergeleitete Korrosionsmodell basiert auf den Neuberechneten Ratenkonstanten.

Tab. 6.3: Neuberechnete Ratenkonstanten nach Langzeitauslagerung unter Steady-State-Bedingungen

	k'_p [$\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$]	k_l [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]
BIO	$6,837 \cdot 10^{-12}$	$2,881 \cdot 10^{-9}$
ABIO	$8,300 \cdot 10^{-10}$	$1,189 \cdot 10^{-11}$

6.3.2. Relation zwischen Yttriumlösung und Massenverlust

Nach allgemeingültiger Annahme wird unter Einfluss der meisten sauren Umgebungen die amorphe KGP angegriffen und oberflächennah teilweise oder vollständig aus der Korrosionszone herausgelöst, was auch im Rahmen dieser Arbeit zu beobachten war. Bedingt durch die KGP-Lösung verliert die Keramik innerhalb des Korrosionsbereiches nahezu den gesamten Y_2O_3 -Anteil. Dabei steht der oberflächennormierte Y_2O_3 -Massenverlust in einem Verhältnis zum oberflächennormierten, absoluten Massenverlust, der in guter Annäherung dem in Kap. 4.4.2.5. dargestellten (Tab. 4.9), berechneten Gewichtsanteil des Sinteradditivs an der KGP widerspiegelt (Abb. 6.20).

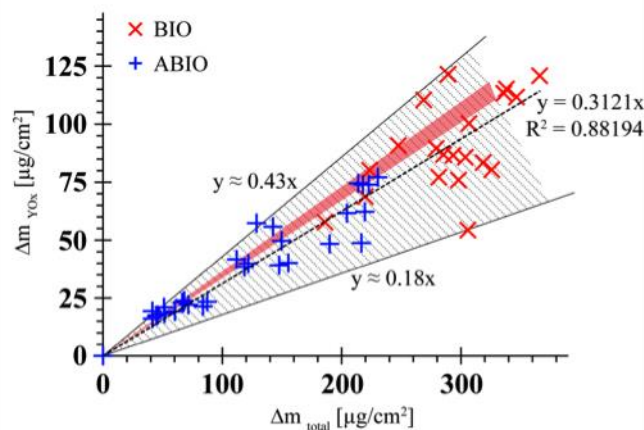


Abb. 6.20: Darstellung des Y_2O_3 -Massenverlustes (Eluatchemie) als Funktion des totalen Massenverlustes (Gravimetrie); schraffierter Bereich zeigt Streubreite der Datenpunkte; rosa eingefärbter Bereich ist der berechnete Y_2O_3 -Anteil an der gesamten KGP

Der Plot der Massenverluste gegeneinander (Abb. 6.20) ergibt einen deutlichen Trend, durch welchen sich der Y_2O_3 -Anteil an der KGP auf etwa 31 Gew.-% beziffern lässt, bei relativ großer Streuung der Messdaten (max. ~43 Gew.-%, min. ~18 Gew.-%). Die in Kap. 4.4.2.5. berechneten Anteile liegen zwischen 33,9 und 38,9 Gew.-% und damit innerhalb der Streubreite der Daten, relativ dicht am berechneten Trend (Bereich in Abb. 6.20 rosa eingefärbt). Eine sehr gute Korrelation zwischen berechneter Zusammensetzung und tatsächlicher Lösung kann damit aufgezeigt werden, zumal die Lösung die tatsächliche Relation zwischen Y_2O_3 -Anteil und der Zusammensetzung der KGP widerspiegelt.

6.3.3. Herleitung eines Korrosionsmodells

Mit allen erhaltenen Daten sowie den Materialcharakteristika ist es möglich, ein einfaches Korrosionsmodell für diese Art der Auslagerung mit dadurch bedingten, relativ geringen Massenverlusten zu erstellen. Durch den Oberflächenbezug sämtlicher, korrosionsbedingter Lösungsdaten kann ein zeitabhängiges Korrosionstiefenmodell erstellt werden, das auf einem unidimensionalen Stofftransport innerhalb einer halbbunendlichen Fläche basiert (Abb. 6.21). Um damit den gesamten Massenverlust zu erfassen, dienen die gravimetrischen Daten der Langzeitexperimente als Grundlage für die Berechnung dieses Modells.

Das Modell setzt sich zusammen aus den Materialcharakteristika (s. Kap. 4.4.2. ff.), der berechneten Reaktionskinetik als zeitabhängiger Stoffumsatz sowie den Verhältnissen der Phasen zueinander. Maßgebliche Parameter sind hier der Stoffumsatz $\mathbf{a}(t)$ ($\triangleq \Delta m$), die Dichte der KGP (ρ_{KGP}), der prozentuale Anteil der KGP an der gesamten Keramik (K_P) sowie die Oberfläche \mathbf{A} und das Volumen \mathbf{V} der jeweiligen Probe. Mit dem Verhältnis von absolutem (Δm_{total}) zu Y_2O_3 -Massenverlust (Δm_{YOx} ; s. Kap. 6.3.2.) ist es auch möglich, das Modell, unter Verwendung von Y als Tracerelement, darauf basierend zu erstellen. Die Umrechnung erfolgt einfach über einen Umrechnungsfaktor, der dem Y_2O_3 -Massenanteil der KGP entspricht (Abb. 6.20, Tab. Tab. 4.9).

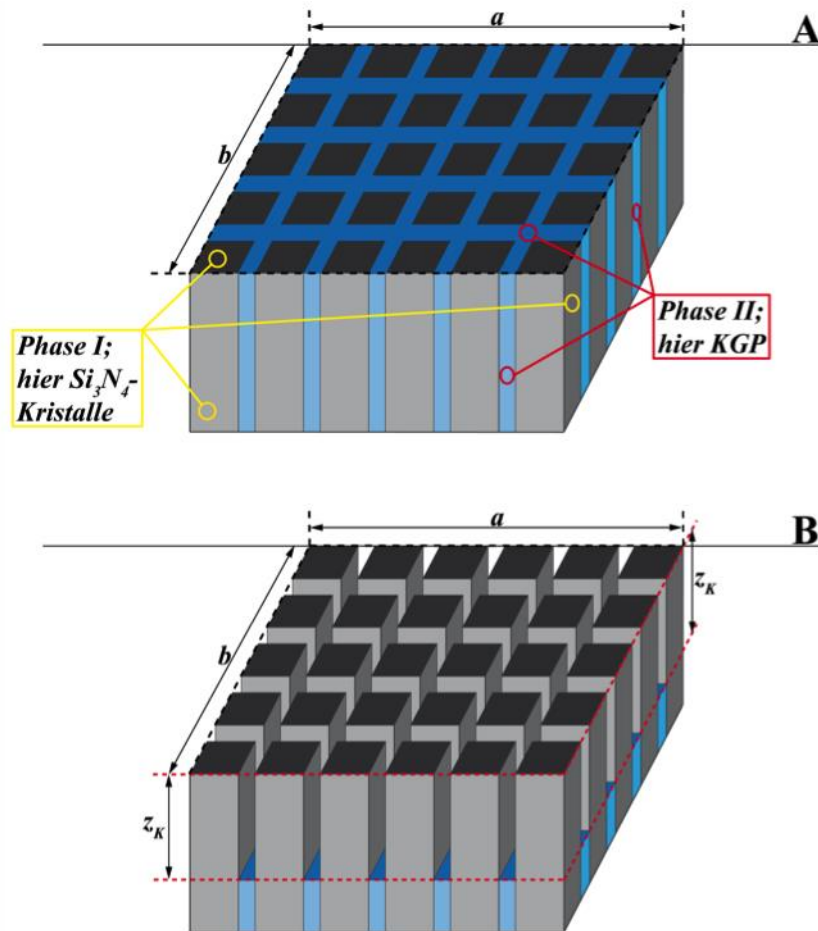


Abb. 6.21: Schematische Darstellung des Korrosionstiefenmodells auf Basis eines unidimensionalen Stofftransports innerhalb einer einseitig unendlich ausgedehnten, ebenen Fläche (halbunendliche Fläche) für ein zweiphasiges Kompositmaterial mit einer korrosionsresistenten (I) und einer korrosionsanfälligen (II) Phase; (A) stellt den unkorrodierten Ausgangszustand dar, (B) den Zustand nach korrosiver Auslagerung; die Kenngröße z_K als Korrosionstiefe ist als zeitabhängige Größe zu betrachten, daher $z_K(t)$.

Das vorliegende Korrosionsmodell macht insofern Sinn, weil es den Datenbestand gut beschreibt und einfach anwendbar ist. Bedingt durch den vergleichsweise geringen Massenverlust (verglichen mit anderen Arbeiten) und die dadurch geringe Penetrationstiefe der Korrosion kann die korrosionsbedingte Oberflächenveränderung vernachlässigt werden. Bei höheren Stoffumsätzen und größeren Korrosionsraten sowie der Berücksichtigung einfacher Probengeometrien ist sicher ein alternatives Modell vorzuziehen, wie z.B. das „Shrinking-Core-Modell“ [148], zitiert in [24]. Tatsächlich nehmen durch den Stoffumsatz sowohl Volumen als auch Oberfläche der zu korrodierenden Körper ab; im vorliegenden Fall würde eine BIO-

korrodierte Probe mit den Maßen 45 x 3 x 4 mm nach 200 h Auslagerungsdauer weniger als je 0,1% Volumen- und Oberflächenänderung erfahren (unter der Annahme einer gleichmäßig vordringenden, idealen Korrosion).

Dieses Modell basiert auf einer einfachen Beziehung, wobei sich das angegebene Volumen auf den Umfang der gelösten Phase bezieht:

$$V_{Phase} = a \cdot b \cdot z = A \cdot z = \frac{m_{Phase}}{\rho_{Phase}} \quad (\text{Gl. 6.3 a})$$

a, b = Länge und Breite

z = Penetrations- / Lösungstiefe

A = Oberfläche

m_{Phase} = Masse der korrodierten Phase

ρ_{Phase} = Dichte der korrodierten Phase

Die Korrosion führt zu einer Massenänderung, woraus folgt:

$$m = \Delta m \cdot A \quad (\text{Gl. 6.3 b})$$

Die Massenänderung Δm entspricht dem zeitabhängigen Stoffumsatz $a(t)$, woraus sich folgende Beziehung ergibt:

$$\Delta m = a(t) \quad (\text{Gl. 6.4})$$

Der Tiefenwert z wird mit einem zeitabhängigen Korrosionsbezug versehen, woraus sich $z_K(t)$ ergibt:

$$\frac{a(t) \cdot A}{\rho_{Phase}} = A \cdot z_K(t) \quad (\text{Gl. 6.5})$$

Aus Gründen der einfacheren Darstellbarkeit wird die Phasendichte ρ_{Phase} im weiteren Verlauf nur als Dichte ρ angegeben. Damit trotz des eher geringen KGP-Anteils das gesamte Körpervolumen zur Berechnung von z herangezogen wird, muss der prozentuale KGP-Anteil (K_P) mit berücksichtigt werden:

$$z_K(t) = \frac{a(t)}{\rho \cdot K_P} \quad (\text{Gl. 6.6})$$

Mit Gl. 6.6 lässt sich ein graphisches Korrosionstiefenmodell für die durchgeführten Experimente berechnen, das sowohl die parabolischen als auch linearen Ratenkonstanten (k'_p , k_l) beinhaltet (Abb. 6.22):

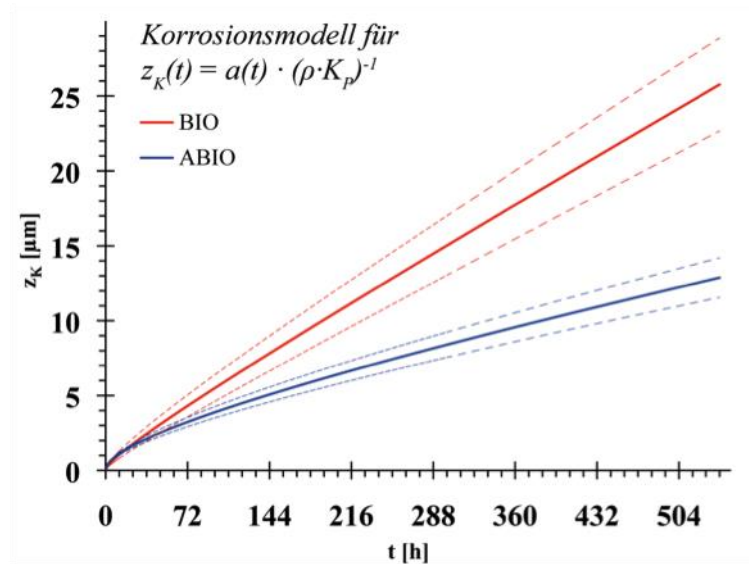


Abb. 6.22: Berechnetes Korrosionstiefenmodell für die BIO- und ABIO-Auslagerungen; dieses Ergebnis korreliert sehr gut mit den analytisch ermittelten Korrosionstiefen

7. Ergebnisse der thermischen Oxidation

Grundsätzlich konnten nach den Oxidationsversuchen an den jeweiligen Probenoberflächen sekundäre Mineralneubildungen beobachtet werden, die unabhängig von der Methode (Dilatometerofen oder TGA) und der Dauer der thermischen Auslagerung auftraten. Nach jeder thermischen Oxidation waren Massenzunahmen bei den Proben zu beobachten. Diese traten unabhängig von der Probenvorbehandlung, wie z.B. Korrosion auf. Je nach korrosiver Vorbehandlung wiesen die Oberflächen der thermisch oxidierten Proben spezifische Eigenarten auf, die sich von denen unkorrodierter Referenzproben deutlich unterscheiden.

7.1. Thermische Oxidation im modifizierten Ofen

Die Oxidationsversuche im modifizierten Dilatometerofen (Abbildungen und Schemazeichnung s. Kap. 5.3.1., Abb. 5.7, 5.8) wurden durchgeführt, um die optimalen Versuchsparameter wie Dauer der Oxidationsversuche sowie Versuchstemperatur und O₂-Durchflussrate zu ermitteln. Die aus diesen Vorversuchen erhaltenen Daten und Ergebnisse werden hier vorgestellt. Zunächst erfolgten die thermischen Oxidationsversuche unter verschiedenen Bedingungen, um danach durch gravimetrische Messungen Hinweise auf die Optimierung der Versuchsparameter zu erhalten. Dabei wurden die Versuche in zwei Temperaturbereichen von 1200 °C und 1300 °C (isotherm) durchgeführt. Die Versuchsdauern lagen dabei zwischen 3 und 120 Stunden.

Nach thermischer Oxidation bei 1200 °C (4 Proben, Abb. 7.1) konnten bei beiden Probengruppen (unkorrodierter Standard, BIO) nur sehr geringe Gewichtsänderungen gegenüber der Vorkonfiguration festgestellt werden. Trotz gleicher Versuchsbedingungen wiesen die postoxidativen Massenänderungen keine einheitlichen Werte auf, so dass hier nicht von einem systematischen Verhalten ausgegangen werden kann. Die beiden unbehandelten Standards (Nr. 23, 35) wiesen oberflächennormierte Massenzunahmen von 30,3 bzw. 36,8 µg/cm² auf, während absolute Massenänderungen kaum darstellbar sind. Bei den zuvor mikrobiell ausgelagerten Keramiken (BIO, Nr. 24, 26) traten zunächst relativ hohe,

korrosionsbedingte Massenverluste auf, die sich mittels thermischer Oxidation in diesem gewählten Temperaturbereich auch nicht wieder ausgleichen ließen. Bei Probe **26-BIO** kann eine etwa doppelt so hohe, oberflächennormierte Massenzunahme wie bei Probe **24-BIO** ermittelt werden. Trotzdem bleibt es in beiden Fällen bei einem absoluten Massenverlust nach BIO-Korrosion und anschließender Hochtemperatur-Oxidation bei 1200 °C.

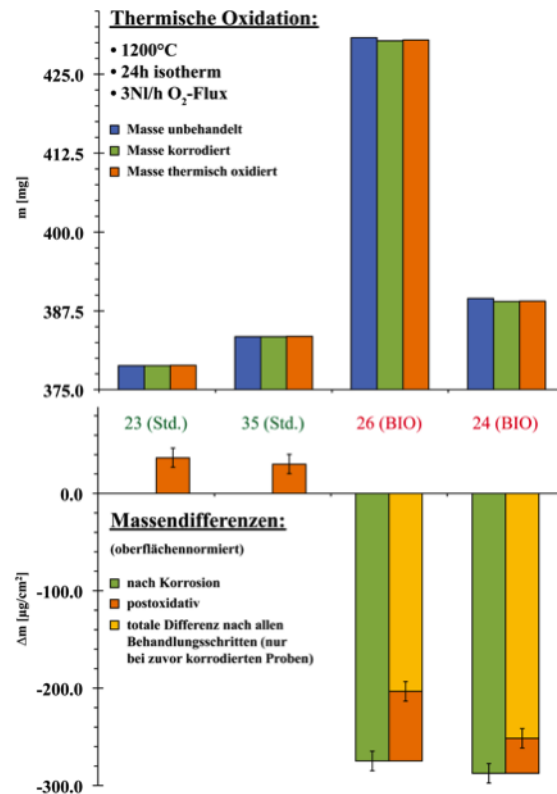


Abb. 7.1: absolute (o.) und oberflächennormierte (u.) Massenänderungen nach thermischer Oxidation bei 1200 °C; Standardproben (23, 35) wurden ohne Vorbehandlung oxidiert, BIO-Proben nach korrosiver Auslagerung in *A. ferrooxidans* Kulturen.

Sobald die Oxidationstemperatur um etwa 100 °C auf 1300 bis 1330 °C erhöht wurde, ergab sich ein völlig anderes Bild (Abb. 7.2) für die thermische Behandlung der Standards. Gegenüber den bei 1200 °C oxidierten Proben sind zunächst die deutlich größeren Massenzunahmen erkennbar, die um etwa eine Größenordnung höher ausfallen, als bei der geringeren Oxidationstemperatur.

Innerhalb des dargestellten Temperaturbereichs von ca. 1300 °C sind auch signifikante Unterschiede erkennbar. Die in Abb. 7.2 aufgeführten Ergebnisse resultieren aus Versuchen an zuvor unbehandelten Standards, von denen zwei bei 1300 und zwei bei 1330 °C thermisch oxidiert wurden. Die thermisch höher oxidierten Proben wurden über einen relativ kurzen Zeitraum von 3 h ausgelagert, während die bei 1300 °C ausgelagerten Proben 24, bzw. 120 h thermisch oxidiert wurden.

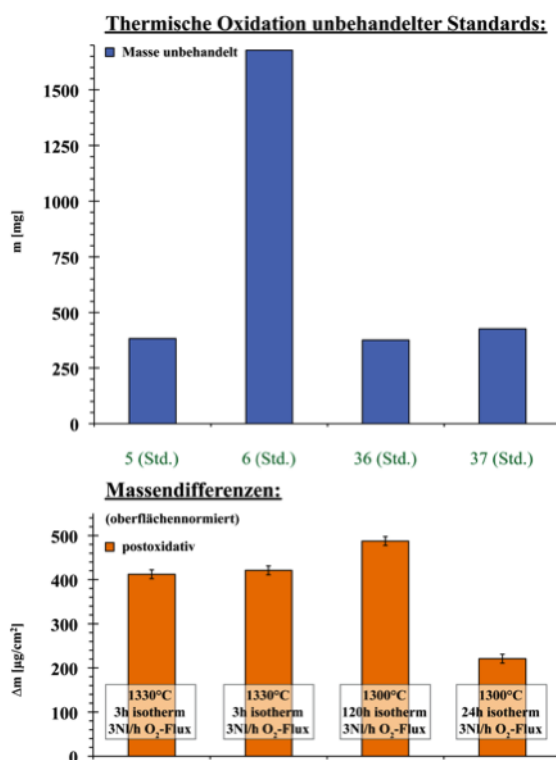


Abb. 7.2: absolute (o.) und oberflächennormierte (u.) Massenzunahmen nach thermischer Oxidation bei 1330 (Prb. 5, 6) und 1300 °C (Prb. 36, 37)

Die über einen Zeitraum von 3 h bei 1330 °C oxidierten Standards (Proben **5**, **6**) weisen in Relation zu den beiden anderen Proben (**36**, **37**) erhebliche Massenzunahmen auf (412,1 und 421,0 µg/cm²), trotz deutlich geringerer Oxidationsdauer bei gleichem O₂-Durchfluss. Probe **36** wurde 5 Tage lang bei 1300 °C thermisch oxidiert, was in einer etwas höheren, oberflächennormierten Massenzunahme resultierte (487,7 µg/cm²). Die Masse der Probe **37** nahm hingegen um 221 µg/cm² oberflächennormiert zu, was etwa der Hälfte der bei den anderen drei Proben beobachteten Werten entspricht.

Basierend auf den Ergebnissen der Standardversuche bei 1200 und 1300 °C wurden die thermischen Oxidationsversuche an korrodierten Proben im Temperaturbereich von 1300 bis 1330 °C durchgeführt. Analog zu den Standards wiesen die ABIO-Proben trotz sehr kurzer Oxidationsdauer bei der leicht höheren Temperatur deutlich höhere Massenzunahmen an der Probenoberfläche auf. Die Werte sind vergleichbar mit denen der Standards (Abb. 7.2, Prb. 5, 6) und liegen postoxidativ bei 407,4 (8), bzw. 408,5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (9). Damit ist faktisch kein Unterschied zwischen chemisch korrodierten und unbehandelten SN220M[®]-Keramikproben feststellbar.

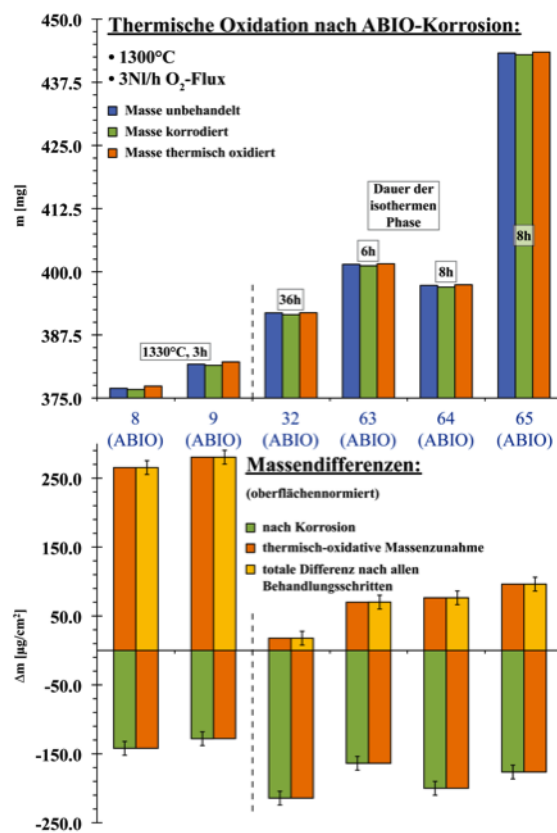


Abb. 7.3: absolute (o.) und oberflächennormierte (u.) Massenänderungen nach thermischer Oxidation von ABIO-korrodierten Proben; Prb. 8 & 9 wurden 3 h bei 1330 °C oxidiert und weisen daher deutlich höhere, postoxidative Massenzunahmen auf, als die bei 1300 °C oxidierten Proben (32, 63 - 65)

Eine Oxidationstemperatur von 1300 °C bewirkte auch an diesen Proben eine relativ geringere, postoxidative Massenzunahme. Die Werte liegen hier zwischen 232,1 (32, 36 h ausgelagert) und 276,5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (64, 8 h ausgelagert). Aus Abb. 7.3 wird zudem

ersichtlich, dass der durch vorherige Korrosion verursachte Massenverlust durch die anschließende thermische Korrosion und der damit verbundenen, wahrscheinlichen Neubildung einer intergranularen KGP sowie Wachstum sekundärer Mineralneubildungen bei allen durchgeführten Versuchen wieder ausgeglichen und übertroffen wurden.

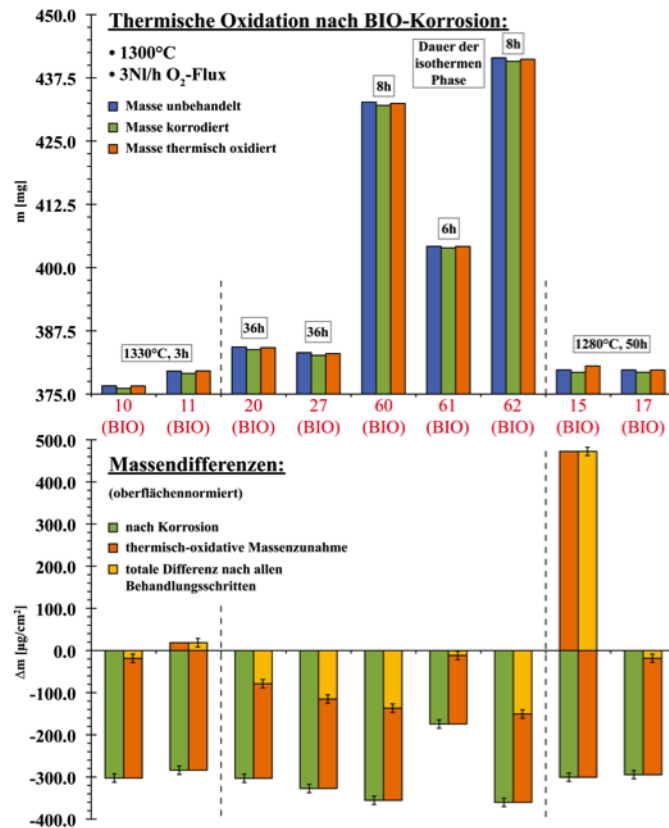


Abb. 7.4: absolute (o.) und oberflächennormierte (u.) Massenänderungen von zuvor mikrobiell korrodierten SN220-Keramikproben nach thermischer Oxidation bei 1330 (Prb. 10, 11), 1300 (Prb. 20, 27, 60 – 62) und 1280 °C (Prb. 15, 17); die deutliche, oxidationsbedingte Massenzunahme bei Prb. 15 ist hier nicht erklärbar und dürfte auf inkonsistente, experimentelle Bedingungen zurückführbar sein; die bei den Standards (Abb. 8.2) und ABIO-Proben (Abb. 8.3) beobachteten, starken Massenzunahmen nach Oxidation bei 1330 °C ist bei diesen Proben nicht erkennbar – die Werte unterscheiden sich nur unwesentlich von denen, die nach niedrigerer Oxidations-temperatur gemessen wurden.

Ein abweichendes Oxidationsverhalten zeigten die BIO-korrodierten Proben bei den unterschiedlichen Versuchstemperaturen und –dauern (Abb. 7.4). Jeweils zwei Proben wurden über einen Zeitraum von 3 h bei 1330 °C (Prb. 10, 11) und über einen Zeitraum von 50 h bei 1280 °C (Prb. 15, 17) oxidiert. Fünf Proben (20, 27, 60,

61, 62) wurden über verschieden lange Zeiträume bei einer isothermen Phase von 1300 °C oxidiert. Wie bei den vorher durchgeführten Versuchen an Standards und ABIO-korrodierten Keramikproben wurden auch hier die Öfen mit Heizraten von 10 K/min aufgeheizt. Deutlich fällt der enorme, postoxidative Massenzuwachs bei Probe **15** auf ($773,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), der völlig aus dem Rahmen aller anderen, bislang beobachteten Werte fällt. Der Grund für dieses offensichtlich abnorme Oxidationsverhalten ist unklar. Alle weiteren Messdaten bewegen sich innerhalb eines plausiblen und reproduzierbaren Bereichs und spiegeln gegenüber den zuvor dargestellten Ergebnissen der Standards (Abb. 7.2) und ABIO-korrodierten (Abb. 7.3) Proben ein abweichendes Oxidationsverhalten wider.

Die Massenzunahmen bei 1330 °C fallen demgegenüber deutlich niedriger aus (um $300 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) und gleichen den durch die Korrosion hervorgerufenen Massenverlust gerade aus. Die bei Probe **17** beobachtete Massenzunahme von ca. $280 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ bewegt im gleichen Rahmen. Hier wäre nach den zuvor durchgeführten Versuchen an Standard- und ABIO-Proben ein geringerer Wert zu erwarten gewesen. Bei einer Oxidationstemperatur von 1300 °C weisen die Proben mit Auslagerungszeiträumen von 8 und 36 h vergleichbare Werte auf, während die über 6 h Dauer oxidierte Probe eine niedrigere Massenzunahme erfahren hat. Abgesehen von dieser Probe (geringster Massenverlust durch Korrosion) konnte bei keiner weiteren 1300 °C-Probe der korrosionsbedingte Massenverlust durch die thermische Korrosion ausgeglichen werden.

Eine Gegenüberstellung der Messdaten verdeutlicht die Unterschiede im Oxidationsverhalten bei 1330 °C, wenn die Keramiken zuvor mikrobiell (geringere Massenzunahme), bzw. chemisch korrodiert oder gar nicht vorbehandelt wurden (höhere Massenzunahme). Das Bild relativiert sich etwas bei Oxidationstemperaturen von 1300 °C. Die durch diese Versuche erhaltenen Daten dienen als Grundlage für thermogravimetrische Analysen (TGA) unter ähnlichen Bedingungen. Nicht alle thermisch oxidierten Proben wurden nach der thermischen Behandlung gravimetrisch hinsichtlich etwaiger Massenzunahmen überprüft.

7.2. Ergebnisse der thermogravimetrischen Analytik (TGA)

Neben reinen TGA-Versuchen wurden an einigen Proben zeitgleich massenspektrometrische Analysen (MS) durchgeführt. Mit Hilfe der MS konnte ermittelt werden, bei welcher Prozesstemperatur (Oxidationstemperatur) und nach welcher Dauer der Aufheizphase die Freisetzung von Stickstoff als Indikator für den Beginn der Si_3N_4 -Oxidation begann. Hierzu wurden die Abgase aus der TGA direkt in das MS geleitet, indem der Abgas-Stutzen am oberen Ende des TGA-Ofens durch eine gasdichte Verbindung mit der MS verbunden wurde. Eine Darstellung des Aufbaus und der Messprinzipien sind Kap. 5.3.2. zu entnehmen.

7.2.1. Massenspektroskopie der TGA-Versuche und Diskussion der MS-Ergebnisse

Während einiger TGA-Versuche und der assoziierten Leerfahrten wurden die relativen N-Gehalte der Ofenabgase mithilfe eines gekoppelten Massenspektrometers gemessen. Sämtliche Mess- und Leerfahrten wurden unter Versuchsbedingungen mit O_2 -Durchfluss durchgeführt. Dadurch konnte zwischen den Massenspektren von Leer- und Messfahrten differenziert werden. Sowohl die Spektren der Leer- als auch der Messfahrten weisen reproduzierbare Messergebnisse auf.

Da die TGA-Versuche in reiner O_2 -Atmosphäre unter Durchflussbedingungen stattfanden, sollten die Spektren der Leerfahrten entsprechende Detektionssignale aufweisen. In Abb. 7.5 werden die unterschiedlichen Spektren der Leer- und Messfahrten in logarithmischer Form dargestellt. Die entscheidenden Peaks treten demnach nach einer Aufheizdauer von etwa 127 Minuten bei ca. 1270 °C auf.

Bei den Leerfahrten (Abb. 7.5 A, B) fällt auf, dass zwei Messungen eine sehr gute Übereinstimmung der Spektrogramme aufweisen (**leer 2, 3**), während sich die beiden anderen Datensätze sowohl von diesen als auch voneinander unterscheiden. Die Leermessung **leer 1** (grün) wurde nach längerer Standzeit der TGA durchgeführt, ohne das System vorher auszuglühen. Bei Messung **leer 4** (blau) wurde ähnlich verfahren, allerdings nachdem eine Fremdprobe zwischendurch gemessen und das

System danach aus zeitlichen Gründen nicht wieder ausgeglüht wurde. Die Messungen **leer 2** (schwarz) und **leer 3** (rot) wurden direkt hintereinander durchgeführt, nachdem der TGA-Rezipient zuvor unter Versuchsbedingungen einige Male leer betrieben und damit ausgeglüht wurde. Im Anschluss an diese beiden Leerfahrten wurde ein Teil des Probenmaterials hinsichtlich seines Oxidationsverhalten thermogravimetrisch untersucht. Da der Zeitaufwand hierfür recht hoch war, wurde die letzte Probencharge (ABIO **57**, **58**) nach Durchführung der Leermessung **leer 4** thermisch oxidiert.

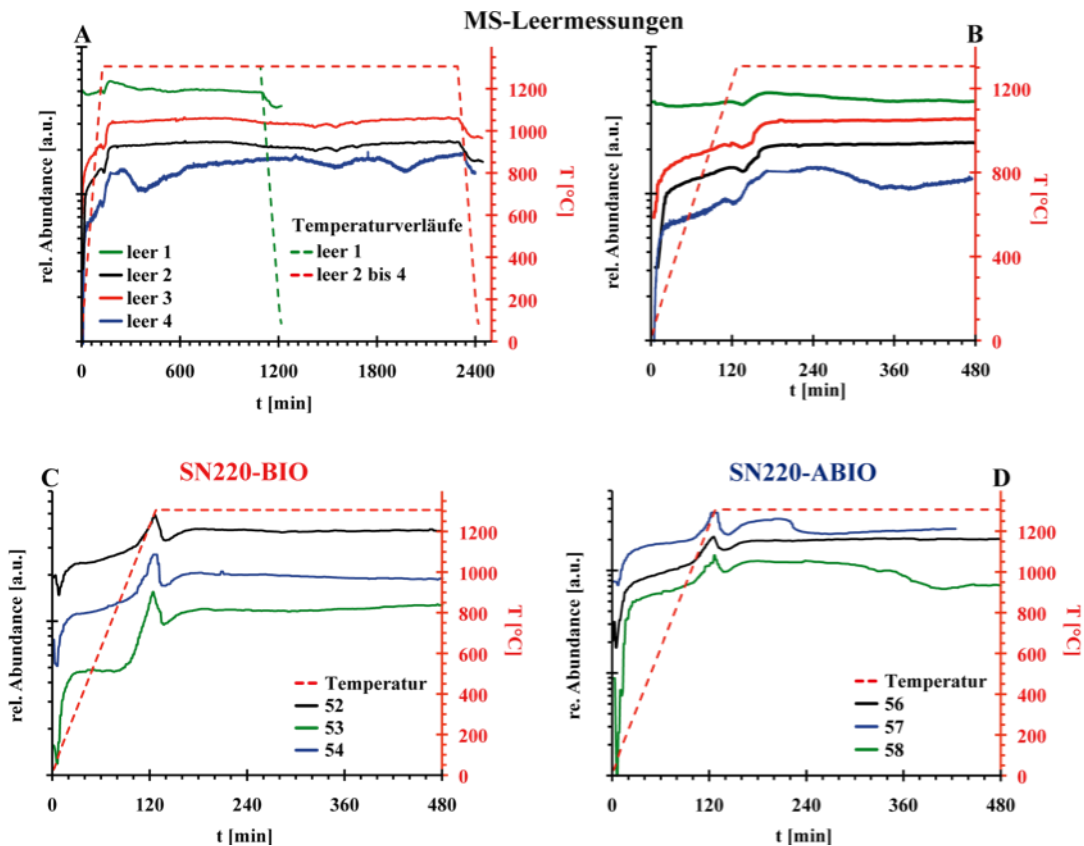


Abb. 7.5: Ergebnisse der massenspektroskopischen Abgasanalyse während ausgewählter TGA-Messungen hinsichtlich des ersten Auftretens von Stickstoff im Abgas; (A, B) Leerfahrten ohne Si_3N_4 -Probe mit (A) kompletter Darstellung des zeitlichen Ablaufs und (B) Ausschnitt der ersten 8 h; (C) die ersten 8 h TGA-Versuch mit MS-Datenaufnahme von BIO-korrodierten Proben – der N_2 -Peak tritt deutlich erkennbar nach ca. 127 min bei etwa 1270 °C auf; (D) ABIO-korrodierte Proben unter gleichen Versuchsbedingungen – auch hier ist der charakteristische N_2 -Peak nach ca. 127 min bei gleicher Temperatur deutlich zu erkennen (Versuchsabbruch nach weniger als 60 min isothermer Phase bei Probe 57 wegen eines Softwaredefekts)

Bei allen Probenmessungen wurde unabhängig von den korrosiven Vorbehandlungen und der im Vorfeld durchgeführten Leerfahrten jeweils ein charakteristischer

Peak nach einer Aufheizdauer von etwa 127 Minuten bei ca. 1270 °C (Heizrata 10 K/min) festgestellt (Abb. 7.5 C, D). Dieser Peak wurde während der Leerfahrten nicht aufgezeichnet und muss daher als „echtes“ Probensignal gewertet werden. Nach Erreichen der isothermen Phase bei ca. 1305 °C zeigen die Messkurven keine weiteren, signifikanten Signalschwankungen (alle BIO-Proben, **56** ABIO).

Bei Probe **57** ABIO wurde die TGA-Messung wegen eines Softwarefehlers nach weniger als 1 h isothermer Phase abgebrochen. Der Verlauf der MS-Aufzeichnung spiegelt diesen Zwischenfall wider, indem die Oxidation der Probe mit assoziierter N₂-Exhalation nach Unterschreiten einer bestimmten Temperatur beendet wurde. Das N₂-Signal fällt nach einiger Zeit wieder auf das Niveau der Leerfahrten zurück.

Probe **58** war von Beginn an als Kurzmessung mit einer dreistündigen Dauer der isothermen Phase vorgesehen. Nach Ende der TGA-Messung konnte eine fortgesetzte N₂-Exhalation aus der Ofenkammer festgestellt werden. Abgesehen von der Dauer der Entgasung ähnelt das Spektrogramm dieser Probe dem der vorhergehenden Probe **57**.

Ein Vergleich der Spektrogramme, jeweils unterschieden nach korrosiver Vorbehandlung in BIO- und ABIO-Proben (Abb. 7.6), deutet grundsätzlich auf ähnliche Entgasungsmechanismen während der thermischen Oxidation hin. Dabei scheint eine Differenzierung in BIO- und ABIO-Korrosion unerheblich zu sein, da der signifikante N₂-Peak in beiden Fällen zum annähernd gleichen Zeitpunkt bei jeweils übereinstimmenden Temperaturen in Erscheinung tritt.

Die Spektrogramme weisen charakteristische Zeitpunkte auf, an denen die Änderungen der N₂-Konzentration in der TGA-Atmosphäre auftraten. Dabei ist zu beachten, dass die Ofenkammer während der Versuche mit hochreinem O₂ (Reinheit 6.0, \cong 99,9999 %) durchspült wurde. Daraus folgt die recht einfache Nachweisbarkeit des durch die Oxidation der Keramik zusätzlich austretenden N₂, auch bei den sehr geringen N₂-Konzentrationen von einigen nmol in der Ofenatmosphäre.

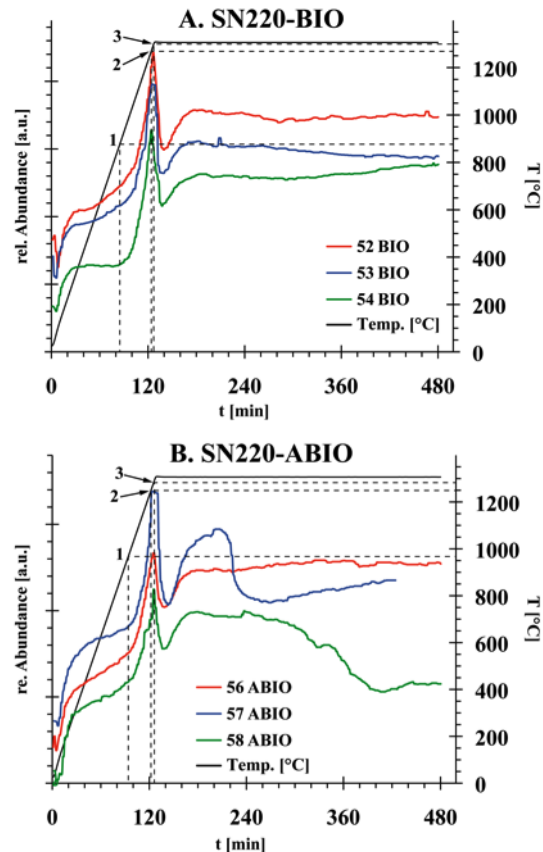


Abb. 7.6: Vergleich der MS-Spektrogramme der BIO- und ABIO-korrodierten Si_3N_4 -Proben während thermischer Oxidation des Materials; (A) BIO- und (B) ABIO-korrodierte Proben; die jeweils 3 markierten Zeitpunkte treten in beiden Probengruppen auf und charakterisieren spezifische Bereiche, in denen die Änderung der N_2 -Konzentration auf reaktionskinetische Änderungen während der thermischen Oxidation hinweist:

- (1) Beginn der N_2 -Entgasung als Tracer der oxidativen $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Zersetzung (BIO: $T \sim 850^\circ\text{C}$, $t \sim 85$ min; ABIO: $T \sim 930^\circ\text{C}$, $t \sim 93$ min);
- (2, 3) Bereich, in dem die N_2 -Konzentration im Abgas ein erstes Maximum knapp vor Erreichen der isothermen Phase erreicht ($1250 - 1300^\circ\text{C}$)

Dieses über alle Versuche einmalig auftretende Signal ist mit der Neubildung einer oxidischen Silikatphase korrelierbar. Dieser, in zahlreichen Arbeiten beschriebene Reaktionsprozess der thermischen Si_3N_4 -Oxidation geht einher mit der Bildung einer glasigen Silikatphase, die als Resultat der Oxidation gleichzeitig einen Oxidationsschutz für die Si_3N_4 -Körner bildet. Somit vermindert die Neubildung der Silikatphase die durch den oxidativen Zersetzungsprozess freigesetzte Menge an N_2

aus den Si_3N_4 -Körnern mit zunehmender Oxidationsdauer. Die neugebildete Silikatphase wächst auf den durch die korrosive Vorbehandlung freigelegten Si_3N_4 -Körnern und bildet so einen Schutzfilm, der die weitere Oxidation der Si_3N_4 -Körner und die damit verbundene Freisetzung von N_2 minimiert. Dabei auftretende Reaktionskinetiken entsprechen gemäß veröffentlichter Daten (s. Kap. 2.3.) einem parabolischen bis gemischt parabolisch-linearen Modell.

Lediglich ein geringer N_2 -Anteil ist nach dem initialen Peak bei 1250 – 1300 °C als konstante, gering konzentrierte Beimischung zum Abgas der TGA-Atmosphäre detektierbar. Die beiden vorzeitig unterbrochenen Proben (ABIO, 57, 58) belegen, dass nach Beendigung der TGA-Messung noch über einen gewissen Latenzzeitraum weiterhin N_2 im Abgas der Ofenatmosphäre festgestellt werden kann. Die N_2 -Konzentration nimmt aber jeweils etwa 60 min nach Ende der TGA-Messfahrt ab (Abb. 7.5 D, 7.6 B). Diese Latenz dürfte auf die in der Ofenkammer enthaltene N_2 -Menge zurückführbar sein. Diese nimmt nicht sofort nach Beendigung der Heizphase, bzw. der TGA-Messung ab, sondern wird durch die O_2 -Spülung kontinuierlich aus der Kammer herausgespült. Aus dem Grund eignet sich die assoziierte MS-Analyse zwar sehr gut zur Feststellung des zeitlichen und temperaturabhängigen Oxidationsbeginns, nicht aber zur Bestimmung des Endzeitpunktes.

7.2.2. Thermogravimetrie

Vor jedem Versuch sollte eine Leermessung ohne Probe durchgeführt werden. Da aber das institutseigene TGA-System einen Defekt aufwies (s. Kap. 5.3.2.), musste zur Durchführung der Versuche auf ein Fremdsystem zurückgegriffen werden. Daher konnte der Probenaufnehmer aus Korund nicht jedes Mal vor Beginn der Versuche ausgeglüht werden, wenn das System zwischenzeitlich für andere Experimente genutzt wurde. Aus Zeitgründen war es auch nicht möglich, vor jedem Experiment einen Leerversuch zur Ermittlung von m_0 (s. Gl. 5.12, 5.13) durchzuführen. Allerdings konnten bei einigen, zeitlich auseinander liegenden Leerversuchen identische Ergebnisse erzielt werden (Abb. 7.7), so dass sich aus diesen m_0 als Mittelwert der kongruenten Messungen ergab.

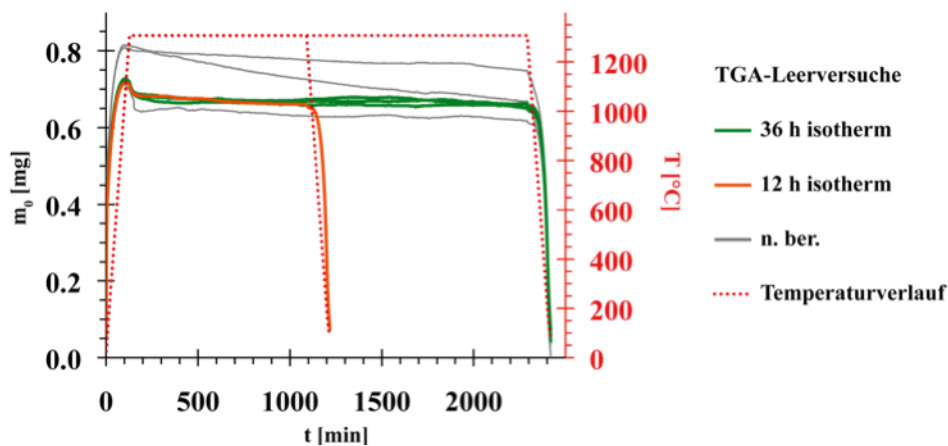


Abb. 7.7: Thermogramm der TGA-Leermessungen zur Ermittlung von m_0 aus den Mittelwerten der in grün (36 h isotherm, für Versuche über 12 h Dauer) und orange (12 h isotherm, zusätzlich berücksichtigt für Versuche bis 12 h Dauer) dargestellten Datensätze; unberücksichtigte Leerfahrten in grau dargestellt; für alle Versuche verwendetes Heizprofil in rot-gepunktet dargestellt

Die Daten der gemittelten Leermessungen wurden nach den Probenmessungen jeweils von diesen subtrahiert (gemäß Gl. 5.12, 5.13), um das tatsächliche Probensignal zu erhalten. Zur Darstellung und Auswertung des Signalverlaufs wurden die Aufheiz- und Abkühlphasen aus den Diagrammen entfernt, um ausschließlich die isotherme Phase zur Interpretation der Messdaten zu verwenden und darzustellen. Hieraus wurde die zeitabhängige Massenänderung der betreffenden Probe bei einer bestimmten Temperatur gemäß Gl. 5.12 ermittelt.

Die jeweils unterschiedlichen Korrosionsmethoden (BIO, ABIO) lassen sich auch anhand der TGA-Daten erkennen, welche erheblich von den unbehandelten Referenzproben (Abb. 7.8) abweichen. Mit Beginn der isothermen Phase (t_0) ist bei den Referenzproben **SN220-44** und **-45** eine sofortige Massenzunahme mit deutlich parabolischem Verlauf erkennbar. Die zuvor korrodierten Proben weisen hingegen einen charakteristischen, kinetischen Bruch auf, der je nach Korrosionsmethode nach einer kürzeren oder längeren, initialen Oxidationsphase auftritt. Damit lässt sich der Verlauf der Massenzunahme in zwei Phasen unterteilen, denen jeweils eigene, reaktionskinetische Modelle zugrunde liegen (Abb. 7.9). Die beiden TGA-Phasen unterscheiden sich allen Fällen in ihren spezifischen Massenzuwachsraten. Dabei weist die erste TGA-Phase geringere, zeitabhängige Massenzunahmen auf, während

die zweite Phase dem Verlauf der Referenzproben (**REF**) folgt und durch vergleichbare Zuwachsraten charakterisiert ist.

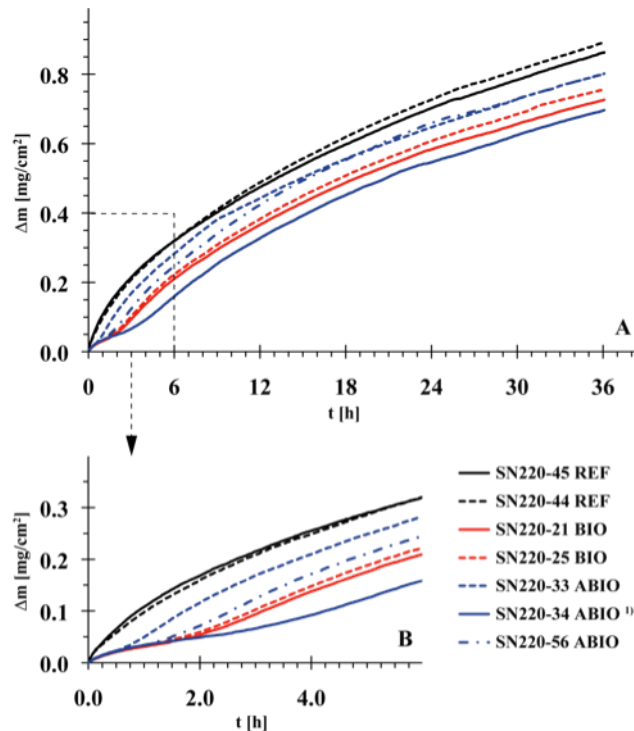


Abb. 7.8: Isotherme Phase der TGA-Messungen von unbehandelten Referenz- (REF) sowie korrodierten BIO- und ABIO-Proben; REF-Proben zeigen einheitlich parabolische Massenzunahme; BIO- und ABIO-korrodierte Proben weisen zweiphasige, parabolische Zuwachsraten auf, die durch kinetischen Bruch (nach 0,75 – 2,75 h, **B**) getrennt sind; alle Proben weisen nach kinetischem Bruch ähnlich verlaufende Massenzunahmen auf

Bei den ABIO-Daten muss zwischen Auslagerung in 5 (**SN220-33, -56**) und 50 mM H_2SO_4 (**SN220-34**) unterschieden werden. Jeweils eine geringere Dauer der initialen Oxidationsphase weisen die beiden Proben auf, die im niedriger konzentrierten Korrosionsmedium ausgelagert wurden. Der kinetische Bruch trat dort jeweils nach etwa 1 h isothermer Phase auf. Bei Probe **SN220-34** hingegen konnte der Wechsel zwischen den beiden TGA-Phasen erst nach knapp 3 h thermischer Oxidation beobachtet werden (Abb. 7.8 B). Auffällig sind allerdings die voneinander abweichenden Daten der beiden in 5 mM H_2SO_4 korrodierten ABIO-Proben, die nach vorliegendem Befund jedoch nicht erklärbar sind. Die verschiedenen H_2SO_4 -Konzentrationen während der Korrosionsversuche erklären andererseits sehr gut die

hier festgestellten Unterschiede im Oxidationsverhalten der Proben; bei Probe **SN220-34** konnte eine erheblich größere Korrosionstiefe beobachtet werden, die sich hierbei abzeichnet.

Verglichen mit den ABIO-korrodierten Proben zeigen die beiden BIO-Proben **SN220-21** und **-25** ein nahezu einheitliches Oxidationsverhalten bei gleichen Bedingungen. Die Massenzunahmen verlaufen annähernd kongruent (Abb. 7.8 A), und auch die initialen Oxidationsphasen bis zum kinetischen Bruch nach etwa 2 h zeigen bei beiden Proben sehr gute Übereinstimmungen (Abb. 7.8 B). Wie bei den ABIO-Proben verlaufen die Massenzunahmen nach dem kinetischen Bruch dann allerdings auch einheitlich und korrelieren mit den Daten der Referenzproben. Im Oxidationsverhalten zeigen die BIO-Proben ähnliche Eigenschaften wie die ABIO-Proben; in Korrelation zur größeren Eindringtiefe der Korrosion sowie zur gründlicheren Auflösung der KGP konnte aber gegenüber den ABIO-Proben ein verzögertes Einsetzen des kinetischen Bruchs und damit der zweiten Oxidationsphase beobachtet werden.

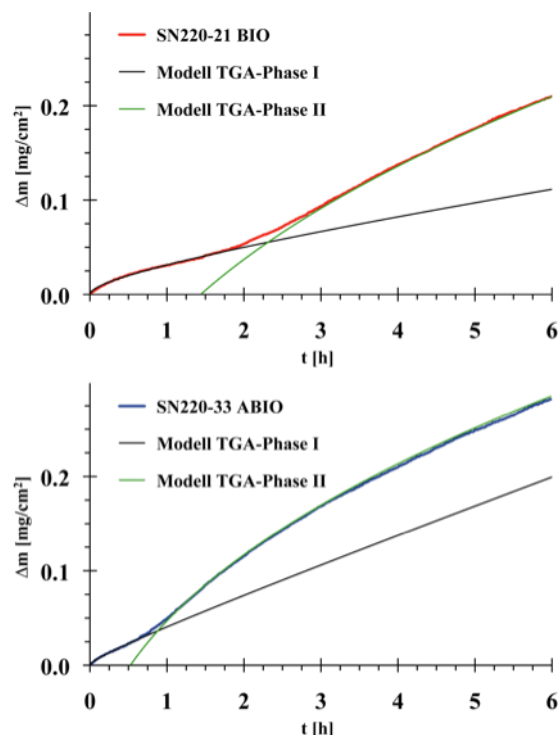


Abb. 7.9: Modellierung der beiden TGA-Phasen je nach Auslagerungsmethode (BIO, ABIO); in allen Fällen der thermisch-oxidativen Massenzunahme liegen parabolische Wachstumsraten in jeweils beiden TGA-Oxidationsphasen zugrunde; die kinetischen Brüche lassen sich durch die Schnittpunkte der Modelle zeitlich fixieren (BIO nach 2:19 h; ABIO nach ca. 53 min)

Durch die auftretenden kinetischen Brüche können die jeweiligen Oxidationsphasen voneinander getrennt betrachtet werden. Dies erlaubt die Berechnung individueller Korrosions-, bzw. Oxidationsmodelle für jede einzelne Phase der Proben. Dadurch ist es möglich, für jede Probe und jede Phase die Ratenkonstanten zu berechnen und darzustellen (Tab. 7.1; Abb. 7.9). Allen Fällen liegt eine gemischt linear-parabolische Reaktionskinetik gemäß Gl. 2.9 zugrunde, obgleich alle Messergebnisse mit geringen Abweichungen auch durch rein parabolische Ratenkonstanten gemäß Gl. 2.7 darstellbar sind. Durch die Modellierung werden die unterschiedlichen Wachstumsraten der Phasen deutlich hervorgehoben und lassen sich numerisch miteinander vergleichen. Zur Veranschaulichung der Modelle werden in Abb. 7.9 jeweils eine BIO- und ABIO-Probe modelliert dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die Modelle die jeweiligen Messungen sehr gut wiedergeben. Lediglich für den Zeitraum des Übergangs von Phase I zu II kann kein Modell exakt angepasst werden. Der Zeitpunkt des kinetischen Bruchs kann aber durch die Modellierung dargestellt werden und lässt sich durch den Schnittpunkt der beiden Kurven definieren.

Tab. 7.1: Parabolische und lineare Ratenkonstanten der gemischten Reaktionskinetiken gemäß Gl. 2.9; diesen Werten liegen die Modelle in Abb. 7.9 zugrunde

SN220-	REF		BIO				ABIO					
	44	45	21 I	21 II	25 I	25 II	33 I	33 II	56 I	56 II	34 I	34 II
k_P ¹⁾	3,42	3,44	0,60	2,02	0,52	2,13	0,35	3,05	0,56	2,58	0,80	1,54
k_I ²⁾	1,31	1,00	2,72	2,45	4,03	2,51	7,80	1,21	3,29	2,13	1,18	3,02

1) · 10⁻⁹ [kg² · m⁻⁴ · s⁻¹]

2) · 10⁻⁸ [kg · m⁻² · s⁻¹]

Übertragen auf das Oxidationsverhalten von Si₃N₄-Keramiken (Abb. 7.10; [35]) plotten die parabolischen Ratenkonstanten exakt in den Bereich additiver Keramiken. Dabei zeigt sich, dass die zuvor korrodierten Proben während der ersten Oxidationsphase ein um etwa eine Größenordnung geringeres Massenwachstum gegenüber der zweiten Oxidationsphase sowie unkorrodierten Keramiken aufweisen. Daraus lässt sich ableiten, dass die in dieser Arbeit korrodierten Keramiken zunächst zwar ein besseres Oxidationsverhalten aufweisen als unkorrodierte Referenzproben. Allerdings ist es nicht möglich, das Oxidationsverhalten unadditiver Si₃N₄-Verbindungen zu erreichen, deren parabolische Zuwachsraten um etwa vier

Größenordnungen unter denen der additvierten Keramiken liegen (Abb. 7.10 oben; „CVD, Powder“). Dieses Diagramm verdeutlicht zudem, dass trotz der offensichtlich effizienteren BIO-Korrosion kein deutlich anderes Oxidationsverhalten beobachtet werden kann als bei ABIO-korrodierten Proben oder auch unbehandelten Referenzkeramiken. Nur die unterschiedlichen Korrosionstiefen ermöglichen spezifische Unterscheidungen, da die größere Penetrationstiefe der BIO-Korrosion eine zeitliche Verzögerung des kinetischen Bruches gegenüber den ABIO-Proben bedingt.

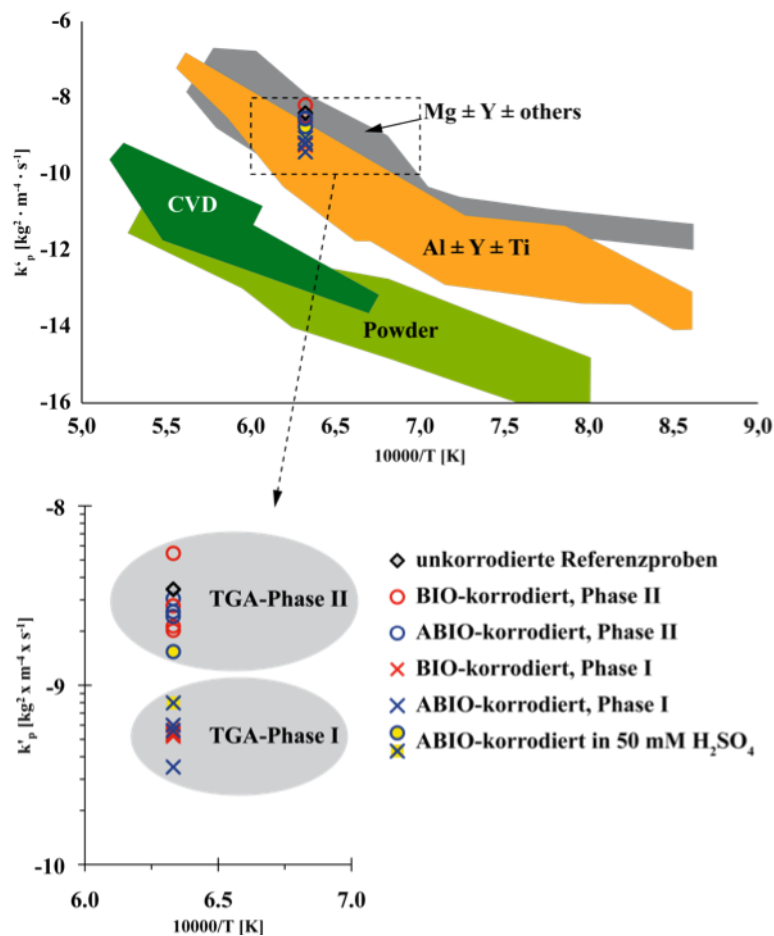


Abb. 7.10: Oxidationsverhalten (k_p) verschiedener Si₃N₄-Verbindungen [35] mit (Mg±Y±others, Al±Y±Ti) und ohne Sinteradditiven sowie nach unterschiedlichen Ausgangsmaterialien und Herstellungsprozessen (CVD, Powder); zum Vergleich wurden die k_p -Werte der jeweils beiden TGA-Phasen von BIO- und ABIO-Proben eingefügt, wobei die Werte der TGA-Phase I um ca. eine Größenordnung geringere Zuwachsraten aufweisen als die der TGA-Phase II sowie der Referenzproben

7.3. Charakterisierung der oxidativen Phasenneubildungen

Als Resultat der thermischen Oxidation konnte an allen, bei mindestens 1280 °C oxidierten Proben die Neubildung der intergranularen Phase innerhalb der Korrosionszone sowie bei thermisch länger (>3 h) ausgelagerten Proben die Neubildung sekundärer Minerale auf den Probenoberflächen beobachtet werden (Abb. 7.11 B, C, F). Die neugebildeten Phasen werden hinsichtlich ihrer Eigenschaften charakterisiert. Einen Schwerpunkt bildet dabei die Beschreibung der thermisch-oxidativ gebildeten Sekundärminerale. Eine deutliche Differenzierbarkeit der postoxidativen Oberflächenstruktur in Abhängigkeit der jeweiligen Vorbehandlung (BIO-, ABIO-Korrosion, keine Vorbehandlung) ist in Abb. 7.11 dargestellt. Die oxidierten Proben (Abb. 7.11 B - F) werden aus Vergleichsgründen zudem einer unkorrodierten, thermisch unbehandelten Probe (Abb. 7.11 A) gegenübergestellt. Der Einfluss der thermischen Oxidation auf die Oberflächenbeschaffenheit des Materials tritt deutlich hervor. An den oxidierten Proben ist die oberflächliche Bildung einer glasigen Phase erkennbar, die abhängig von der Dauer der thermischen Auslagerung mehr oder weniger Anteile sekundärer Mineralneubildungen enthält.

Diese Sekundärminerale weisen je nach Vorbehandlung spezifische Charakteristika auf. Der Habitus der Kristalle lässt sich den jeweiligen Ausgangssituationen zuordnen. Außerdem ist feststellbar, dass bei den unkorrodierten und ABIO-korrodierten Proben diese Sekundärminerale in einer glasigen Matrix eingebettet sind und so ein annähernd reines, zweiphasiges Oberflächenkomposit (Abb. 7.11 B, C) mit klar voneinander abgrenzbaren Strukturen und Phasen bilden. Die Sekundärminerale weisen bei der unkorrodierten Probe (Abb. 7.11 B) einen eher planar-elongierten Habitus auf. Die Kristalle wirken in der amorphen und homogen erscheinenden Glasphase idiomorph gewachsen und gleichmäßig verteilt. Deutlich zu erkennen sind die blasigen Strukturen innerhalb der Glasmatrix, die darauf hindeuten, dass trotz der wahrscheinlichen Oxidationsschutzfunktion der neugebildeten Phasen einerseits eine fortschreitende Entgasung aus den Proben stattfand und andererseits die neugebildete Glasphase eine vergleichsweise geringe Viskosität aufwies.

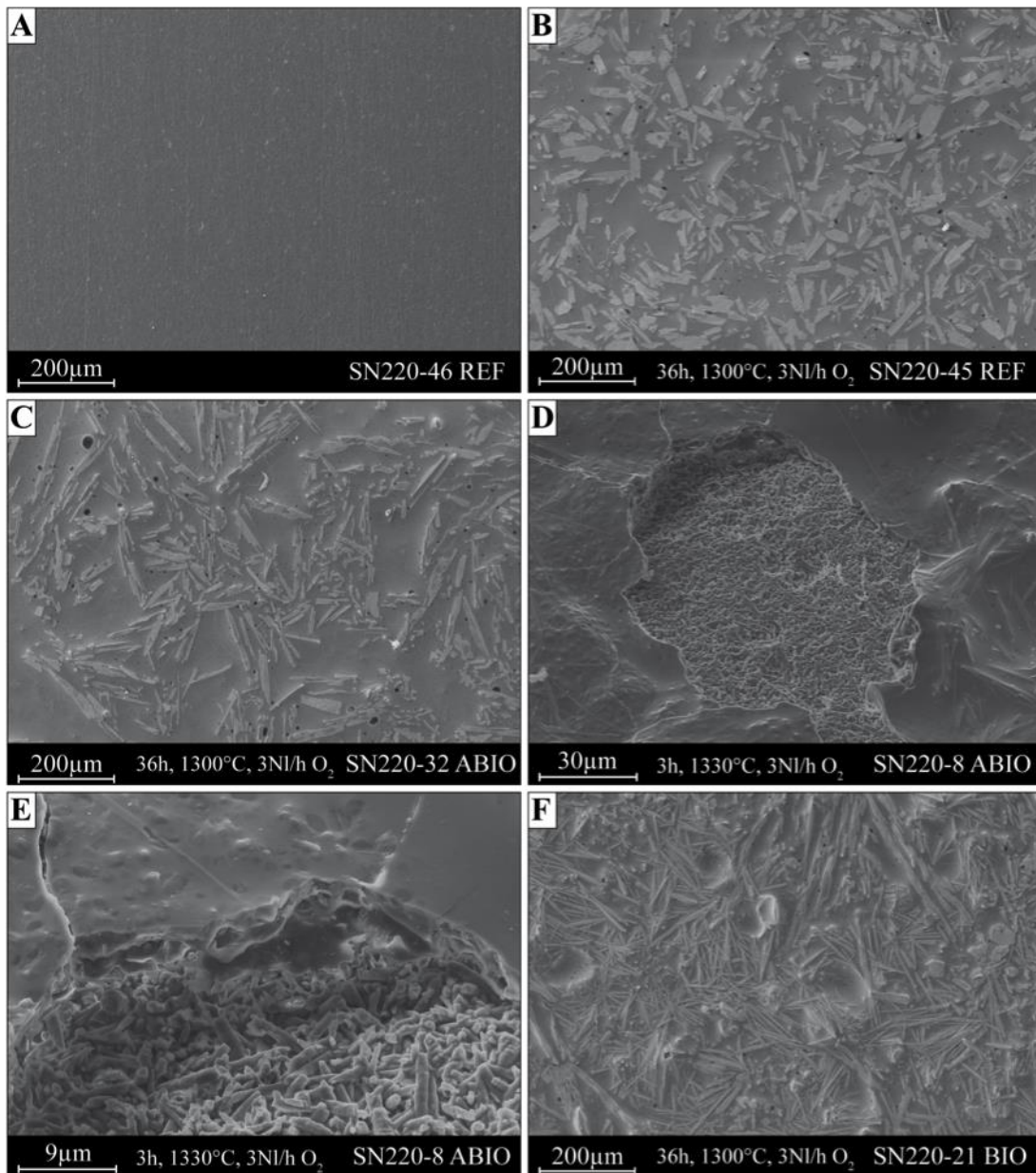


Abb. 7.11: REM-Aufnahmen der Probenoberflächen nach thermischer Oxidation (B - F) im Vergleich zu einer vollständig unbehandelten Probe (SN220-46 REF; A); die über einen Zeitraum von 36 h ausgelagerten Proben (B, C, F) weisen sämtlich die oberflächliche Neubildung sekundärer Mineralphasen in einer glasigen Matrix auf; deutlich erkennbar sind die unterschiedlichen Ausgangsbedingungen der Proben (B: SN220-45 REF, unkorrodiert; C: SN220-32 ABIO, chem. korrodiert; F: SN220-21 BIO, mikrobiell korrodiert) am jeweils spezifischen Habitus der neugebildeten Kristalle (B: planar bis leicht nadelig überwiegt; C: deutlich prismatisch ausgebildet mit vereinzelt planaren Kristallen; F: deutliche Bildung sehr dünner Kristallnadeln mit vereinzelt planar ausgebildeten Exemplaren in einem chaotischen, mehrphasig wirkenden Gefüge mit starker Topographie); nach kurzer thermischer Oxidation von 3 h Dauer (D, E) sind kaum sekundäre Mineralneubildungen erkennbar, die amorphe Glasphase überwiegt und bedeckt das eigentliche, keramische Material; diese neugebildete Glasphase wirkt durch die relativ großflächige Abplatzung (tritt an zahlreichen Oberflächenbereichen der Probe auf) sehr spröde und empfindlich.

Deutlich prismatisch ausgebildet sind die Sekundärminerale in der ABIO-korrodierten Probe (Abb. 7.11 C). Im Vergleich zur Probe **SN220-45 REF** (Abb. 7.11 B) sind hier deutlich elongierte Kristalle neben vereinzelt, planar gewachsenen erkennbar. Die Sekundärminerale sind, ebenso wie bei der unkorrodierten Probe, in eine homogen wirkende Matrix eingebettet, deren Bildungsprozess ähnlich verlaufen sein muss (Blasenbildung). Eine relativ gleichmäßige Verteilung der Kristalle innerhalb der Matrix ist in beiden Fällen gegeben.

Das mikrobiell korrodierte Material (Abb. 7.11 F) zeigt eine völlig andere Oberflächenstruktur. Planar ausgebildete Mineralkörner sind nur vereinzelt vorhanden. Es überwiegen deutlich elongierte, stark nadelig gewachsene Kristallprismen, die in einer heterogen strukturierten, glasigen Matrix chaotisch angeordnet sind. Zusammen mit dem Matrixmaterial bilden die Sekundärminerale eine im REM gut erkennbare Topographie. Wie bei den beiden zuvor beschriebenen Proben lassen sich auch hier blasige Entgasungsstrukturen erkennen. Hinzu kommen zahlreiche, unterschiedlich große, hexagonal ausgebildete Kristallflächen, die vermutlich auf sehr oberflächennahe, durch vorherige Korrosion freigelegte Si_3N_4 -Körner hindeuten. Diese scheinen, ebenso wie die Sekundärminerale, von der glasigen Matrix umschlossen zu sein.

Die bisherigen, gravimetrischen Daten und die Oberflächenstruktur dieser Probe lassen vermuten, dass diese glasige Matrix überwiegend im Bereich der Korrosionszone und weniger als neue Schicht auf der Probenoberfläche gewachsen ist. Das Si_3N_4 -Kristallgerüst, welches in einer gesinterten Keramik das Skelett des ansonsten zweiphasigen Kompositmaterials bildet, ist durch die thermische Oxidation unvollständig von den neugebildeten Sekundärphasen überwachsen und bedeckt worden. Es bildet nach wie vor gemeinsam mit der neugebildeten Phase und den Sekundärmineralen die Oberfläche der Probe. Bei den beiden zuvor beschriebenen Proben (unkorrodiert, ABIO) deuten sowohl die gravimetrischen als auch elektronenmikroskopischen Befunde darauf hin, dass sich auf der ehemaligen Probenoberfläche ein neues, zweiphasiges Komposit aus glasiger Matrix und Sekundärmineralen gebildet hat, die die gesamte frühere Oberfläche bedecken.

Eine kurze thermische Oxidation bei 1330 °C führte bei der ABIO-korrodierten Probe (Abb. 7.11 D, E; **SN220-8 ABIO**) ebenfalls zur Bildung einer glasigen Schicht, die auf

der früheren Probenoberfläche aufgewachsen ist. Im Gegensatz zu den länger oxidierten Proben weist diese jedoch nur einen geringen Anteil prismatisch ausgebildeter Sekundärminerale auf, die in der glasigen Matix zu „schwimmen“ scheinen. Die Oberflächenstruktur dieser Probe ähnelt der BIO-korrodierten, da auch hier das teilweise unterlagernde Si_3N_4 -Kristallgerüst bis an Oberfläche reicht und zusammen mit der glasigen Matrix eine deutliche Topographie ausgebildet hat. Auffällig ist der großflächige Ausbruch, bzw. die Abplatzung der glasigen Schicht, wodurch das darunter befindliche Kristallskelett sichtbar wird. Dort ist zu erkennen, dass die Oxidation nicht zur vollständigen Neubildung einer intergranularen KGP innerhalb der Korrosionszone führte, da in dieser nach wie vor eine erhebliche Porosität erkennbar ist. Es kann also davon ausgegangen werden, dass der Neubildung der Glasmatrix eine zu hohe Wachstumsrate zugrunde lag, um die Korrosionszone wieder vollständig damit aufzufüllen.

Verglichen mit den anderen, thermisch oxidierten Proben ist hier keine Blasenbildung erkennbar. Die Abplatzungen weisen aber darauf hin, dass die neugebildete Glasschicht nicht mit dem darunter befindlichen Kristallskelett verwachsen ist, sondern diesem eher locker aufliegt. Dies wird durch die Schrumpfungsrissse verdeutlicht, die an keiner der anderen Probe auftreten, was nur eine schwache Verwachsung des Kristallskeletts mit der neugebildeten Glasphase vermuten lässt.

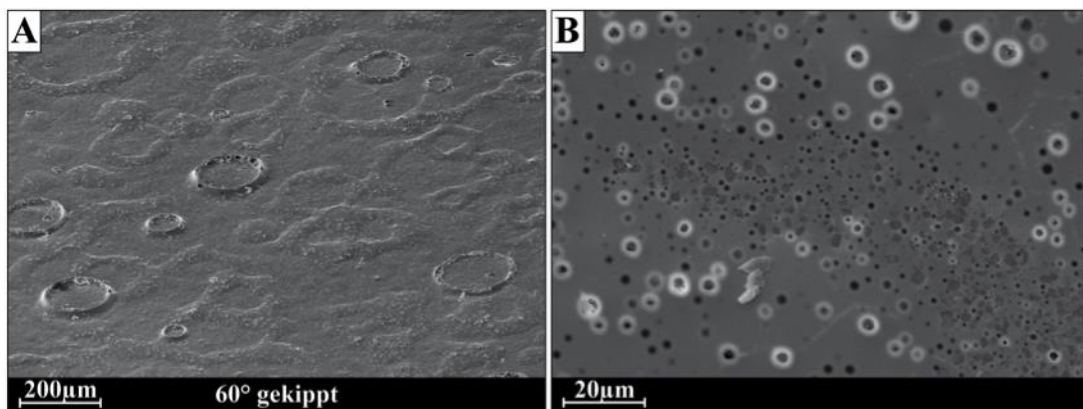


Abb. 7.12: SN220-10 BIO bei 1330 °C thermisch oxidiert, Dauer der isothermen Phase 3 h; Probe im REM gekippt (A), um Oberflächenstruktur und Topographie besser abbilden zu können; deutlich erkennbar sind kraterartigen Strukturen, die auf geplatzte Blasen durch Entgasung zurückführbar sind; schlierenartige Strukturen und die Blasenkrater deuten auf die Bildung einer relativ niedrig viskosen Phase auf der Probenoberfläche hin; eine Bildung von Sekundärmineralen ist nicht erkennbar; (B) Detaildarstellung der „Schlieren“ mit erheblicher Blasenbildung (= Entgasung) im Bereich der neugebildeten Phase und einer grabenartigen Struktur, in welcher darunter befindliche Si_3N_4 -Kristalle in einem Bereich mit geringer Entgasung erkennbar sind.

In Abb. 7.12 ist die BIO-korrodierte Probe **SN220-10** nach thermischer Oxidation bei 1330 °C abgebildet. Die Auslagerungsdauer lag bei 3 h. Die postoxidative Oberflächenstruktur unterscheidet sich völlig von der ABIO-korrodierten Probe **SN220-8**. Es fällt die offensichtliche Bildung einer schlierenartig auf der Probenoberfläche verteilten Phase auf, die eine markante Topographie bildet. Drei Bereiche lassen sich hier unterscheiden:

1. Kraterartige Strukturen (Abb. 7.12 A)
2. Schlierenartige Strukturen, die gegen die eigentliche Probenoberfläche erhaben wirken. Sie weisen eine hohe Anzahl kleiner Entgasungsblasen auf (Abb. 7.12 A, B)
3. Senken zwischen den „Schlieren“, in denen bei höherer Vergrößerung die an der Oberfläche liegenden, idiomorphen Si_3N_4 -Kristalle erkennbar sind und welche nur wenige Entgasungserscheinungen aufweisen (Abb. 7.12 A, B)

Im Unterschied zur ABIO-korrodierten Probe **SN220-8** entstanden hierbei keine sichtbaren Sekundärminerale. Die gesamte Oberflächenmorphologie weist darauf hin, dass das BIO-korrodierte Material durch die thermische Oxidation unter den gegebenen Bedingungen nur eine amorphe Glasphase ausbildete, die während der hochtemperierten Phase offenbar eine relativ geringe Viskosität oder hohe Oberflächenspannung mit guter Benetzbarkeit aufwies. Die kraterähnlichen Strukturen auf der Probenoberfläche dürften auf Blasenbildung durch Entgasung der Probe zurückzuführen sein. Es scheint, als wären sie nach dem Aufplatzen der Blasen am Ende des Versuchs in ihrem jetzigen Zustand erstarrt. Bei höherer Vergrößerung fallen zahlreiche Blasenstrukturen mit Durchmessern bis unterhalb 1 μm innerhalb dieser Schlieren auf. Diese deuten einerseits auf eine massive Entgasung während der thermischen Behandlung hin, und andererseits belegen sie relativ eine geringe Viskosität dieser Phase während ihrer Entstehung. Die gesamte, postoxidative Morphologie der Probe scheint auf eine Fließfähigkeit dieser sekundär gebildeten Phase während der Hochtemperaturoxidation zurückführbar zu sein. Diese neugebildete Sekundärphase bedeckt die gesamte Probenoberfläche. Ausbrüche, Abplatzungen oder andere Beschädigungen der Sekundärphase sind nicht erkennbar.

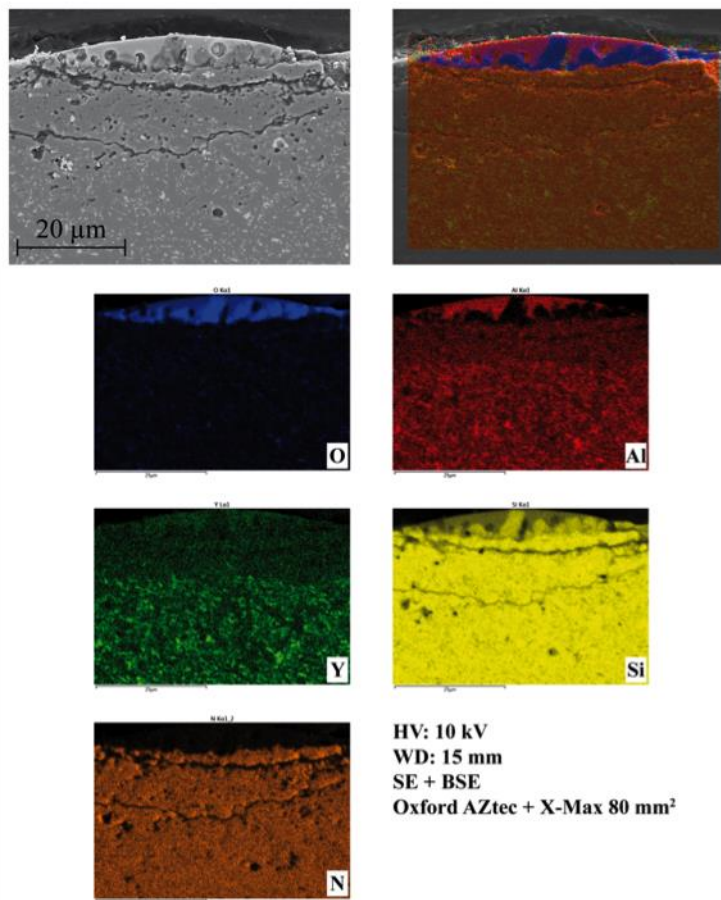


Abb. 7.13: EDX-Mapping am Querpräparat einer thermisch oxidierten SN220M[®]-Probe; deutliche Anreicherung von O und Al an der Oberfläche mit Bildung einer beulenförmigen Sekundärphase (verm. Cristobalit in Alumosilikat-Matrix); leichte Abreicherung von Y und Al im Bereich der oberflächennahen Diffusions- / Oxidationszone (ca. 10 µm tief); keine Diffusion von N₂ in die neugebildete Sekundärphase erkennbar; scheinbar unbeeinträchtigte Bulkphase unterhalb der Diffusionszone

Ein Querschnitt durch ein solches schlierenartiges Gebilde zeigt eine eindeutige Elementverteilung (Abb. 7.13). Sehr oberflächennah, bis zu einer Tiefe von etwa 10 µm, ist eine deutliche Diffusions-, bzw. Oxidationszone erkennbar. Auf der Probenoberfläche bildete sich die schlierenartige Sekundärphase, die hier im Querschnitt beulenartig ausgebildet erscheint. Unterhalb der Diffusionszone ist das unbeeinflusste Bulkmaterial erkennbar. Dabei ist innerhalb der Diffusionszone eine klare Abreicherung der Sinteradditivmetalle Al und Y erkennbar, wobei die Trennlinie zwischen unbeeinträchtigter Bulk- und abgereicherter Diffusionszone deutlich

homogener verläuft als die Korrosionsfront nach Auslagerung in BIO- oder ABIO-Medium.

Im Bereich der beulenartig ausgeformten, oxidischen Sekundärphase lässt sich eine Anreicherung der diffundierten Metalle erkennen. Besonders Al erscheint hier deutlich angereichert und bildet zusammen mit Si und O eine alumosilikatische Matrix, die leisten- bis quaderförmige Kristalle umschließt, bei denen es sich auf Grund der Entstehungsprozesse wahrscheinlich um Cristobalit handelt. Bis auf wenige, lokal eng begrenzte Bereiche im Inneren der Keramik (s. blaues O-Elementverteilungsbild in Abb. 7.13) findet sich O nur in der neugebildeten Sekundärphase angereichert. Im Gegensatz zu den anderen beteiligten Elementen weist N keine Konzentrationsgradienten innerhalb der Bulk- und Diffusionszonen auf.

Allerdings lässt sich am Elektronenbild (Abb. 7.13 oben links; Mischsignal aus SE- und BSE-Detektoren) eine deutliche Porenbildung erkennen. Die Poren scheinen offensichtlich auf Kosten der helleren, amorphen KGP gebildet worden zu sein. Anhand der Risse parallel zur Probenoberfläche, die präparativ entstanden sind, ist die verminderte Materialstabilität im Vergleich zur unbeeinträchtigten Bulkphase erkennbar. Der überwiegende Teil der Poren geht einher mit dem erkennbaren Bereich der abgereicherten Diffusionszone.

7.3.1. Chemische Charakterisierung der Sekundärminerale

Die Mikrosondenanalysen ergaben stöchiometrische Zusammensetzungen der Sekundärminerale, die innerhalb eines geringen Fehlers von $\leq 5\%$ den idealen Zusammensetzungen der Minerale entspricht. In den meisten Fällen wurden Zusammensetzungen ermittelt, die sich in sehr guter Übereinstimmung mit der Stöchiometrie von Y-Keiviit (monoklin, $Y_2Si_2O_7$), bzw. der orthorhombischen delta-Modifikation gleicher Stöchiometrie befinden. Eine Differenzierung beider Modifikationen auf Basis der Mikrosondenanalysen ist jedoch nicht möglich. In allen Sekundärmineralen treten geringe Al-Konzentrationen auf. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Eindringtiefe des Elektronenstrahls nur abgeschätzt werden kann; durch eine Monte Carlo Simulation wurde für die exakte Zusammensetzung $Y_2Si_2O_7$ eine Penetrationstiefe von ca. 400 nm bei der

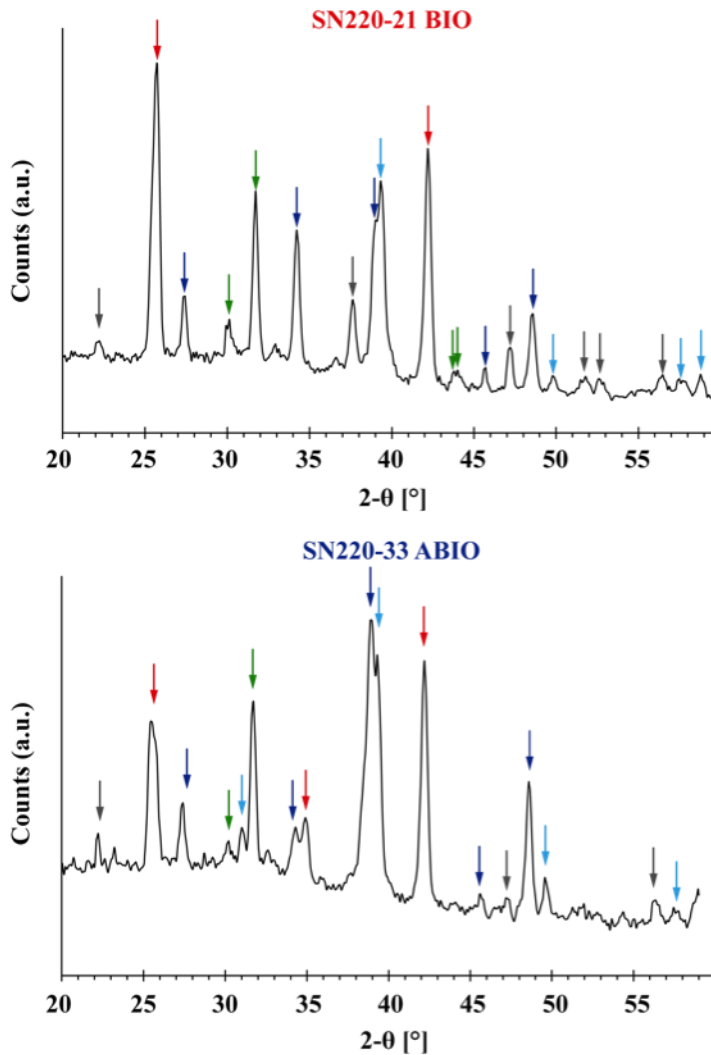
verwendeten Beschleunigungsspannung von 5 kV und einem Strahldurchmesser von 1 µm errechnet. Es kann mit einiger Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass der Elektronenstrahl auch Material unterhalb der gemessenen Sekundärminerale anregte und dieses so in geringen Anteilen quantitativ mit erfasst wurde. Für die unterschiedlich korrodierten Proben (BIO, ABIO, unkorrodiert) ergeben sich damit folgende, stöchiometrische Mineralzusammensetzungen:

- BIO: $Y_{1,88-2,09}Al_{0-0,01}Si_{1,93-2,09}O_7$
- ABIO: $Y_{1,89-1,99}Al_{0-0,01}Si_{2,00-2,08}O_7$
- unkorrodiert: $Y_{1,88-2,02}Al_{0-0,02}Si_{1,98-2,09}O_7$

7.3.2. Röntgenanalytik an thermisch oxidierten Oberflächen

XRD-Analysen wurden an Proben durchgeführt, deren Oberflächen postoxidativ sekundäre Mineralneubildungen aufweisen. Die Ergebnisse führten in weiten Bereichen zu sehr ähnlichen Diffraktogrammen, weshalb hier jeweils nur ein Diffraktogramm stellvertretend für BIO- und ABIO-korrodierte Proben gezeigt wird (Abb. 7.14). Während der Messungen wurden die Proben planar rotiert.

Die mit diesen Analysen identifizierten Phasen korrespondieren mit der chemischen Zusammensetzung der SN220M[®]-Proben. In zahlreichen früheren Arbeiten konnte bereits beobachtet werden, dass eine thermische Oxidation zur Ausbildung sekundärer Y-Silikate führte, die sich üblicherweise an der Keramikoberfläche bilden. Die Röntgenanalytik führte zur Identifikation mehrerer, neu gebildeter Sekundärminerale, die neben Cristobalit vor allem zwei verschiedene, stöchiometrisch identische Y-Silikate (Y-Keiviit und delta-Y₂Si₂O₇) umfassen. Daneben konnte eine Y-haltige SiAlON-Phase identifiziert werden. Einige Reflexe der XRD-Analysen lassen sich jedoch keiner bekannten Mineralphase zuordnen, so dass sie hier als nichtidentifizierbar gekennzeichnet sind (graue Pfeile). Im Hinblick auf die korrosive Vorbehandlung der Proben zeigen die Diffraktogramme zwar nur geringe Unterschiede, lassen sich aber den jeweiligen Korrosionsmethoden zuweisen.



Steps: 0,10° Steptime: 75s Proben rotiert

- ▾ Cristobalit ▾ Y-Keiviit, syn. ($Y_2Si_2O_7$, mkl) ▾ delta- $Y_2Si_2O_7$ (orh)
- ▾ Y-SiAlON-Phase (Y_4SiAlO_8N) ▾ nicht identifizierbare Reflexe

Abb. 7.14: Röntgendiffraktogramme der Probenoberflächen nach thermischer Oxidation (1300°C, 36h, BIO- und ABIO-korrodiert); neben Cristobalit konnten diverse Y-Silikate sowie eine Y-SiAlON-Phase identifiziert werden; einige Reflexe lassen sich nicht zuordnen; die breite Aufwölbung bis ca. 40° 2θ (SN220-33 ABIO) resultiert vermutlich aus der Bildung amorpher Silikatphasen; Probe SN220-21 BIO weist hiernach höhere Anteile vom monoklinen Y-Keiviit und der Y-SiAlON-Phase auf, Probe SN220-33 ABIO die orthorhombische delta-Modifikation.

8. Abschließende Diskussion und Zusammenfassung

Das eigentliche Ziel, eine mikrobielle Möglichkeit zur Verbesserung von Oberflächeneigenschaften im Hinblick auf Korrosions- und Oxidationseigenschaften nichtoxidischer Keramiken wie Si_3N_4 oder SiC zu evaluieren, konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht erreicht werden. Allerdings wurde gezeigt, dass H_2SO_4 synthetisierende Bakterien wie *Acidithiobacillus ferrooxidans* sowohl als Kultur sowie durch ihre mikrobiell beeinflussten Kulturüberstände in der Lage sind, die untersuchten Si_3N_4 -Keramiken korrosiv stärker zu schädigen als die reine H_2SO_4 -Lösung unter gleichen pH-, Temperatur- und sonstigen Auslagerungsbedingungen. Tatsächlich scheint die BIO-Korrosion das keramische Material etwa doppelt so stark zu schädigen, als die unter korrespondierenden Bedingungen durchgeführte, rein chemische Korrosion. Erst mit der zehnfachen H_2SO_4 -Konzentration konnten Lösungsraten realisiert werden, die denen der mikrobiellen Korrosion entsprachen.

Auslagerungen in anderen, bakteriellen und anorganischen Lösungen führten hingegen zu keinen nachweisbaren Massenverlusten und Materialschädigungen. Dabei wurden die Keramiken in Kulturen mit *Escherichia coli* Bakterien ausgelagert, aber auch in anorganischen Nährmedien für *A. ferrooxidans* und *E. coli* Kulturen. Auch die Untersuchung, inwieweit die korrosive Wirkung von H_2SO_4 durch Zugabe diverser organischer Verbindungen wie Carboxylsäuren, Zucker oder Alkohole und ihre Eigenschaften als mögliche Komplexbildner verstärkt werden könne, führte zu keinem positiven Ergebnis. Lediglich einige Glasproben wiesen nach Auslagerung in *E. coli* Kulturen leichte Massenverluste auf, die sich sowohl durch chemische Lösungsreaktionen an den Oberflächen der Glaskörper als auch durch Abrasion wegen der dauernden Reibung der Glasproben am Glasboden der Erlenmeyerkolben erklären lassen können.

Aus den unterschiedlichen Versuchen wurde damit ersichtlich, dass nur die bereits vorhandene Korrosivität einer anorganischen Säure wie H_2SO_4 zu deutlichen Materialschädigungen führte. Die Auswirkungen und Unterschiede zwischen chemischer (ABIO) und mikrobieller (BIO) Korrosion waren nach den Versuchen an den betroffenen Keramiken sowie in den Eluaten deutlich erkennbar. Die gegenüber

ABIO-Korrosion verstärkten Materialverluste der BIO-Korrosion ließen sich gravimetrisch eindeutig nachweisen. Auch durch Eluatanalytik mit Yttrium als Tracerelement zur Verfolgung korrosiver Fortschritte konnten die unterschiedlichen Korrosionsverhalten und die höheren Massenverluste durch BIO-Korrosion der Keramiken in den Auslagerungsmedien nachgewiesen werden. Die höheren Massenverluste nach BIO-Korrosion ließen sich auch durch eine stärkere Materialschädigung im Bereich der Korrosionszone nachweisen. Trotzdem weisen die Lösungsraten beider Methoden (BIO, ABIO) sehr ähnliche Verläufe auf, die sowohl parabolische als auch lineare Komponenten enthalten. In beiden Fällen konnte durch Langzeitversuche beobachtet werden, dass eine initiale Korrosionsphase bis etwa 48 h einem deutlich parabolischen Verlauf folgt, während ab ca. 100 h Auslagerungsdauer die linearen Komponenten zu überwiegen scheinen. Mit Modellrechnungen konnte gezeigt werden, dass bei theoretischen Auslagerungszeiten von bis zu einem Jahr keine Abnahme der Lösungsraten mit zunehmender Korrosionsdauer zu erwarten wären. Die in anderen Arbeiten beschriebene Passivierung bei Auslagerung in höher konzentrierten Säuren konnte hier nicht beobachtet werden, wodurch auf Dauer eine erhebliche Materialschädigung bei sehr langen Expositionszeiten anzunehmen wäre.

Bis zum Ende der Arbeit blieb unklar, weshalb sich die BIO-Korrosion unter gleichen Konditionen stärker auf das Material auswirkte als die ABIO-Korrosion. Neben den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Methoden zur Untersuchung der Kulturüberstände und der höheren Korrosivität der Kulturen und Kulturüberstände wurden zahlreiche weitere analytische Verfahren angewendet, um konkrete Informationen diesbezüglich zu erhalten. Leider führte keine der genutzten Methoden zu einem verwertbaren Ergebnis. Die mikrobiellen Eluate wurden analytisch mit der H_2SO_4 -Lösung verglichen, um etwaige Hinweise auf das Vorhandensein organischer, möglicherweise korrosionsfördernder Substanzen zu erhalten. Die hierfür genutzten Methoden umfassten u.a. Raman- und FTIR-Spektrometrie der Eluate, die zudem auch mit HPLC und GC-MS analysiert wurden.

Trotz des mit den Untersuchungen verbundenen, teilweise hohen Zeit- und Materialaufwandes bleibt nur die Möglichkeit, über die höhere Korrosivität der BIO-Auslagerung zu spekulieren. Organische Verbindungen, die komplexierend wirken

und als Resultat metabolischer Aktivität im Kulturüberstand angereichert werden, könnten tatsächlich korrosionsfördernd wirken. Allerdings dürfte es unwahrscheinlich sein, dass vorhandene Verbindungen in der Lösung mit keiner der applizierten, auf organische Verbindungen sensitiv reagierenden Methoden nachgewiesen werden konnten. Sollten die Konzentrationen solcher Verbindungen unterhalb der individuellen Nachweisgrenzen der Analytikmethoden liegen, sollte davon ausgegangen werden, dass sich so geringe Konzentrationen auch nicht korrosionsfördernd auf das Medium auswirken, zumal zusätzlich mit organischen Verbindungen versetzte Korrosionsmedien kein stärkeres Korrosionsverhalten aufzeigten. Die anorganischen Salzlösungen, die als Nährmedien dienten (M63 für *E. coli*; M71 für *A. ferrooxidans*), enthalten Anteile möglicher Komplexbildner wie z.B. PO_4^{3-} oder SO_4^{2-} . Diese anionischen Bestandteile könnten ebenso für die verstärkende Wirkung der BIO-Korrosion ursächlich sein. Versuche mit pH-neutralen Lösungen zeigten aber, dass organische oder anionische Verbindungen alleine nicht korrosiv wirkten. Auch mit Nährmedien versetzte H_2SO_4 zeigte kein anderes Korrosionsverhalten als die reine H_2SO_4 -Lösung ohne weitere Zusätze.

In zahlreichen Arbeiten wurden biologisch verursachte Materialschädigungen an Gläsern und Gesteinen beschrieben. Häufig waren diese Formen der Materialschädigung assoziiert mit der Bildung von Biofilmen, die dem betreffenden Substrat aufwuchsen. Die Möglichkeit einer Biofilmbildung auf den keramischen Proben in den Kulturen wäre demnach auch zu berücksichtigen. Vergleichende Versuche mit gefilterten und abzentrifugierten Kulturüberständen zeigten aber, dass die Gegenwart lebender Organismen die Korrosivität der Lösung und das Korrosionsverhalten der Keramiken nicht beeinflusst; nur der Kulturüberstand an sich zeigte eine korrosive Wirkung auf die Keramikproben.

Es fiel im Laufe der Arbeit zudem auf, dass ausschließlich die untersuchten Si_3N_4 -Keramiken sowie die assoziierten Gläser korrosiv angegriffen wurden, nicht aber die Proben aus SiC, obwohl auch diese Materialien laut Hersteller ESK™ eine glasige, intergranulare Sekundärphase enthalten sollten. Daher wurden weitere Experimente an SiC nach einer kurzen Versuchsreihe unterlassen.

Als ein weiteres Ziel dieser Arbeit wurde die Evaluation des Hochtemperatur-Oxidationsverhaltens der zuvor korrodierten, keramischen Materialien definiert.

Einfache thermische Oxidation bei Temperaturen ≥ 1200 °C führte zu unterschiedlichen Ergebnissen. Abhängig von Oxidationstemperatur, -dauer und korrosiver Vorbehandlung konnten glasartige Strukturen und sekundäre Mineralneubildungen auf den Probenoberflächen beobachtet werden. Der massive Versuchseinsatz thermogravimetrischer Analytik (TGA) war geplant. Da sich die experimentelle Einrichtung vor Ort nach mehreren Instandsetzungsversuchen als unbrauchbar erwies, musste für verlässliche Ergebnisse auf ein System außerhalb des Instituts zurückgegriffen werden: die TGA am MPI in Stuttgart war mit einem Massenspektrometer gekoppelt, so dass dort eine optimale Oxidationstemperatur > 1280 °C ermittelt werden konnte.

Die TGA-Versuche zeigten, dass die Oxidation zuvor korrodierter Proben in 2 Phasen ablief. Dabei konnten unterschiedliche Dauern der jeweils ersten Phase in Abhängigkeit der zuvor angewendeten Korrosionsmethode (BIO, ABIO) beobachtet werden. Beide Oxidationsphasen wurden durch einen kinetischen Bruch voneinander abgegrenzt. Nach dem kinetischen Bruch verlief die Oxidationsreaktion mit einem parabolisch abnehmenden Massenzuwachs. Das Auftreten sowie die verschiedenen Verläufe der ersten Phase wurden mit der unterschiedlich starken Herauslösung der KGP erklärt, jeweils abhängig vom Korrosionsmedium. Dabei dauerte die erste Phase bei BIO-korrodieren Proben wegen der größeren Korrosionstiefe und der gründlicheren Herauslösung der KGP über den gesamten Korrosionsbereich länger als bei ABIO-korrodieren Keramiken. Dieses Phänomen zweier Oxidationsphasen hingegen konnte bei zuvor unbehandelten Keramiken nicht beobachtet werden.

Unbeantwortet blieb auch die Frage nach einer möglichen Verbesserung der Oberflächeneigenschaften und einer damit verbundenen Nutzung verunreinigter „Billigkeramiken“. Da sich die Herstellung eigens für diese Experimente gedachter Si_3N_4 -Keramiken mit beigemischten Kontaminanten wie Calcium und Eisen als misslungen darstellte, konnte mit den Materialien auch nicht reproduzierbar gearbeitet werden. Es darf aber, ausgehend von früheren Arbeiten, davon ausgegangen werden, dass sich die genannten Kontaminanten durch biologische Aktivität gezielt aus der glasigen Phase eines keramischen Werkstoffes herauslösen lassen. Wahrscheinlich hätten erfolgreiche Versuche mit *Fungi* oder Siderophorproduzenten die früheren und bisherigen Kenntnisse auf dem Gebiet der

biologischen Materialdegradation ergänzen und weiter vervollständigen können. Genug Potential für künftige Projekte dieser Art ist jedenfalls vorhanden.

Ausgehend von der Aufgabenstellung und dem Arbeitsplan (Abb. 2.9) kann abschließend zusammengefasst werden, dass die Zielsetzung nur teilweise erfüllbar war. Einige im Laufe der Arbeit aufkommende Fragestellungen konnten beantwortet werden, andere wichtige Fragen bleiben jedoch offen. Im Hinblick auf die bisherigen Erkenntnisse der Bildung passivierender Schichten während korrosiver Prozesse konnten die hier durchgeführten BIO- und ABIO-Korrosionsexperimente nicht zu dem gewünschten Effekt führen. Vor diesem Hintergrund scheint eine gezielte BIO-Korrosion unter gegebenen Bedingungen nicht als anzuwendender Schritt im Rahmen der Keramiksynthese oder des Keramikrecyclings geeignet zu sein. Bestenfalls könnten die hier gewonnenen Ergebnisse dazu genutzt werden, bereits zugängliche Korrosionszonen innerhalb siliziumnitridkeramischer Werkstoffe durch einen zusätzlichen BIO-Korrosionsschritt von residualen Glasphasen zu reinigen, um bei einer anschließenden, thermischen Oxidation nur eine minimale Rückdiffusion schädlicher Metallionen in eine neuzubildende, annähernd reine SiO_2 -Phase zu ermöglichen.

9. Verwendete Literatur

- [1] SALMANG, H. UND SCHOLZE, H. (1982). Keramik, Teil 1. Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag.
- [2] SALMANG, H. UND SCHOLZE, H. (1982). Keramik, Teil 2. Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag.
- [3] PETZOW, G. UND HERRMANN, M. (2002). Silicon Nitride Ceramics. High Performance Non-Oxide Ceramics II: 47-167.
- [4] WANG, C. M., ET AL. (1996). "Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects." Journal of Materials Science **31**(20): 5281-5298.
- [5] GRÜN, R. (1979). "The crystal structure of β -Si₃N₄: structural and stability considerations between α - and β -Si₃N₄." Acta Crystallographica Section B **35**(4): 800-804.
- [6] ZERR, A., ET AL. (1999). "Synthesis of cubic silicon nitride." Nature **400**: 340-342.
- [7] BOWEN, L. J., ET AL. (1978). "Hot-Pressing of Si₃N₄ with Y₂O₃ and Li₂O as Additives." Journal of The American Ceramic Society **61**(7-8): 335-359.
- [8] RILEY, F. L. (2000). "Silicon Nitride and Related Materials." Journal of the American Ceramic Society **83**(2): 245-265.
- [9] JACK, K. H. UND WILSON, W. I. (1972). "Ceramics based on the Si-Al-O-N and Related Systems." Nature Physical Science **238**: 28 - 29.
- [10] EKSTRÖM, T., ET AL. (1989). "Dense single-phase β -sialon ceramics by glass-encapsulated hot isostatic pressing." Journal of Materials Science **24**(5): 1853-1861.
- [11] EKSTRÖM, T. UND NYGREN, M. (1992). "SiAlON Ceramics." Journal of The American Ceramic Society **75**(2): 259-276.

- [12] SCHILM, J. (2004). Korrosion von gasdruckgesinterten Si₃N₄-Keramiken in Säuren. Fakultät für Maschinenbau. Freiberg, Universität Freiberg. **Dr.-Ing.:** 159.
- [13] BJÖRKLUND, H. UND FALK, L. K. L. (1997). "β-Si₃N₄ grain growth, part II: Intergranular glass chemistry." Journal of the European Ceramic Society **17(11): 1301-1308**.
- [14] BJÖRKLUND, H., ET AL. (1997). "β-Si₃N₄ grain growth, part I: Effect of metal oxide sintering additives." Journal of the European Ceramic Society **17(11): 1285-1299**.
- [15] DENTON, A. R. UND ASHCROFT, N. W. (1991). "Vegard's law." Physical Review A **43(6): 3161**.
- [16] VEGARD, L. (1921). "Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumbfüllung der Atome." Zeitschrift für Physik A, Hadrons and Nuclei **5(1): 17-26**.
- [17] HERRMANN, M., ET AL. (2003). "Corrosion of silicon nitride materials in acidic and basic solutions and under hydrothermal conditions." Journal of the European Ceramic Society **23: 585-594**.
- [18] HERRMANN, M., ET AL. (2006). "Corrosion behaviour of Silicon Nitride Ceramics in Aqueous Solutions." Journal of the Ceramic Society of Japan **114(11): 1069-1075**.
- [19] SCHILM, J., ET AL. (2006). "Corrosion of Si₃N₄-ceramics in aqueous solutions Part I: Characterisation of starting materials and corrosion in 1N H₂SO₄." Journal of the European Ceramic Society **26(16): 3909-3917**.
- [20] SCHILM, J., ET AL. (2007). "Corrosion of Si₃N₄-ceramics in aqueous solutions: Part 2. Corrosion mechanisms in acids as a function of concentration, temperature and composition." Journal of the European Ceramic Society **27(12): 3573-3588**.

- [21] AHN, C. C. UND THOMAS, G. (1983). "Microstructure and Grain-Boundary Composition of Hot-Pressed Silicon Nitride With Yttria and Alumina." *Journal of The American Ceramic Society* **66**(1): 14-17.
- [22] BELLOSI, A., ET AL. (1996). "Degradation Behaviour of Silicon Nitride in Aqueous Acid Solutions." *Key Engineering Materials* **113**(Corrosion of Advanced Ceramics): 215-226.
- [23] MONTEVERDE, F., ET AL. (2001). "Corrosion of silicon nitride in sulphuric acid aqueous solution." *Corrosion Science* **43**: 1851-1863.
- [24] SEIPEL, B. (2003). Korrosion von Siliziumnitrid und zirkonoxidverstärktem Aluminiumoxid in wässrigen Lösungen unter Durchflussbedingungen. *Institut für Geowissenschaften*. Tübingen, Eberhard-Karls-Universität Tübingen. **Dr. rer.nat.:** 182.
- [25] DIERKSEN, D., ET AL. (2011). "Microbial corrosion of silicon nitride ceramics by sulphuric acid producing bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans*." *Journal of the European Ceramic Society* **31**(6): 1177-1185.
- [26] HERRMANN, M., ET AL. (1998). Korrosionsverhalten von Hochleistungskeramikern in wässrigen Medien. *Werkstoffwoche '98*. A. Kranzmann and U. Gramberg. Weinheim, Wiley-VCH. **3**: 281-286.
- [27] HOLLSTEIN, T. UND WESTERHEIDE, R. (2000). Zur Korrosion von Hochleistungskeramikern in wässrigen Lösungen. *Technische Keramische Werkstoffe*. J. Kriegesmann. Köln, Deutscher Wirtschaftsdienst. **56. Erg.Lieferung:** 5.4.1.2.2.
- [28] ODA, K. UND YOSHIO, T. (1991). "Properties of $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ Glasses as a Model System of Grain Boundary Phase of Si_3N_4 Ceramics (Part 2) : Leaching Characteristics." *Journal of the Ceramic Society of Japan* **99**(1155): 1150-1152.
- [29] SATO, T., ET AL. (1988). "Corrosion of Silicon Nitride Ceramics in Aqueous Hydrogen Chloride Solutions." *Journal of The American Ceramic Society* **71**(12): 1074-1079.

- [30] SHIMADA, M. UND SATO, T. (1990). Corrosion of Silicon Nitride Ceramics in HF and HCl Solutions. *Corrosion and Corrosive Degradation of Ceramics*. R. E. Tressler and M. McNallan, Am.Ceram.Soc.: 355-365.
- [31] SHARAKAWY, S. W. UND EL-ASLABI, A. M. (1998). "Corrosion of Silicon Nitride Ceramics in Aqueous HCl and HF Solutions at 27 - 80 °C." *Corrosion Science* **40**(7): 1119-1129.
- [32] SUBRAMANIAM, A., ET AL. (2006). "Intergranular glassy films: An overview." *Materials Science and Engineering* **422**: 3-18.
- [33] GERMAN, R. M. (1996). *Sintering Theory and Practice*, John Wiley & Sons.
- [34] UKYO, Y. (1997). "The effect of a small amount of impurity on the oxidation of Si₃N₄ ceramics." *Journal of Materials Science* **32**(20): 5483-5489.
- [35] NICKEL, K. G. UND QUIRMBACH, P. (1991). Gaskorrosion nichtoxidischer keramischer Werkstoffe. *Technische Keramische Werkstoffe*. J. Kriegesmann. Köln, Deutscher Wirtschaftsdienst: Chapter 5.4.1.1., p. 1-76.
- [36] DI PIERRO, S., ET AL. (2003). "Rock-forming moissanite (natural α -silicon carbide)." *American Mineralogist* **88**(11-12): 1817-1821.
- [37] NICKEL, K. G. UND GOGOTSI, Y. G. (2000). Corrosion of Hard Materials. *Handbook of Ceramic Hard Materials*. R. Riedel. Weinheim, VCH-Wiley. **1**: 140-182.
- [38] SCHATT, W. (1987). *Einführung in die Werkstoffwissenschaft*. Leipzig, Deutscher Verlag für Grunstoffindustrie.
- [39] NICKEL, K. G. (1999). "Zur Modellierung der Kinetik von Korrosionsprozessen." *Ceramic Forum International, Beihefte* **14**(1): 7-17.
- [40] SEIPEL, B. UND NICKEL, K. G. (2003). "Corrosion of silicon nitride in aqueous acidic solutions: Penetration monitoring." *Journal of the European Ceramic Society* **23**(4): 595-602.

- [41] SCHILM, J., *ET AL.* (2003). "Kinetic study of the corrosion of silicon nitride materials in acids." *Journal of the European Ceramic Society* **23**: 577-584.
- [42] SEIPEL, B. UND NICKEL, K. G. (2004). "Protection of Silicon nitride ceramics against corrosion in acidic aqueous solutions by enforced internal passivation." *Ceramics International* **30**(2): 267 - 271.
- [43] BOIS, L., *ET AL.* (2000). "Aqueous alteration of lanthanum alumino-silicate glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids* **276**(1-3): 181-194.
- [44] BOIS, L., *ET AL.* (2000). "Dissolution of lanthanide alumino-silicate oxynitride glasses." *Journal of Nuclear Materials* **277**(1): 57-66.
- [45] GRAMBOW, B. (2000). Corrosion of Glass. *Uhlig's Corrosion Handbook*. R. Revie. New York, John Wiley & Sons: 411-437.
- [46] IIO, S., *ET AL.* (1992). "Corrosion Behavior of Silicon Nitride Ceramics in Aqueous Solutions (Part 3) : Corrosion Behavior in Hot Sulfuric Acid and Microstructure of Corroded Layer." *Journal of the Ceramic Society of Japan* **100**(1163): 965-967.
- [47] SOMIYA, S. (2001). "Hydrothermal corrosion of nitride and carbide of silicon." *Materials Chemistry and Physics* **67**: 157-164.
- [48] KITAOKA, S., *ET AL.* (1994). "Tribological characteristics of Si₃N₄ ceramic in high-temperature and high pressure water." *Journal of the American Ceramic Society* **77**(2): 580-588.
- [49] ILLER, R. K. (1979). *The Chemistry of Silica*. London, Wiley.
- [50] ODA, K., *ET AL.* (1993). "Hydrothermal Corrosion of pure, hot isostatic pressed Si₃N₄." *Journal of the American Ceramic Society* **76**(5): 1365-1368.
- [51] YOSHIO, T. UND ODA, K. (1990). Aqueous Corrosion and Pit Formation of Si₃N₄ under Hydrothermal Conditions. *Corrosion and Corrosive Degradation of Ceramics*. R. E. Tressler and M. McNallan, American Ceramic Society: 367-386.

- [52] SEIPEL, B. UND NICKEL, K. G. (2004). "Protection of silicon nitride ceramics against corrosion in acidic aqueous solutions by enforced internal passivation." *Ceramics International* **30**(2): 267-271.
- [53] SATO, T., ET AL. (1991). "Corrosion of silicon nitride ceramics under hydrothermal conditions." *Journal of Materials Science* **26**(7): 1749-1754.
- [54] KOMEYA, K., ET AL. (1999). "Corrosion Resistance of Silicon Nitride Ceramics." *Key Engineering Materials* **161 - 163**: 235-238.
- [55] SATO, T., ET AL. (1992). "Corrosion behaviour of silicon nitride ceramics in caustic alkaline solutions at high temperature." *British Ceramic Transactions and Journal* **91**: 117-120.
- [56] LAUDISIO, G., ET AL. (2005). "Corrosion behaviour of Si₃N₄-TiN composite in sulphuric acid." *Corrosion Science* **47**(7): 1666-1677.
- [57] NICKEL, K. G. UND SEIPEL, B. (2004). "Corrosion Penetration monitoring of Advanced Ceramics in hot aqueous fluids." *Materials Research* **7**(1): 125-133.
- [58] OKADA, A., ET AL. (1991). "Corrosion Behavior of Silicon Nitride Ceramics in Aqueous Solutions (Part 1) : Effects of Testing Condition and Various Corrosive Solutions." *Journal of the Ceramic Society of Japan* **99**(1156): 1260-1264.
- [59] OKADA, A. UND YOSHIMURA, M. (1996). "Mechanical Degradation of Silicon Nitride Ceramics in Corrosive Solutions of Boiling Sulphuric Acid." *Key Engineering Materials* **113**(Corrosion of Advanced Ceramics): 227-236.
- [60] VAN GELDER, W. UND HAUSER, V. E. (1967). "The Etching of Silicon Nitride in Phosphoric Acid with Silicon Dioxide as a Mask." *Journal of The Electrochemical Society* **114**(8): 869-872.
- [61] SCHWETZ, K. A. UND HASSLER, J. (2002). "Zur Beständigkeit von Hochleistungskeramiken gegen Flüssigkeitskorrosion." *Ceramic Forum International* **79**: D15-D18.

- [62] ZACHARIASEN, W. H. (1932). "The Atomic Arrangement in Glass." *Journal of the American Chemical Society* **54**(10): 3841-3851.
- [63] WARREN, B. E. (1934). X-ray Determination of the Structure of Glass. *Annual Meeting of the American Ceramic Society*, Cincinnati, Ohio.
- [64] SUN, K.-H. (1947). "Fundamental Condition of Glass Formation." *Journal of The American Ceramic Society* **30**(9): 277-281.
- [65] DELAYE, J. M. UND GHALEB, D. (1996). "Molecular dynamics simulation of SiO₂ + B₂O₃ + Na₂O + ZrO₂ glass." *Journal of Non-Crystalline Solids* **195**(3): 239-248.
- [66] GREAVES, G. N. UND NGAI, K. L. (1995). "Relating the atomic structure of alumino-silicate glasses to their ionic transport properties." *Journal of Non-Crystalline Solids* **192–193**(0): 405-410.
- [67] BUNKER, B. C. (1994). "Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids* **179**(0): 300-308.
- [68] HYATT, M. J. UND DAY, D. E. (1987). "Glass Properties in the Yttria-Alumina-Silica System." *Journal of The American Ceramic Society* **70**(10): C-283-C-287.
- [69] MCCAULEY, R. A. (1995). *Corrosion of Ceramics*. New York, Marcel Dekker, Inc.
- [70] HENCH, L. L. UND CLARK, D. E. (1978). "Physical chemistry of glass surfaces." *Journal of Non-Crystalline Solids* **28**(1): 83-105.
- [71] CONRADT, R., ET AL. (1985). "A contribution to the modelling of the corrosion mechanisms of HLW glasses." *Materials Research Society Symposium Proceedings* **44**: 155-162.
- [72] HAMPSHIRE, S., ET AL. (1994). "Yttrium oxynitride glasses: Properties and potential for crystallisation to glass-ceramics." *Journal of the European Ceramic Society* **14**(3): 261-273.

- [73] HAMPSHIRE, S. (2003). "Oxynitride glasses, their properties and crystallisation - a review." *Journal of Non-Crystalline Solids* **316**(1): 64-73.
- [74] SHILLITO, K. R., ET AL. (1978). "Silicon Metal Oxynitride Glasses." *Journal of The American Ceramic Society* **61**(11-12): 537-537.
- [75] LOEHMAN, R. E. (1979). "Preparation and Properties of Yttrium-Silicon-Aluminum Oxynitride Glasse." *Journal of The American Ceramic Society* **62**(9-10): 491-494.
- [76] LOEHMAN, R. E. (1980). "Oxynitride glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids* **42**(1-3): 433-445.
- [77] HAMPSHIRE, S., ET AL. (1984). "Viscosities, Glass Transition Temperatures, and Microhardness of Y-Si-Al-O-N Glasses." *Journal of The American Ceramic Society* **67**(3): C-46-C-47.
- [78] MESSIER, D. R. UND BROZ, A. (1982). "Microhardness and Elastic Moduli of Si-Y-Al-O-N Glasses." *Journal of The American Ceramic Society* **65**(8): c123-c123.
- [79] SUN, E. Y., ET AL. (1996). "Properties of Silicon-Aluminum-Yttrium-Oxynitride-Glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids* **208**(1-2): 162-169.
- [80] SCHOLZE, H. (1988). *Glas*. Berlin, Springer-Verlag.
- [81] SAKKA, S. (1995). "Structure, properties and application of oxynitride glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids* **181**(3): 215-224.
- [82] DREWELLO, R., ET AL. (1994). "Mikrobielle Werkstoffzerstörung - Simulation, Schadensfälle und Gegenmaßnahmen für anorganische nichtmetallische Werkstoffe: Korrosion von Modellgläsern durch mikrobielle Stoffwechselprodukte." *Materials and Corrosion* **45**(2): 122-124.
- [83] DREWELLO, R. UND WEISSMANN, R. (1996). Attack on Glass. *Microbially Influenced Corrosion of Materials: Scientific and Engineering Aspects*. E. Heitzel et al., Springer-Verlag Telos: 339-352.

- [84] KAISER, J.-P., ET AL. (1994). "Wachstum von *Taeniolina deightonii* auf mittelalterlichen Gläsern." *Werkstoffe und Korrosion* **45**: 125-127.
- [85] KRUMBEIN, W. E., ET AL. (1991). "Biocorrosion and biodeterioration of antique and medieval glass." *Geomicrobiology Journal* **9**(2-3): 139-160.
- [86] DREWELLO, R. UND WEIßMANN, R. (1997). "Microbially influenced corrosion of glass." *Applied Microbiology and Biotechnology* **47**(4): 337-346.
- [87] STAUDIGEL, H., ET AL. (1995). "Biologically mediated dissolution of glass." *Chemical Geology* **126**(2): 147-154.
- [88] DREWELLO, U., ET AL. (2000). "Biogenic surface layers on historical window glass and the effect of excimer laser cleaning." *Journal of Cultural Heritage* **1**, Supplement 1(0): S161-S171.
- [89] LUTHRA, K. L. (1991). "Some New Perspectives on Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride." *Journal of The American Ceramic Society* **74**(5): 1095-1103.
- [90] OGBUJI, L. U. J. T. (1992). "Role of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ in the passive oxidation of chemically vapor deposited Si_3N_4 ." *Journal of the American Ceramic Society* **75**(11): 2995-3000.
- [91] OGBUJI, L. U. J. T. (1995). "The SiO_2 - Si_3N_4 Interface, Part II: O_2 Permeation and Oxidation Reaction." *Journal of the American Ceramic Society* **78**(5): 1279-1284.
- [92] ANDREWS, P. UND RILEY, F. L. (1991). "Silicon nitride oxidation/re-oxidation." *Journal of the European Ceramic Society* **7**(2): 125-132.
- [93] O'MEARA, C. UND SJÖBERG, J. (1997). "Transmission Electron Microscopy Investigation of the Oxidation of Hot Isostatically Pressed Silicon Nitride with and without Sintering Aids." *Journal of The American Ceramic Society* **80**(6): 1491-1500.

- [94] KLEMM, H., *ET AL.* (2000). "High Temperature Oxidation and Corrosion of Silicon-Based Non-Oxide Ceramics." *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* **122**(1): 13-18.
- [95] OGBUJI, L. U. J. T. (1995). "The SiO₂-Si₃N₄ Interface, Part I: Nature of the Interphase." *Journal of the American Ceramic Society* **78**(5): 1272-1278.
- [96] KLEMM, H. (2010). "Silicon Nitride for High-Temperature Applications." *Journal of The American Ceramic Society* **93**(6): 1501-1522.
- [97] MURAKAMI, Y., *ET AL.* (1998). "Oxidation Behavior of Si₃N₄ Ceramics with Yb₂O₃, Al₂O₃ and SiO₂ Additives." *Journal of the Ceramic Society of Japan* **106**(1229): 35-40.
- [98] HERRMANN, M., *ET AL.* (2000). Silicon Nitride Based Hard Materials. *Handbook of Ceramic Hard Materials*. R. Riedel. Weinheim, Wiley-VCH: 749-801.
- [99] WAGNER, C. (1958). "Passivity during the Oxidation of Silicon at Elevated Temperatures." *Journal of Applied Physics* **29**(9): 1295-1297.
- [100] OPILA, E. J., *ET AL.* (1999). "SiC Recession Caused by SiO₂ Scale Volatility under Combustion Conditions: II, Thermodynamics and Gaseous-Diffusion Model." *Journal of the American Ceramic Society* **82**(7): 1826-1834.
- [101] WEBLEY, D. M., *ET AL.* (1963). "The Microbiology of Rocks and Weathered Stones." *Journal of Soil Science* **14**(1): 102-112.
- [102] WANG, H., *ET AL.* (2007). "Oxidation of marcasite and pyrite by iron-oxidizing bacteria and archaea." *Hydrometallurgy* **88**(1-4): 127-131.
- [103] STAUDIGEL, H., *ET AL.* (2008). "3.5 billion years of glass bioalteration: Volcanic rocks as a basis for microbial life?" *Earth-Science Reviews* **89**(3-4): 156-176.
- [104] NEWMAN, D. K. (2010). "Feasting on Minerals." *Science* **327**(5967): 793-794.
- [105] TRIBUTSCH, H. (2001). "Direct versus indirect bioleaching." *Hydrometallurgy* **59**(2-3): 177-185.

- [106] KREBS, W., *ET AL.* (2006). "Microbial recovery of metals from solids." *FEMS Microbiology Reviews* **20**(3-4): 605-617.
- [107] SAVOSTIN, P. (1972). "Microbial transformation of silicates." *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* **132**(1): 37-45.
- [108] TONER, B. M., *ET AL.* (2009). "Biogenic iron oxyhydroxide formation at mid-ocean ridge hydrothermal vents: Juan de Fuca Ridge." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**(2): 388-403.
- [109] CASTRO, I. M., *ET AL.* (2000). "Bioleaching of zinc and nickel from silicates using *Aspergillus niger* cultures." *Hydrometallurgy* **57**(1): 39-49.
- [110] MÜLLER, E., *ET AL.* (2001). "In situ analysis of biofilms on historic window glass using confocal laser scanning microscopy." *Journal of Cultural Heritage* **2**(1): 31-42.
- [111] BURGSTALLER, W. UND SCHINNER, F. (1993). "Leaching of metals with fungi." *Journal of Biotechnology* **27**(2): 91-116.
- [112] SAND, W., *ET AL.* (1995). "Sulfur chemistry, biofilm, and the (in)direct attack mechanism - a critical evaluation of bacterial leaching." *Applied Microbiology and Biotechnology* **43**(6): 961-966.
- [113] BOSECKER, K. (1997). "Bioleaching: metal solubilization by microorganisms." *FEMS Microbiology Reviews* **20**(3-4): 591-604.
- [114] COLMER, A. R. UND HINKLE, M. E. (1947). "The Role of Microorganisms in Acid Mine Drainage." *Science* **106**(2751): 253-256.
- [115] KELLY, D. P. UND WOOD, A. P. (2000). "Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov." *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* **50**(2): 511-516.
- [116] SCHLEGEL, H. G. UND ZABOROSCH, C. (1992). *Allgemeine Mikrobiologie*. Stuttgart, Thieme.

- [117] TEMPLE, K. L. UND COLMER, A. R. (1951). "The autotrophic oxidation of iron by a new bacterium, thiobacillus ferrooxidans." *Journal of Bacteriology* **62**(5): 605-611.
- [118] VISHNIAC, W. UND SANTER, M. (1957). "The Thiobacilli." *Bacteriological Reviews* **21**(3): 195-213.
- [119] HOLD, C., ET AL. (2009). "A stoichiometric model of Acidithiobacillus ferrooxidans ATCC 23270 for metabolic flux analysis." *Biotechnology and Bioengineering* **102**(5): 1448-1459.
- [120] TUOVINEN, O. H. UND KELLY, D. P. (1974). "Studies on the growth of Thiobacillus ferrooxidans." *Archives of Microbiology* **98**(1): 351-364.
- [121] VALDES, J., ET AL. (2008). "Acidithiobacillus ferrooxidans metabolism: from genome sequence to industrial applications." *BMC Genomics* **9**(1): 597.
- [122] FOX, D. S. UND JACOBSON, N. S. (1988). "Molten-Salt Corrosion of Silicon Nitride: I, Sodium Carbonate." *Journal of The American Ceramic Society* **71**(2): 128-138.
- [123] JACOBSON, N. S. UND FOX, D. S. (1988). "Molten-Salt Corrosion of Silicon Nitride: II, Sodium Sulfate." *Journal of The American Ceramic Society* **71**(2): 139-148.
- [124] BERTHOLD, C. UND NICKEL, K. G. (1997). "Corrosion of Si-based non-oxide ceramics by molten Na₂SO₄." *Key Engineering Materials* **132-136**: 1588-1591.
- [125] BERTHOLD, C. (1998). Degradation von Si₃N₄ als Ventilwerkstoff durch Oxidation und Salzschnmelzkorrosion bei Einsatztemperaturen. *Universität Tuebingen, Applied Mineralogy*. Tuebingen, University Tuebingen: 145.
- [126] HUBER, S. A. UND FRIMMEL, F. H. (1991). "Flow injection analysis for organic and inorganic carbon in the low-ppb range." *Analytical Chemistry* **63**(19): 2122-2130.
- [127] HUBER, S. A. UND GLUSCHKE, M. (1998). "Chromatographic Characterization of TOC in Process Water Treatment." *Ultrapure Water*. 48-52.

- [128] HUBER, S. A. (1998). "The Value of Chromatic Characterization of TOC in Process Water Plants." *Ultrapure Water*: 16-20.
- [129] SACHSE, A., ET AL. (2001). "Characterization of dissolved organic carbon (DOC) in a dystrophic lake and an adjacent fen." *Biogeochemistry* **54**(3): 279-296.
- [130] FARKAS, E., ET AL. (1997). "Copper(II), nickel(II), zinc(II), and molybdenum(VI) complexes of desferrioxamine B in aqueous solution." *Journal of Inorganic Biochemistry* **65**(4): 281-286.
- [131] LOOMIS, L. D. UND RAYMOND, K. N. (1991). "Solution equilibria of enterobactin and metal-enterobactin complexes." *Inorganic Chemistry* **30**(5): 906-911.
- [132] OKEKE, I. N., ET AL. (2004). "Molecular epidemiology of the iron utilization genes of enteroaggregative Escherichia coli." *Journal of Clinical Microbiology* **42**(1): 36-44.
- [133] KRAEMER, S. (2004). "Iron oxide dissolution and solubility in the presence of siderophores." *Aquatic Sciences - Research Across Boundaries* **66**(1): 3-18.
- [134] BOUKHALFA, H. UND CRUMBLISS, A. L. (2002). "Chemical aspects of siderophore mediated iron transport." *Biometals* **15**(4): 325-339.
- [135] NEILANDS, J. B. (1995). "Siderophores: Structure and Function of Microbial Iron Transport Compounds." *Journal of Biological Chemistry* **270**(45): 26723-26726.
- [136] DEL OLMO, A., ET AL. (2003). "Fluorescent complex of pyoverdinin with aluminum." *Journal of Inorganic Biochemistry* **97**(4): 384-387.
- [137] CRUMBLISS, A. L. (1990). "Iron bioavailability and the coordination chemistry of hydroxamic acids." *Coordination Chemistry Reviews* **105**(0): 155-179.
- [138] SCHWYN, B. UND NEILANDS, J. B. (1987). "Universal chemical assay for the detection and determination of siderophores." *Analytical Biochemistry* **160**(1): 47-56.

- [139] VALDEBENITO, M., *ET AL.* (2006). "Environmental factors influence the production of enterobactin, salmochelin, aerobactin, and yersiniabactin in *Escherichia coli* strain Nissle 1917." *International Journal of Medical Microbiology* **296**(8): 513-520.
- [140] BISTER, B., *ET AL.* (2004). "The structure of salmochelins: C-glucosylated enterobactins of *Salmonella enterica*." *Biometals* **17**(4): 471-481.
- [141] BONDAR, I. A. UND GALAKHOV, F. Y. (1964). "System Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2 ." *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR* **7**: 1325-1326.
- [142] PHYSIKALISCH-TECHNISCHE BUNDESANSTALT (1994). "PTB-A 13.6: Dichte- und Gehaltsmessgeräte; Flüssigkeits-Dichtemessgeräte nach dem Schwingerprinzip." Braunschweig: <http://www.ptb.de/de/org/q/q3/q31/ptb-a/pa13-6.pdf>
- [143] GAUCKLER, L. J., *ET AL.* (1978). "Insolubility of Mg in β - Si_3N_4 in the System Al-Mg-Si-O-N." *Journal of The American Ceramic Society* **61**(9-10): 397-398.
- [144] CHING, W.-Y., *ET AL.* (1998). "Ab-Initio Total Energy Calculation of α - and β -Silicon Nitride and the Derivation of Effective Pair Potentials with Application to Lattice Dynamics." *Journal of The American Ceramic Society* **81**(12): 3189-3196.
- [145] KREBS, H. A. (1970). "The history of the tricarboxylic acid cycle." *Perspectives in Biology and Medicine* **14**(1): 154-170.
- [146] KORNBERG, H. (2000). "Krebs and his trinity of cycles." *Nature Reviews Molecular Cell Biology* **1**(3): 225-228.
- [147] OKADA, A., *ET AL.* (1992). "Corrosion Behavior of Silicon Nitride Ceramics in Aqueous Solutions (Part 2) : Weight Loss and Bending Strength Tested in Boiling Sulfuric Acid." *Journal of the Ceramic Society of Japan* **100**(1157): 80-83.
- [148] WEIMER, A. (1996). *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*. Dordrecht , NL, Kluwer Academic Publishers.

10. Abbildungsverzeichnis

- Abb. 2.1:** Struktur von β -Si₃N₄ mit Darstellung der Elementarzelle [5]
- Abb. 2.2:** Schematische Darstellung der möglichen, mikrostrukturellen Beschaffenheiten von flüssigphasengesinterten Keramiken [32]
- Abb. 2.3:** Erscheinungsformen der aktiven Korrosion [24]
- Abb. 2.4:** Schematische Darstellung der passiven Korrosion und dadurch bedingter Dimensionsänderungen [39]
- Abb. 2.5:** Schema möglicher Korrosionskinetiken, die bei der Korrosion von Festkörpern auftreten können [37, 39]
- Abb. 2.6:** Rekonstruktion der schematischen Darstellung von Korrosionsschichten in Silikatgläsern nach [46]
- Abb. 2.7:** Reaktionsschema der Glaskorrosion in wässrigen Lösungen an der Grenzfläche Glasoberfläche-Lösung (aus [71])
- Abb. 2.8:** Phasengleichgewichte im System Si-N-O [35]
- Abb. 2.9:** Arbeitsschema
- Abb. 3.1:** Schematische Darstellung der Thoma-Zählkammer
- Abb. 3.2:** Zusammenhang zwischen Kulturwachstum (viable cts.) und pH-Entwicklung der *A. ferrooxidans* Kultur
- Abb. 3.3:** Chromatogramme der Kulturüberstände
- Abb. 3.4:** Kationenkonzentrationen vom Nährmedium M71 sowie von Kulturüberstände (ICP-OES)
- Abb. 3.5:** Messung des NH₄⁺-Standards; Vergleich der theoretischen Soll- gegen gemessene Istwerte (IC)
- Abb. 3.6:** Kationenverhältnisse (IC)

- Abb. 3.7:** Kationenkonzentrationen in M71 sowie in Kulturüberständen nach 140 h Kulturwachstum (IC)
- Abb. 3.8:** Kalibration der OD (Absorbance) durch Zellzählung
- Abb. 3.9:** Wachstumskurve der *E. coli* K12 Kulturen (OD)
- Abb. 3.10:** Protonierungskonstanten pK_1 von Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} und In^{3+} der Me(III)-Enterobactin-Komplexe als ein vom Ionenradius R der Metallionen abhängiger Wert; Ableitung der möglichen Komplexierung von Y^{3+} durch Enterobactin (nach [131])
- Abb. 3.11:** Fe-bindende Liganden der Siderophore
- Abb. 3.12:** Schema des Fe-Transportmechanismus durch Siderophore (aus [116])
- Abb. 3.13:** Strukturformeln von Enterobactin und Ferri-Enterobactin; Quelle: <http://www.uni-marburg.de/fb15/ag-oberthuer/research/images/enterobactin.gif>
- Abb. 3.14:** Gradienten-Elution der HPLC-Analyse (nach [139])
- Abb. 3.15:** HPLC-Ergebnisse nach Versuchen zur Siderophor-Synthese
- Abb. 4.1:** ternäres Phasendiagramm für das System Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 [141]
- Abb. 4.2:** Heizschema zum Schmelzprozess zur Herstellung der Modellgläser
- Abb. 4.3:** Ermittlung der HIP-Sinterparameter durch Dilatometerfahrt
- Abb. 4.4:** Selbst hergestellte Si_3N_4 -Keramiken der Chargen SN0 und SNFe05
- Abb. 4.5:** Röntgendiffraktogramm der Modellgläser
- Abb. 4.6:** Rückstreuelektronen (BSE)-REM-Aufnahmen einer SN220M[®]-Keramik zur quantitativen Bestimmung der KGP
- Abb. 4.7:** Röntgendiffraktogramm der SN220M[®]-Keramik

- Abb. 4.8:** Dateiauszüge aus dem Diffraktogramm (s. Abb. 4.7)
- Abb. 4.9:** TEM-Abbildungen von Inklusionen in Si₃N₄-Kristallen
- Abb. 5.1:** Setup für Korrosion unter veränderlichen Bedingungen
- Abb. 5.2:** Entnahmeschema der Eluatproben
- Abb. 5.3:** Entnahmeschema der Eluatproben unter Berücksichtigung einer Evaporationskorrektur
- Abb. 5.4:** Schema der Steady-State-Apparatur mit Flussdiagramm
- Abb. 5.5:** Darstellung der Korrosionsapparatur im Detail
- Abb. 5.6:** Kalibrationskurve der Peristaltikpumpe
- Abb. 5.7:** Modifizierter Dilatometerofen
- Abb. 5.8:** Schema der Versuchsanordnung für die thermische Oxidation im modifizierten Dilatometerofen
- Abb. 5.9:** Heizschema zur HT-Oxidation im Dilatometerofen
- Abb. 5.10:** Schematischer Aufbau einer Thermowaage zur Durchführung thermogravimetrischer Analysen (TGA) am Beispiel vom System Bähr™ Thermoanalyse STA 502
- Abb. 5.11:** TGA-Anlage Bähr™ STA 502
- Abb. 5.12:** Kalibration der TGA mit geeichten und nachgemessenen Präzisionsgewichten
- Abb. 5.13:** TGA-Leerversuche über 4 Monaten bei Versuchstemperaturen von 1200 und 1300 °C
- Abb. 5.14:** Innenansicht des korrodierten TGA-Wägesystems
- Abb. 6.1:** Absolute Y-Konzentrationen nach Korrosionsexperimenten an Glasproben in *A. ferrooxidans* Kulturen

- Abb. 6.2:** Absolute Massenverluste von Glas- und Pulverproben in *E. Coli* K12 Kulturen und M63
- Abb. 6.3:** Vergleich oberflächenbezogener Massenverluste zwischen SN220[®]- und selbst hergestellten Si₃N₄- Keramiken
- Abb. 6.4:** Vergleich der Massenverluste zwischen Gläsern und Keramiken, auf 100 mg Probenmaterial normiert
- Abb. 6.5:** Übersicht der gravimetrischen Messergebnisse nach 280 h Auslagerungsdauer
- Abb. 6.6:** Detaildarstellung der Massenverluste nach beiden Auslagerungsmethoden BIO und ABIO
- Abb. 6.7:** Oberflächenbezogene Y₂O₃-Massenverluste in Eluat (ICP-MS, TXRF)
- Abb. 6.8:** Detaildarstellung der Ergebnisse aus den Eluatanalysen (Abb. 6.7)
- Abb. 6.9:** Al₂O₃-Massenverluste Δm_{AlOx} nach Eluatanalytik (ICP-OES)
- Abb. 6.10:** Mikrosonden-Linescans (Tiefenprofil) an Querpräparaten von mikrobiell (BIO) und chemisch (ABIO) korrodierter SN220M[®]-Keramiken (aus [25])
- Abb. 6.11:** CLSM-Aufnahmen der Korrosionszonen (Tiefenprofil)
- Abb. 6.12:** REM-Aufnahmen korrodierter SN220M[®]-Proben (SE)
- Abb. 6.13:** BSE-Aufnahme einer BIO-korrodieren SN220M[®]-Probe
- Abb. 6.14:** Anwendung des linearen Kinetikmodells ($a(t) = k_l \cdot t$)
- Abb. 6.15:** Parabolisches Reaktionsmodell welches gut mit ABIO-, aber nicht BIO-Korrosion korreliert ($a(t) = \sqrt{(k_p \cdot t)}$)
- Abb. 6.16:** Kombiniertes Modell mit linearen und parabolischen Komponenten fittet beide Korrosionsarten in sehr guter Annäherung

- Abb. 6.17:** Al_2O_3 -Massenverluste mit eindeutig linearer Reaktionknetik
- Abb. 6.18:** Darstellung der Gravimetrie-Ergebnisse und berechneten Modelle nach Langzeit-Korrosion
- Abb. 6.19:** Berechnung von Langzeitkorrosionsmodellen für einen hypothetischen Auslagerungszeitraum von einem Jahr
- Abb. 6.20:** Darstellung des Y_2O_3 -Massenverlustes nach Eluatanalytik als Funktion des totalen Massenverlustes (Gravimetrie)
- Abb. 6.21:** Schematische Darstellung eines Korrosionstiefenmodells auf Basis eines unidimensionalen Stofftransports innerhalb einer einseitig unendlich ausgedehnten, ebenen Fläche (halbunendliche Fläche) für ein zweiphasiges Kompositmaterial mit einer korrosionsresistenten und einer korrosionsanfälligen Phase
- Abb. 6.22:** Berechnetes Korrosionstiefenmodell für die durchgeführten BIO- und ABIO-Auslagerungen
- Abb. 7.1:** Absolute und oberflächennormierte Massenänderungen nach thermischer Oxidation bei 1200 °C
- Abb. 7.2:** Absolute und oberflächennormierte Massenzunahmen nach thermischer Oxidation bei 1300 und 1330 °C
- Abb. 7.3:** Absolute und oberflächennormierte Massenänderungen nach thermischer Oxidation von ABIO-korrodierten Proben
- Abb. 7.4:** Absolute und oberflächennormierte Massenänderungen von zuvor mikrobiell korrodierten SN220[®]-Keramiken nach thermischer Oxidation
- Abb. 7.5:** Ergebnisse der massenspektroskopischen Abgasanalyse während ausgewählter TGA-Messungen

- Abb. 7.6:** Vergleich der MS-Spektrogramme der BIO- und ABIO-korrodierten Si_3N_4 -Proben während thermischer Oxidation des Materials
- Abb. 7.7:** Thermogramm der TGA-Leermessungen
- Abb. 7.8:** Isotherme Phase der TGA-Messungen von unbehandelten Referenz- sowie korrodierten BIO- und ABIO-Proben
- Abb. 7.9:** Modellierung der beiden TGA-Phasen nach Auslagerungsmethode (BIO, ABIO)
- Abb. 7.10:** Oxidationsverhalten (k_P) verschiedener Si_3N_4 -Verbindungen mit und ohne Sinteradditiven sowie nach unterschiedlichen Ausgangsmaterialien und Herstellungsprozessen [35]
- Abb. 7.11:** REM-Aufnahmen der Probenoberflächen nach thermischer Oxidation
- Abb. 7.12:** BIO-korrodierte Probe bei 1330 °C thermisch oxidiert (REM-Aufnahme)
- Abb. 7.13:** EDX-Mapping am Querpräparat einer thermisch oxidierten SN220M[®]-Probe
- Abb. 7.14:** Röntgendiffraktogramme der Probenoberflächen nach thermischer Oxidation (1300 °C, 36h, BIO- und ABIO-korrodiert)

11. Tabellenverzeichnis

- Tab. 2.1:** Zusammenfassung der Eigenschaften von α - und β -Si₃N₄ (Auszug aus [3])
- Tab. 3.1:** Ergebnisse der LC-OCD-Analysen an unverändertem M71-Nährmedium und Kulturüberständen
- Tab. 3.2:** Ergebnisse der IC-Analysen an unverändertem M71-Nährmedium und Kulturüberständen
- Tab. 4.1:** Zusammensetzungen der Modellgläser
- Tab. 4.2:** Zusammensetzungen der Keramiken aus eigener Herstellung
- Tab. 4.3:** Auszug aus dem Kyocera™-Datenblatt für das Material SN220M®
- Tab. 4.4:** Auszug aus dem ESK™-Datenblatt für das Material EKasic® T
- Tab. 4.5:** Ergebnisse der RFA-Untersuchungen an Edukten und Modellgläsern
- Tab. 4.6:** Ergebnisse der RFA-Messungen an SN220M®-Keramiken
- Tab. 4.7:** Ergebnisse der Bildanalyse an BSE-Aufnahmen ausgewählter SN220M®-Proben mit ImageJ®
- Tab. 4.8:** Berechnete Elementverteilungen auf Basis der in Tab. 4.6 dargestellten RFA-Daten
- Tab. 4.9:** Berechnete Zusammensetzungen beider Phasen, basierend auf den in Tab. 4.7 aufgeführten RFA-Daten
- Tab. 4.10:** Zusammenfassung der für diese Arbeit relevanten Charakteristika der Kyocera™ SN220M®-Keramik aus berechneten und Literaturdaten
- Tab. 5.1:** Auflistung der verwendeten H₂SO₄-Korrosionsmedien (ABIO)
- Tab. 6.1:** Übersicht der Glasproben für Korrosionsversuche in *A. ferrooxidans* Kulturen

- Tab. 6.2:** Vergleich von Korrosionsdaten dieser Arbeit (gravimetrisch) mit früheren Ergebnissen anderer Autoren
- Tab. 6.3:** Neuberechnete Ratenkonstanten nach Langzeitauslagerung unter Steady-State-Bedingungen
- Tab. 7.1:** Parabolische und lineare Ratenkonstanten der gemischten Reaktionskinetiken gemäß Gl. 2.9
- Tab. 1 Anhang:** Dichteberechnungen von Kyocera™ SN220M®-Keramiken nach Archimedes

12. Anhang

Anhang 1: Daten und Dichteberechnungen nach Archimedes; Kyocera™ SN220M®

Tab. 1 Anhang: Dichteberechnungen von Kyocera™ SN220M®-Keramiken nach Archimedes(s. Gl. 5.1 b)

Probe SN220-	1	2	3	4	5	a	b
Probengewicht trocken m_K [mg]; ± 1 mg							
	1707,00	1700,00	1702,00	1690,00	1698,00	1701,00	1703,00
	1707,00	1699,00	1702,00	1691,00	1699,00	1701,00	1703,00
	1706,00	1699,00	1702,00	1690,00	1699,00	1701,00	1703,00
	1706,50	1699,50	1702,00	1690,50	1699,00		
Mittelwert \pm Abw.	1706,63 0,42	1699,38 0,42	1702,00 0	1690,38 0,42	1698,88 0,43	1701,00 0	1703,00 0
Probengewicht feucht m_H [mg]; ± 1 mg							
	1172,00	1164,00	1166,50	1158,00	1166,00	1166,00	1166,00
	1172,00	1164,00	1166,00	1159,00	1166,00	1166,00	1167,00
	1173,00	1165,00	1166,00	1160,00	1165,00	1165,00	1167,00
	1173,00	1165,50	1166,50	1158,50	1166,00		
Mittelwert \pm Abw.	1172,50 0,5	1164,63 0,65	1166,25 0,25	1159,13 0,74	1165,75 0,43	1165,67 0,58	1166,67 0,58
$T_f^{1)}$ [°C]	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	14,7	14,7
$\rho_H^{2)}$ [kg/m ³]	998,24	998,24	998,24	998,24	998,24	999,14	999,14
$\rho_K^{3)}$ [g/cm³]	3,189	3,172	3,171	3,176	3,181	3,176	3,174
Probe SN220-	38	39	40	41	46	47	
Probengewicht trocken m_K [mg]; ± 1 mg							
	1692,00	1677,00	1698,00	1702,00	441,00	432,00	
	1692,00	1677,00	1698,00	1703,00	441,00	432,00	
	1693,00	1677,00	1698,00	1702,00	441,00	432,00	
Mittelwert \pm Abw.	1692,33 0,58	1677,00 0	1698,00 0	1702,33 0,58	441,00 0	432,00 0	
Probengewicht feucht m_H [mg]; ± 1 mg							
	1159,00	1148,00	1163,00	1167,00	302,00	295,00	
	1159,00	1148,00	1164,00	1168,00	301,00	296,00	
	1159,00	1149,00	1165,00	1168,00	302,00	296,00	
Mittelwert \pm Abw.	1159,00 0	1148,33 0,58	1164,00 1,00	1167,67 0,58	301,67 0,58	295,67 0,58	
$T_H^{1)}$ [°C]	13,5	13,5	13,5	13,5	14,7	14,7	
$\rho_H^{1)}$ [kg/m ³]	999,31	999,31	999,31	999,31	999,14	999,14	
$\rho_K^{1)}$ [g/cm³]	3,171	3,170	3,178	3,182	3,170	3,174	

¹⁾ T_H = Wassertemperatur; ρ_H = temperaturabhängige Dichte des Wassers [142]; ρ_K = berechnete Dichte
Dichte der Kyocera™ SN220M®-Keramikprobe

Anhang 2: Gravimetriedaten ausgelagerter Keramikproben

Tab. 2 Anhang: Gravimetriedaten der verwendeten Keramik-Proben

REF					
A. Si ₃ N ₄ -Keramiken (Kyocera™ SN220M®) – Korrosion unter veränderlichen Bedingungen					
Probe SN220-	5	6	22	23	35
	M71 + Thiosulfat				
	Gravimetrie präkorrosiv m_a [mg]				
	383,17	1677,66	394,07	378,79	383,43
	383,19	1677,67	394,07	378,78	383,44
	383,18	1677,67	394,08	378,79	383,43
Mittelwert	383,18	1677,67	394,07	378,79	383,43
\pm Abw.	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
A [cm ²]	1,65	6,39	1,69	1,63	1,65
V [mm ³]	120,50	527,57	123,92	119,12	120,58
l [mm]	10,04	43,96	10,33	9,93	10,05
	Gravimetrie postkorrosiv m_p [mg]				
			394,06	378,78	
			394,06	378,77	
			394,04	378,78	
Mittelwert			394,05	378,78	
\pm Abw.			0,01	0,01	
$t_{\text{Korrosion}}$ [h]			240	240	
Δm [μg]			20,00	10,00	
Δm [μg/cm ²]			11,86	6,14	
Probe SN220-	36	37	44	45	46
	Gravimetrie präkorrosiv m_a [mg]				
	376,58	426,68	369,85	377,44	441,44
	376,58	426,68	369,83	377,41	441,42
	376,57	426,68	369,85	377,42	441,42
Mittelwert	376,58	426,68	369,84	377,42	441,43
\pm Abw.	0,01	0	0,01	0,02	0,01
A [cm ²]	1,62	1,81	1,60	1,62	1,86
V [cm ³]	118,42	134,18	116,30	118,69	138,81
l [mm]	9,87	11,18	9,69	1,62	11,57
Probe SN220-	47				
	Gravimetrie präkorrosiv m_a [mg]				
	376,58				
	376,58				
	376,57				
Mittelwert	376,58				
\pm Abw.	0,01				
A [cm ²]	1,62				
V [cm ³]	118,42				
l [mm]	9,87				

Anhang 2: Gravimetriedaten ausgelagerter Keramikproben

Fortsetzung Tab. 2 Anhang: Gravimetriedaten der verwendeten Keramik-Proben

BIO					
B. Si₃N₄-Keramiken (Kyocera™ SN220M®) – Korrosion unter veränderlichen Bedingungen					
Probe	10	11	12	13	14
SN220-	A. f. ¹⁾	A. f.	A. f.	A. f.	A. f.
Gravimetrie präkorrosiv m_a [mg]					
	376,62	379,55	376,15	1699,42	410,92
	376,64	379,53	376,14	1699,41	410,91
	376,64	379,53	376,15	1699,39	410,92
Mittelwert	376,63	379,54	376,14	1699,41	410,92
±Abw.	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
A [cm ²]	1,62	1,63	1,62	6,47	1,75
V [cm ³]	118,44	119,35	118,28	534,40	129,22
l [mm]	9,87	9,95	9,86	44,53	10,77
Gravimetrie postkorrosiv m_p [mg]					
	376,12	379,06	375,66	1697,56	410,61
	376,15	379,11	375,66	1697,58	410,58
	376,15	379,08	375,67	1697,57	410,59
Mittelwert	376,14	379,08	375,66	1697,57	410,59
±Abw.	0,02	0,03	0,01	0,01	0,02
$t_{\text{Korrosion}}$ [h]	237,50	237,50	237,50	237,50	168,50
Δm [µg]	493,33	453,33	480,00	1836,67	323,33
Δm [µg/cm ²]	304,19	277,70	296,30	283,67	185,02
Probe	15	16	17	20	21
SN220-	A. f.	A. f.	A. f.	A. f. SN ²⁾	A. f. SN
Gravimetrie präkorrosiv m_a [mg]					
	379,79	370,36	379,78	384,31	396,38
	379,76	370,38	379,77	384,31	396,37
	379,79	370,34	379,78	384,29	396,36
Mittelwert	379,78	370,36	379,78	384,30	396,37
±Abw.	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
A [cm ²]	1,63	1,60	1,63	1,65	1,69
V [cm ³]	119,43	116,47	119,43	120,85	124,64
l [mm]	9,95	9,71	9,95	10,07	10,39
Gravimetrie postkorrosiv m_p [mg]					
	379,27	369,85	379,31	383,79	395,99
	379,30	369,86	379,30	383,80	396,00
	379,29	369,85	379,29	383,81	395,99
Mittelwert	379,29	369,85	379,30	383,80	395,99
±Abw.	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
$t_{\text{Korrosion}}$ [h]	236,75	236,75	236,75	240,00	240,00
Δm [µg]	493,33	506,67	476,67	503,33	376,67
Δm [µg/cm ²]	304,19	316,91	291,84	305,07	222,33

¹⁾ Auslagerung in *Acidithiobacillus ferrooxidans* Kulturen

²⁾ Auslagerung in *Acidithiobacillus ferrooxidans* Kulturüberständen

Anhang 2: Gravimetriedaten ausgelagerter Keramikproben

Fortsetzung Tab. 2 Anhang: Gravimetriedaten der verwendeten Keramik-Proben

BIO					
B. Si₃N₄-Keramiken (Kyocera™ SN220M®) – Korrosion unter veränderlichen Bedingungen					
Probe	24	25	26	27	29
SN220-	A. f. SN	A. f.	A. f. SN	A. f. SN	A. f.
Gravimetrie präkorrosiv m_a [mg]					
	389,49	408,50	430,77	383,18	1698,56
	389,48	408,47	430,78	383,19	1698,55
	389,48	408,50	430,79	383,19	1698,56
Mittelwert	389,48	408,49	430,78	383,19	1698,56
±Abw.	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
A [cm ²]	1,67	1,74	1,82	1,65	6,47
V [cm ³]	122,48	128,46	135,47	120,50	534,14
l [mm]	10,21	10,70	11,29	10,04	44,51
Gravimetrie postkorrosiv m_p [mg]					
	388,99	408,11	430,30	382,66	1696,75
	389,00	408,11	430,29	382,64	1696,75
	389,02	408,11	430,29	382,66	1696,74
Mittelwert	389,00	408,11	430,29	382,65	1696,75
±Abw.	0,02	0	0,01	0,01	0,01
$t_{\text{Korrosion}}$ [h]	243,50	244,50	243,50	243,00	243,50
Δm [µg]	480,00	380,00	486,67	533,33	1810,00
Δm [µg/cm ²]	287,61	218,56	267,34	324,05	279,68
Probe	30	52	53	54	55
SN220-	A. f. SN	A. f.	A. f.	A. f.	A. f.
Gravimetrie präkorrosiv m_a [mg]					
	1695,99	390,67	424,05	438,53	386,06
	1696,01	390,67	424,05	438,54	386,05
	1696,01	390,68	424,05	438,52	386,06
Mittelwert	1696,00	390,67	424,05	438,53	386,06
±Abw.	0,01	0,01	0	0,01	0,01
A [cm ²]	6,46	1,67	1,80	1,85	1,66
V [cm ³]	533,33	122,85	133,35	137,90	121,40
l [mm]	44,44	10,24	11,11	11,49	10,12
Gravimetrie postkorrosiv m_p [mg]					
	1694,40	390,11	423,45	437,85	385,51
	1694,42	390,08	423,44	437,85	385,49
	1694,42	390,09	423,45	437,86	385,49
Mittelwert	1694,41	390,09	423,45	437,85	385,50
±Abw.	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
$t_{\text{Korrosion}}$ [h]	243,00	260,00	260,00	260,00	260,00
Δm [µg]	1590,00	580,00	603,33	676,67	560,00
Δm [µg/cm ²]	246,04	346,62	335,98	365,99	338,09

Anhang 2: Gravimetriedaten ausgelagerter Keramikproben

Fortsetzung Tab. 2 Anhang: Gravimetriedaten der verwendeten Keramik-Proben

BIO					
B. Si₃N₄-Keramiken (Kyocera™ SN220M®) – Korrosion unter veränderlichen Bedingungen					
Probe	60	61	62	71	73
SN220-	A. f.	A. f.	A. f.	A. f.	A. f.
Gravimetrie präkorrosiv m_a [mg]					
	432,71	404,48	441,46	443,59	404,00
	432,69	404,49	441,44	443,59	404,00
	432,70	404,49	441,44	443,60	404,00
Mittelwert	432,70	404,49	441,45	443,59	404,00
\pm Abw.	0,01	0,01	0,01	0,01	0
A [cm ²]	1,83	1,72	1,86	1,87	1,72
V [cm ³]	136,07	127,20	138,82	139,49	127,04
l [mm]	11,34	10,60	11,57	11,62	10,59
Gravimetrie postkorrosiv m_p [mg]					
	432,05	403,88	440,78	442,32	403,01
	432,06	403,90	440,78	442,30	402,98
	432,05	403,89	440,79	442,32	402,99
Mittelwert	432,05	403,89	440,78	442,31	402,99
\pm Abw.	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
$t_{\text{Korrosion}}$ [h]	259,33	259,42	259,58	265,33	265,33
Δm [μg]	646,67	596,67	663,33	1280,00	1006,67
Δm [μg/cm ²]	353,86	346,10	356,71	685,43	584,53
Probe	75	77			
SN220-	A. f.	A. f.			
Gravimetrie präkorrosiv m_a [mg]					
	367,14	410,75			
	367,16	410,75			
	367,15	410,75			
Mittelwert	367,15	410,75			
\pm Abw.	0,01	0			
A [cm ²]	1,59	1,75			
V [cm ³]	115,46	129,17			
l [mm]	9,62	10,76			
Gravimetrie postkorrosiv m_p [mg]					
	366,06	409,42			
	366,09	409,42			
	366,09	409,42			
Mittelwert	366,08	409,42			
\pm Abw.	0,02	0			
$t_{\text{Korrosion}}$ [h]	265,33	265,33			
Δm [μg]	1070,00	1330,00			
Δm [μg/cm ²]	674,23	761,33			

Anhang 2: Gravimetriedaten ausgelagerter Keramikproben

Fortsetzung Tab. 2 Anhang: Gravimetriedaten der verwendeten Keramik-Proben

ABIO					
C. Si₃N₄-Keramiken (Kyocera™ SN220M®) – Korrosion unter veränderlichen Bedingungen					
Probe	7	8	9	18	19
SN220-	5 mM H ₂ SO ₄ , 7 intermediäre Messungen			5 mM H ₂ SO ₄	
Gravimetrie präkorrosiv m_a [mg]					
	374,12	376,94	381,69	381,55	405,19
	374,10	376,93	381,70	381,52	405,17
	374,12	376,93	381,70	381,53	405,16
Mittelwert	374,11	376,93	381,70	381,53	405,17
±Abw.	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
A [cm ²]	1,61	1,62	1,64	1,64	1,73
V [cm ³]	117,65	118,53	120,03	119,98	127,41
l [mm]	9,80	9,88	10,00	10,00	10,62
Gravimetrie postkorrosiv m_p [mg]					
	373,86	376,70	381,48	381,22	404,79
	373,89	376,70	381,49	381,19	404,81
	373,88	376,71	381,49	381,19	404,79
Mittelwert	373,88	376,70	381,49	381,20	404,80
±Abw.	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01
$t_{\text{Korrosion}}$ [h]	249,50	249,50	249,50	264,00	264,00
Δm [µg]	236,67	230,00	210,00	333,33	376,67
Δm [µg/cm ²]	146,77	141,72	128,02	203,28	218,17
Probe	28	31	32	33	34
SN220-	5 mM H ₂ SO ₄				50 mM H ₂ SO ₄
Gravimetrie präkorrosiv m_a [mg]					
	1686,61	422,46	391,87	402,48	409,43
	1686,58	422,45	391,87	402,47	409,43
	1686,61	422,45	391,87	402,49	409,44
Mittelwert	1686,60	422,45	391,87	402,48	409,43
±Abw.	0,02	0,01	0	0,01	0,01
A [cm ²]	6,43	1,79	1,68	1,72	1,74
V [cm ³]	530,38	132,85	123,23	126,57	128,75
l [mm]	44,20	11,07	10,27	10,55	10,73
Gravimetrie postkorrosiv m_p [mg]					
	1685,88	422,11	391,50	402,21	408,80
	1685,88	422,12	391,52	402,21	408,82
	1685,88	422,11	391,50	402,22	408,81
Mittelwert	1685,88	422,11	391,51	402,21	408,81
±Abw.	0	0,01	0,01	0,01	0,01
$t_{\text{Korrosion}}$ [h]	194,25	269,50	269,50	194,00	236,00
Δm [µg]	720,00	340,00	363,33	266,67	623,33
Δm [µg/cm ²]	112,01	189,96	216,57	155,35	357,80

Anhang 2: Gravimetriedaten ausgelagerter Keramikproben

Fortsetzung Tab. 2 Anhang: Gravimetriedaten der verwendeten Keramik-Proben

ABIO					
C. Si₃N₄-Keramiken (Kyocera™ SN220M®) – Korrosion unter veränderlichen Bedingungen					
Probe SN220-	56	57	58	59	63
5 mM H ₂ SO ₄					
Gravimetrie präkorrosiv m_a [mg]					
	397,63	439,28	371,15	443,41	401,47
	397,61	439,28	371,15	443,40	401,48
	397,63	439,28	371,16	443,39	401,47
Mittelwert	397,62	439,28	371,15	443,40	401,47
±Abw.	0,01	0	0,01	0,01	0,01
A [cm ²]	1,70	1,85	1,60	1,87	1,71
V [cm ³]	125,04	138,14	116,71	139,43	126,25
l [mm]	10,42	11,51	9,73	11,62	10,52
Gravimetrie postkorrosiv m_p [mg]					
	397,26	438,88	370,79	442,98	401,19
	397,27	438,88	370,80	442,96	401,19
	397,25	438,87	370,80	442,97	401,20
Mittelwert	397,26	438,88	370,80	442,97	401,19
±Abw.	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
$t_{\text{Korrosion}}$ [h]	265,83	265,83	265,83	265,83	236,50
Δm [µg]	363,33	403,33	356,67	430,00	280,00
Δm [µg/cm ²]	213,88	217,83	222,68	230,35	163,46
Probe SN220-	64	65	66	67	68
5 mM H ₂ SO ₄			5 mM H ₂ SO ₄ + Org. (s. Tab. 5.1)		
Gravimetrie präkorrosiv m_a [mg]					
	397,31	443,28	418,52	397,77	415,47
	397,31	443,29	418,54	397,79	415,47
	397,30	443,28	418,53	397,80	415,46
Mittelwert	397,31	443,28	418,53	397,79	415,47
±Abw.	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
A [cm ²]	1,70	1,87	1,78	1,70	1,76
V [cm ³]	124,94	139,40	131,61	125,09	130,65
l [mm]	10,41	11,62	10,97	10,42	10,89
Gravimetrie postkorrosiv m_p [mg]					
	396,96	442,94	418,23	397,46	415,12
	396,98	442,95	418,25	397,46	415,13
	396,97	442,96	418,21	397,47	415,13
Mittelwert	396,97	442,95	418,23	397,46	415,13
±Abw.	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
$t_{\text{Korrosion}}$ [h]	236,50	236,50	240,25	240,33	240,42
Δm [µg]	336,67	333,33	300,00	323,33	340,00
Δm [µg/cm ²]	198,32	178,61	168,97	190,26	192,72

Anhang 2: Gravimetriedaten ausgelagerter Keramikproben

Fortsetzung Tab. 2 Anhang: Gravimetriedaten der verwendeten Keramik-Proben

ABIO					
C. Si₃N₄-Keramiken (Kyocera™ SN220M®) – Korrosion unter veränderlichen Bedingungen					
Probe SN220-	69	70	72	74	76
	5 mM H ₂ SO ₄ + Org. (s. Tab. 5.1)		5 mM H ₂ SO ₄ + M71		
Gravimetrie präkorrosiv m_a [mg]					
	389,36	396,19	449,45	386,75	409,61
	389,35	396,16	449,45	386,75	409,62
	389,37	396,15	449,47	386,73	409,63
Mittelwert	389,36	396,17	449,46	386,74	409,62
±Abw.	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
A [cm ²]	1,67	1,69	1,89	1,66	1,74
V [cm ³]	122,44	124,58	141,34	121,62	128,81
l [mm]	10,20	10,38	11,78	10,13	10,73
Gravimetrie postkorrosiv m_p [mg]					
	389,05	395,93	449,12	386,42	409,17
	389,03	395,95	449,12	386,45	409,21
	389,05	395,93	449,11	386,45	409,20
Mittelwert	389,04	395,94	449,12	386,44	409,19
±Abw.	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
$t_{\text{Korrosion}}$ [h]	240,50	236,17	236,17	236,17	236,17
Δm [µg]	316,67	230,00	340,00	303,33	426,67
Δm [µg/cm ²]	189,79	135,82	179,99	182,86	244,82

Anhang 2: Gravimetriedaten ausgelagerter Keramikproben

Fortsetzung Tab. 2 Anhang: Gravimetriedaten der verwendeten Keramik-Proben

BIO-Langzeitversuche					
D. Si₃N₄-Keramiken (Kyocera™ SN220M®) – Korrosion unter Steady-State-Bedingungen					
Probe	38	39	40	41	42
SN220-	A. f. SN; 12 intermediäre Messungen				
Gravimetrie präkorrosiv m_a [mg]					
	1697,13	1680,53	1702,11	1706,81	1705,23
	1697,15	1680,54	1702,12	1706,81	1705,25
	1697,14	1680,54	1702,13	1706,81	1705,23
Mittelwert	1697,14	1680,54	1702,12	1706,81	1705,24
±Abw.	0,01	0,01	0,01	0	0,01
A [cm ²]	6,47	6,41	6,48	6,50	6,50
V [cm ³]	533,69	528,47	535,26	536,73	536,24
l [mm]	44,47	44,04	44,60	44,73	44,69
Gravimetrie postkorrosiv m_p [mg]					
	1692,56	1676,96	1698,42	1702,31	1701,18
	1692,55	1676,97	1698,41	1702,33	1701,17
	1692,55	1676,96	1698,42	1702,34	1701,19
Mittelwert	1692,55	1676,96	1698,42	1702,33	1701,18
±Abw.	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
$t_{\text{Korrosion}}$ [h]	513,30	513,30	513,30	513,30	513,30
Δm [µg]	4586,67	3573,33	3703,33	4483,33	4056,67
Δm [µg/cm ²]	709,31	557,85	571,09	689,54	624,48
ABIO-Langzeitversuche					
E. Si₃N₄-Keramiken (Kyocera™ SN220M®) – Korrosion unter Steady-State-Bedingungen					
Probe	43	48	49	50	51
SN220-	5 mM H ₂ SO ₄ ; 10 intermediäre Messungen				
Gravimetrie präkorrosiv m_a [mg]					
	1701,73	1707,88	1697,43	1702,81	1684,42
	1701,72	1707,88	1697,42	1702,80	1684,43
	1701,71	1707,89	1697,43	1702,80	1684,42
Mittelwert	1701,72	1707,88	1697,43	1702,80	1684,42
±Abw.	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
A [cm ²]	6,49	6,51	6,47	6,49	6,42
V [cm ³]	535,47	537,07	533,78	535,47	529,69
l [mm]	44,62	44,76	44,48	44,62	44,14
Gravimetrie postkorrosiv m_p [mg]					
	1699,80	1705,68	1695,39	1700,94	1682,31
	1699,83	1705,70	1695,37	1700,96	1682,29
	1699,82	1705,70	1695,39	1700,95	1682,33
Mittelwert	1699,82	1705,69	1695,38	1700,95	1682,31
±Abw.	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02
$t_{\text{Korrosion}}$ [h]	493,30	493,30	493,30	493,30	493,30
Δm [µg]	1903,33	2190,00	2043,33	1853,33	2113,33
Δm [µg/cm ²]	293,58	336,62	315,94	285,69	329,19

Anhang 2: Gravimetriedaten ausgelagerter Keramikproben

Fortsetzung Tab. 2 Anhang: Gravimetriedaten der verwendeten Keramik-Proben

F. SiC-Keramiken (ESK™ EKasic®) – Korrosion unter veränderlichen Bedingungen

Probe ESC-	1 A. f.	2	3 A. f. SN	4
Gravimetrie präkorrosiv m_a [mg]				
	418,78	447,15	436,48	432,41
	418,81	447,16	436,47	432,41
	418,82	447,16	438,49	432,42
Mittelwert	418,80	447,16	436,48	432,41
±Abw.	0,02	0,01	0,01	0,01
A [cm ²]	1,76	1,87	1,83	1,81
V [cm ³]	130,47	139,30	135,98	134,71
l [mm]	10,87	11,61	11,33	11,23
Gravimetrie postkorrosiv m_p [mg]				
	418,79	447,15	436,50	432,42
	418,79	447,14	436,48	432,41
	418,80	447,17	436,50	432,44
Mittelwert	418,79	447,16	436,49	432,42
±Abw.	0,01	0,02	0,01	0,02
$t_{\text{Korrosion}}$ [h]	244,67	244,67	244,42	244,42
Δm [µg]	10,00	3,33	+ 13,33	+ 10,00
Δm [µg/cm ²]	5,67	1,79	+ 7,30	+ 5,52

Anhang 3: Werte der CLSM-Tiefenmessungen der Korrosionszonen

Tab. 3 Anhang: Gemessene Korrosionstiefen nach CLSM-Messungen [μm] (s. Kap. 6.2.3.2.)

Probe	SN220-29 (BIO)			SN220-31 (ABIO)			SN220-42 (BIO-Langzeit)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Tiefenmessungen [μm]	9,70	14,10	8,09	7,17	7,11	8,91	22,60	23,70	22,60
	10,10	12,70	12,20	9,46	8,49	14,30	18,40	25,00	23,50
	10,10	13,40	8,26	5,99	10,30	10,60	22,50	24,70	24,70
	11,80	9,37	8,04	6,63	10,20	8,34	23,70	20,70	28,40
	13,00	16,80	12,70	10,90	14,50	8,98	19,80	33,00	23,70
	9,90	7,56	8,39	5,93	10,20	10,30	20,00	32,30	17,40
	11,10	13,80	13,60	6,86	12,60	9,15	20,70	25,50	18,80
	11,60	12,10	8,10	8,79	7,24	9,50	23,10	19,80	20,40
	10,40	11,00	9,70	7,21	7,74	9,01	24,10	19,90	30,80
	10,50	11,10	9,90	9,90	8,75	8,95	21,70	22,90	19,40
	12,60	11,70	8,96	6,56	8,12	10,80	24,20	17,20	21,20
	12,60	8,09	9,01	8,35	7,51	9,90	28,20	17,90	24,90
	16,40	9,36		8,19		9,35		19,20	21,10
	12,40	13,90							27,00
	8,87								
Mittelwert [μm] \pm Abw.	11,05 \pm 2,28			9,02 \pm 1,97			22,94 \pm 3,86		